HAL
open science

Étude du spectre infrarouge entre 5 et 8 μ. I. Remarques sur l'absorption, la symétrie et les modes de vibration de la molécule de benzène

Annie Depaigne-Delay, Jean Lecomte

To cite this version:

Annie Depaigne-Delay, Jean Lecomte. Étude du spectre infrarouge entre 5 et 8 μ. I. Remarques sur l'absorption, la symétrie et les modes de vibration de la molécule de benzène. Journal de Physique et le Radium, 1946, 7 (2), pp.33-38. 10.1051/jphysrad:019460070203300 . jpa-00233950

HAL Id: jpa-00233950

https://hal.science/jpa-00233950

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

ÉTUDE DU SPECTRE INFRAROUGE ENTRE 5 ET 8 μ.
I. REMARQUES SUR L'ABSORPTION, LA SYMÉTRIE ET LES MODES DE VIBRATION DE LA MOLÉCULE DE BENZÈNE

Par Mme ANNIE DEPAIGNE-DELAY et M. JEAN LECOMTE.
Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne.

Sommaire. — Une redétermination du spectre d'absorption du benzène liquide entre 5 et 8 μ, amène à examiner trois bandes fortes ou moyennes, que d'autres auteurs considèrent comme provenant de combinaisons entre deux vibrations fondamentales. Tout en ne rejetant pas cette explication, nous montrons qu'elle n'est pas la seule possible, et que ces trois bandes peuvent également s'attribuer à trois vibrations interdites dans le cas de la molécule de benzène (à cause de sa symétrie élevée), mais permises avec des molécules telles que $C_6^{12} C^{13} H_6$ (obtenues avec l'isotope C^{13}). On indique, en étudiant le spectre de la pyridine, qui possède exactement les mêmes masses et la même symétrie que les molécules $C_6^{12} C^{13} H_6$, que l'on trouve, dans notre région, le même nombre de bandes fortes que pour le benzène.

Il existe de nombreux travaux sur le spectre d'absorption infrarouge du benzène, mais les dérivés mono et disubstitués, dans la région de 5 à 8 μ (2 000 à 1 250 cm^{-1}) ont été assez peu étudiés ou seulement avec une dispersion insuffisante. D'autre part, comme certaines incertitudes se manifestent dans l'attribution des vibrations du noyau benzénique, il nous a semblé que l'on pouvait reprendre l'étude de ces substances. Cette première Partie s'occupera du benzène, et la deuxième Partie concernera les dérivés mono et disubstitués (1).

Nous avons utilisé un spectromètre enregistreur à prisme de fluorine qui sera décrit dans un autre recueil [1], et qui permet, dans toute la zone spectrale étudiée (5 à 8 μ), de fixer la position des bandes bien marquées avec une précision de 0,01 μ environ. L'erreur peut s'élever à 0,05 μ ou 0,1 μ s'il s'agit de bandes larges ou mal indiquées.

Position des bandes d'absorption du benzène. — Nous nous bornerons à donner la bibliographie pour la région étudiée (5 à 8 μ), mais nous donnerons les nombres aussi bien pour l'état liquide que pour l'état de vapeur.

Nous ne citerons que pour mémoire le travail de Julius (1892) [2] à l'état liquide. Une dispersion assez faible correspond aux recherches de Coblentz (1905) [3] pour l'état liquide, de Pur-

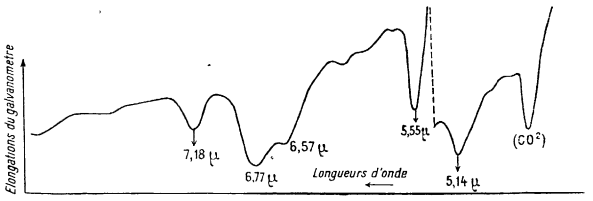

Fig. 1. — Enregistrement du spectre du benzène sous 0,1 mm.

vis (1923) liquide et vapeur [4], Daugherty (1924) liquide [5], Lambert et Lecomte (1932) liquide [6], Titeica (1933) vapeur [7]. Une précision un peu meilleure se trouve dans les résultats de Bell (1927) liquide [8] et de Plum (1937) liquide [9]. Les travaux de Kettering et Sleator (1933) et de Barnes et Brattain (1935) [10], tous deux sur la vapeur,

(1) Des résumés ont été publiés dans les *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, 1944, **218**, p. 935-937 et **219**, p. 238-240.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:019460070203300

correspondent à une classe supérieure. En utilisant, non plus un spectromètre à prisme comme les auteurs précédents, mais un spectromètre à réseau, Silverman a pu résoudre complètement la région de 6,75 μ (liquide et vapeur) [12]. L'étude la plus complète reste celle de Angus, Bailey, Hale, Ingold, Leckie, Raisin, Thompson et Wilson (1936) [13], qui ont travaillé sur le benzène léger et lourd, avec une dispersion moyenne, mais en faisant des mesures très soignées.

Dans la région qui nous intéresse, on arrive ainsi à fixer l'existence d'une dizaine de bandes d'absorption, dont quelques-unes sont très fortes, puisqu'elles apparaissent déjà sous une faible épaisseur (*fig.* 1). Le tableau suivant va montrer qu'il existe, dans l'ensemble, une concordance suffisante entre les positions des maxima donnés par les différents auteurs, pour le benzène liquide (longueurs d'onde en μ).

Pour les très nombreuses études, faites au moyen de l'effet Raman, on se reportera aux articles d'ensemble de Angus et de ses collaborateurs [13], ou de Kohlrausch et Wittek [14], qui résument les données les plus récentes.

Coblentz.	Bell.	Daugherty.	Lambert-Lecomte.	Angus et collaborateurs.	Mesures actuelles.	
4,4	–	4,43	–	4,49 (m)	4,51 (m)	2217 cm^{-1}
4,9	5,12	5,06	–	5,09 (m)	5,09 (F)	1964
5,5	5,51	5,58	–	5,52 (F)	5,51 (F)	1814
–	–	–	–	5,99 (f)	5,94 (m)	1683
6,25	6,22	6,20	–	6,23 (F)	6,16 (m)	1623
–	–	–	–	6,31 (F)	6,39 (m)	1564
–	–	–	–	6,54 (f)	6,57 (m)	1522
6,75	6,69	6,74	6,77	6,75 (TF)	6,77 (TF)	1477
7,25	7,26	7,16	7,32	7,24 (m)	7,18 (m)	1392
7,8	7,64	–	7,89	7,70 (f)	7,67 (f)	1302
–	8,0	–	–	–	8,08 (f)	1237

Symétrie de la molécule de benzène. — On a cherché d'abord à savoir quelle était la symétrie à attribuer à la molécule de benzène. Les auteurs sont d'accord pour admettre, à la suite des études faites au moyen de l'absorption infrarouge, de l'effet Raman et d'autres méthodes physico-chimiques, que la molécule est sensiblement plane. Les divergences se rencontrent à propos de la symétrie à adopter. Parmi les nombreux schémas, qui ont été proposés pour représenter la molécule de benzène, nous citerons ceux de Dewer, Clauss, Ladenburg, Thiele, Baeyer, dont nous ne nous occuperons pas ici, et celui de Kékulé, bien connu de tous, qui conduit à une symétrie ternaire (D_{3h}).

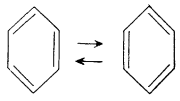

Fig. 2.

Actuellement, *c'est avec une symétrie du type* D_{6h} (*qui suppose l'équivalence des liaisons entre les atomes de carbone*) *que s'expliquent le mieux les résultats des spectres moléculaires.* Nous rappellerons rapidement les raisons qui justifient cette conception, d'ailleurs aisément conciliable avec la notation chimique classique en supposant qu'il existe une résonance entre deux formes moléculaires différentes du type Kékulé (*fig.* 2). Pour le benzène seul, les arguments ne sont pas excellents : en effet, avec la symétrie D_{6h}, il ne devrait y avoir aucune concordance entre les raies de diffusion et les bandes d'absorption. Or, en réalité, au moins pour le liquide, on mesure, dans chaque phénomène, des raies correspondant à des modes de vibration qui devraient être interdits. Ce résultat se trouverait plutôt en accord avec une symétrie D_{3h}, qui permet sept fréquences communes. C'est l'imprécision des mesures dans l'infrarouge, qui a rendu difficiles les conclusions au début des études : on ne pouvait pas affirmer que les concordances étaient fortuites ou non. Maintenant, la précision est bien meilleure, et conduit à la certitude que ces concordances ne proviennent pas d'erreurs expérimentales.

Il en découle que, si l'on étudiait le benzène seul à l'état liquide, on serait incapable de dire si l'on doit choisir D_{3h} ou D_{6h} pour représenter la symétrie de la molécule. Par contre, des arguments décisifs en faveur d'une symétrie D_{6h}, réelle ou supposée, sont fournis par l'étude des dérivés disubstitués 1.4 et tétrasubstitués 1.2.4.5. Si les substituants sont identiques, avec la symétrie D_{6h}, il ne doit exister aucune concordance entre les fréquences des raies de diffusion et celles des bandes d'absorption. Dès lors, chacun des deux spectres doit être beaucoup plus pauvre en raies que ceux des isomères 1.2 et 1.3 d'une part, 1.2.3.4 et 1.2.3.5 d'autre part, ce que l'expérience confirme pleinement. Avec la symétrie D_{3h}, on s'attendrait à observer un nombre égal de fréquences pour chacun des isomères.

L'étude des dérivés mono, tri, penta et hexa-substitués ne permet pas d'avancer la question.

D'ailleurs, avec les derniers, supposés symétriques, on retombe sur le cas du benzène lui-même.

Modes de vibration du benzène. Vibrations fondamentales. — Nous admettrons l'existence d'un axe de symétrie sénaire, de sorte que le modèle à 12 masses vibrantes, représentant la molécule de benzène, possède 30 modes de vibration, dont

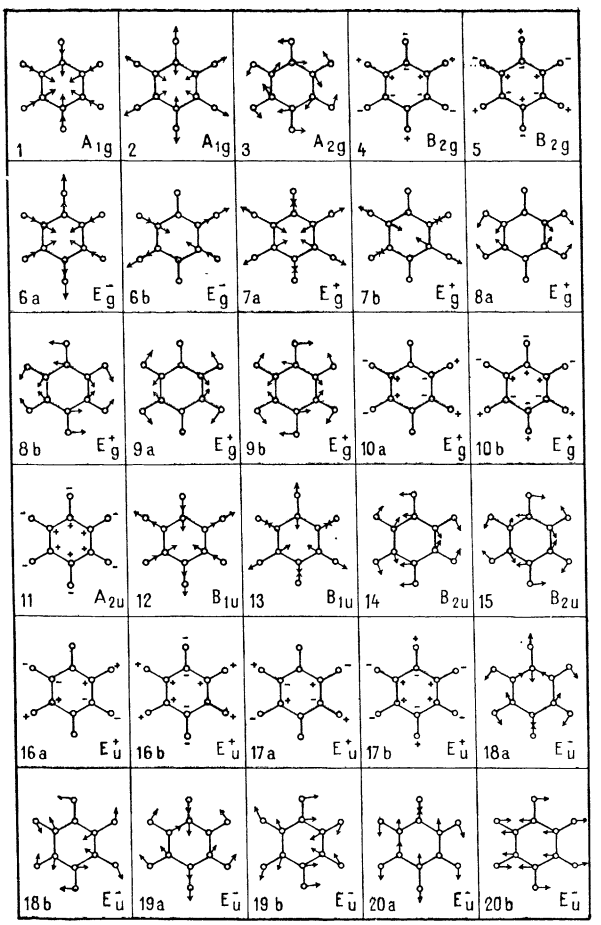

Fig. 3. — **Modes de vibrations du benzène** (suivant Wilson); *lire :* $6ab\,E_g^+$; $10ab\,E_g^-$.

seulement 20 sont distincts. 7 d'entre eux donnent naissance à des raies Raman, 4 à des bandes infrarouges et 9 se présentent comme inactifs à la fois dans l'absorption et la diffusion. Aucune fréquence ne doit être commune à l'infrarouge et à l'effet Raman.

La figure 3 donne les schémas de ces 30 modes de vibration avec la notation de Wilson (sur la manière de les interpréter et de les obtenir facilement, *voir* J. Cabannes [15]). Les vibrations dégénérées portent le même numéro (*a* et *b*). Nous avons ajouté l'indication des classes de symétrie A, B ou E, cette dernière correspondant aux vibrations dégénérées. Les indices *g* et *u*, ainsi qu'on le sait, indiquent respectivement des vibrations symétriques ou antisymétriques par rapport au centre de symétrie; les indices 1 ou 2 se rapportent à des vibrations symétriques ou antisymétriques vis-à-vis de l'un des axes binaires, compris dans le plan de la figure; les signes + ou — montrent qu'il s'agit de vibrations dégénérées, symétriques ou antisymétriques relativement à l'axe sénaire, perpendiculaire au plan de la figure, considéré comme un axe binaire.

Les auteurs sont actuellement bien d'accord sur l'identification des fréquences Raman et des modes de vibration, grâce aux mesures sur la dépolarisation des raies. Pour l'infrarouge, il n'existe également aucune ambiguïté, d'une part en utilisant le contour des bandes (pour l'état de vapeur) en l'absence de leur structure fine qui n'a pas encore été résolue et, d'autre part, le spectre de C_6D_6. Voici le résumé de ces attributions :

	Nombres d'onde (cm^{-1}).	Mode de vibration.	Classe de symétrie.
Raman.....	606	$6ab$	E_g^-
	850	$10ab$	E_g^-
	992	1	A_{1g}
	1176	$9ab$	E_g^+
	1584	$8ab$	E_g^+
	3047	$7ab$	E_g^-
	3063	2	A_{1g}
Infrarouge.....	671	11	A_{2u}
	1037	$18ab$	E_u^-
	1475	$19ab$	E_u^-
	3080	$20ab$	E_u^-

Par contre, pour les vibrations inactives dans l'absorption et dans la diffusion, il existe de grandes divergences entre les attributions des fréquences par les différents auteurs. C'est bien compréhensible, puisqu'elles n'ont pas pu être mesurées effectivement. On essaie alors de les déterminer :

a. par le calcul, en utilisant, dans les équations donnant les fréquences inactives, les forces de rappel entre les atomes, déterminables au moyen d'autres vibrations;

b. en recourant à la règle du produit de Teller-Redlich qui permet, dans le cas de molécules isotopiques, d'obtenir une correspondance entre les produits des fréquences des vibrations appartenant à une même classe;

c. en identifiant les bandes moyennes ou faibles avec des combinaisons de fréquences, qui peuvent, précisément, comprendre des fréquences interdites. Les combinaisons de fréquences permises ne sont pas très nombreuses en raison de la symétrie élevée de la molécule : demeurent interdits en absorption tous les harmoniques ou toutes les combinaisons qui ne conduisent pas à des vibrations des types A_{2u} ou E_u^-.

Voici un tableau, déjà reproduit par d'autres auteurs [13], qui indique les combinaisons permises et la direction du moment électrique de la vibration résultante :

$A_{1g} + A_{2u}$	M_z	$A_{1g} + E_u^-$	$M_\perp$
$E_g^+ + E_u^+$	M_z	$B_{2g} + E_u^+$	$M_\perp$
$E_g^- + E_u^-$	M_z	$B_{2u} + E_g^+$	$M_\perp$
$B_{1u} + B_{2g}$	M_z	$A_{2u} + E_g^-$	$M_\perp$
$B_{1u} + E_g^+$	$M_\perp$	$E_u^+ + E_g^-$	$M_\perp$
$A_{2g} + E_u^-$	$M_\perp$	$E_g^+ + E_u^-$	$M_\perp$

L'analyse précédente montre que l'on prévoit, dans notre région spectrale, une seule bande fondamentale, alors qu'en accord avec les autres auteurs, nous avons mesuré plusieurs bandes fortes ou très fortes.

Pour interpréter les résultats obtenus, Angus et ses collaborateurs [13] ont pensé que tous les maxima, sauf celui de 1 475 cm^{-1}, s'expliquaient par des combinaisons de fréquences. Cette conclusion doit être exacte pour un certain nombre de bandes faibles, mais, pour des bandes fortes, comme celles de 1 392, 1 522 et 1 814 cm^{-1}, elle ne représente pas, à notre sens, la seule explication possible. Ces maxima apparaissent déjà assez fortement sous une épaisseur de 0,01 mm et ils sont très intenses sous 0,1 mm. Pour cette raison, nous pensons que les vibrations interdites, respectivement 15 (B_{2u}), 3 (A_{2u}) et 14 (B_{2g}) doivent jouer un rôle important.

Kohlrausch et d'autres auteurs ont donné un ordre de grandeur qui paraît en accord avec les fréquences mesurées.

	15 (B_{2u}). (cm^{-1}).	3 (A_{2g}). (cm^{-1}).	14 (B_{2u}). (cm^{-1}).
Kohlrausch.....	1320	1400	–
Autres auteurs...	1100–1145	1200–1250	1700–1800
Observé.....	1392	1522	1814

Si la symétrie du benzène était rigoureusement sénaire, on ne devrait pas retrouver de bandes correspondant à ces vibrations. D'autres auteurs, en particulier Angus et ses collaborateurs, ont déjà montré que, pour d'autres modes de vibration, on observait des concordances non fortuites entre Raman et infrarouge, qui n'auraient pas dû exister. On en déduit que la symétrie du benzène, à l'état liquide, n'est pas rigoureusement sénaire, ce qui lève les interdictions. Les auteurs rapportent, généralement, cette dissymétrie à la présence de forces intermoléculaires dans le liquide. Cette interprétation nous semble exacte, mais, à notre sens, elle n'est peut-être pas la seule.

Supposons, en effet, que l'isotope C^{13}, qui se trouve dans une proportion d'un peu moins de 1 pour 100, s'associe avec des atomes de carbone C^{12}, pour donner des molécules de benzène $C_5^{12}C^{13}H_6$. Ces dernières ne possèdent plus que la symétrie C_{2v} (un axe binaire compris dans le plan de la molécule) et les interdictions se trouvent levées. Chaque fois qu'il y a un atome de C^{13}, il utilise ainsi cinq atomes de C^{12}, ce qui augmente pratiquement la proportion de molécules isotopiques entre 4 et 5 pour 100. Il est certain que cette proportion, en apparence faible, suffit à expliquer l'intensité considérable des bandes mesurées. (On trouve ainsi qu'une proportion de 1 pour 100 de toluène dans le benzène fait apparaître assez fortement certaines bandes caractéristiques du toluène.) D'autre part, Angus et ses collaborateurs, ayant étudié le benzène à l'état de vapeur (sous 4 cm de pression dans une colonne de 45 cm de longueur) indiquent l'existence d'une absorption assez prononcée aux environs des positions de 1 392. et 1 814 cm^{-1} que nous donnons pour le liquide. Cette épaisseur de vapeur correspond à une couche de liquide de 0,1 mm environ, c'est-à-dire comparable à celle que nous avons employée.

A l'état de vapeur, il ne peut plus être question d'actions intermoléculaires conduisant à une déformation de la molécule. Il semble donc que l'hypothèse d'une déformation de la molécule à l'état liquide ne suffit pas, à elle seule, pour rendre compte de la suppression des interdictions de certaines vibrations. A notre sens, il s'agit, pour l'état liquide, d'une superposition des deux phénomènes : actions intermoléculaires et molécules isotopiques. Le premier disparaît à l'état de vapeur, ce qui explique que, dans cet état, les bandes correspondant aux vibrations interdites donnent une absorption moins prononcée que pour l'état liquide.

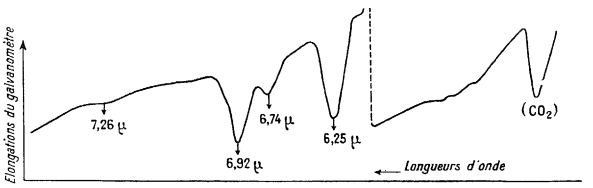

Fig. 4. — Enregistrement du spectre de la pyridine sous 0,1 mm.

Nous avons calculé, pour les modes de vibration 3, 14 et 15, le déplacement approximatif que l'on pourrait attendre pour des molécules $C_6^{13}H_6$ (le calcul direct se montrant impossible pour le type $C_5^{12}C^{13}H_6$). On trouve, respectivement : 13, 44 et 21 cm^{-1}, ce qui conduirait, pour des molécules $C_5^{12}C^{13}H_6$, à environ 2, 6,5 et 3,5 cm^{-1}. Ces nombres restent de l'ordre des erreurs expérimentales, de sorte que, pratiquement, les bandes des molécules isotopiques, avec un atome de C^{13}, doivent coïncider avec celles du benzène normal $C_6^{12}H_6$.

On peut vérifier, d'une manière très simple, sans choisir entre les deux hypothèses précédemment indiquées, que, de toutes manières, la molécule de benzène à l'etat liquide ne présente plus la symétrie élevée D_{6h}, en comparant son spectre à celui de la pyridine : C_5NH_5. On remarquera que cette molécule correspond, comme masses des vibrateurs et comme

symétrie, à ce que donnerait le composé $C_5^{12}C^{13}H_6$. Le spectre infrarouge de la pyridine, dans notre région, a été donné par Coblentz [3], avec une dispersion nettement plus faible que la nôtre. Nos résultats sont, d'ailleurs, dans l'ensemble, en accord avec les siens (*fig.* 4) (1).

Pour une épaisseur de liquide vraiment faible (moins de 0,01 mm), on trouve des bandes assez accusées, dont l'intensité indique qu'elles correspondent à des vibrations fondamentales. En comparant les spectres du benzène et de la pyridine, on relève les concordances suivantes (en cm^{-1}) :

Benzène.....	1392	1477	1522	1814
Pyridine.....	1290	1441	1481	1600

La pyridine donne encore les maxima suivants : 1 356 (m), 1 379 (m), 1 647 (f), 1 869 (m), 1 926 (m), 2 000 (f), 2 127 (f).

Les différences entre les nombres d'onde du benzène et de la pyridine tiennent à ce que les forces de liaison diffèrent, mais l'aspect du spectre permet facilement les rapprochements indiqués. L'un de nous, d'ailleurs, a montré [16], dans le spectre plus éloigné, que le spectre de la pyridine présente des bandes attribuables à des vibrations du noyau, qui sont interdites dans l'absorption avec une molécule aussi symétrique que le benzène. Pour la région qui nous intéresse, il semble qu'on aboutit ainsi à un excellent argument en faveur de l'attribution des bandes du benzène à des vibrations fondamentales qui seraient interdites dans le cas d'une symétrie sénaire rigoureuse.

Bandes de combinaison. — On peut maintenant essayer d'expliquer quelques-unes des bandes d'absorption faibles ou moyennes par des fréquences de combinaison, en tenant compte, bien entendu, des règles de sélection déjà indiquées. Un travail analogue a déjà été fait par Angus et ses collaborateurs [13], mais il ne nous paraît pas sans intérêt de le reprendre avec nos résultats expérimentaux (en cm^{-1}) :

		Observé.
$A_{1g} + A_{2u}$....	$992 + 671 = 1663$ cm^{-1}	1683
$E_g^+ + E_u^-$....	$606 + 1037 = 1643$	1623
$E_g^- + A_{2u}$....	$849 + 671 = 1520$	1522 (*)
$E_g^+ + E_u^-$....	$1178 + 1037 = 2215$	2217

(*) Confondu avec 3.

Le degré de certitude d'autres combinaisons possibles nous semble moins élevé, parce qu'elles font intervenir des vibrations interdites, dont on ne connaît pas la fréquence exacte. Certaines déductions nous paraissent néanmoins intéressantes à mentionner.

	Valeurs calculées d'après nos spectres (cm^{-1}).	Valeurs (cm^{-1}) adoptées par : Kohlrausch.	Autres auteurs.
Si l'on admet que la bande 1302 cm^{-1} représente la combinaison $E_g^+ + E_u^+$, on en déduit..... $E_u^+(17ab) = 1302 - 606 =$	696	690	845-1160
De même, avec $B_{1u} + B_{2g} = 1564$, on calcule pour B_{2g} (4), la valeur..... $1564 - 1003 =$	561	500	664
en adoptant pour B_{1u} le nombre 1003 généralement admis par les auteurs;			
D'une manière analogue, en prenant $E_g^+ + E_u^+ = 1964$ cm^{-1}, on en déduit..... $E_u^+(16ab) = 1964 - 1584 =$	380	406	-

Dans l'état actuel de nos connaissances, il ne nous semble pas possible de pousser plus loin l'identification des bandes observées.

Rappelons en terminant que les nombres d'onde des vibrations inactives sont intéressants à connaître, non seulement en ce qui concerne les propriétés vibratoires du benzène, mais encore parce qu'ils entrent dans le calcul de certaines expressions thermodynamiques (entropie, chaleurs spécifiques, etc.), ou parce qu'ils se retrouvent parfois dans d'autres spectres (différences de fréquences constantes entre des bandes ultraviolettes par exemple).

(1) Au cours de la correction des épreuves, nous venons d'avoir connaissance du travail de Ch. Kline Jr. et J. Turkevich, *J. Chem. Physics*, 1944, **12**, p. 300-309, sur le spectre d'absorption de la pyridine à l'état de vapeur.

Manuscrit reçu le 10 janvier 1946.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Mlle A.-M. VERGNOUX, Dr H. LENORMANT et J. LECOMTE, *Cahiers de Physique* (sous presse).
[2] W. H. JULIUS, *Versl. K. Akad. v. Wet. Amsterdam*, 1892, **1**, p. 1-49.
[3] W. W. COBLENTZ, *Phys. Rev.*, 1905, **20**, p. 337-363; Investigations of infrared Spectra. *Publ. Carnegie Inst.*, n° 35, Washington, D. C. 1905.
[4] J. E. PURVIS, *Proc. Cambridge phil. Soc.*, 1923, **21**, p. 556-563.
[5] J. F. DAUGHERTY, *Phys. Rev.*, 1929, **34**, p. 1549-1557.
[6] P. LAMBERT et J. LECOMTE, *Publ. sci. et techn. du Ministère de l'Air*, n° 34, 1933 (Paris, Gauthier-Villars); *Ann. de Physique*, 1932, **18**, p. 329-390.
[7] R. TITEICA, *Bull. Soc. roumaine de Phys.*, 1933, **35**, p. 89-90.
[8] F. K. BELL, *J. Amer. chem. Soc.*, 1927, **47**, p. 2811-2815
[9] W. B. PLUM, *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, p. 172-177.
[10] C. F. KETTERING et W. W. SLEATOR, *Physics*, 1933, **4**, p. 39-49.
[11] R. B. BARNES et R. R. BRATTAIN, *J. Chem. Phys.*, 1935 **3**, p 446-448.
[12] S. SILVERMAN, *Phys. Rev.*, 1932, **41**, p. 486-488.
[13] W. R. ANGUS, C. R. BAILEY, J. B. HALE, C. K, INGOLD, A. H. LECKIE, C. G. RAISIN, J. W. THOMPSON, C. L. WILSON, *J. Chem. Soc. London*, 1936, p. 912-987.
[14] K. W. F. KOHLRAUSCH et H. WITTEK, *Sitzber. Akad, Wiss. Wien*, II *b*, 1941, **150**, p. 75-98; *Monatsh.*, 1941. **74**, p. 1-24.
[15] J. CABANNES, *Revue Scientifique*, 1942, **80**, p. 407-423.
[16] J. LECOMTE, *J. de Physique*, 1938, **9**, p. 501-505.