

**Claude FOUASSIER**

INGÉNIEUR E. N. S. C. B.

---

**DEUXIÈME THÈSE**

---

**COMPLEXES OXYDE**

**en solution dans les sels et hydroxydes fondus.**

Les réactions au sein des sels et des hydroxydes fondus ont fait l'objet de nombreux travaux au cours des récentes années. On possède maintenant de nombreuses connaissances sur le comportement des oxydes et des sels oxygénés dissous dans ces solvants. L'anion oxyde  $O^{2-}$  y joue un rôle particulièrement important. Les composés possédant cet anion peuvent être considérés comme des complexes de cette particule ; G. CHARLOT et B. TREMILLON (1) leur attribuent la dénomination de "complexes oxyde". En vue d'édifier une théorie systématique, de nombreux auteurs notamment H. LUX (2) (3), puis H. FLOOD et T. FORLAND (4) ont cherché à transposer les raisonnements de la chimie des solutions aqueuses, notamment la théorie de Brønsted des acides et des bases.

La théorie de Brønsted définit les acides et les bases respectivement comme des donneurs et des accepteurs de protons :

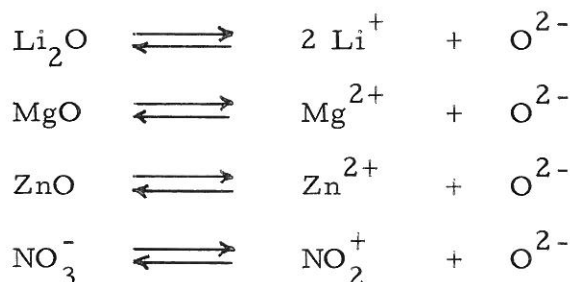


Suivant un processus analogue on peut classer un certain nombre d'espèces chimiques, stables à haute température, en accepteurs et en donneurs de la particule  $O^{2-}$ .

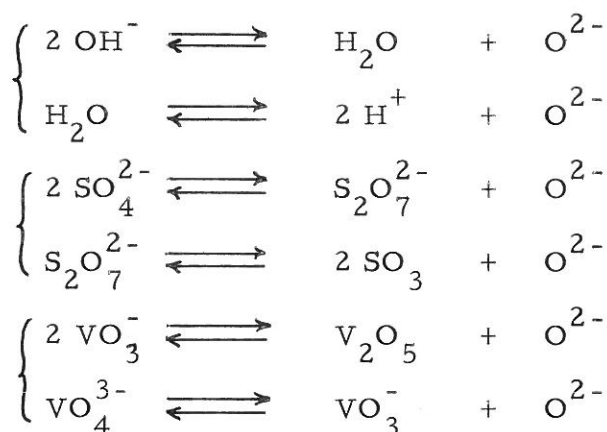
Sont donneurs par exemple les oxydes métalliques ( $Li_2O$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ...) et les anions oxygénés ( $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ...).

Sont accepteurs les cations métalliques ( $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ...) ainsi que les oxydes  $CO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ...

On définit des couples donneurs-accepteurs de  $O^{2-}$  analogues aux couples acides-bases :



De nombreux composés sont amphotères, c'est-à-dire à la fois donneurs et accepteurs de  $O^{2-}$ , par exemple  $H_2O$ ,  $S_2O_7^{2-}$ ,  $VO_3^-$  :



## I - POTENTIEL D'IONS OXYDE

L'acidité d'une solution aqueuse est définie par son pH. De la même façon on définit un potentiel d'ions oxyde :

$$pO^{2-} = -\log a_{O^{2-}}$$

$a_{O^{2-}}$ , activité de l'ion  $O^{2-}$ , pouvant être remplacée par la concentration si les solutions sont suffisamment diluées.

On définit également par analogie avec l'échelle de pH une échelle de  $pO^{2-}$  qui permet de classer les différents couples accepteurs-donneurs de  $O^{2-}$ . A chaque couple correspond une constante de dissociation :

$$K = \frac{|accepteur| \cdot |O^{2-}|}{|donneur|}$$

Le potentiel d'ions oxyde  $pO^{2-}$  dépend donc à la fois de la constante  $K$  et des concentrations de donneur et d'accepteur :

$$pO^{2-} = pK + \log \frac{|accepteur|}{|donneur|}$$

Pour un même rapport des concentrations de donneur et d'accepteur on peut donc classer les valeurs de  $pO^{2-}$  de la même façon que les valeurs de  $pK$ . Sur la figure 1 sont représentées les échelles de  $pO^{2-}$  dans divers sels fondus : les accepteurs de  $O^{2-}$  sont placés à gauche de l'échelle à un niveau d'autant plus élevé que leur pouvoir accepteur est plus fort, les complexes donneurs de  $O^{2-}$  sont placés à droite, à un niveau d'autant plus élevé qu'ils sont plus stables. La figure 1 montre que dans l'eutectique  $LiCl + KCl$ ,  $CO_3^{2-}$  est un complexe très peu stable alors que  $PO_4^{3-}$  y est très stable (5) (6).

L'échange des ions  $O^{2-}$  est gouverné qualitativement par l'ordre des  $pK$  et quantitativement par leur écart : un accepteur de  $O^{2-}$  pourra réagir sur tout complexe situé à un niveau inférieur, avec une constante d'équilibre égale à la distance séparant sur l'échelle ces deux couples mis en jeu. Ainsi les ions  $H^+$  détruisent dans les chlorures fondus les ions  $CO_3^{2-}$ ,  $BO_2^-$  ou  $VO_3^-$  mais non les ions  $SO_4^{2-}$  ou  $PO_4^{3-}$ .

La connaissance des constantes de dissociation permet donc la prévision des réactions ; on ne connaît malheureusement à l'heure actuelle qu'un nombre restreint de valeurs qui ont été déterminées essentiellement dans les halogénures (5), les sulfates (7), les nitrates (8) et les hydroxydes alcalins (9).

Les oxydes métalliques solubles dans les chlorures alcalins fondus sont peu nombreux : les oxydes alcalins, alcalino-terreux,  $MnO$ ,  $PbO$ . Ils sont dissociés en ions  $O^{2-}$  et en cations fixés par les ions chlorures (10).

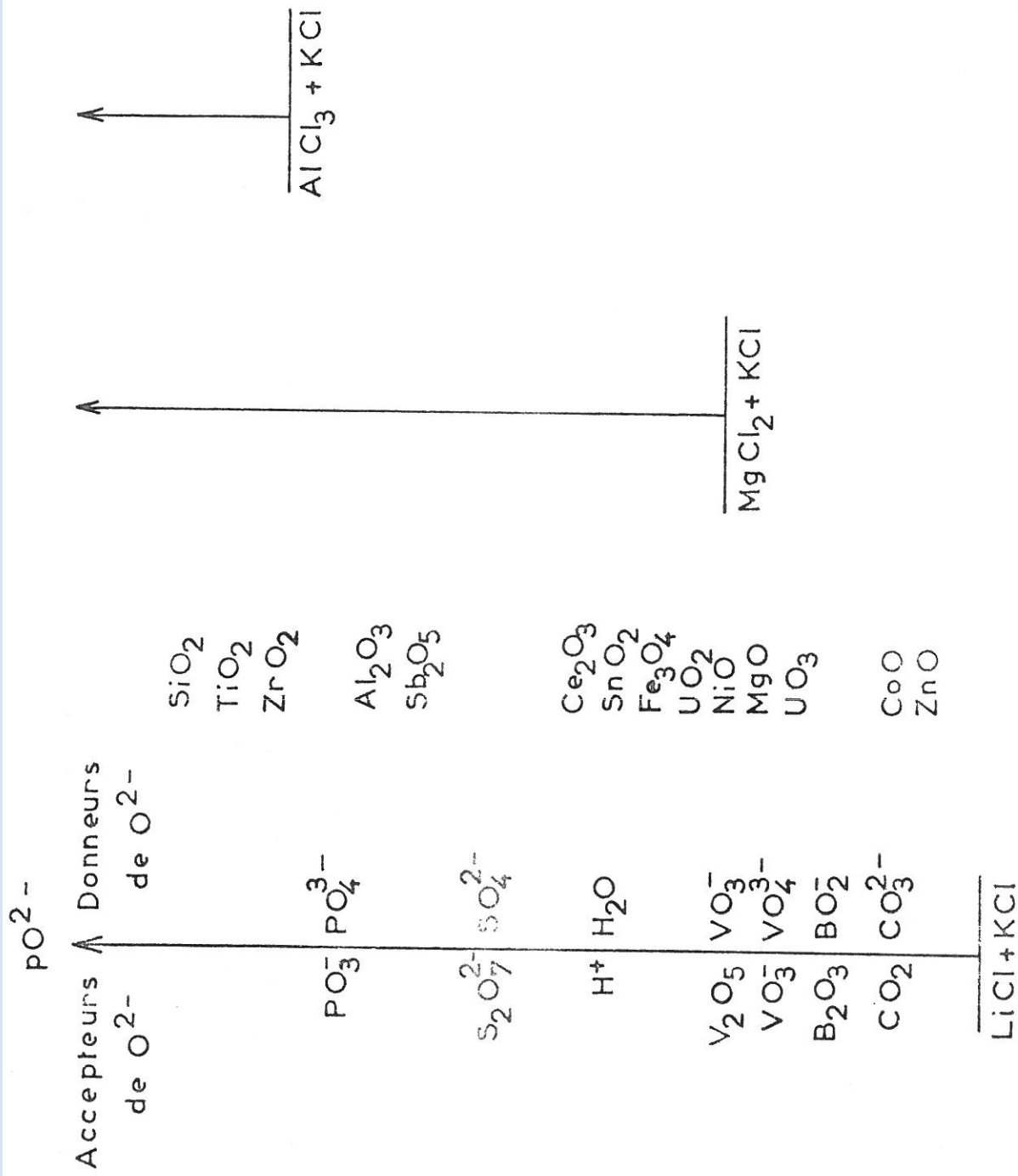


Fig. 1



La plupart des autres oxydes peuvent être dissous par addition d'accepteurs de  $O^{2-}$ . Il est donc possible de les classer par rapport à ces accepteurs : l'ordre d'insolubilité est représenté de bas en haut sur la droite de l'échelle de la figure 1. Ainsi ZnO et CoO sont dissous par un barbotage de  $CO_2$  ;  $UO_3$ , MgO, NiO par addition de  $V_2O_5$  ;  $UO_2$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $SnO_2$  par un barbotage d'acide chlorhydrique.

## II - INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT SUR LA STABILITE DES COMPLEXES OXYDE ET SUR LA SOLUBILITE DES OXYDES

La plupart des sels fondus étant ionisés, leur action est celle des différents ions qui les constituent.

L'influence d'un solvant peut s'exercer selon trois processus : ses ions peuvent être accepteurs d'ions  $O^{2-}$ , donneurs d'ions  $O^{2-}$  ou amphotères.

### A - Solvants accepteurs d'ions $O^{2-}$

Le pouvoir accepteur des sels fondus provient généralement de leurs cations. L'affinité des cations métalliques pour l'ion  $O^{2-}$  croît avec leur charge et varie en raison inverse du rayon ionique. Considérons par exemple les mélanges de chlorures fondus suivants :

#### a) eutectique LiCl + KCl

Les sels alcalins fondus possèdent un très faible pouvoir accepteur : dans l'eutectique LiCl + KCl fondu,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $H_2O$ ,  $PO_4^{3-}$  sont des complexes oxyde stables ; nous avons vu précédemment que la plupart des oxydes métalliques y sont insolubles.

#### b) mélange $MgCl_2$ + KCl

Le mélange  $MgCl_2$  + KCl possède un plus grand pouvoir

accepteur : les ions  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$  y sont détruits :

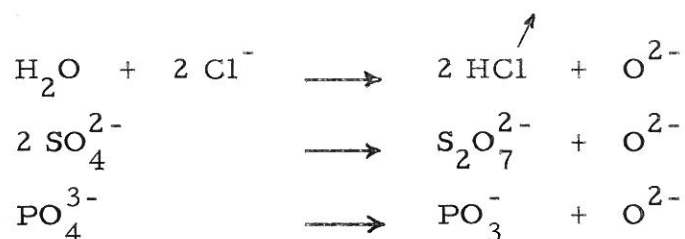


Cependant l'eau et les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  peuvent y subsister.

Les oxydes ZnO et CoO s'y dissolvent mais non  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{SnO}_2$ .

c) mélange  $\text{AlCl}_3 + \text{KCl}$

En raison du pouvoir accepteur d'ions  $\text{O}^{2-}$  de l'aluminium, la plupart des complexes oxyde sont détruits dans le mélange  $\text{AlCl}_3 + \text{KCl}$  fondu :



Seuls les oxydes fortement insolubles comme  $\text{SiO}_2$  ne sont pas détruits mais ils présentent cependant un produit de solubilité plus grand que dans les chlorures alcalins.

La nature de l'ion formé par l'aluminium avec les ions  $\text{O}^{2-}$  est encore mal définie : peut-être  $\text{AlOCl}_2^-$  (on peut dire que tous les complexes moins stables que l'oxychlorure d'aluminium sont dissociés dans le mélange  $\text{AlCl}_3 + \text{KCl}$ , seuls ceux qui sont plus stables subsistent) mais les raisonnements analytiques peuvent être conduits en l'appelant  $\text{AlO}^+$  ou même simplement  $\text{O}^{2-}$  ce qui permet de définir une échelle de  $\text{pO}^{2-}$  comme dans les chlorures alcalins.

G. CHARLOT et B. TREMILLON (1) (11) ont émis l'hypothèse que le classement relatif des divers complexes oxyde reste inchangé dans tous les solvants ioniques appartenant à une même famille

(par exemple les fluorures ou les chlorures ou les sels d'anions oxygénés), l'action solvatante des anions du solvant sur le cation de l'oxyde ne se manifestant pas dans ces conditions. Dans les solvants accepteurs d'ions  $O^{2-}$  les complexes oxyde sont plus dissociés que dans les sels alcalins ; les valeurs de  $pK$  sont donc plus faibles et les échelles de  $pO^{2-}$  décalées vers le haut, les différences de niveau entre les origines correspondant aux différences de pouvoir dissociant des sels fondus (figure 1). Les complexes en-dessous du niveau d'origine sont détruits et les oxydes dissous ( $CO_3^{2-}$  et  $BO_2^-$ , ZnO et CoO dans le cas du mélange  $MgCl_2 + KCl$  par exemple).

Le pouvoir accepteur d'ions  $O^{2-}$  d'un solvant peut également provenir de ses anions : c'est le cas du fluoborate de potassium fondu qui dissocie de nombreux complexes et dissout de nombreux oxydes grâce au fort pouvoir accepteur des ions  $BF_4^-$  (12).

### B - Solvants donneurs d'ions $O^{2-}$

Les anions d'un certain nombre de sels fondus sont partiellement dissociés selon l'équilibre :



C'est le cas des carbonates, des sulfates et des nitrates :



Les échelles de  $pO^{2-}$  de ces sels fondus possèdent une limite supérieure ; leur dissociation étant extrêmement faible, tout au moins à des températures peu élevées, la loi d'action de masse s'écrit :

$$K = |A| \cdot |O^{2-}|$$

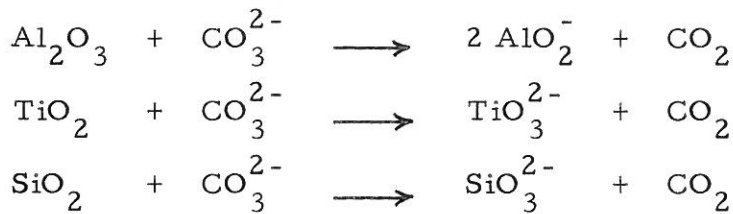


pK est de l'ordre de 6 par exemple dans le cas de l'eutectique  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$  à  $550^\circ\text{C}$  (13). La concentration en ions  $\text{O}^{2-}$  est donc liée à celle de  $\text{CO}_2$ . Pour  $|\text{CO}_2| = 1$  on a :  $\text{pO}^{2-} = \text{pK}$ . La valeur de  $\text{pO}^{2-}$  ne peut dépasser ce qu'on obtient simplement par addition de  $\text{CO}_2$ .

L'échelle de  $\text{pO}^{2-}$  dans les carbonates alcalins fondus est représentée sur la figure 2. Seuls peuvent subsister en solution les accepteurs les plus faibles :  $\text{TiO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_2^-$  ; les accepteurs forts tels que  $\text{PO}_3^-$  réagissent avec l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$  en donnant  $\text{CO}_2$  :



De nombreux oxydes se dissolvent dans ces sels fondus, non par dissociation comme dans les chlorures fondus, mais par fixation d'ions  $\text{O}^{2-}$  :



En fait l'anhydride carbonique étant volatil, on ne peut fixer la valeur de  $\text{pO}^{2-}$  qu'en maintenant la solution en équilibre avec une atmosphère de  $\text{CO}_2$ .

Les échelles de  $\text{pO}^{2-}$  dans les sulfates et les nitrates ont une étendue supérieure à celle des carbonates. Des accepteurs forts peuvent y subsister :  $\text{PO}_3^-$  par exemple dans les sulfates,  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$  dans les nitrates (figure 2). Sulfates et nitrates dissolvent également de nombreux oxydes par addition de  $\text{O}^{2-}$  et formation d'oxydes supérieurs :



tel-00620074, version 1 - 7 Sep 2011

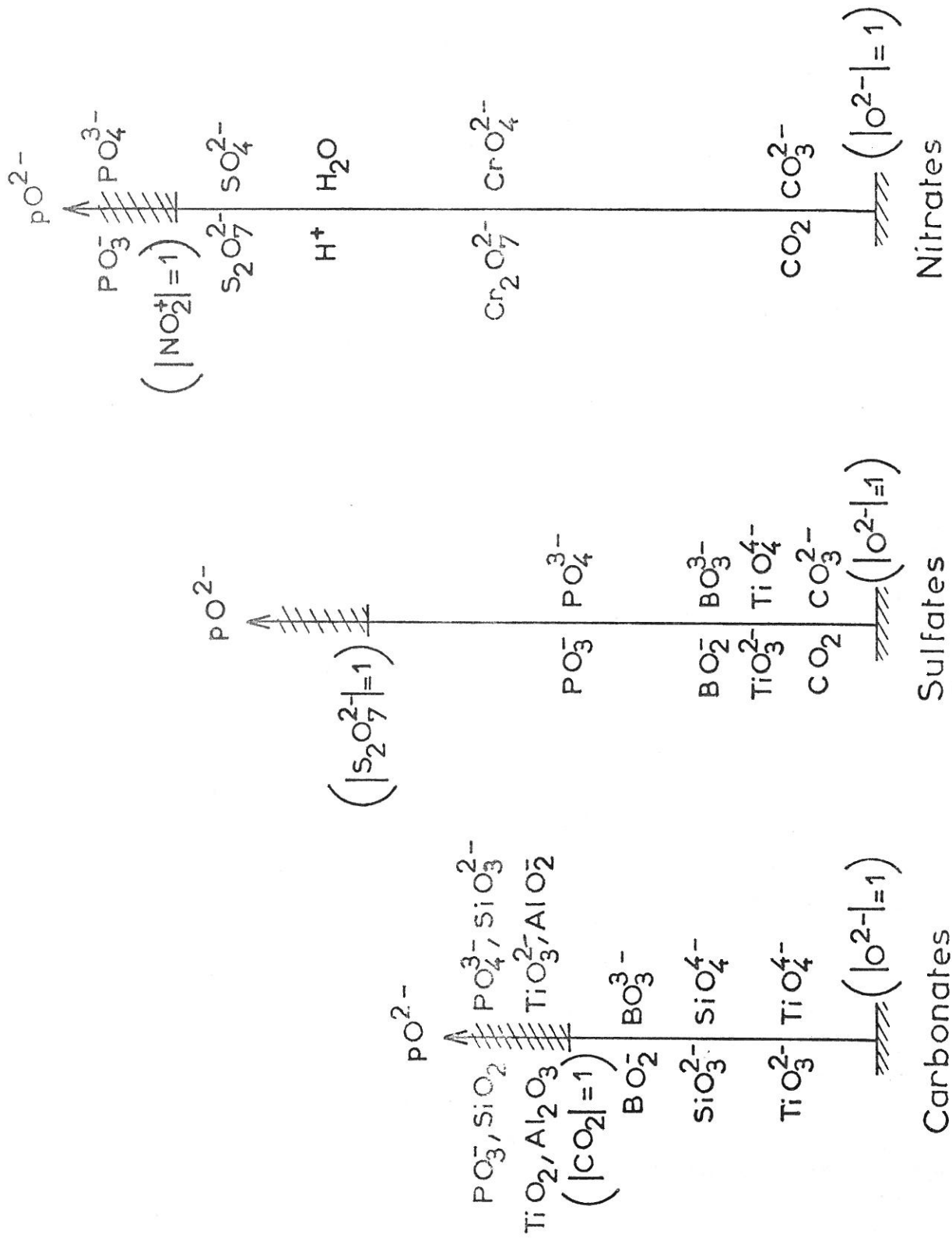
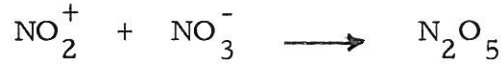


Fig. 2

Il faut également remarquer que  $S_2O_7^{2-}$  pouvant se dissocier en  $SO_3 + SO_4^{2-}$  on ne peut fixer  $pO^{2-}$  qu'en maintenant une pression partielle de  $SO_3$ . Les ions  $NO_2^+$  se décomposent également suivant la réaction :



Remarque : Hydroxydes alcalins fondus

Les mesures de conductivité (14) montrent que la soude et la potasse fondues sont totalement dissociées en ions alcalins et hydroxydes. En outre les ions  $OH^-$  subissent une dissociation suivant l'équilibre :



La valeur de  $pO^{2-}$  dans un hydroxyde fondu dépend donc de la pression partielle de la vapeur d'eau.

Cette dissociation est faible :  $pK = 11,5$  dans l'eutectique de soude et de potasse à  $500^\circ C$  (15).

L'influence des hydroxydes alcalins sur la stabilité des complexes oxyde et la solubilité des oxydes s'apparente donc à celle des carbonates. Seuls les accepteurs plus faibles que  $OH^-$  pourront subsister en solution :  $CO_3^{2-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $TiO_3^{2-}$ . Quelques oxydes ( $Li_2O$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$ , ...) s'y dissolvent en se dissociant ; de nombreux autres ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Ag_2O$ ,  $NiO$ , ...) sont solubles par formation de complexes avec  $O^{2-}$ .

La figure 3 représente les zones de précipitation de quelques oxydes métalliques en fonction de  $pO^{2-}$  (à partir de solution  $10^{-2} M$ ) (15).

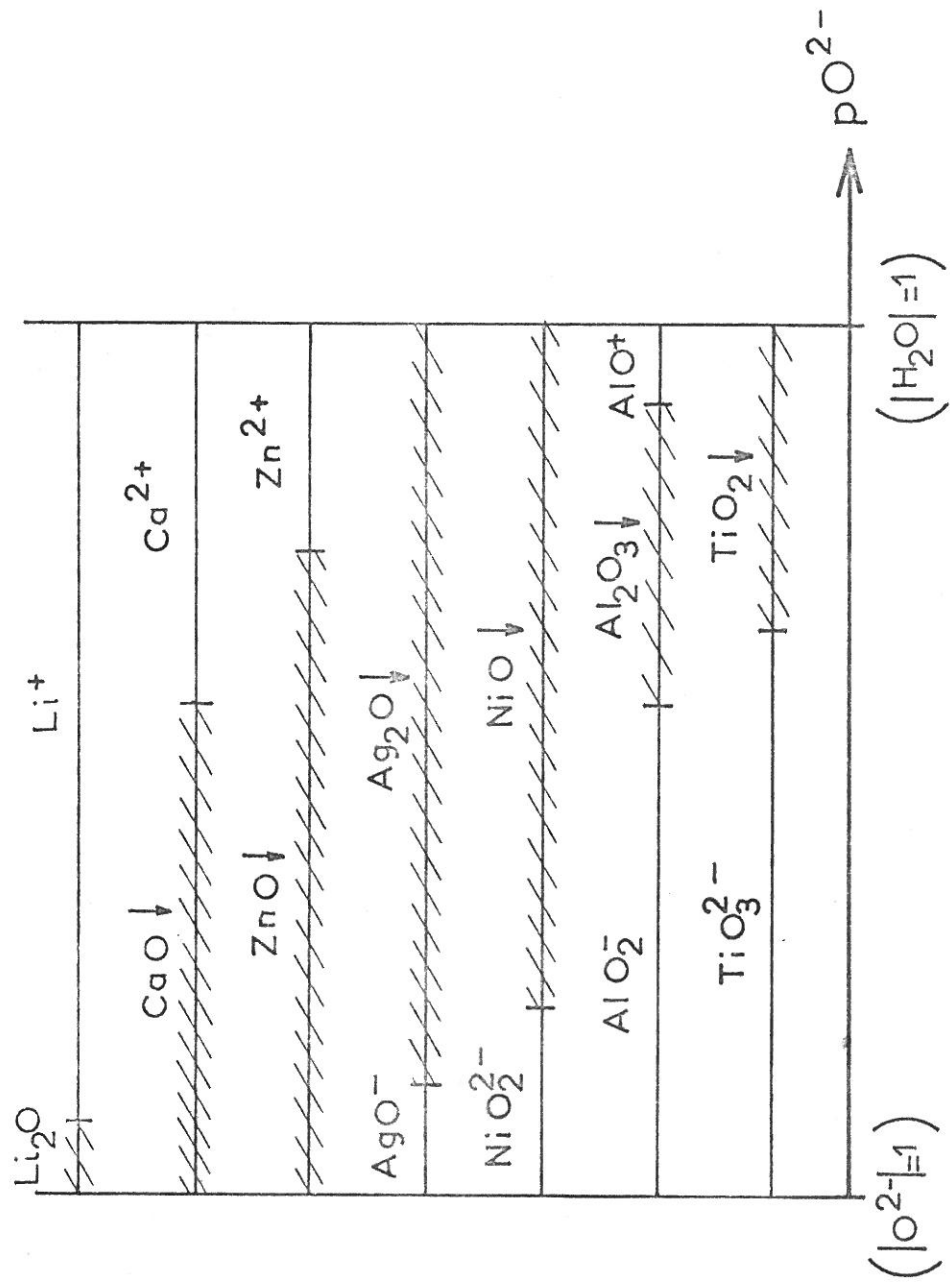
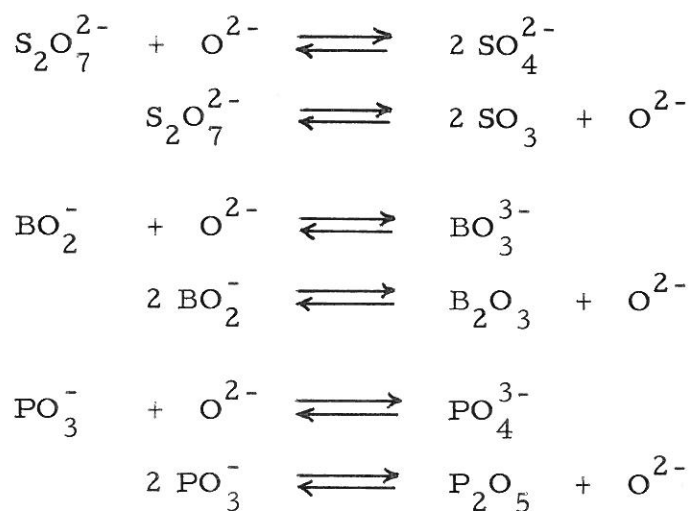


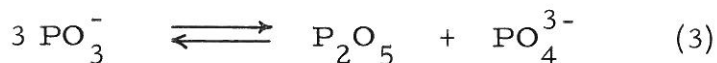
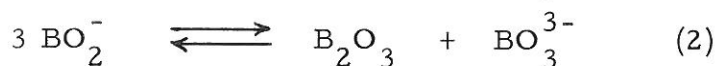
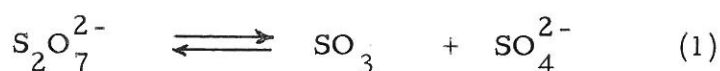
Fig. 3

### C - Solvants dont les anions sont amphotères

Certains anions sont à la fois accepteurs et donneurs d'ions  $O^{2-}$ ; c'est le cas des ions disulfates, métaborates et métaphosphates :



Les anions  $S_2O_7^{2-}$ ,  $BO_2^-$  et  $PO_3^-$  sont faiblement dissociés selon les équilibres :



On peut considérer les anions  $SO_4^{2-}$ ,  $BO_3^{3-}$  et  $PO_4^{3-}$  libérés au cours de cette dissociation comme des ions  $O^{2-}$  solvatés et définir des échelles de  $pSO_4^{2-}$ , de  $pBO_3^{3-}$  et de  $pPO_4^{3-}$  analogues aux échelles de  $pO^{2-}$ . Ces échelles présentent simultanément les caractéristiques des échelles de  $pO^{2-}$  des solvants accepteurs d'ions  $O^{2-}$  et des solvants donneurs :

a) En raison de leur affinité pour  $O^{2-}$ , les anions  $S_2O_7^{2-}$ ,  $BO_2^-$  et  $PO_3^-$  détruisent de nombreux complexes oxyde et dissolvent de nombreux oxydes. Comme dans le cas des chlorures fondus, les échelles



de  $pO^{2-}$  présentent donc un décalage d'origine correspondant au pouvoir dissociant exercé par les anions  $S_2O_7^{2-}$ ,  $BO_2^-$  et  $PO_3^-$  sur les complexes oxyde.

b) Par suite de la dissociation de ces ions, ces échelles sont limitées : leurs longueurs respectives sont égales aux pK des réactions (1), (2) et (3).

La figure 4 représente par exemple les échelles de  $pO^{2-}$  dans les sulfates et disulfates alcalins fondus.

### III - INFLUENCE DE LA FORMATION DE COMPLEXES OXYDE SUR LES PROPRIETES OXYDO-REDUCTRICES

Comme dans les solutions aqueuses un certain nombre d'éléments n'existent à leurs degrés d'oxydation supérieurs que sous forme de complexes oxyde ; ainsi R. MOLINA (5) a montré qu'à  $V^V$  correspondent dans les chlorures alcalins fondus les complexes  $VO_2^+$ ,  $V_2O_5$ ,  $VO_3^-$ ,  $VO_4^{3-}$  et à  $V^{IV}$  les complexes  $VO^{2+}$  et  $VO_2$  ; à  $S^{VI}$  correspondent  $SO_2^{2+}$ ,  $SO_3$ ,  $S_2O_7^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , etc. Les propriétés oxydantes de l'élément considéré sont modifiées par la présence des ions oxyde complexants : le pouvoir oxydant diminue quand l'élément est de plus en plus fortement complexé, c'est-à-dire lorsque la valeur de  $pO^{2-}$  devient de plus en plus petite.

Pour illustrer l'influence de la formation de complexes sur les propriétés oxydo-réductrices d'un élément nous avons choisi l'exemple du vanadium.

Selon les domaines de  $pO^{2-}$  où prédomine chacun des différents complexes oxyde possibles, on a des systèmes oxydo-réducteurs différents. Par exemple pour le couple  $V^V/V^{IV}$  on peut avoir les réactions :

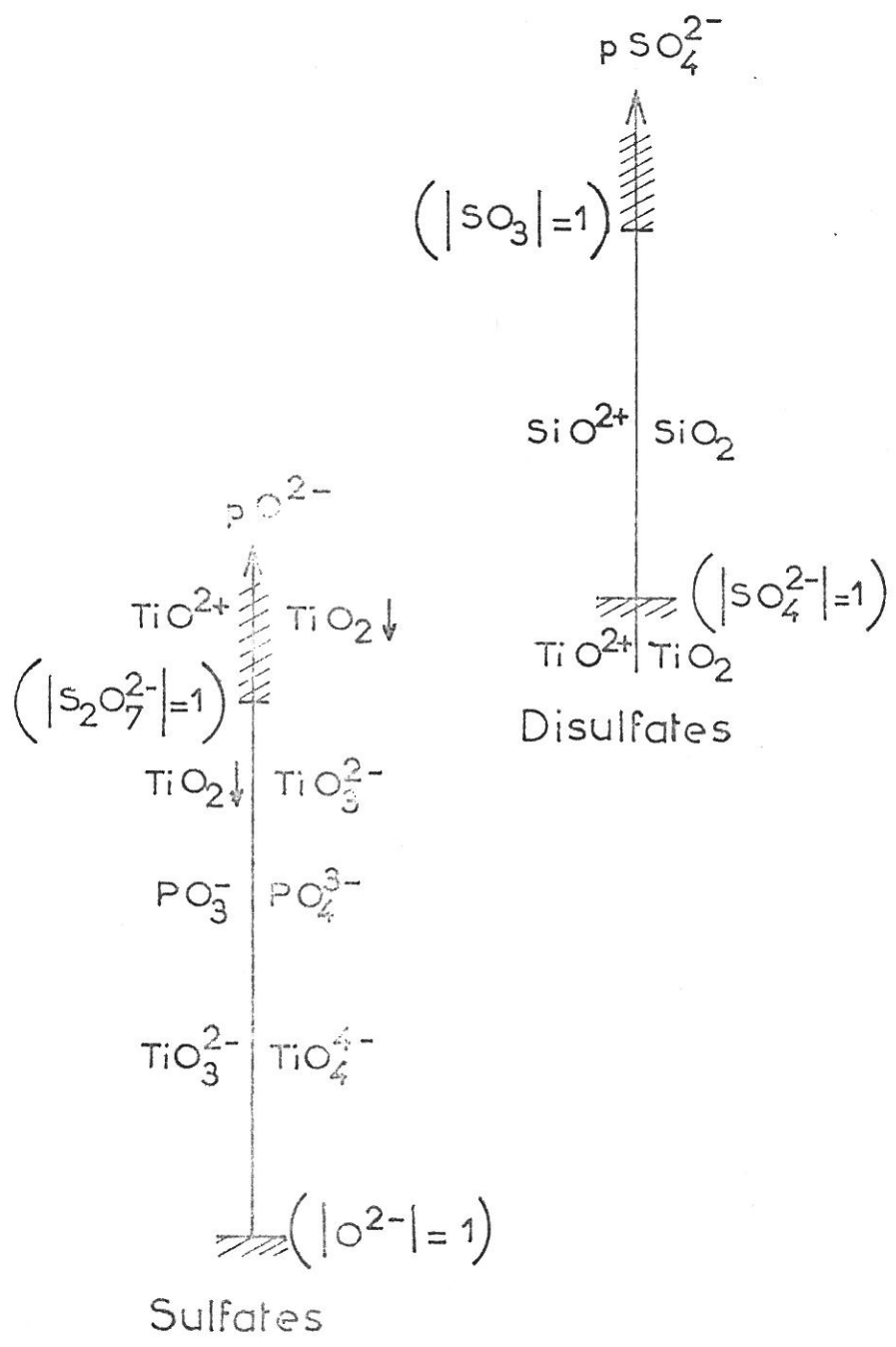
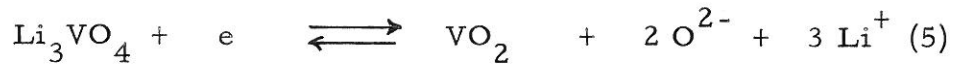
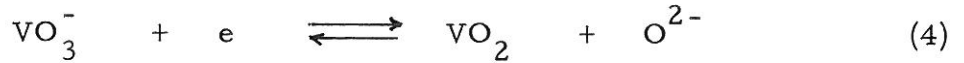
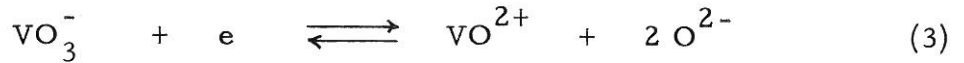
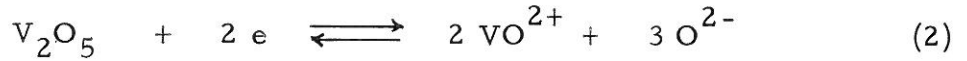
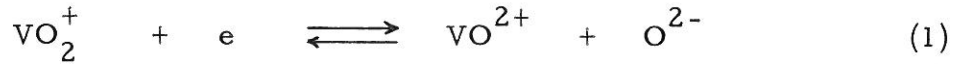


Fig. 4



L'équation de Nernst donne l'expression du potentiel d'équilibre pour une solution contenant l'oxydant et le réducteur d'un même système :

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{|\text{V}^{\text{V}}|}{|\text{V}^{\text{IV}}|}$$

$E_0$  potentiel normal conditionnel du système  $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$  rend compte de l'influence de  $\text{pO}^{2-}$  sur les propriétés réductrices ; pour l'équilibre (1) on a :

$$\begin{aligned} E &= E'_0 + \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{|\text{VO}_2^+|}{|\text{VO}^{2+}| \cdot |\text{O}^{2-}|} \\ &= E'_0 - \frac{RT}{F} \text{Log} |\text{O}^{2-}| + \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{|\text{VO}_2^+|}{|\text{VO}^{2+}|} \end{aligned}$$

On en déduit :

$$E_0 = E'_0 - \frac{RT}{F} \text{Log} |\text{O}^{2-}|$$

On peut établir la variation de  $E_0$  avec  $\text{pO}^{2-}$  pour chacun des systèmes cités plus haut. On obtient ainsi le diagramme représenté sur la figure 5.

Les cations  $\text{V}^{2+}$  et  $\text{V}^{3+}$  ne semblant former aucun oxyde stable dans ce milieu, le potentiel des couples  $\text{V}/\text{V}^{2+}$  et  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  reste indépendant de  $\text{pO}^{2-}$ . Par contre le pouvoir oxydant de  $\text{V}^{\text{IV}}$  est

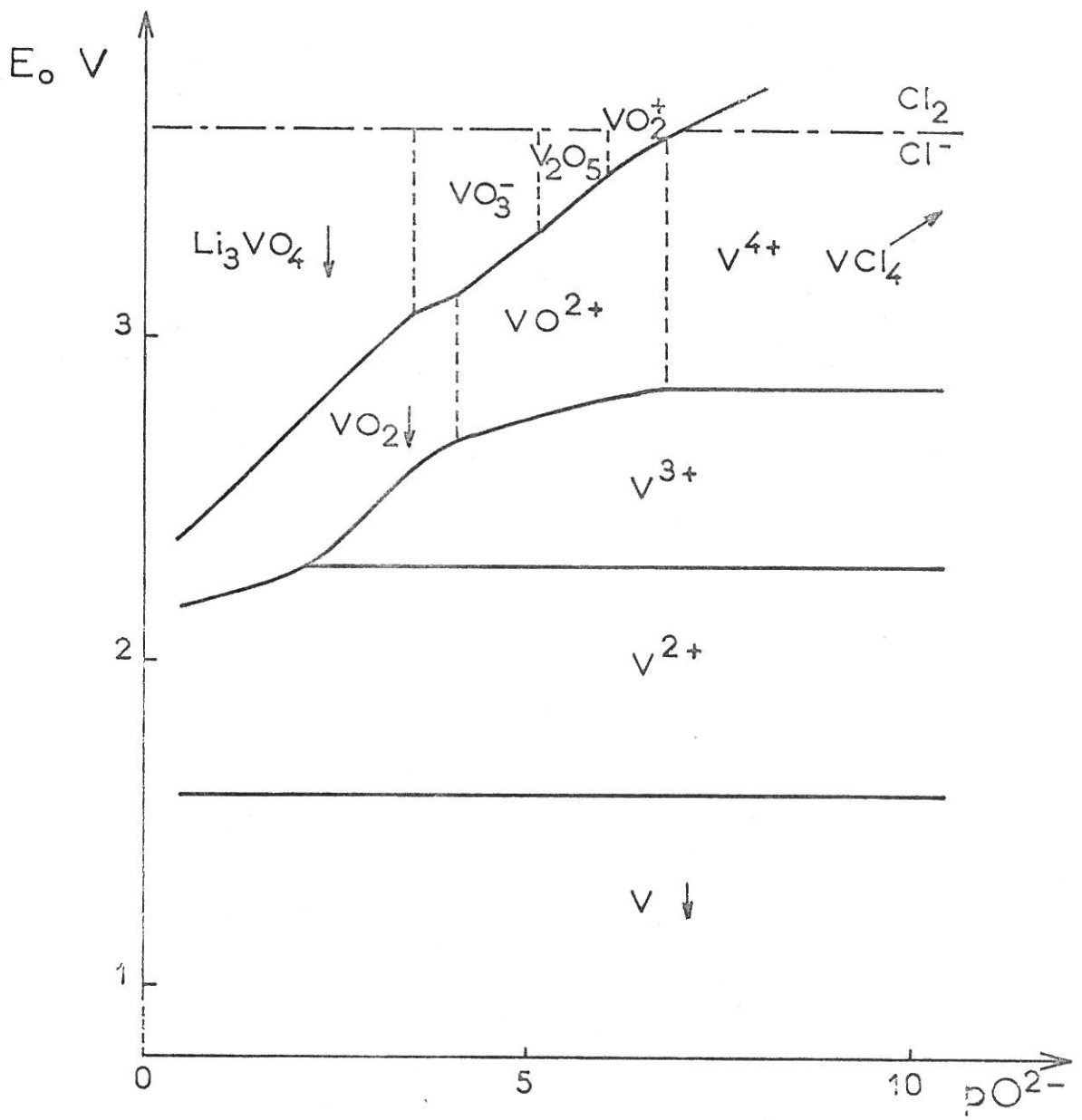


Fig. 5

diminué par formation des complexes oxyde  $VO^{2+}$  et  $VO_2$ . De même les complexes oxyde de  $V^V$  s'avérant plus stables que les complexes homologues de  $V^{IV}$ , le potentiel du couple  $V^V/V^{IV}$  diminue lorsque  $pO^{2-}$  diminue.

A l'aide des diagrammes  $E_0/pO^{2-}$ , on peut prévoir un certain nombre de propriétés. Une augmentation de  $pO^{2-}$  entraîne un accroissement du pouvoir oxydant de  $V^V$  tandis qu'une diminution de  $pO^{2-}$  favorise l'oxydation de  $V^{IV}$ .

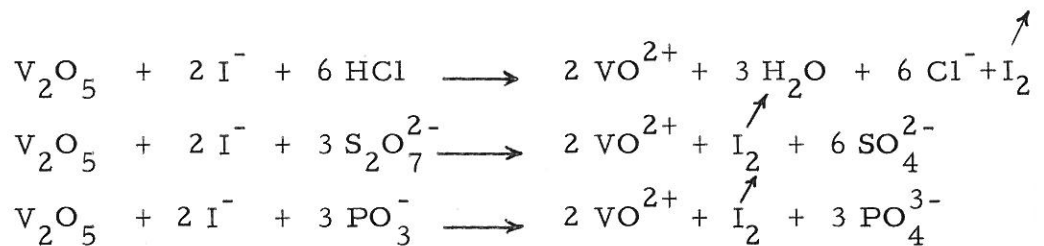
A - Augmentation de  $pO^{2-}$

L'augmentation de  $pO^{2-}$  peut être réalisée soit en complexant la particule  $O^{2-}$ , soit en l'oxydant.

a) Formation de complexes

Le complexe formé doit être plus stable que tous les complexes oxyde du vanadium.  $H_2O$ ,  $SO_4^{2-}$ , et  $PO_4^{3-}$  remplissent ces conditions. L'addition de  $H^+$  (par exemple par barbotage de  $HCl$ ), de  $SO_3$  (qui peut être obtenu par addition de pyrosulfate :  $S_2O_7^{2-} \rightleftharpoons SO_4^{2-} + SO_3$ ) ou de  $PO_3^-$  rendra donc  $V^V$  plus oxydant.

Les iodures par exemple ne sont pas oxydés par  $V_2O_5$  dissous dans les chlorures alcalins fondus. L'addition de  $HCl$ , de  $S_2O_7^{2-}$  ou de  $PO_3^-$  permet cette oxydation qui se manifeste par un abondant dégagement de vapeurs violettes :



tel-00620074, version 1 - 7 Sep 2011



b) Oxydation de  $O^{2-}$ 

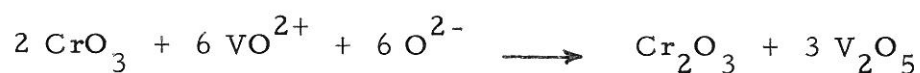
L'addition de persulfate à une solution de  $V_2O_5$  dans les chlorures alcalins fondus provoque un abondant dégagement de vapeurs de  $VCl_4$ . Il peut sembler, a priori, paradoxal que l'addition d'un oxydant fort entraîne une réduction du vanadium V en vanadium IV. En fait l'addition d'ions  $S_2O_8^{--}$  augmente le  $pO^{2-}$  de la solution à un point tel que les vanadium V peuvent être réduits par les ions chlorures, les ions vanadium IV formés ne pouvant être oxydés par le persulfate dans ces conditions.

Le vanadium V ne peut donc exister en solution dans les chlorures qu'en dessous d'une certaine valeur de  $pO^{2-}$  au-delà de laquelle il est réduit.

B - Diminution de  $pO^{2-}$ 

Cette diminution peut être obtenue par addition de carbonate ou d'oxyde alcalin par exemple. Elle permet dans de nombreux cas d'oxyder le vanadium IV en vanadium V :

$CrO_3$  par exemple existe en solution à l'état de molécule ; il lui correspond donc une valeur de  $pO^{2-}$  élevée. Pour cette valeur le potentiel de  $V^{IV}/V^V$  est trop grand et la réaction n'a pas lieu. Si on ajoute des ions  $O^{2-}$ , le potentiel de  $V^{IV}/V^V$  diminue et  $CrO_3$  oxyde  $V^{IV}$  suivant :



Les ions  $Cu^{2+}$  n'oxydent pas une solution de  $VO^{2+}$ . En abaissant  $pO^{2-}$  par un donneur d'ions  $O^{2-}$ , les ions  $Cu^{2+}$  oxydent le précipité de  $VO_2$  suivant la réaction :

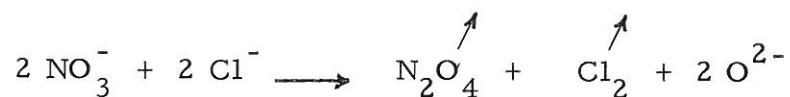


De même par barbotage d'air au sein de la solution,  $\text{VO}^{2+}$  n'est pas oxydé mais  $\text{VO}_2$  l'est :



Remarque :

Si l'on passe d'un solvant tel que les chlorures alcalins à un solvant accepteur d'ions  $\text{O}^{2-}$ , comme  $(\text{AlCl}_3 + \text{KCl})$  par exemple, le pouvoir oxydant des éléments à degré d'oxydation élevé augmentant en général avec  $\text{pO}^{2-}$ , ces oxydants seront apparemment plus forts : les nitrates, les iodates, les chromates oxydent les chlorures en chlore dans le mélange  $(\text{AlCl}_3 + \text{NaCl})$  et ne peuvent donc subsister dans ce milieu :



Par ailleurs dans les solvants dont l'anion est donneur de  $\text{O}^{2-}$ , la limitation de l'échelle de  $\text{pO}^{2-}$  impose de limiter le diagramme  $E_0/\text{pO}^{2-}$  vers la droite.

## CONCLUSION

La transposition des modes de raisonnement utilisés pour les solutions aqueuses permet donc de décrire le comportement des composés oxygénés dans les solvants ioniques. L'utilisation des échelles de  $pO^{2-}$  permet l'unification des propriétés et la prévision des réactions. En vue de souligner l'analogie de raisonnement avec la chimie des solutions, H. LUX et H. FLOOD ont d'ailleurs proposé d'appeler acides les accepteurs de  $O^{2-}$  et bases les donneurs de  $O^{2-}$ .

L'édification d'une systématique des propriétés des oxydes dans les sels fondus nécessitera encore de nombreux travaux, les résultats expérimentaux dont nous disposons étant bien souvent très approximatifs. De nombreuses applications pratiques justifient d'ailleurs l'intérêt porté à ce domaine de la chimie : des mesures de  $pO^{2-}$  ont été effectuées par exemple lors de l'étude des fusions alcalines (16), des silicates fondus (17), des laitiers en métallurgie (18), des électrolytes de piles à combustible (13)...

o

o o

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. CHARLOT et B. TREMILLON  
"Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus"  
Ed. Gauthier-Villars (1963)
- (2) H. LUX, Z. Elektrochem., 45, 303 (1939)
- (3) H. LUX, Z. Elektrochem., 53, 45 (1943)
- (4) H. FLOOD et T. FORLAND  
Acta Chem. Scand., 1, 592 (1947)
- (5) R. MOLINA  
Bull. Soc. Chim. Fr., 2, 1184 (1961)
- (6) G. DELARUE  
Bull. Soc. Chim. Fr., 5, 906 (1960)
- (7) H. LUX, Z. Elektrochem., 52, 220 (1948)
- (8) R. N. KUST, Inorg. Chem., 3, 1035 (1964)
- (9) J. GORET, Bull. Soc. Chim. Fr., 5, 1074 (1964)
- (10) J. HARISSON, C. R. Acad. Sc., 241, 298 (1955)
- (11) B. TREMILLON, Rev. Chim. Minér., 3, 767 (1966)
- (12) S. ALEONARD, C. R. Acad. Sc. 260, 1977 (1965)
- (13) J. DUBOIS et R. BUVET  
Bull. Soc. Chim. Fr., 11, 2522 (1963)
- (14) K. ARNDT et G. PLOETZ  
Z. physik. Chem., 110, 237 (1924)
- (15) J. GORET et B. TREMILLON  
Bull. Soc. Chim. Fr., 9, 2872 (1966)
- (16) M. E. SHYING, J. AGGETT et R. B. TEMPLE  
Austr. J. Chem., 18, 1719 (1965)
- (17) H. FLOOD et W. J. KNAPP  
J. Amer. Ceram. Soc., 46, 61 (1963)
- (18) H. FLOOD et K. GRJOTHEIM  
J. Iron Steel Inst., 171, 64 (1952)