

RAYMONDE MATHIS-NOËL

AURELIO MUÑOZ

FERDINAND MATHIS

I. - Étude spectrographique des hydroxylamines primaires et secondaires

Annales de la faculté des sciences de Toulouse 4^e série, tome 25 (1961), p. 113-124

http://www.numdam.org/item?id=AFST_1961_4_25__113_0

© Université Paul Sabatier, 1961, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

I. — ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE DES HYDROXYLAMINES PRIMAIRES ET SECONDAIRES

par Raymonde MATHIS-NOEL, Aurelio MUÑOZ et Ferdinand MATHIS.

Position du problème. — On peut dire grossièrement que, parmi les dérivés de l'hydroxylamine, ce sont les sels d'hydroxylammonium et les oximes qui ont été étudiés les premiers du point de vue spectrographique. L'hydroxylamine base et les hydroxylamines aliphatiques sont très oxydables et très hygroscopiques, ce qui rend leur étude peu commode.

C'est MÉDARD qui a, le premier, fait le spectre Raman de l'hydroxylamine NH_2OH [21]. La base et son chorhydrate ont fait l'objet depuis d'autres études [5, 12, 29, 1].

TABLEAU 1. — *Spectre Raman de l'hydroxylamine.*

Médard cm ⁻¹	Bernstein et Martin cm ⁻¹
897 (6) (1)	906 (10) vibration de valence N-O
921 (6) vib. de valence N-O	
1034 (0)	1042
1108 (0)	1120 (6)
1311 (0)	1290 (0)
1605 (3)	
3259 (5)	1365 (1)
3306 (3)	3257 (1)

Le spectre Raman obtenu par MÉDARD était sujet à caution à cause de la décomposition de la substance sous l'action du rayonnement exciteur. Plus récemment, GIGUÈRE et LIU [14], NICHINGALE et WAGNER [25] ont pris le spectre infra-rouge de l'hydroxylamine dans des conditions de température où ce corps est stable (Tableaux 1 et 2).

TABLEAU 2. — *Fréquences des modes fondamentaux de vibration de l'hydroxylamine.*

Nightingale et Wagner			Giguère et Liu		
3302	A''	N-H antisym.	3331	A'	valence OH
3173	A'	N-H sym.	3268	A''	valence NH
2867	A'	O-H valence	3207	A'	valence NH
1515	A'	HNH « bending »	1657	A'	NH ₂ « bending »
1191	A'	O-H « bending »	1502	A'	OH « bending »
950	A''	NH ₂ « wagging »	1187	A'	NH ₂ « wagging »
912	A'	N-O valence	926	A'	N-O valence
867	A'	NH ₂ rocking	845	A'	NH ₂ rocking
535	A''	torsion	490(?)	A''	torsion

(1) Les chiffres entre parenthèses indiquent les intensités relatives des bandes.

On peut imaginer deux structures pour l'hydroxylamine :

1) Ou bien la structure hydroxyammoniac $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N} - \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, avec un plan de symétrie C_s contenant la bissectrice de l'angle $\text{H} - \text{N} - \text{H}$, la liaison $\text{N} - \text{O}$ et la liaison $\text{O} - \text{H}$, structure qui fait prévoir neuf fréquences de vibration correspondant à six modes de vibration symétriques (A') et trois modes antisymétriques (A'') par rapport à ce plan.

2) Ou bien la structure oxyde d'ammoniac $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{O}$ possédant la symétrie C_{3v} , à laquelle correspondraient six fréquences de vibration, trois correspondant aux trois vibrations totalement symétriques A , et trois à trois modes doublement dégénérés (E) (*fig. 1 et 2*).

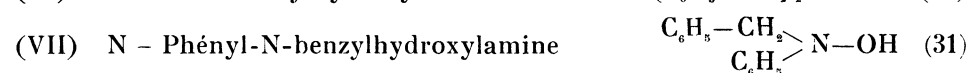
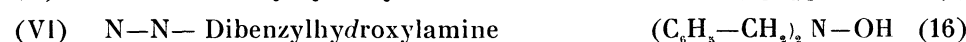
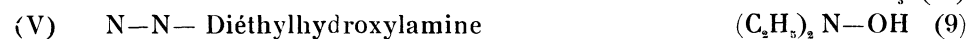
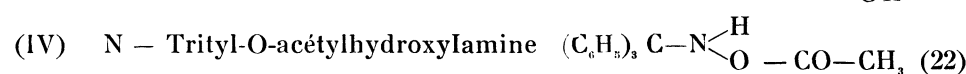
On observe en fait les neuf fréquences prévues pour la structure $\text{H}_2\text{N} - \text{OH}$, ce qui exclut la structure, d'ailleurs improbable *a priori*, $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{O}$.

L'étude de la structure de rotation permet d'atteindre les dimensions de la molécule : les liaisons NH et OH ont, à très peu près, la même longueur que dans l'ammoniac et dans l'eau, respectivement, et la distance $\text{N} - \text{O}$ est 1,46 Å. Ceci permet de calculer les fonctions thermodynamiques de l'hydroxylamine [14].

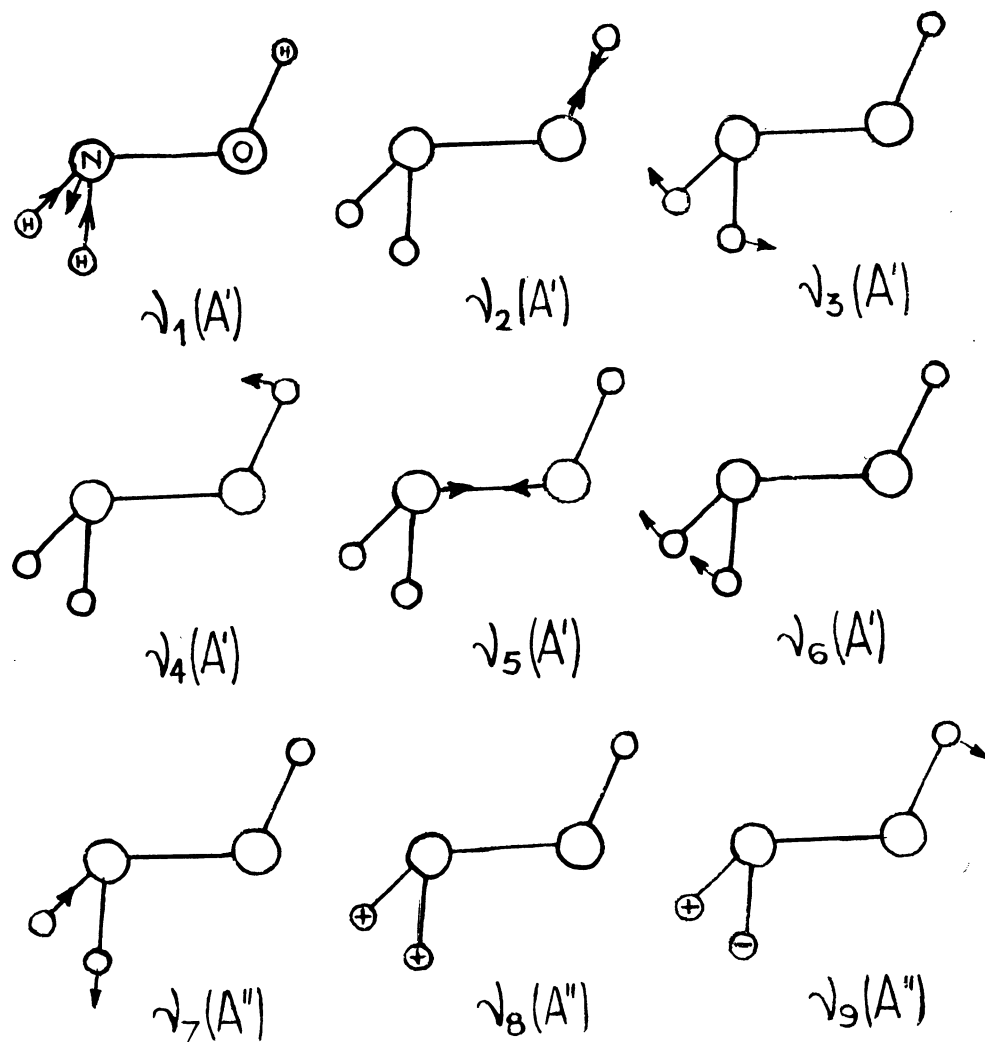
La constante de force de la liaison $\text{N} - \text{O}$ pour la base est inférieure à la constante de force pour l'ion $\text{NH}_3^+ - \text{OH}$ (la raie Raman correspondante des sels d'hydroxylamine se trouve à 1000 cm^{-1}) [1].

Les cinq méthylhydroxylamines ont été étudiées par DAVIES et SPIERS [11].

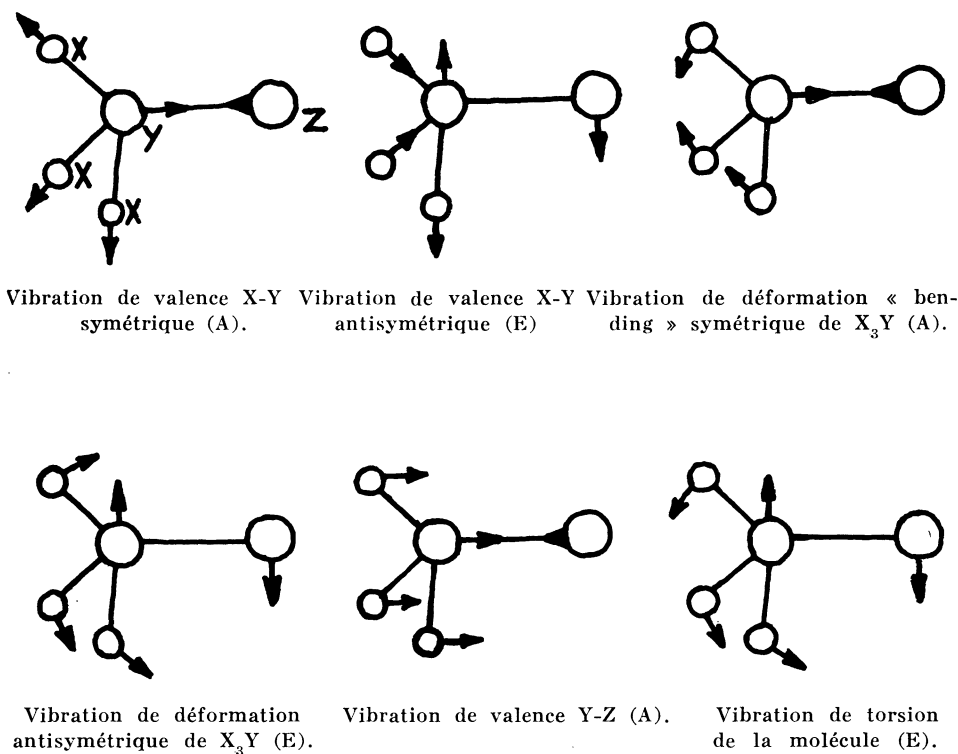
Nous avons étudié [23] ⁽²⁾ quelques hydroxylamines primaires, $\text{R} - \text{NHOH}$, ou secondaires, $\text{RR}'\text{NOH}$, ainsi que le dérivé acétylé de la triphénylméthylhydroxylamine.



(2) *erratum* : dans l'article cité [23] lire, page 1751, ligne 7 : C_{1v} au lieu de C_{2v} et, page 1753, ligne 30 : « groupement NH » au lieu de « groupement NH libre ».

FIG. 1. — Modes de vibration de NH_2OH .

- ν_1 vibration de valence N-H symétrique.
- ν_2 vibration de valence O-H.
- ν_3 vibration de déformation « bending » du groupement NH_2 .
- ν_4 vibration de déformation « bending » du groupement OH.
- ν_5 vibration de valence N-O.
- ν_6 vibration de déformation « rocking » du groupe NH_2 .
- ν_7 vibration de valence N-H antisymétrique.
- ν_8 vibration de « wagging » du groupement NH_2 .
- ν_9 vibration de torsion de la molécule.

FIG. 2. — Modes de vibration d'une molécule de type $H_3N \rightarrow O$ ou X_3YZ .

Tous ces composés ont été synthétisés au laboratoire selon les techniques indiquées en référence pour chaque composé. Les spectres ont été pris sur les solides au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer modèle 112 à prisme de chlorure de Sodium. Les composés III et IV ont également été étudiés dans la région de 3000 cm^{-1} , en solution saturée dans le tétrachlorure de carbone (courbes pointillées) dans les cuves de faible épaisseur (quelques dixièmes de mm) dont nous disposons à cette époque.

Ultérieurement, la phénylhydroxylamine [1] a été repréparée et spectrographiée, à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer modèle 21 à prisme de fluorine, en solution très diluée dans CCl_4 dans des cuves de grande épaisseur, ce qui a permis d'éliminer complètement les associations moléculaires et d'obtenir les fréquences et les intensités intégrées des bandes de vibration de valence des groupements OH et NH libres.

Les fréquences des bandes d'absorption des composés I à VII sont rassemblées dans le tableau 3 et leurs spectres reproduits figure 3.

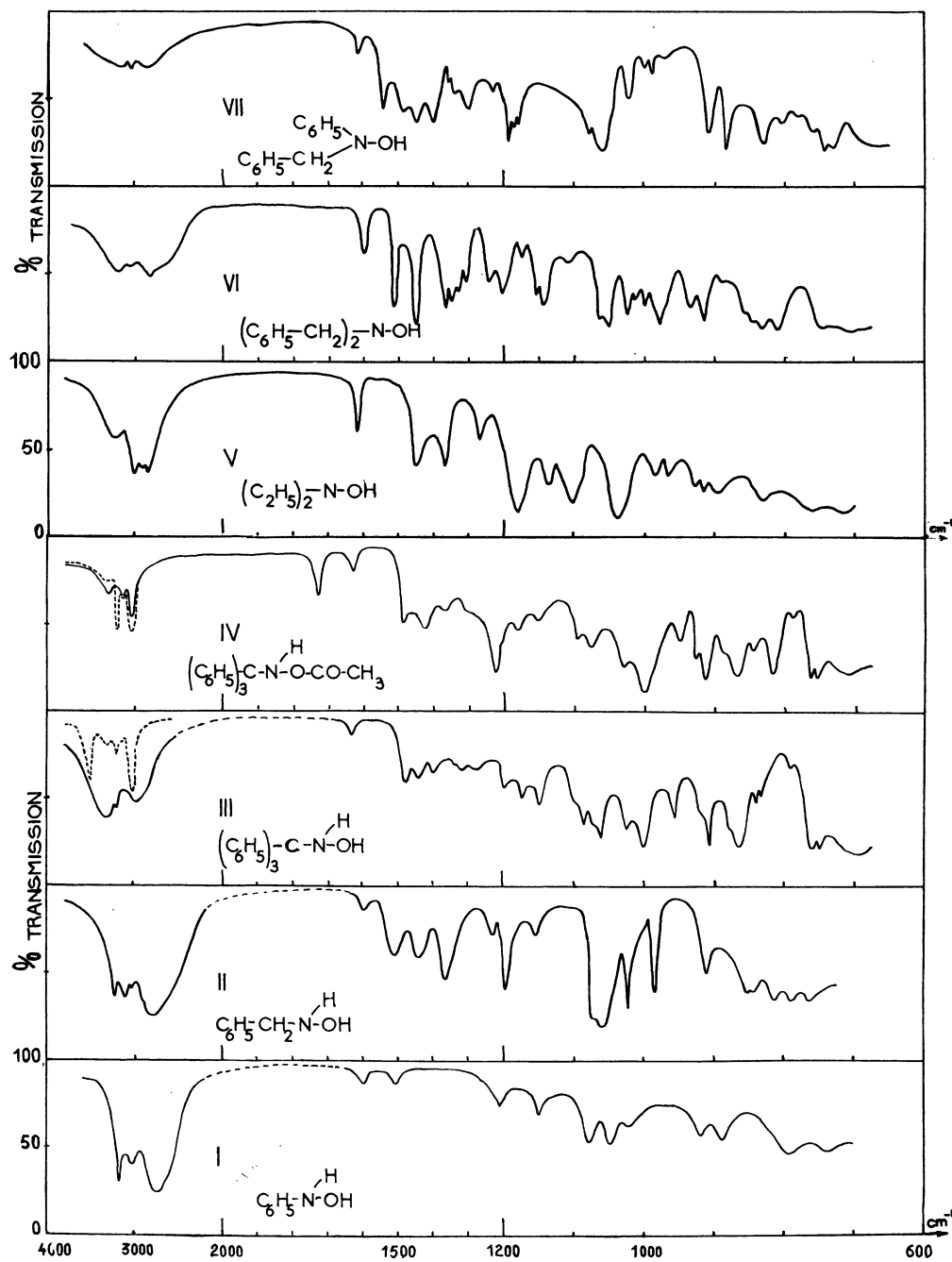


FIG. 3.

TABLEAU 3. — *Fréquences observées en cm⁻¹.*

I. <i>N-phénylhydroxylamine</i>	
3180, 3020, 2760, 1600, 1510, 1215, 1150, 1080, 1050, 1015, 918, 888, 799, 746.	
II. <i>N-benzylhydroxylamine</i>	
3250, 3140, 3040, 2900, 2830, 1600, 1510, 1440, 1365, 1230, 1200, 1155, 1075, 1060, 1023, 1005, 980, 910, 854, 848, 815, 795, 745, 695, 690.	
III. <i>N-tritylhydroxylamine</i>	
3250, 3220, 3020, 1635, 1480, 1440, 1400, 1330, 1315, 1275, 1195, 1175, 1150, 1100, 1085, 1075, 1063, 1028, 1000, 955, 915, 910, 880, 865, 842, 834, 790, 756, 750, 690.	
IV. <i>N-trityl-O-acétylhydroxylamine</i>	
3320, 3200, 3150, 3020, 1720, 1635, 1490, 1420, 1360, 1312, 1220, 1180, 1150, 1095, 1070, 1028, 1000, 950, 925, 915, 910, 890, 865, 843, 810, 790, 762, 752, 749, 713.	
V. <i>N-N-diéthylhydroxylamine</i>	
3200, 3000, 2910, 2870, 1623, 1450, 1370, 1265, 1180, 1135, 1100, 1090, 1036, 987, 965, 932, 915, 895, 830, 764.	
VI. <i>N-N-dibenzylhydroxylamine</i>	
3200, 3030, 2850, 1600, 1510, 1455, 1365, 1345, 1328, 1305, 1243, 1203, 1200, 1175, 1153, 1143, 1110, 1088, 1075, 1026, 1015, 1000, 990, 981, 975, 935, 915, 888, 856, 852, 836, 814, 752, 710.	
VII. <i>N-phényl-N-benzylhydroxylamine</i>	
3130, 3030, 2830, 1620, 1545, 1495, 1450, 1400, 1365, 1340, 1300, 1230, 1205, 1190, 1170, 1160, 1080, 1060, 1025, 1000, 990, 970, 915, 885, 830, 804, 780, 760, 745, 732, 685.	

Hydroxylamines primaires

a) *Région de 3000 cm⁻¹.* — On doit s'attendre à observer dans la région de 3000 cm⁻¹, l'absorption caractéristique des groupements NH, OH et CH. On observe sur les spectres des composés I, II, III à l'état solide, entre 2700 et 3400 cm⁻¹, de fortes et larges bandes correspondant vraisemblablement à des associations inter — ou intra — moléculaires du type : OH --- O ou OH --- N. Sur ces bandes larges se détachent, de façon plus ou moins visible :

— les bandes correspondant aux vibrations de valence des groupements CH benzénique ou du groupement CH₂ benzylique, entre 2900 et 3000 cm⁻¹;

— vers 3300 cm⁻¹, une bande assez fine, probablement due à la vibration de valence d'un groupement NH associé (NH --- O ou NH --- N).

La tritylhydroxylamine (III) spectrographiée en solution saturée dans le tétrachlorure de carbone montre :

— vers 3000 cm⁻¹ une bande fine et intense due aux groupements CH nucléaires;

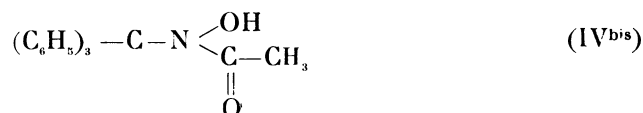
— vers 3520 cm⁻¹ une bande fine attribuable à l'oxyhydryle;

— vers 3300 cm⁻¹ une bande attribuable au groupement NH;

— vers 3200 cm⁻¹ une bande due, peut-être, à un reste d'association des groupements NH et OH.

Quant au dérivé d'acétylation de III, il ne montre pas, vers 2700-3400 cm⁻¹ de bandes fortes indiquant la présence d'un oxyhydryle associé.

Ce ne serait donc pas l'acide hydroxamique IV bis, mais la N-trityl-O-acétylhydroxylamine IV.



La substitution par le groupement acétyle se ferait donc, non dans le groupement NH, mais dans l'oxhydryle.

On observe sur le spectre de ce composé une bande vers 3000 cm^{-1} (noyau benzénique) et deux bandes vers 3150 et 3320 cm^{-1} , correspondant vraisemblablement à des associations $\text{NH} \cdots \text{O} = \text{C}$ et $\text{NH} \cdots \text{N}$. En solution saturée dans CCl_4 , il apparaît une bande vers 3200 cm^{-1} correspondant probablement à une autre type d'association NH. On sait en effet [32] que le groupement NH donne lieu dans les amines et dans les amides à des bandes d'association d'aspect très variable suivant la concentration de la solution.

Le spectre de la phénylhydroxylamine (*fig. 4*) en solution très diluée

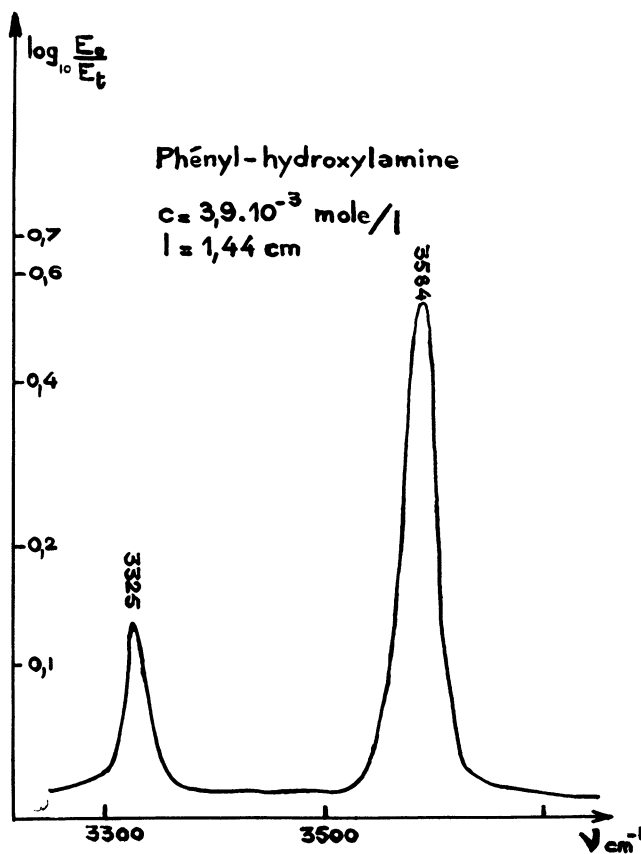


FIG. 4

a permis de mesurer les fréquences de vibration ν_{OH} libre 3584, cm^{-1} et ν_{NH} libre 3325 cm^{-1} . Nous avons également mesuré les intensités intégrées de ces bandes (spectrographe Perkin-Elmer modèle 21, prisme en CaF_2 , double faisceau) en plaçant sur le trajet du faisceau échantillon une cuve A successivement remplie de solution (spectre d'absorption) et de solvant (spectre de référence), et en maintenant, pendant l'enregistrement des deux spectres, sur le trajet du faisceau compensateur une cuve B, identique à la cuve A, et remplie de solvant. Le solvant était du tétrachlorure de carbone, privé d'eau par distillation en circuit fermé sur baryte anhydre pendant quatre heures.

L'intensité intégrée d'une bande d'absorption est définie par :

$$A = \int \frac{1}{c l} \text{Log}_e \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\nu} d\nu$$

I_0 étant l'intensité vraie du faisceau monochromatique transmis à travers le solvant pur;

I étant l'intensité vraie du faisceau monochromatique transmis à travers la solution.

On observe en fait une intensité apparente, définie à partir du tracé expérimental de la bande d'absorption, qui est définie par :

$$B = \int \frac{1}{c l} \text{Log}_e \left(\frac{E_0}{E} \right)_{\nu} d\nu$$

E_0 et E étant les intensités apparentes du faisceau incident et du faisceau transmis, c'est-à-dire les énergies reçues par le récepteur à travers le spectrographe.

Si l'on admet que le contour « vrai » de la bande est représenté par la formule de Lorentz :

$$\text{Log}_e \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{a}{(\nu - \nu_{\text{max}})^2 + b^2}$$

ν_{max} étant la fréquence du maximum d'absorption, a et b seront tels que

$$\text{Log}_e \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\text{max}} = \frac{a}{b^2}$$

et $2b = \Delta \nu_{\frac{1}{2}}$, largeur à mi-absorption de la bande, c'est-à-dire sa largeur entre les points pour lesquels la valeur de $\text{Log}_e \frac{I_0}{I}$ est la moitié de sa valeur maxima.

$$A = \frac{1}{c l} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{a}{(\nu - \nu_{\text{max}})^2 + b^2} d\nu = \frac{1}{c l} \cdot \frac{a}{b} \left[\text{arc tg} \frac{\nu - \nu_{\text{max}}}{b} \right]_{-\infty}^{+\infty}$$

$$A = \frac{1}{c l} \frac{\pi}{2} \text{Log}_e \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\text{max}} \times \Delta \nu_{\frac{1}{2}}$$

En fait on atteint, non pas la transmittance vraie $\frac{I}{I_0}$ ni la largeur vraie à mi-hauteur, mais la transmittance « apparente » $\frac{E}{E_0}$ et la largeur « apparente » $\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$. Le problème du passage de l'obtention de A à partir de ces grandeurs apparentes a été résolu par RAMSAY [28]. On pose :

$$A = \frac{K}{cl} \text{Log}_e \left(\frac{E_0}{E} \right)_{\max} \Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$$

K est un nombre qui ne diffère guère de $\frac{\pi}{2}$, et qui mesure, en quelque sorte, l'effet de la largeur de la fente du spectrographe sur l'aire de la bande. RAMSAY a donné une table permettant de calculer K en fonction de $\text{Log} \left(\frac{E_0}{E} \right)_{\max}$ et du rapport $\frac{S}{\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a}$ S étant la largeur de la fente dans le spectre, exprimée en cm^{-1} .

Le tableau 4 rassemble les résultats que nous avons obtenus. Les concentrations c sont exprimées en moles/litre, les longueurs de cuves l en cm, les intensités intégrées en 10^4 mole⁻¹, litre cm⁻², unité incohérente mais traditionnelle.

TABLEAU 4. — *Phénylhydroxylamine.*

ν	c	l	S	$\text{Log}_e \left(\frac{E_0}{E} \right)_{\max}$	$\Delta \nu_{\frac{1}{2}}^a$	A
OH : 3584	$3,9 \cdot 10^{-3}$	1,44	10	1,5	22	0,92
	$3,9 \cdot 10^{-3}$	1,44	15	1,6	19	0,84
	$1,74 \cdot 10^{-3}$	4,48	15	2,4	19	0,92
	$1,74 \cdot 10^{-3}$	4,48	10	1,8	26	0,78
NH : 3325	$3,9 \cdot 10^{-3}$	1,44	10	0,25	22	0,14
	$3,9 \cdot 10^{-3}$	1,44	15	0,27	19	0,12
	$1,74 \cdot 10^{-3}$	4,48	15	0,54	23	0,23
	$1,74 \cdot 10^{-3}$	4,48	10	0,44	25	0,20

Comme la phénylhydroxylamine n'était, dans ce travail, qu'un terme de comparaison avec les amidoxines [3], elle a été étudiée dans les mêmes conditions que celle-ci : faibles concentrations (les amidoximes sont très peu solubles dans le tétrachlorure de carbone), cuves très longues, fentes larges. Ceci explique la grande dispersion des résultats. On a néanmoins un ordre de grandeur des intensités :

$$A_{\nu_{\text{OH}}} = 0,87 \quad A_{\nu_{\text{NH}}} = 0,17$$

L'intensité d'absorption de la bande de valence NH, d'après les travaux de RUSSELL et THOMPSON [30] (après conversion de l'unité employée par Thompson à l'unité employée ici) est 0,44 pour les diarylamines, 0,01 pour les dialkylamines. BROWN [6, 7] indique 0,99 pour le phénol, et 0,52 pour le butanol-1.

b) *Région de 900 cm^{-1} .* — Nous observons sur tous les spectres une bande vers 910-920 cm^{-1} (Tableau 5) (un doublet dans le cas du composé IV) que l'on peut avec vraisemblance attribuer à la vibration de valence du groupement N—O. (Nous avons vu qu'elle est située vers 910-920 cm^{-1} dans le cas de l'hydroxylamine.)

La fréquence de vibration de valence N—O des oximes a été localisée entre 880 et 960 cm^{-1} [27, 8].

Le spectre de la propanonoxime enregistré par CALIFANO et LÜTTKE en 1956 [8] au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer modèle 21 montre des bandes à 948 et 958 cm^{-1} . Nous avons obtenu en 1951 [19], au moyen d'un spectrographe Beckmann une bande à 950 cm^{-1} (fig. 5).

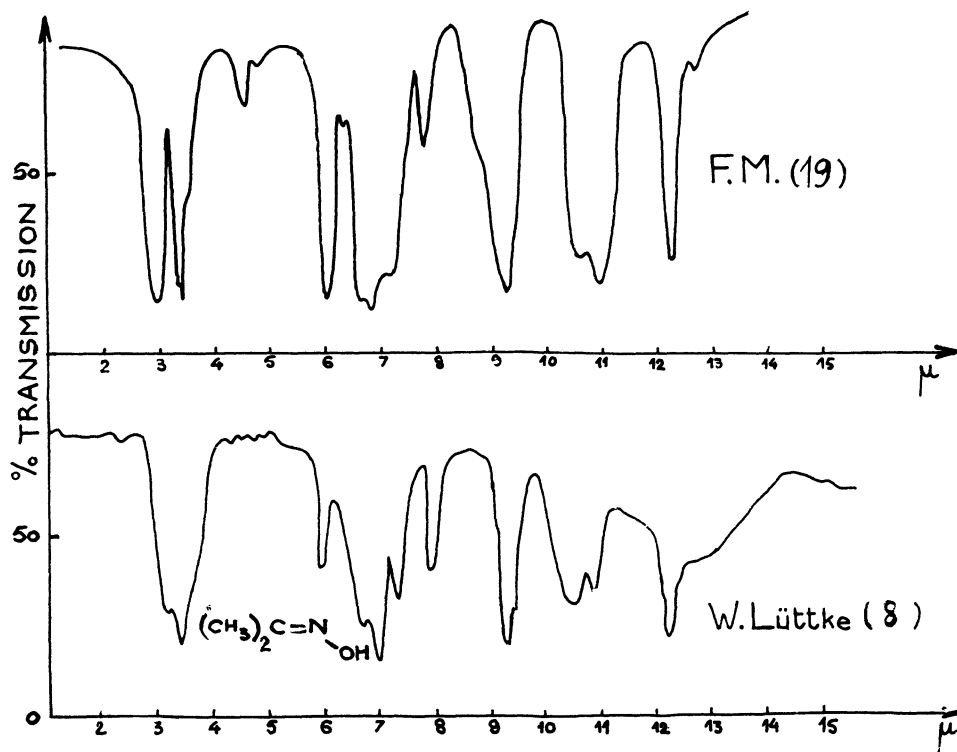


FIG. 5

Les amidoximes ont fait l'objet de quelques études, en particulier un travail très complet et très intéressant d'ORVILLE-THOMAS [26] sur la formamidoxime à l'aide d'un spectrographe à réseau Grubb-Parsons.

La bande N—O de ce composé apparaît à 948 cm^{-1} en disque de bromure de potassium, à 947 cm^{-1} dans le spectre du film solide du produit pur. Nous avons étudié au laboratoire quelques amidoximes dans le spectre desquelles apparaissent une ou deux bandes raisonnablement

attribuables à la fréquence de vibration de valence N—O, vers 915-940 cm^{-1} [2] ⁽³⁾.

Les oxydes d'amines tertiaires $\text{R}_3\text{N} \rightarrow \text{O}$ fournissent un autre type de liaison simple azote-oxygène. La fréquence de vibration de valence correspondante a été assignée à 944 cm^{-1} par KAHOVEC [17], à 947 par GOUBEAU et FROMME [15].

Au laboratoire, elle a été observée entre 950 et 970 cm^{-1} en absorption infrarouge dans quelques oxydes d'amines aliphatiques [20].

Il est frappant que les vibrations de valence des deux liaisons N—O et $\text{N} \rightarrow \text{O}$ soient si peu différentes, alors que leurs contributions respectives à l'effet Faraday le sont beaucoup [13].

Le caractère de liaison multiple semble très faible dans ce cas, alors qu'il est plus important [4] dans le cas des N-oxydes de pyridine [10] et de pyrimidine [33] pour lesquels la fréquence de vibration $\text{N} \rightarrow \text{O}$ se situe entre 1200 et 1300 cm^{-1} .

TABLEAU 5. — *Vibration de valence N-O.*

NH_2OH	912(25)		926(14)
Hydroxylamines primaires	910-920(23)		
Hydroxylamines secondaires	915(23)		
Oximes	880-960(27)(8)		
Propanonoxime	{ 948		
	{ 958(8)		950(19)
Formamidoxime	947(26)		
Amidoximes	915-940(2)		
Oxides d'amines tertiaires	944(17)	947(15)	950-970(20)
Oxyde de pyridine	1270(10)		

c) *Attributions diverses.* — On observe d'autre part sur les spectres de la figure 3 un ensemble de bandes de vibration de valence et de déformation; le noyau phényle vers 1600-1500-750 cm^{-1} , le méthylène vers 1450, l'oxhydryle vers 1250 (?).

Hydroxylamines secondaires

Les spectres de ces composés (V, VI, VII) présentent dans la région de 3000 cm^{-1} de fortes bandes dues aux groupements OH associés sur lesquelles s'inscrivent les bandes du groupement CH. Les trois composés présentent une bande fine et intense à 915 cm^{-1} que l'on peut attribuer à la vibration de valence N—O, ainsi que des bandes dues aux vibrations dites du squelette.

On peut raisonnablement conclure :

1) Que la bande N—O des hydroxylamines substituées se situe à une fréquence sensiblement analogue à celle de la bande N-O de l'hydroxylamine,

(3) Une erreur typographique dans l'article de J. BARRANS a fait attribuer à la bande N-O de la formamidoxime la fréquence 920 cm^{-1} . C'est 940 qu'il faut lire, conformément d'ailleurs au spectre représenté.

910-920 cm^{-1} , un peu plus basse que celle des amidoxines (915-940 cm^{-1}) et des oxydes d'amines tertiaires (950-970 cm^{-1}).

2) Que ces hydroxylamines présentent toutes de fortes bandes associées NH et OH à l'état solide; l'étude de la phénylhydroxylamine en solution diluée, montre que ces associations sont complètement rompues en solution, donc d'origine intermoléculaire; l'intensité de la bande OH libre est voisine de celle de la bande OH du phénol, celle de la bande NH est sensiblement trois fois plus faible que celle des diarylamines.

3) Que le produit d'acétylation de la tritylhydroxylamine n'est pas un acide hydroxamique, mais une hydroxylamine N — O-disubstituée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. ANANTHAKRISNAN, Proc. Ind. Acad. Sci. 1936, 4A, 204.
- [2] J. BARRANS, R. MATHIS-NOEL, F. MATHIS, C.R. Acad. Sci. 1957, 245, p. 419.
- [3] J. BARRANS, T. MARTY, R. MATHIS-NOEL, C.R. Acad. Sci. 1962, 254, p. 2736.
- [4] L. J. BELLAMY, The infrared spectra of complex molecules, p. 308 (Methuen, London).
- [5] H. L. BERNSTEIN, W. H. MARTIN, Trans. Roy. Soc. Can. 1937, III, 95.
- [6] T. L. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 1957, 79, 577.
- [7] T. L. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 1957, 79, 820.
- [8] S. CALIFANO, W. LÜTTKE, Z. Phys. Chem. 1955, 5, 240; 1956, 6, 83.
- [9] A. C. COPE, T. F. FOSTER, P. H. TOWLE, J. Amer. Chem. Soc. 1949, 71, 3929.
- [10] G. COSTA, P. BLASINA, Z. Phys. Chem. 1955, 4, 24.
- [11] M. DAVIES, N. A. SPIERS, J. Chem. Soc. 1959, 3971.
- [12] J. T. EDSALL, J. Chem. Phys. 1937, 5, 225.
- [13] F. GALLAIS, R. WOLF, C.R. Acad. Sci. 1956, 242, 494.
- [14] P. A. GIGUÈRE, I. D. LIU, Canad. J. Chem. 1952, 948.
- [15] J. GOUBEAU, L. FROMME, Z. Anorg. Chem. 1949, 248, 18.
- [16] L. W. JONES, M. C. SNEED, J. Amer. Chem. Soc. 1917, 39, 674.
- [17] L. KAHOVEC, Anz. der Akademie der Wissenschaften Wien, Math. Naturwiss. klasse 1944, 81, 32.
- [18] O. KAMM, Organic Syntheses, vol. I, 445.
- [19] F. MATHIS, C.R. Acad. Sci. 1951, 232, 505.
- [20] R. MATHIS-NOEL, R. WOLF, F. GALLAIS, C.R. Acad. Sci. 1956, 242, 1873.
- [21] L. MÉDARD, C.R. Acad. Sci. 1934, 119, 421.
- [22] A. MOTHWURF, Ber. 1904, 37, 3153.
- [23] A. MUÑOZ, F. MATHIS, R. MATHIS-NOEL, C.R. Acad. Sci. 1957, 244, 1751.
- [24] E. NEUBAUER, Ann. 1890, 298, 200.
- [25] R. F. NIGHTINGALE, F. L. WAGNER, J. Chem. Phys. 1954, 22, N° 2, 203.
- [26] W. J. ORVILLE-THOMAS, A. E. PARSONS, Trans. Faraday Soc., N° 424, 1958, 54, 460.
- [27] A. PALM, H. WERBIN, Canad. J. Chem. 1954, 32, 858.
- [28] D. A. RAMSAY, J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 72.
- [29] O. REDLICH, I. I. FRIEDMAN, J. Amer. Chem. Soc. 1945, 67, 893.
- [30] R. A. RUSSELL, H. W. THOMPSON, J. of Chem. Soc. 1955, p. 483.
- [31] G. E. UTZINGER, Ann. Chem. 1944, 556, 50.
- [32] A. WEISSBERGER, Chemical Applications of Spectroscopy, Inter-science Publishers. New York, London 1956.
- [33] R. H. WILEY, S. C. SLAYMAKER, J. Amer. Chem. Soc. 1957, 79, 2233.