

Bulletin de l'Union des Physiciens

Association des Professeurs de Sciences physiques
des Lycées et Collèges classiques, modernes et
techniques de France

Ouvrage publié avec le concours
du Centre National de la Recherche Scientifique.

Sur quelques aspects théoriques de la catalyse hétérogène ⁽¹⁾

Le but de toute théorie est double : expliquer et prévoir. Malgré ses énormes applications industrielles, la catalyse manquait jusqu'à ces dernières années l'une base théorique capable de coordonner les faits expérimentaux connus.

Dans la catalyse hétérogène, le problème crucial est celui de l'interaction entre un solide catalyseur et les molécules de la phase fluide.

On sait que l'adsorption chimique ou *chimisorption* de l'un au moins des corps entrant en réaction à la surface du catalyseur est une condition nécessaire de la catalyse.

La situation d'une molécule chimisorbée peut être considérée du point de vue de sa position par rapport aux atomes de la surface du catalyseur (facteur géométrique) ou du point de vue de la nature des liaisons qui s'établissent entre la molécule et la surface (facteur électronique).

I. — FACTEUR GEOMETRIQUE

L'idée d'une relation de forme entre molécule participant à la catalyse et la surface du catalyseur n'est pas nouvelle, puisqu'on avait dit en parlant des enzymes, catalyseurs naturels très actifs, qu'elles s'adaptent au corps à décomposer comme « la clé à la serrure ».

Considérons une molécule d'éthylène C_2H_4 chimisorbée sur le nickel. Il est tentant de la représenter par le dessin (fig. 1), (Twigg et Rideal, 1940 ; Heerrington, 1941), qui montre, si on respecte les distances interatomiques connues

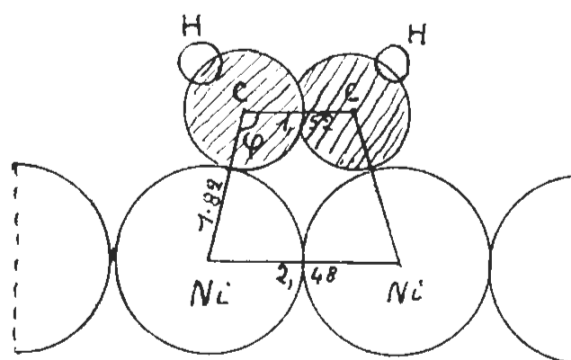
C - C	1.52 Å° (dans l'éthane)
C - Ni	1.82 Å° (dans le nickel carbonyle)
Ni - Ni	2.48 Å° (rayon atomique de Ni : 1.24 Å°)

(1) Conférence faite le 22 février 1955 aux Journées d'Études de l'Union des Physiciens (Lille).

que les angles de valences des carbones sont très peu modifiés ($105^{\circ} 4'$ au lieu de l'angle normal $109^{\circ} 28'$).

Si ce modèle correspond à la réalité, on doit en conclure que tous les métaux capables d'adsorber l'éthylène, et par suite de l'hydrogène en présence d'hydrogène, doivent avoir des rayons atomiques voisins de $1.24 \text{ \AA}$.

Fig 1 Ethylène chimisorbé sur Nickel



Cotes en $\text{\AA}$ $\varphi = 105^{\circ} 4'$

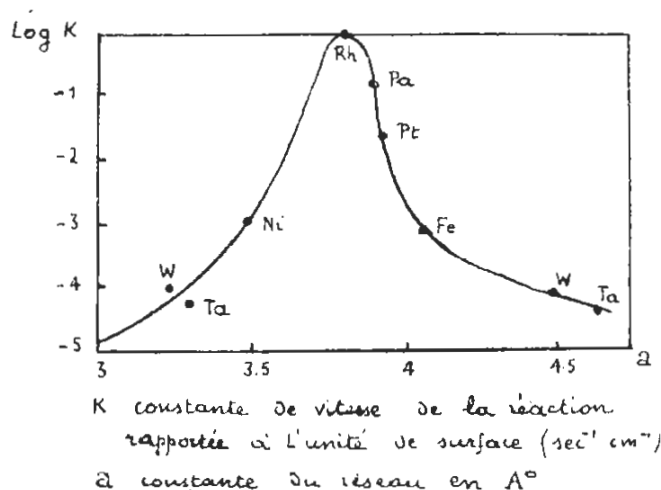
Ce point est remarquablement vérifié dans les travaux de Beeck (1945), qui étudie l'activité catalytique de films de métaux à 23° C dans l'hydrogénation de l'éthylène. Le tableau de la figure 2 donne les rayons atomiques d'un

Fig. 2. Table de rayons atomiques des métaux.

Système cubique centré.	Système cubique à faces centrées.	Système hexagonal compact.
K 2.31 $\text{\AA}$	Sr 2.15 $\text{\AA}$	Mg 1.60
Ba 2.17	Ca 1.97	Zr 1.56
Na 1.86	Ce 1.82	Cd 1.49
Li 1.52	Th 2.80	Ti 1.46
Ta 1.43	Pb 1.75	Os 1.35
W 1.36	Ag 1.44	Zn 1.33
Mo 1.30	Au 1.44	Ru 1.33
V 1.30	Al 1.43	Co 1.26 b $\acute{e}$ ta
Cr 1.25 (alpha)	Pt 1.38	Be 1.12
Fe 1.24 (alpha)	Pd 1.37	
	Ir 1.35	
	Rh 1.34	
	(Cu 1.28)	
	Co 1.26 (alpha)	
	Ni 1.24	

certain nombre de métaux, et la courbe 3 représente les résultats de Beeck, qui montrent que l'activité du métal est d'autant plus élevée que les angles de valence du carbone sont moins modifiés lors de la chimisorption de l'éthylène selon le modèle de la figure 1, et qu'elle est maxima pour le rhodium, de rayon atomique $1.34 \text{ \AA}$.

Fig 3 Vitesse d'hydrogénation de C_2H_4
et paramètre du réseau métallique



Considérons maintenant le cas du benzène, C_6H_6 ; par analogie, on doit admettre que les trois doubles liaisons de la formule de Kékulé se comportent chacune comme celle de l'éthylène.

La molécule de benzène s'adsorbe à plat sur le nickel, et la condition géométrique à remplir est encore plus restrictive que la précédente.

La face cristalline active doit présenter un groupe de 6 atomes formant un hexagone régulier de côté voisin de $2.5 \text{ \AA}$ (fig. 4).

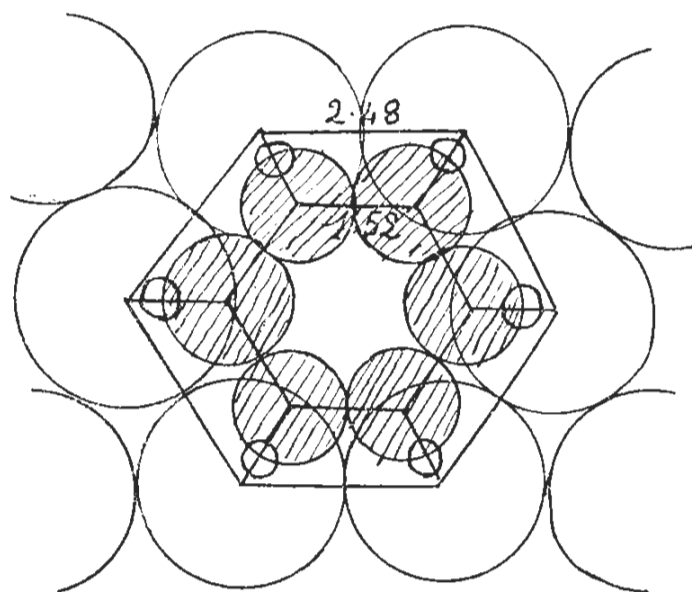
On en déduit que les métaux capables d'hydrogéner l'éthylène ne pourront hydrogéner le benzène que si certaines faces cristallines présentent la symétrie hexagonale requise, ce qui conduit à éliminer tous les métaux cristallisant dans le système cubique centré. Il ne reste alors que ceux encadrés dans le tableau 2.

Cette prévision a été largement vérifiée par divers auteurs (Long, Frazer, Ott, 1934; Emmett, Skau, 1943), qui ont montré en particulier que le fer est incapable d'hydrogéner le benzène, mais que ses alliages deviennent actifs lorsqu'il apparaît une phase cubique à face centrée.

Les deux exemples précédents correspondent à une

chimisorption sans dissociation, qui est normale pour des composés insaturés tels que l'éthylène ou le benzène. L'adsorption de molécules saturées telles que le méthane est beaucoup plus difficile et exige une énergie d'activation notable, parce qu'elle ne peut se faire qu'avec dissociation de la molécule.

Fig. 4 Benzène chimisorbé sur la face 111 du nickel.



Morikawa, Benedict, Taylor (1936) ont montré que CH_4 est chimisorbé sur les métaux sous forme CH_3 et H .

On peut alors imaginer l'éthane chimisorbé par ses deux carbones sous forme $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ et 2 H comme représenté par la figure 1. Il n'y a aucune différence entre l'éthane chimisorbé et l'éthylène chimisorbé sur le nickel.

Ceci concorde avec les réactions catalytiques connues : l'éthane au contact du nickel peut

- donner de l'éthylène, ce qui correspond à la désorption pure et simple du système $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ adsorbé ;

- redonner de l'éthane si la pression d'hydrogène est suffisante dans l'atmosphère du catalyseur ;

- donner 2 molécules de méthane (hydrogénolyse) si la pression d'hydrogène est très élevée, ce qui correspond à la coupure de la liaison $\text{C} - \text{C}$ lors de la désorption.

La conséquence de ce modèle est que les métaux capables de déshydrogéner les carbures saturés en oléfines

doivent satisfaire à la même condition géométrique que les métaux capables d'hydrogéner les oléfines, c'est-à-dire présenter des rayons atomiques voisins de $1.24 \text{ \AA}$.

L'expérience vérifie largement cette prévision.

On verrait de la même façon que les métaux capables d'hydrogéner le benzène sont aussi ceux qui déshydrogènent le cyclohexane. Historiquement, c'est l'étude de cette réaction qui conduisit Baladin (1936) à formuler sa théorie des *multiplets*, première ébauche des considérations géométriques en catalyse.

On peut aussi étudier de ce point de vue la plupart des réactions des hydrocarbures saturés exigeant une adsorption polycentrique, c'est-à-dire portant sur plusieurs carbones de la molécule. Les résultats obtenus dans la prévision quantitative des produits de déshydrocyclisation (Herrington, Rideal, 1945) ou d'hydrogénolyse des hydrocarbures cyclaniques (Kazanskii, Raik, Germain) sont remarquables.

Cependant, des considérations aussi simples ne sauraient à elles seules résoudre le problème de l'activité catalytique. Certains métaux remplissent les conditions géométriques requises et sont inactifs dans la déshydrogénation du cyclohexane ou l'hydrogénation du benzène : c'est le cas du cuivre. On doit donc tenir compte du deuxième facteur : le facteur électronique.

II. — FACTEUR ELECTRONIQUE

La nature exacte des liaisons qui s'établissent entre la molécule chimisorbée et la surface du catalyseur est d'une importance fondamentale.

Ces liaisons ont en général le caractère de liaisons chimiques ordinaires, la chaleur de chimisorption étant élevée (plusieurs dizaines de kilocalories par mole), et la vitesse de réaction mesurable (énergie d'activation d'Arrhénius).

La chimisorption est donc due à un échange d'électrons entre molécule et solide, ce qui explique entre autres sa spécificité.

Il convient de classer d'après Roginskii (1941) les catalyseurs en deux grands groupes :

1° Les solides conducteurs et semi-conducteurs, catalysant les réactions du type oxydo-réduction :

hydrogénation, déshydrogénation, oxydation, hydrogénolyse.

2° Les solides isolants, catalysant les réactions du type ionique :

isomérisation, cracking, hydratation, déshydratation.

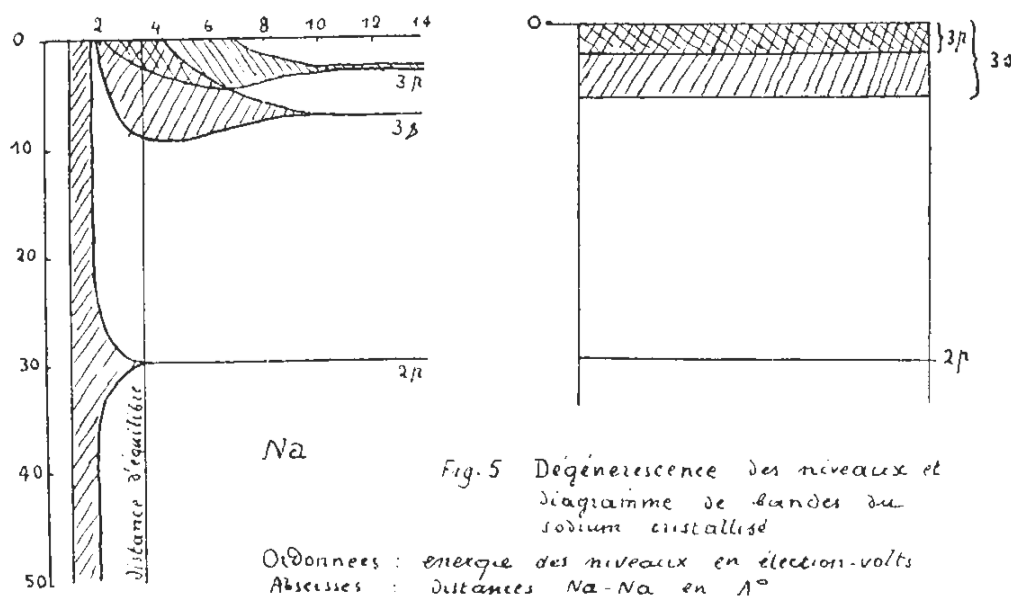
A titre d'exemple, nous allons prendre quelques catalyseurs du premier groupe.

Les *métaux* sont caractérisés à l'état atomique par la distribution des électrons sur les couches (formule électronique).

Ainsi, le sodium atomique :



Mais la distribution électronique ne reste pas aussi simple dans le métal sodium. Lors du rapprochement de N atomes Na pour former le cristal, les niveaux supérieurs « dégénèrent » en bandes contenant N niveaux d'énergies



très rapprochées. On voit sur la figure 5 que les bandes 3s et 3p se recouvrent largement, et que la bande 3s, qui comprend N niveaux, ne porte que N électrons, alors qu'elle pourrait, d'après le principe d'exclusion, en porter $2N$. On dit que c'est une bande non remplie.

La théorie montre que les électrons de cette bande sont responsables de la conductivité électrique du métal (électrons quasi-libres) et de sa cohésion.

Le diagramme de bandes des divers métaux peut être obtenu par l'étude de leur spectre d'émission X, qui correspond à des sauts de certains électrons des bandes exter-

nes (bande de conduction) sur des niveaux internes non dégénérés.

Qu'a de particulier la structure électronique d'un métal bon catalyseur tel que le nickel ?



On constate que la couche 3d est incomplètement remplie (on sait qu'on peut avoir au maximum $3d^{10}$).

Ceci est vrai de tous les métaux dits de *transition* :

de $Z = 21$ Sc à 28 Ni

de 39 Y à 46 Pd

de 73 Lu à 78 Pt

et on vérifie bien que tous les métaux communément employés en catalyse figurent dans ces séries, ou sont à leur limite supérieure, par exemple :

$Z = 29$ Cu et 30 Zn

$Z = 47$ Ag

Dans ces derniers, une faible excitation suffit à faire passer un électron *d* sur la couche *s* immédiatement au-dessus :

Ainsi Cu $3d^{10}4s^1$ (cuivre monovalent)

Cu $3d^9 4s^2$ (cuivre divalent)

Dans le métal de transition cristallin, une particularité du diagramme de bandes (figure 6) fait que les électrons

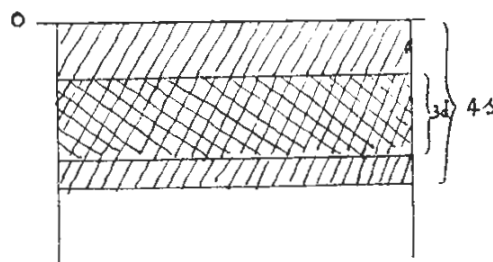


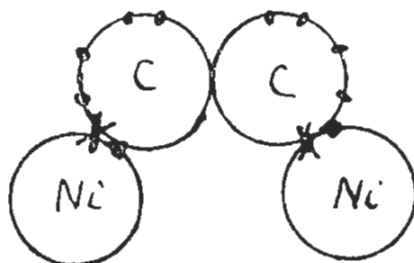
Fig. 6 Diagramme de bandes des métaux de transition de la famille du fer.

d et *s* externes se répartissent en moyenne sur les bandes pour correspondre, dans Ni à la formule $3d^{9.4} 4s^{0.6}$ (Mott, Jones).

En tout cas, la bande *d* des métaux de transition cristallisés est incomplète, et on peut montrer que certains de ses niveaux ne portent qu'un électron, ce qui rend compte par ailleurs du paramagnétisme du métal.

L'activité catalytique des métaux de transition est liée à l'existence de « trous » dans leur bande *d* la plus externe.

Nous pouvons alors imaginer de la sorte les liaisons entre la molécule d'éthylène et les atomes Ni lors de la chimisorption :



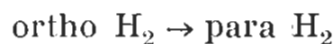
Il se forme de vraies covalences entre le carbone et le nickel, ce dernier utilisant les niveaux incomplets de sa bande *d*. Ce phénomène n'affecte nullement la cohésion du réseau, qui est assurée par les électrons *s*.

On a soumis cette hypothèse à de nombreuses vérifications expérimentales, en particulier par l'étude de l'activité catalytique des alliages.

On sait (Hume-Rothery) que lors de la dissolution d'un métal monovalent dans un métal de transition, les électrons de valence du premier viennent remplir les trous de la bande *d* du deuxième. On le vérifie par la décroissance du paramagnétisme dans l'alliage. On doit donc constater une diminution parallèle de l'activité catalytique.

Il faut évidemment choisir des alliages pour lesquels une large variation de composition n'entraîne pas de changement trop grand du réseau cristallin initial, sans quoi la variation d'activité constatée pourrait être attribuée au facteur géométrique.

C'est le cas des alliages Pd-Au étudiés par Couper, Eley (1950). L'activité du palladium pur dans la réaction



est diminuée par addition d'or, mais subit une chute brusque lorsqu'on atteint 60 % d'or (pour cent en atome-gramme), point où le paramagnétisme disparaît.

C'est aussi le cas des alliages Ni-Cu, étudiés par Dowden, Reynolds (1950), dans l'hydrogénation du styrène. Activité et paramagnétisme disparaissent à peu près simultanément pour la valeur prévue de la composition de l'alliage qui correspond au remplissage complet des trous de la bande *d* du nickel.

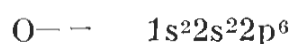
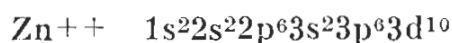
Un autre moyen de boucher les trous de la bande d est de chimisorber sur le catalyseur certains « poisons » dérivés du S, P ou As. On sait qu'un composé tel que le sulfure de méthyle $S(CH_3)_2$ réduit considérablement à doses très faibles l'activité catalytique du Pd par exemple (Maxted). Il est facile de comprendre que dans la chimisorption de tels corps, chaque atome S fournit au métal 2 électrons, et trappe en surface 2 trous de la bande d du métal, ce qui ralentit fortement la chimisorption des réactants tels que les oléfines dans l'hydrogénation. On vérifie d'ailleurs que l'empoisonnement s'accompagne d'une baisse sensible du paramagnétisme du palladium.

On a pu aller plus loin, et essayer d'obtenir des relations quantitatives entre le nombre de trous moyens par atome dans la bande d du métal et son activité catalytique, ou la chaleur de chimisorption d'un réactant.

On se heurte alors à des difficultés, car, contrairement à ce que l'on pourrait croire, ce sont en général les métaux en fin de séries de transition (Ni, Pd, Pt) qui sont les plus actifs, alors qu'ils ont relativement le moins de trous par atome (Beeck, 1950 ; Boreskow, 1954).

Les *semi-conducteurs* utilisés comme catalyseurs sont le plus souvent des oxydes, quelquefois des sulfures. Nous allons examiner deux cas typiques.

L'oxyde de zinc ZnO est formé d'un réseau d'ions Zn^{++} et O^{--} , de structures électroniques respectives

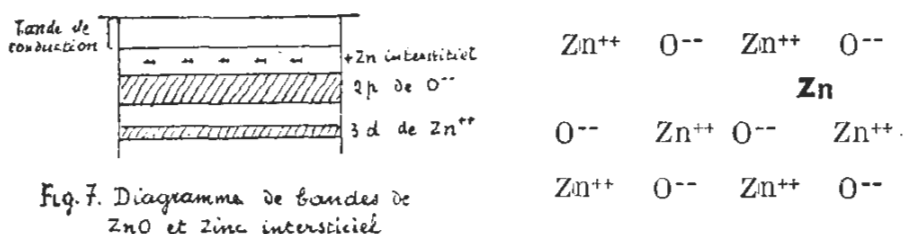


L'oxyde de zinc cristallisé a un diagramme de bandes analogue à celui que nous avons décrit pour les métaux, mais les bandes appartiennent soit à l'anion, soit au cation (fig. 7), la bande remplie la plus élevée étant la bande $2p^6$ de O^{--} , et la suivante la bande $3d^{10}$ de Zn^{++} . On remarque que toutes ces bandes occupées sont remplies, c'est-à-dire contiennent 2 électrons par niveau disponible. La théorie montre que dans de tels cas, le corps considéré est un isolant.

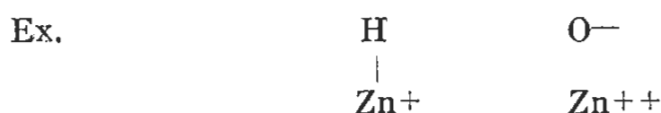
Mais, en fait, on sait que l'oxyde de zinc devient bon conducteur du courant électrique si on le chauffe : c'est un semi-conducteur. Cet effet est dû à la présence d'un excès de zinc dans le réseau. Le zinc en excès se place entre les ions du réseau, dans des positions dites *interstitielles*, sous forme d'atomes Zn neutres. Sous l'effet d'une faible excitation thermique, ces atomes Zn s'ionisent en

perdant 1 ou 2 électrons de valence (4s), qui sautent dans la bande voisine (dite bande de conduction) et assurent la conductivité électrique du réseau, à l'aide d'électrons mobiles (semi-conducteur du type N) (fig. 7).

Fig. 7. — Diagramme de bandes de ZnO et zinc interstitiel.



Ces électrons quasi-libres peuvent atteindre un cation Zn^{++} superficiel qui se transforme en Zn^+ , et devient capable d'entrer en liaison covalente ou électrovalente avec une molécule adsorbée :



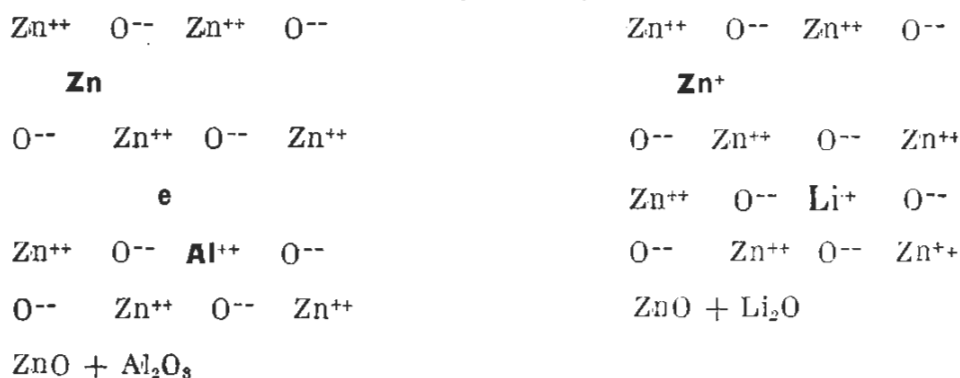
Donc, l'activité catalytique du réseau ZnO est liée, comme sa semi-conductivité, à l'existence de défauts, ici : un excès de zinc.

Or, il existe un moyen simple de faire varier la conductivité de ZnO sans changer sa composition, en dissolvant un oxyde de valence différente de celle de ZnO.

Par exemple, lors de la dissolution d'une petite quantité d'alumine Al_2O_3 , certains ions Zn^{++} sont remplacés par des ions Al^{+++} , et la neutralité électrique ne peut être rétablie que si 2 électrons sont libérés dans le réseau, ce qui apparaît sur l'équation :

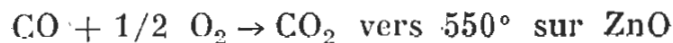


Fig. 8. — Défauts de ZnO par dissolution d'alumine, ou de lithine.



La conductivité électrique doit augmenter, et aussi l'activité catalytique.

Schwab, Block (1954) ont vérifié ce point en étudiant la vitesse de la réaction



La courbe 9 montre que l'énergie d'activation de cette réaction diminue fortement par addition de quelques pourcent de Ga_2O_3 , oxyde qui joue le rôle de Al_2O_3 .

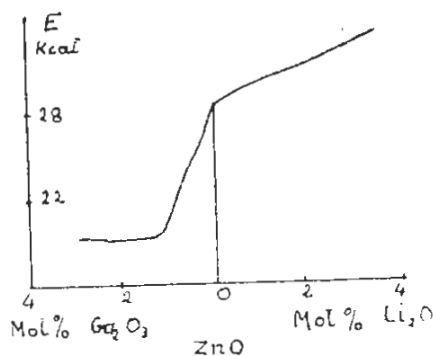
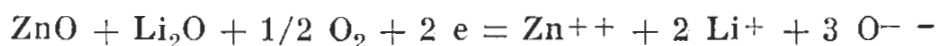


Fig. 9. Energie d'activation de la réaction $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$ sur ZnO

La dissolution dans ZnO d'une petite quantité de Li_2O a un effet opposé, comme le montre l'équation :



Le nombre d'électrons quasi-libres diminue, et on doit observer une baisse de la conductivité et de l'activité catalytique. Ceci apparaît nettement sur la courbe 9, l'énergie d'activation de l'oxydation de CO augmente fortement par addition de lithine.

L'oxyde de nickel NiO pur a un diagramme de bandes représenté par la figure 10, semblable à celui de ZnO. Mais

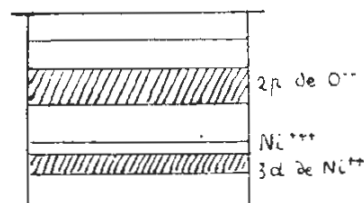
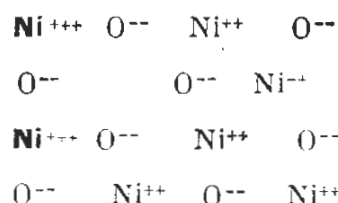


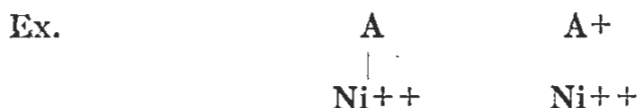
Fig. 10 Diagramme de bandes de NiO et sites cationiques vacants



ici, l'expérience montre que cet oxyde devient semi-conducteur lorsqu'on introduit un excès d'oxygène dans le réseau.

Contrairement au cas précédent, cet excès d'oxygène ne peut passer sous forme de O neutre en position interstitielle, les espaces libres entre ions étant trop petits pour O. On doit admettre qu'il existe simplement des sites cationiques vides, le réseau ayant un défaut de Ni^{++} , et que la neutralité électrique est rétablie par passage de certains cations Ni^{++} voisins de la vacance cationique à l'état de Ni^{+++} (fig. 10). L'excès d'oxygène a donc pour conséquence l'apparition de trous dans la bande 3d du cation Ni^{++} ; ces trous étant mobiles sous l'effet d'une faible excitation thermique assurent la conductivité comme des charges positives libres (semi-conducteur du type P).

Si un trou atteint un cation Ni^{++} superficiel, il passe à l'état Ni^{+++} et peut se lier à une molécule par covalence ou électrovalence, ce qui assure la chimisorption :

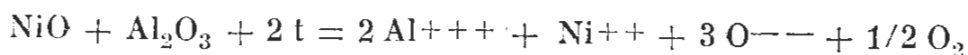


On peut encore soit accroître le nombre de trous, en dissolvant du Li_2O dans le réseau (fig. 11) :

Fig. 11. — Défauts de NiO par dissolution de lithine ou d'alumine.



soit le diminuer en dissolvant Al_2O_3 (fig. 13).



et constater que en même temps, on augmente ou diminue la semi-conductivité et l'activité catalytique.

Schwab et Block (1954) ont vérifié ce dernier point en étudiant la vitesse d'oxydation de CO sur NiO à 250-350° (fig. 12), avec addition de Li_2O et de Cr_2O_3 .

De ces deux exemples typiques, on peut généraliser à beaucoup de cas, mais il faut toujours bien examiner le mécanisme de la catalyse étudiée. Ainsi, une même réac-

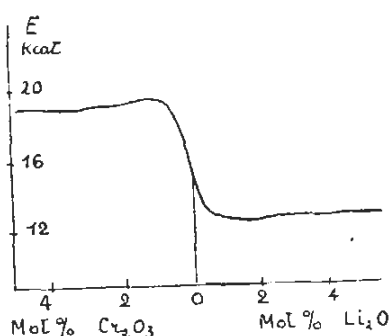


Fig 12. Energie d'activation de la réaction
 $\text{CO} + 0.5\text{O}_2 = \text{CO}_2$ sur NiO

tion peut être catalysée aussi bien par des semi-conducteurs du type N que par ceux du type P ; mais le mécanisme est différent dans les deux cas.

Ex. La réaction $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$.

Sur ZnO (type N), il est probable que c'est O_2 qui est chimisorbé sous forme O^- (voir plus haut), tandis que CO est faiblement adsorbé, tandis que sur NiO , il est probable que CO est chimisorbé sous forme CO^+ , et réagit avec l'oxygène.

La forme des équations cinétiques (ordres de réaction) donne des indications précieuses sur les mécanismes.

On peut faire à partir des modèles précédents une théorie mathématique de la chimisorption qui rend bien compte des lois quantitatives données par l'expérience (Germain, 1954). Il semble donc qu'on ait une idée assez claire de ce qui se passe à la surface d'un catalyseur. Il faut se garder d'en déduire que le problème de l'activité catalytique des solides est résolu, les théories précédentes ayant une portée limitée.

En effet, si la structure électronique d'un solide permet de prévoir la possibilité de chimisorber une molécule donnée elle ne permet pas encore de prévoir quantitativement l'activité du solide considéré dans une réaction donnée.

Si la chimisorption est trop faible, il n'y a pas catalyse, mais si elle est trop forte, il n'y a plus catalyse, la désorption devenant impossible.

Ceci explique un certain nombre de faits paradoxaux : ainsi les métaux les plus actifs dans l'hydrogénation de l'éthylène sont ceux sur lesquels l'éthylène est le moins énergiquement adsorbé (chaleurs d'adsorption les plus faibles) (Beeck, 1950), et aussi, le parallélisme entre semi-

conductivité et activité catalytique d'un oxyde n'est pas toujours aussi net que dans l'exemple de Schwab donné plus haut ; souvent, les catalyseurs les plus conducteurs sont les moins actifs.

Une objection plus grave est que la théorie précédente est faite à partir de données valables pour des réseaux cristallins presque parfaits, alors que les catalyseurs pratiquement utilisés ont, de par leur préparation même, une structure et texture complexe et lacunaire : les catalyseurs les plus actifs ne donnent pas de diagramme de diffraction aux rayons X.

Mais il est facile d'expliquer cette activité exaltée des réseaux lacunaires très imparfaits. Dans de tels réseaux, par exemple dans celui du nickel de Sabatier, les électrons externes *dsp* sont moins occupés à assurer la cohésion, et deviennent plus largement disponibles pour la chimisorption.

Les *promoteurs* dits *structuraux* sont ajoutés à de tels catalyseurs pour stabiliser cette structure lacunaire thermodynamiquement instable. Il ne faut pas les confondre avec les *promoteurs* dits *électroniques*, tels que l'alumine dissoute dans l'oxyde de zinc dans l'exemple donné plus haut.

L'influence de la texture des catalyseurs sur l'activité se fait sentir par l'intermédiaire de modifications de la structure électronique, et non pas uniquement par le facteur géométrique, comme on a trop tendance à le penser.

Enfin, faut-il conserver les deux aspects géométrique et électronique de l'activité catalytique ?

Il est bien évident que la structure d'une face cristalline est gouvernée par la structure électronique du réseau, et par suite, le facteur électronique reste le plus fondamental des deux.

On voit que la catalyse hétérogène possède désormais un cadre théorique solide, dans lequel il faudra peu à peu faire rentrer l'énorme masse de faits expérimentaux. Ce n'est que dans un tel cadre qu'on peut espérer arriver au but suprême de la théorie : prévoir des catalyseurs nouveaux.

J. E. GERMAIN.

(Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.)

Bibliographie

- TWIGG, RIDEAL. *Trans. Far. Soc.*, 36, 533, 1940.
HERRINGTON. *Trans. Far. Soc.*, 37, 361, 1941.
BEECK O. *Disc. Far. Soc.*, 8, p. 118, 1950.
LONG, FRAZER, OTT. *J.A.C.S.* 56. 1101, 1934.
EMMETT, SKAU. *J.A.C.S.*, 65. 1029, 1943.
MORIKAWA, BENEDICT, TAYLOR. *J.A.C.S.*, 58. 1445, 1936.
BALANDIN, BRUSSOW. *Z. Phys. Chem. B.*, 34. 96, 1936.
HERRINGTON, RIDEAL. *Proc. A.* 177, A. 434, 1945.
KAZANSKII et al. *Chem. Abst.* 1939-1950.
RAIK S. E. *Chem. Abst.*, 46. 8167, 1952.
ROGINSKII S. Z. *J. Chim. Phys. U.R.S.S.*, 23. 1152, 1949.
ROGINSKII S. Z. *J. Chim. Phys. U.R.S.S.*, 15, 1, 1941.
MOTT, JONES. *Theory of metals and alloys.*
DOWDEN, REYNOLDS. *Disc. Far. Soc.*, 8. 184, 1950.
COUPER, ELEY. *Disc. Far. Soc.*, 8. 172, 1950.
MAXTED et al. *Nature*, 161. 804, 1948.
BORESKOW. *J. Chim. Phys.*, 51. 758, 1954.
SCHWAB, BLOCK. *J. Chim. Phys.* 51. 664, 1954.
GERMAIN J. E. *J. Chim. Phys.*, 51. 691, 1954.
-