

Détermination de la pureté par analyse thermométrique (Deuxième partie)

Les méthodes statiques
Analyses thermique et calorimétrie différentielles
Problèmes liés à l'existence de solutions solides

par **Paul Cléchet**

*(École Centrale de Lyon, Service de chimie,
36, route de Dardilly, B.P. 17, 69130 Écully)*

et **Henri Tachoire**

*(Université de Provence, Laboratoire de thermochimie,
13331 Marseille Cédex 3)*



P. Cléchet



H. Tachoire

IV.B. Les méthodes statiques

De la définition même de l'équilibre thermodynamique, il résulte que sa réalisation est impossible au sein d'un dispositif cryométrique fonctionnant en dynamique de température. Suivant le degré de raffinement de l'appareillage (efficacité de l'agitation, homogénéité de la température dans le mélange hétérogène, contrôle de la vitesse du changement de phase, choix des sondes thermométriques, ...) la température repérée pour une valeur donnée de la fraction fondue F est plus ou moins proche de la véritable température d'équilibre thermodynamique. En toute rigueur, cette température ne peut jamais être atteinte. Pour réaliser des travaux de haute précision, il est donc indispensable de mettre en œuvre une « méthode statique » dans laquelle le système diphasique se trouve dans un véritable état d'équilibre. L'absence de tout transfert de matière d'une phase à l'autre implique l'absence de tout échange de chaleur entre le système diphasique et le milieu extérieur : le calorimètre adiabatique s'impose donc tout naturellement.

En fait, si l'on excepte quelques essais effectués à l'aide de calorimètres à jaquette isotherme (97) ou incomplètement adiabatique (98), tous les dispositifs de détermination « statique » de la pureté utilisent des enceintes adiabatiques.

Bien entendu, les équations qui interviennent sont identiques à celles qui sont utilisées avec les méthodes dynamiques et, là encore, on peut classer les différentes méthodes suivant le procédé adopté pour évaluer la fraction fondue F :

méthode calorimétrique : F est évalué comme dans la technique dynamique de Skau mais, d'une façon plus précise, à partir des quantités de chaleur fournies au système,

méthode dilatométrique : F est déduit de la mesure du volume occupé par l'échantillon.

IV.B.1. Les méthodes calorimétriques

La plupart des laboratoires équipés pour la mesure de capacités calorifiques ont, tout naturellement, utilisé leur appareillage pour contrôler la pureté des substances étudiées. C'est le cas, par exemple, du National Bureau of Standards (70, 99-101), du Bureau of Mines (U.S.A.) (102-107, 129), du Département de Chimie de l'Université de Michigan (U.S.A.) (108, 109).

Certains calorimètres, généralement plus simples, ont cependant été spécialement mis au point pour des études de pureté. Citons ceux de Pilcher (97, 110, 111), de Tunnicliff et Stone (112), d'Aston et coll. (113), de Clarke, Johnston et de Sorbo (98),

Mastrangelo (116, 181). Citons également les appareils mis au point par Stull (114, 115), Kolesov et coll. (117, 121), Belousov et coll. (118), Novoselov et coll. (119), R. V. Gopala Rao et coll. (120).

Ces calorimètres sont utilisés comme dans la détermination des capacités calorifiques. On se reportera à la référence (7) pour obtenir certains détails de manipulation.

Les difficultés opératoires rencontrées avec les appareils existant sont assez considérables, sans commune mesure avec celles qu'entraîne l'utilisation des dispositifs mettant en œuvre les méthodes dynamiques. C'est, probablement, ce qui explique que les méthodes calorimétriques sont relativement peu répandues.

a) Description de l'appareillage

Schématiquement, un calorimètre adiabatique comprend une cellule contenant l'échantillon, une enceinte adiabatique qui entoure cette cellule et une enceinte extérieure isotherme.

Un dispositif de régulation maintient, à chaque instant, l'égalité de température de la cellule et de l'enceinte adiabatique. Entre deux étapes du changement de phase (toujours réalisé dans le sens de la fusion), une certaine quantité d'énergie est fournie au système par effet Joule. Pratiquement, la température d'équilibre du système est toujours repérée à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine.

Les diverses régulations de température, le système de remplissage de la cellule, les multiples enceintes et réservoirs successifs, les thermocouples destinés à mesurer la différence de température entre la cellule et l'enceinte font, des plus élaborés de ces appareils, de véritables petites « usines » qui exigent, parfois, la présence de plusieurs manipulateurs confirmés.

Récemment, a été présenté (122, 123) un calorimètre adiabatique plus simple, construit autour d'une pile thermoélectrique du type Calvet. La cellule contenant le produit à analyser est placée dans la pile autour de laquelle est bobinée une résistance fournissant une

puissance compensatrice. La pile est elle-même suspendue dans un four destiné à maintenir l'ensemble cellule-pile dans une atmosphère quasi isotherme.

L'ensemble est placé dans un vase de Dewar dans lequel il est possible de maintenir une pression contrôlée. L'appareil est conçu pour fonctionner entre -170 °C et $+60$ °C.

La tension fournie par la pile thermoélectrique est amplifiée par un amplificateur à courant continu puis par un amplificateur en \sqrt{X} , enfin, par un amplificateur de faible puissance. Cette tension sert à alimenter le bobinage périphérique de la pile. Le rôle de cet ensemble est de linéariser la fonction de transfert détecteur thermoélectrique-générateur de l'effet Joule compensateur.

b) Exploitation

La méthode calorimétrique présente un avantage certain sur les méthodes dynamiques : elle permet de déterminer, simultanément, non seulement les valeurs de T_f , T_{fo} et N_2^0 mais également celles de ΔH_{fo} et ΔC_p^0 . Les opérations sont généralement conduites en plusieurs étapes (7).

— Dans une première étape, on détermine ΔH_{fo} et ΔC_p^0 si cela se révèle nécessaire. L'échantillon étant préalablement totalement cristallisé, le calorimètre est amené à une température T_1 ($T_1 < T_f$) assez basse pour que la quantité de produit fondue à cette température soit très faible. On apporte alors à l'échantillon une quantité de chaleur assez grande pour que sa fusion soit totale et que sa température atteigne une valeur T_2 supérieure à T_f .

Des mesures de capacité calorifique, à des températures très inférieures puis très supérieures à T_f permettent de déterminer, par extrapolation, ΔC_p^0 (figure 9).

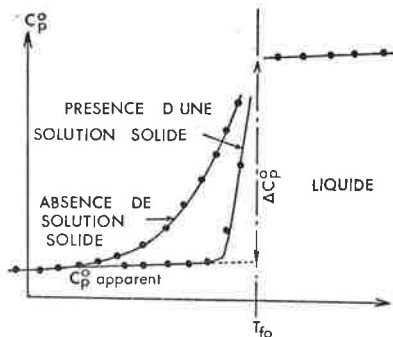


Figure 9.

Compte tenu de la petite quantité de substance à l'état liquide à T_1 et de la quantité de chaleur absorbée par l'échauffement du produit et du calorimètre de T_1 à T_2 , la quantité de chaleur exactement absorbée par la fusion peut ainsi être calculée. Cela permet d'atteindre ΔH_{fo}^0 .

Rappelons qu'à une température inférieure à T_f la fraction F de produit fondu peut être calculée par la relation (26) en combinant les relations (2), (19a) et (19b).

$$F = \frac{T_{fo} - T_f}{T_{fo} - T} \quad (26)$$

On néglige les termes d'ordre supérieur à 1 figurant dans les expressions des quantités $(T_{fo} - T_f)$ et $(T_{fo} - T)$. Cela est justifié car, étant donné la complexité des méthodes « statiques » de mesure, on n'étudie que des échantillons de substance dont le degré de pureté est très élevé.

Dans une deuxième étape, on procède à la fusion

progressive de l'échantillon par paliers successifs. On calcule, pour chaque étape, la quantité de chaleur absorbée par la fusion seule. Cela permet d'obtenir la valeur de F par comparaison de cette quantité de chaleur à la quantité de chaleur exigée par la fusion totale de l'échantillon.

L'analyse du graphe $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ conduit à la valeur

numérique de la fraction molaire N_2^0 de l'impureté.

La détermination du degré de pureté, à partir de données calorimétriques, peut être également conduite en se fondant uniquement sur des mesures de capacités calorifiques et en exploitant le phénomène baptisé (à tort) « préfusion ».

A toute température inférieure à T_f , une certaine fraction de l'échantillon, donnée par la relation (26), se trouve à l'état liquide. Pour une valeur donnée de la température, cette fraction est d'autant plus grande que le produit est impur (T_f plus faible). A une température T inférieure à T_f , la capacité calorifique « apparente » de l'échantillon (C_p^0 apparent) est donc d'autant plus grande que le degré de pureté est faible (figure 9). Ce test, qualitatif, est très sensible : déjà utilisé par Skau (40, 41, 124-127, 182) et Johnston (131), il peut être rendu quantitatif. En effet, à la température T, la quantité de chaleur Q absorbée par la fusion de la fraction F d'une mole de substance (8, 128) peut être exprimée par la relation

$$Q = \Delta H_f \cdot F = \Delta H_f \cdot \frac{T_{fo} - T_f}{T_{fo} - T} \quad (27)$$

d'où l'on tire l'expression de la différence entre les capacités calorifiques apparentes et réelles

$$C_p^0 \text{ apparent} - C_p^0 = \frac{dQ}{dt} = \Delta H_f \frac{dT}{dt} = \Delta H_f d\left(\frac{T_{fo} - T_f}{T_{fo} - T}\right) / dt \quad (28)$$

$$= \Delta H_f \frac{(T_{fo} - T_f)}{(T_{fo} - T)^2} \quad (29)$$

et comme

$$T_{fo} - T_f = \frac{N_2^0}{A} = \frac{N_2^0 RT_{fo}^2}{\Delta H_{fo}}$$

il vient, en remplaçant ΔH_f par ΔH_{fo} ,

$$C_p^0 \text{ apparent} - C_p^0 = \frac{N_2^0 RT_{fo}^2}{(T_{fo} - T)^2} \quad (30)$$

Les capacités calorifiques mesurées sont en fait des valeurs moyennes dans un intervalle de température ΔT , ce qui nécessite l'apport d'une correction à l'expression (30), (7).

$$C_p^0 \text{ apparent} - C_p^0 = \frac{N_2^0 RT_{fo}^2}{(T_{fo} - T)^2 - 0,25 \Delta T^2} \quad (31)$$

Pour une valeur donnée de la température T, l'écart entre C_p^0 apparent et C_p^0 (obtenu par extrapolation du graphe représentant les valeurs de C_p^0 à des températures très inférieures à T_f) permet donc d'atteindre N_2^0 . Cette méthode implique de nombreuses mesures de capacités calorifiques, elle est donc peu utilisée malgré sa très grande sensibilité.

Dans le cas de l'eau, par exemple (8), l'excès de capacité calorifique, à -1°C , est égal à 80 ($T_{fo} - T_f$) calories par degré par gramme. Pour une différence de température ($T_{fo} - T_f$) aussi faible que 10^{-3}°C , la

différence entre les capacités calorifiques C_p^0 apparent et C_p^0 atteint 15 %. Cette technique est difficile à mettre en œuvre mais elle est très efficace : nous verrons ultérieurement qu'elle permet de détecter la présence de solutions solides (130).

IV.B.2. La méthode dilatométrique (38, 53-57, 175-179)

Cette méthode a été mise au point par Swietoslawski (53) pendant son séjour au Mellon Institute de Pittsburg. Le principe, déjà évoqué, en est très simple. On repère, sur une colonne graduée qui surmonte la cellule d'analyse, les graduations atteintes lorsque l'échantillon est entièrement solide, entièrement liquide et partiellement cristallisé. Des trois valeurs obtenues, on peut déduire très facilement la fraction F par une simple règle de trois. La réalisation de ces mesures « statiques » exige que le cryomètre soit plongé dans un bain thermorégulé avec une grande précision. Cette méthode est assez peu répandue bien qu'elle semble donner d'excellents résultats.

IV.C. Comparaison des méthodes dynamiques et statiques

Une première tentative de comparaison des possibilités des méthodes dynamiques et statiques, nécessitée par les divergences observées entre certains résultats, a été effectuée au National Bureau of Standards par deux équipes hautement spécialisées, l'une dans la mise en œuvre de la méthode de Rossini (Glasgow, Ross, Dixon...) l'autre dans celle de la calorimétrie adiabatique (Furukawa...). Les résultats ont été présentés, à Amsterdam en 1957, à un Congrès concernant le contrôle de la pureté par analyse thermométrique. Les communications présentées ont été réunies, par Smit, dans un ouvrage (5). Les résultats de cette étude, qui a porté sur des échantillons de benzène, montrent une concordance exceptionnelle entre les valeurs numériques fournies par les deux méthodes (70).

Échantillon	Méthode de Rossini (taux de pureté)	Méthode calorimétrique (taux de pureté)
A	(99,99 ± 0,002) %	(99,9937 ± 0,0010) %
B	99,97 ± 0,004	99,958 ± 0,005
C	99,94 ± 0,002	99,947 ± 0,05

Il convient de bien préciser que ces résultats ont été obtenus par des manipulateurs particulièrement qualifiés. S'ils montrent que ces méthodes (conduites avec toutes les précautions nécessaires) mènent à des conclusions comparables, il faut cependant se garder, à leur simple examen, d'un optimisme excessif quant aux possibilités des méthodes dynamiques. L'ensemble de ces résultats concerne une seule substance pour laquelle le processus de cristallisation se déroule dans des conditions particulièrement favorables. En outre, les échantillons étudiés ne contiennent que des quantités très faibles d'impureté.

En fait, les méthodes dynamiques, surtout celle développée par Rossini, exigent une grande habileté expérimentale jointe à un sens critique développé. Depuis longtemps, les méthodes calorimétriques ont été employées par des laboratoires spécialisés, très avertis de toutes les difficultés qu'on vient de décrire; il n'est donc pas étonnant qu'on ait pu relever des écarts importants entre les résultats fournis par ces méthodes et ceux que donnent les méthodes dynamiques plus

largement employées. Ces écarts s'atténuent et même disparaissent si les mêmes précautions sont mises en œuvre dans les deux cas.

Après cette première étude comparative, il fut décidé, au Congrès d'Amsterdam, d'entreprendre une confrontation générale de toutes les méthodes cryométriques. Pour cela, des échantillons de benzène additionnés de *n*-heptane, préparés par le National Bureau of Standards, furent envoyés à 20 laboratoires spécialisés du monde entier (National physical laboratory, Bureau of Mines (U.S.A.), N.B.S., Laboratoire du Professeur Milazzo à Milan...). Les résultats analysés, au Congrès d'Ottawa en 1961, ont fait l'objet d'un rapport (132). Des résultats fragmentaires avaient été publiés auparavant par Milazzo (15), Swietoslawski (55), le Bureau of Mines (106) et une analyse succincte présentée par Smit au deuxième congrès sur le contrôle de la pureté (133). Dans ce rapport, il apparaît que, pratiquement, toutes les méthodes thermométriques utilisées, statiques ou dynamiques, se montrent satisfaisantes si l'on admet une marge de 20 % d'erreur sur la fraction molaire d'impureté N_2^0 , ce qui, nous l'avons dit, est très acceptable. Les méthodes calorimétriques se montrent cependant très supérieures aux méthodes dynamiques sauf dans le cas où les laboratoires concernés sont en mesure de mettre en œuvre, de façon convenable, la méthode de Rossini. A l'aide de cette méthode, nous avons pu récemment évaluer la température T_2^0 du benzène (71) : la valeur trouvée ne s'écarte pas de plus de 2 millièmes de degrés de la valeur moyenne fournie par les meilleures mesures calorimétriques (132). Il faut remarquer que le degré de précision obtenu exige la définition de l'échelle de température utilisée (134-136). D'une façon générale, les méthodes statiques et principalement la méthode calorimétrique sont plus fiables que les méthodes dynamiques; cependant, dans certains cas, la méthode de Rossini fournit d'aussi bons résultats que les méthodes calorimétriques.

IV.D. Détermination de la pureté par analyses thermique et calorimétrique différentielle (137)

De nombreux chercheurs (138, par exemple) ont utilisé l'analyse thermique différentielle pour contrôler, qualitativement, le degré de pureté de certaines substances. Cela ne constitue, d'ailleurs, que la transposition sur des appareils commerciaux de la méthode de Skau elle aussi employée de façon uniquement qualitative à ses débuts (examen visuel de la forme de la courbe de fusion).

Il y a une dizaine d'années, l'apparition sur le marché des premiers appareils à compensation de puissance [Perkin Elmer DSC 1 B puis 2 B (139)] a provoqué un bouleversement certain dans ce domaine de l'analyse.

Conçus pour permettre l'évaluation précise des quantités de chaleur mises en jeu, ces appareils ainsi que ceux qui les ont suivis, rendent possible une évaluation quantitative de la pureté grâce à une exploitation dont le principe est, bien entendu, identique à celui de la méthode de Skau.

Dans ces appareils, l'échantillon à analyser et la substance de référence sont placés dans des coupelles fermées soumises à une élévation linéaire de la température. Un système automatique de compensation de puissance maintient l'échantillon et la substance de référence à la même température. La puissance $\frac{dQ}{dT}$ nécessitée par cette contrainte permanente est enregistrée en fonction du temps : les graphes obtenus ont la même allure que les graphes $(\theta - T) = f(Z)$ représentés par la figure 8 de l'article précédent. En 1966, une méthode de traitement de ces graphes

$\frac{dQ}{dT} = f(Z)$ fut publiée par Gray (140, 141). Dérivant du mode de traitement proposé par Mathieu (37), elle permet donc d'obtenir (par des mesures de quantités de chaleur déduites de mesures d'aires)

la valeur des couples $\left(T, \frac{1}{F}\right)$ dont la connaissance

conduit à celle de la fraction molaire N_2^0 des impuretés (figure 7 de l'article précédent). Gray apporte quelques corrections aux résultats des mesures brutes. Certaines d'entre elles sont d'ailleurs très voisines de celles qu'on est amené à appliquer lorsqu'est utilisée la méthode de Skau (51) : la première correction concerne le tracé de la ligne de base; la deuxième, propre à la méthode, concerne la « traînée » du pic (on utilise des échantillons d'indium supposés « parfaitement purs »). Les autres corrections, enfin, sont destinées à tenir compte des chaleurs d'échauffement et des phénomènes dits de « préfusion ». Ces corrections jouent un rôle très important. Tous les auteurs s'accordent en effet pour remarquer que, contrairement aux méthodes d'analyses précédentes,

cette méthode fournit des graphes $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ qui ne sont

jamais linéaires. On procède fréquemment à leur linéarisation en ajoutant à chacune des aires dont le rapport donne la fraction de produit fondu une aire dont la valeur est destinée, en principe, à tenir compte du phénomène de préfusion (141, 143-149, 152). Il s'agit donc en fait d'un ajustement et non de l'application d'une correction, ce qui rend le procédé discutable.

Sanmartin et coll. (142) ont proposé une correction plus élaborée et, récemment (8b, 150), Davis et coll. ont décrit une technique d'exploitation qui tient compte du comportement des boucles de régulation de l'appareil Perkin-Elmer. Par ailleurs, à l'aide d'un raisonnement judicieux, Brennan et coll. (151) proposent une correction qui concerne le tracé de la ligne de base : cette correction, qui est applicable dans le cas où une réaction chimique se produit au sein de l'échantillon, exige le tracé de deux graphes dans les mêmes conditions opératoires (porte-échantillon vide et plein). Certains auteurs (152, par exemple) attribuent l'écart à la

linéarité observé sur les graphes $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ à la

présence de solutions solides. Nous verrons plus loin que cela peut, en partie, être justifié. Il semble cependant qu'on doive attribuer la plus grande part de ces écarts à la présence d'échanges thermiques parasites liés à la conception même des dispositifs utilisés.

Comme Barnard et coll. (153, 154) le reconnaissent, cette technique est évidemment « aveugle » aux solutions solides. La technique qui fait intervenir une addition volontaire d'impureté semble conduire à des résultats plus satisfaisants; nous en verrons plus loin la justification. Une étude comparative de cette méthode et de la chromatographie en phase gazeuse (154) ne paraît pas concluante.

Une étude critique a, récemment, été réalisée par Marti (155) qui, comme d'autres auteurs, propose un programme de calcul qui permet de simplifier l'exploitation des données expérimentales (143, 150, 152, 156). Fouquet et coll. utilisent cette technique pour déterminer la pureté des isomères optiques (160-161). L'analyse calorimétrique différentielle a, également, été utilisée pour déterminer seulement des enthalpies et des températures de changement de phase (155, 157, 158, 159, 162). Cette dernière détermination paraît très délicate si l'on examine les résultats d'une étude concertée lancée par l'International Confederation of Thermal Analysis (C.T.A.) (162).

Il est sans doute trop tôt pour juger les possibilités de

l'analyse calorimétrique différentielle dans le domaine de la détermination des degrés de pureté. Il est certain que la diffusion de dispositifs comme les appareils Perkin Elmer a permis de mettre à la disposition des méthodes d'analyse thermométrique l'appareillage commercial qui leur faisait défaut. Devant l'emploi de plus en plus grand d'appareils très automatisés, on peut craindre que les utilisateurs aient tendance à oublier les limites de la méthode mise en œuvre. Comme dans toutes les méthodes d'analyse, ces limites ne doivent être ni sous-estimées ni, surtout, surestimées.

L'analyse différentielle est probablement capable de rendre de grands services si elle est utilisée avec prudence et une bonne connaissance des phénomènes mis en jeu. Ses principaux défauts semblent être liés directement au repérage insuffisamment précis de la température et à l'application des nombreuses corrections, pas toujours très bien définies, qu'elle exige.

V. Problèmes posés par la présence de solutions solides

Toutes les méthodes envisagées précédemment reposent sur la même hypothèse : les impuretés demeurent confinées dans la phase liquide durant le changement d'état et ne syncrystallisent pas avec la substance principale. Que se passe-t-il quand il y a formation de solutions solides ?

Soit K le coefficient de partage de l'impureté (supposée unique) entre les phases liquide et solide. Par un raisonnement analogue à celui que nous avons développé dans la première partie, il est facile de montrer que l'équation (25) prend la forme suivante (165, 166)

$$T = T_{fo} - \frac{N_2^0}{A} \left(\frac{1}{F - \frac{1}{1-K}} \right) \quad (32)$$

On retrouve l'équation (25) en attribuant à K une valeur infinie (non miscibilité à l'état solide). Cette expression donne la valeur de la température de fusion T_f de la substance si l'on donne à F la valeur 1.

$$T_f = T_{fo} - \frac{N_2^0}{A} \left(\frac{K-1}{K} \right) \quad (33)$$

A une valeur de K inférieure à l'unité, correspond un diagramme de phase binaire ayant, pour de faibles valeurs de N_2^0 , la forme d'un fuseau dirigé vers le haut ($T_f > T_{fo}$). A une valeur de K supérieure à l'unité, correspond au contraire une amorce de fuseau dirigé vers le bas ($T_f < T_{fo}$) (figure 10).

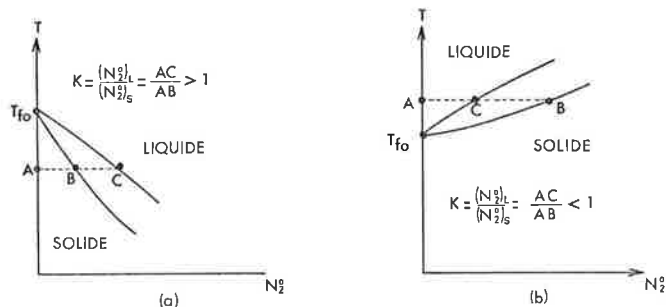


Figure 10. Partie extrême du diagramme de solidification d'une substance contenant une impureté miscible à la phase solide.

Dans le cas où K est supérieur à l'unité, la forme du graphe $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ que l'on doit obtenir, si l'équilibre est réalisé, est représentée sur la figure 7 de l'article

précédent. Dans le cas où K est inférieur à l'unité, ce graphe présente également une pente négative mais il est alors situé en totalité au-dessus de T_{fo} [asymptote horizontale d'ordonnée $T_{fo} - \frac{N_2^0}{A}(K-1)$].

Dans le cas où il n'y a pas formation de solutions solides, la pente de la droite $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$, à partir de laquelle est calculée la quantité d'impureté, est égale à $-\frac{N_2^0}{A}$. Quand il y a formation de solution solide, il est facile de montrer que la pente de la courbe $T = f(1/F)$, en un point, est égale à $-\frac{N_2^0}{A} \left[(1-K)/1 - K - \frac{1}{F} \right]^2$.

Si, comme cela est souvent réalisé, on assimile les graphes présentant des courbures peu prononcées à des segments linéaires, on aura une estimation optimiste de la pureté à condition que le terme au carré, dans l'expression précédente soit inférieur à l'unité. Cela est toujours réalisé si K est supérieur à 0,5. Dans le cas contraire, l'estimation ne sera optimiste que si seuls sont pris en considération les points expérimentaux correspondant à une valeur de $1/F$ supérieure à $2(1-K)$.

S'il y a formation de solutions solides, et à condition que l'expression (32) soit respectée, l'estimation de la pureté à partir du graphe $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ sera donc pratiquement toujours optimiste.

Tout cela explique que de nombreux auteurs aient attribué à la seule présence de solutions solides la courbure vers le haut observée sur les graphes représentant la fonction $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$.

En fait, bien d'autres phénomènes peuvent également conduire à des graphes non linéaires qu'on peut observer en l'absence de solutions solides (45, 110). Selon certains (110), la courbure obtenue dans ce cas serait liée à la non saturation du système par l'air (cela plaide en faveur de manipulations conduites sous la propre tension de vapeur de la substance étudiée). Il est également possible que cette courbure soit due à la non idéalité de la solution lorsque le rapport $\frac{1}{F}$

atteint des valeurs relativement élevées ($N_2 = N_2^0/F$ est alors également grand), à une distribution non uniforme des impuretés ou à une estimation inexacte de la fraction fondue F .

De toutes façons, que l'existence de solutions solides soit ou non, à elle seule, responsable des courbures observées, il est indiscutable qu'elle conduit à une évaluation optimiste du degré de pureté. Cela constitue un inconvénient grave des méthodes qu'on vient de décrire. Comme, dans l'immense majorité des cas, on ne sait pas si l'échantillon étudié contient ou non des solutions solides, le résultat des analyses ne fournit, en toute rigueur, qu'une *évaluation minimale de la quantité d'impureté contenue dans l'échantillon*.

Il est donc de première importance de pouvoir déceler la présence de solutions solides sans, pour cela, avoir recours à un processus aussi complexe que celui que propose Kallmayer (169). Pour rechercher s'il y a, ou non, formation de solutions solides au cours de la cristallisation d'une substance donnée, cet auteur analyse, par radiochimie, la phase solide d'échantillons synthétiques préparés à partir d'impuretés marquées.

La relation (32) implique qu'un équilibre parfait existe, à tout instant, entre les phases liquide et solide : cela exige une modification progressive de la composition de la phase solide au cours du changement d'état. La lenteur des phénomènes de diffusion de la matière dans les solides rend peu probable la réalisation effective et totale d'un tel équilibre, même dans le cas où l'on utilise des méthodes « statiques » d'analyse. Cela a été

confirmé expérimentalement par plusieurs auteurs, Badley, par exemple (166) : les éventuelles méthodes de correction de la courbure des graphes

$T = f\left(\frac{1}{F}\right)$, fondées sur l'application de la

relation (32) semblent donc illusoirs et peu recommandés.

Ainsi que le font remarquer Smit et ses collaborateurs (24, 133, 167, 168), cette lenteur de la diffusion dans les solides fait qu'une solution solide homogène, obtenue par trempage brutale du liquide, fond à température pratiquement constante, les deux phases en équilibre étant identiques. Ce phénomène a été observé par Van Wijk (168) et Badley (166). Par contre, si l'échantillon étudié est obtenu par un refroidissement extrêmement lent (donc dans des conditions proches de l'équilibre) il est très hétérogène et l'analyse du processus de fusion (24, 167) conduit à la relation (34) dans le cas où une seule impureté est présente.

$$T = T_{fo} - \frac{N_2^0}{A} \left(\frac{K-1}{K} \right) F^{\left(\frac{1-k}{k} \right)} \quad (34)$$

Par application de cette relation (34), Smit (133) a pu ainsi retrouver 95 % de la quantité d'impureté présente dans des mélanges synthétiques de paradibromobenzène et de parabromochlorobenzène, alors que Badley (166) n'en retrouve que 6 % en utilisant la relation classique.

A partir de la forme analytique des équations (32) et (34), Smit a montré (133) que, quelle que soit l'équation choisie, l'application successive de la méthode comparative d'analyse (80) à chacune des impuretés donne des résultats convenables qu'il y ait, ou non, formation de solutions solides, à la seule condition que l'échantillon initial et l'échantillon souillé, par addition volontaire d'impureté, soient soumis au même traitement de refroidissement. Selon cet auteur, c'est pour cela que, d'une façon générale, la méthode comparative est supérieure aux méthodes d'exploitation directes classiques, et cela malgré l'augmentation de la durée de l'analyse qui résulte de son application.

Si la présence d'une impureté est soupçonnée dans un échantillon dont on évalue la pureté, la méthode comparative permet donc de donner une valeur limite supérieure à sa concentration. Les utilisateurs des méthodes d'analyse thermométriques ne paraissent pas, actuellement, avoir encore apprécié l'importance de ce résultat.

De tout ce qui précède, il est possible de déduire une méthode simple permettant la mise en évidence des solutions solides (133), la non linéarité du graphe

$T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ étant un critère par trop insuffisant : si les

courbes de fusion obtenues à partir d'un même échantillon, solidifié d'une part par trempage et d'autre part par refroidissement très lent, sont identiques on a la preuve que les impuretés contenues dans l'échantillon sont bien insolubles dans la phase solide. On peut donc utiliser les méthodes classiques d'exploitation.

Il existe une autre façon de contrôler l'absence de solution solide dans le cas où l'on utilise une méthode statique d'analyse : la méthode consiste à évaluer la capacité calorifique apparente de l'échantillon à des températures inférieures à T_f . La formation de solutions solides est, naturellement, accompagnée de la disparition des phénomènes de préfusion (182). La courbe représentant les variations de cette capacité calorifique en fonction de la température ne présente donc plus une croissance progressive (fig. 9), comme

dans le cas où les impuretés sont rassemblées dans la phase liquide, mais une croissance plus lente suivie d'une cassure lorsque la température correspondant au solidus est atteinte (130). La concordance des valeurs de N_2^0 obtenues à partir des mesures de capacités calorifiques apparentes (voir l'article précédent) et par

exploitation du graphe $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ apporte une preuve de l'absence de solutions solides (131). C'est là un test très sensible mais dont l'application est longue : celui de Smit est d'une application beaucoup plus générale.

Les solutions solides sont-elles fréquentes en chimie organique aux températures considérées ici ? Selon Mastrangelo et Dornte (165), elles sont rares. Kitaigoroski (171) et Bechet (172) semblent aussi de cet avis et s'appuient, pour cela, sur des arguments structuraux : le facteur d'empilement des substances organiques étant généralement élevé, la formation de solutions solides (nécessairement de substitution) ne peut se faire que si les molécules sont de taille et de forme semblables. A. R. Glasgow et ses collaborateurs (146) pensent également que les solutions solides sont rares. Les composés les plus aptes à donner des solutions solides sont les composés appelés « globulaires » par Timmermans (173), composés qui acquièrent la libre rotation avant la fusion (tel CCl_4) et qui sont donc plus aptes à se mélanger à l'état solide. Il convient donc de « se méfier » des substances de structure grossièrement « sphériques » à entropie de fusion faible. Il est intéressant de remarquer (146) que les isomères *cis-trans* ont un comportement « normal », ce qui provient sans doute de leur différence de classe de symétrie, la même explication étant sans doute valable pour les isomères optiques (160, 161).

Les solutions solides sont peut-être rares en chimie organique, il n'en convient pas moins de garder toujours présente à l'esprit leur existence éventuelle. Si le test de Smit ne peut être appliqué, il faut considérer la valeur de N_2^0 obtenue comme la valeur minimale du taux d'impureté contenu dans l'échantillon.

De cela, il faut également retenir que la méthode d'analyse thermométrique est très mal adaptée à l'étude de la pureté des produits purifiés par fusion de zone (bien que les deux techniques aient été fréquemment couplées) : cette méthode de purification repose sur les mêmes principes d'équilibre entre phases. Les impuretés non éliminées par fusion de zone sont, en priorité, celles qui forment des solutions solides avec la substance principale, l'analyse a donc toutes les chances d'être faussée par leur présence. La combinaison de la technique de purification par fusion de zone (ou par recristallisation) et de la distillation est, par contre, certainement bénéfique.

VI. Conclusions

Comme toutes les méthodes d'analyse, les méthodes thermométriques présentent des limites qu'il convient de connaître. Elles s'appliquent avec succès à l'étude d'échantillons dont la pureté excède 98 %. Si l'on prend toutes les précautions nécessaires (en particulier, en ce qui concerne l'existence possible de solutions solides), la quantité d'impureté peut être obtenue à 10 ou 20 % près environ. Lorsque le taux de pureté des échantillons étudiés est inférieur à 98 %, il est prudent d'utiliser la méthode préconisée par De Angelis et ses collaborateurs (144) : cette méthode consiste à mélanger l'échantillon étudié à un second échantillon de la même substance mais de pureté supérieure et connue, cela de façon à pouvoir travailler dans la gamme de pureté comprise entre 98 et 100 %.

Cette limite (98 %) doit être particulièrement respectée dans le cas où c'est le phénomène de fusion qu'on fait intervenir (méthode de Skau, analyse calorimétrique différentielle) : lorsque le degré de pureté est inférieur à 98 %, le graphe de fusion est, dans ce cas, trop « étalé » pour que l'exploitation des données expérimentales soit correcte.

Il convient ici de souligner les avantages que présente le couplage analyse thermométrique-chromatographie (en phase gazeuse, liquide-liquide sous pression). Lorsque l'application d'une méthode thermométrique d'analyse fait apparaître « pur » un échantillon (taux de pureté supérieur, par exemple, à 99,95 %), il est toujours prudent de contrôler l'exactitude de ce résultat par chromatographie. L'utilisation de colonnes de « polarités » diverses permet de vérifier, en particulier, que l'échantillon ne contient pas une impureté dont il serait saturé ou qui serait soluble, de façon sensiblement égale, dans les phases solide et liquide.

Bibliographie

- (1) L. A. K. Staveley Ed., *The Characterization of Chemical Purity. Organic Compounds*, Butterworth, 1971.
- (2) C. Salomon et G. J. Janz, *Rev. Sci. Instr.*, 1958, **29** (4), 302.
- (3) A. R. Glasgow Jr et G. S. Ross, *Cryoscopy* dans *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff, P. J. Elving et E. B. Sandell, Wiley, Interscience, 1968.
- (4) W. M. Wendlandt, *Thermal methods of Analysis*, Interscience, 1964.
- (5) W. M. Smit, *Purity Control*, Elsevier, 1959.
- (6) G. J. Sloan, *Definition and Attainment of High Purity of Organic Compounds* dans *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, D. Fox, M. McLabes et A. Weissberger, Vol. I, Interscience, 1963.
- (7) E. F. Westrum Jr, G. T. Furukawa et J. P. McCullough, *Adiabatic Low Temperature Calorimetry* dans *Experimental Thermodynamics*, J. P. McCullough et D. W. Scott, Butterworth, 1968.
- (8) a) A. Weissberger Ed., *Technique of Organic Chemistry*, Vol. I, Part I, 3^e Édition, Interscience Pub. b) A. Weissberger et B. W. Rossiter Ed., *Technique of Chemistry*, Vol. I, Part 5, Wiley-Interscience, 1971.
- (9) W. P. White, *J. Phys. Chem.*, 1920, **24**, 395.
- (10) *Selected Data on Thermodynamics and Spectroscopy*, A.P.I. Project 44 et T.R.C. Data Project, Thermodynamics Research Center, Texas, A et M University.
- (11) B. J. Mair, A. R. Glasgow Jr et F. D. Rossini, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1941, **26**, 591 (RP 1397).
- (12) W. J. Taylor et F. D. Rossini, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1944, **32**, 197 (RP 1585).
- (13) A. R. Glasgow Jr, A. J. Streiff et F. D. Rossini, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1945, **35**, 355 (RP 1676).
- (14) A. R. Glasgow Jr, N. C. Krouskop, J. Beadle, G. D. Axilrod et F. D. Rossini, *Anal. Chem.*, 1948, **20** (5), 410.
- (15) G. Milazzo, *Annali di Chimica*, 1963, **53**, 195.
- (16) R. Meyer et J. Metzger, *Annales de la Faculté des Sciences de Marseille*, 1964, **35**, 3.
- (17) P. Clechet et J. C. Merlin, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 2644.
- (18) M. Chavret, P. Clechet et J. C. Merlin, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 3747.
- (19) H. Enokido, T. Shinoda et Y. Mashiko, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, **44**, 108.
- (20) W. M. Smit, *Chemisch weekblad*, 1939, **36**, 750.
- (21) W. M. Smit, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1956, **75**, 1309.
- (22) W. M. Smit, *Anal. chim. Acta.*, 1957, **17**, 23.
- (23) W. M. Smit et G. Kateman, *Anal. chim. Acta.*, 1957, **17**, 161.
- (24) W. M. Smit, *Z. Elektrochem.*, 1962, **66** (10), 779.
- (25) S. B. Thomas et G. S. Parks, *J. phys. Chem.*, 1931, **35**, 2091.
- (26) J. Straub et R. N. M. Malotaux, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1931, **52**, 275.
- (27) O. Riedel, *Z. anal. Chem.*, 1964, **201**, 253.
- (28) R. Brunken, *Z. phys. Chem.*, 1963, **39**, 160.
- (29) R. Stösser et W. Haberditzl, *Z. phys. Chem.*, 1968, **238**, 60.
- (30) N. D. Lebedeva, I. N. Kuznetsova et N. P. Lyadova, *Russ. J. of phy. Chem.*, 1970, **44** (1), 153.
- (31) A. G. Anikin et G. M. Dugacheva, *Proc. Acad. Sci. U.R.S.S. chem. sect.*, 1958, **119**, 269.
- (32) G. M. Dugacheva et A. G. Anikin, *Russ. J. of phys. Chem.*, 1960, **34** (11), 1226.
- (33) A. G. Anikin et G. M. Dugacheva, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.* (traduction), 1960, **3**, 1065.
- (34) G. M. Dugacheva et A. G. Anikin, *Soviet Plastic* (traduction anglaise), 1964, **10**, 24.
- (35) L. T. Carleton, *Anal. Chem.*, 1955, **27** (5), 845.
- (36) E. F. G. Herington, *Anal. chim. Acta*, 1957, **17**, 15.
- (37) M. P. Mathieu, *Bull. Soc. chim. Belges*, 1954, **63**, 333.
- (38) M. P. Mathieu, *Memoire Acad. Royale Belge Classe Sci.*, 1953, **28** (2), 1.
- (39) D. H. Andrews, G. T. Kohman et J. Johnston, *J. phys. Chem.*, 1925, **29**, 914.
- (40) E. L. Skau et B. Saxton, *J. amer. chem. Soc.*, 1928, **50**, 2693.
- (41) E. L. Skau, *Proc. am. Acad. Arts Sci.*, 1933, **19**, 551.
- (42) N. I. Lyashkevich, *Nefte Khimiya*, 1961, **1**, 286.
- (43) N. I. Lyashkevich, *Nefte Khimiya*, 1961, **3**, 329.
- (44) N. I. Lyashkevich, *Tr. Komis. Po. Analit. Khim. Akad. Nauk. S.S.S.R. Inst. Geokhim Analit. Khim.*, 1963, **13**, 36.
- (45) N. I. Lyashkevich, *Russ. J. phys. Chem.*, 1961, **35** (12), 1365.
- (46) N. I. Lyashkevich, *Russ. J. phys. Chem.*, 1963, **37** (3), 68.
- (47) N. J. Lyashkevich, *Russ. J. phys. Chem.*, 1963, **37** (4), 495.
- (48) N. J. Lyashkevich, *Russ. J. phys. Chem.*, 1963, **37** (10), 1281.
- (49) N. J. Lyashkevich, *Russ. J. phys. Chem.*, 1963, **37** (10), 1251.
- (50) S. R. Gunn, *Anal. Chem.*, 1962, **34**, 1292.
- (51) Z. Cisse, P. Clechet, M. Coten, J. Delafontaine et H. Tachoire, *Thermochimica Acta*, 1971, **2**, 357.
- (52) G. S. Ross et L. J. Frolen, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1963, **67 A** (6), 607.
- (53) W. Swietoslawski, *J. phys. Chem.*, 1943, **47**, 590.
- (54) W. Swietoslawski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Classe A*, 1948, p. 113.
- (55) W. Swietoslawski, *Russ. J. phys. Chem.*, 1962, **36** (9), 1124 et **36** (12), 1519.
- (56) T. Plebanski, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 1960, **8** (1), 23 et **8** (5), 239.
- (57) T. Plebanski, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 1960, **8** (3), 117 et 125.
- (58) L. J. Burnett et B. H. Muller, *Nature*, 1968, **219** (6), 59.
- (59) E. F. G. Herington et I. J. Lawrenson, *Nature*, 1968, **219**, 928.
- (60) E. F. G. Herington et I. J. Lawrenson, *J. appl. Chem.*, 1969, **19**, 341.
- (61) W. Crawford et C. L. A. Harbourn, *Anal. Chem.*, 1955, **27**, 1449.
- (62) S. Kaye, *Anal. Chem.*, 1952, **24** (6), 1038.
- (63) R. Meyer et J. Metzger, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 66.
- (64) *Freezing point of High Purity Hydrocarbons*,

- A.S.T.M. D 1015, 55. *Purity of Hydrocarbons from freezing Points*, A.S.T.M. D 1016, 55.
- (65) G. S. Ross et A. R. Glasgow, *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 700.
- (66) D. N. Glew et N. S. Rath, *J. Sci. Instr.*, 1965, **42**, 665.
- (67) D. R. Stull, *Ind. Engng. Chem. Anal. Chem.*, 1946, **18**, 234.
- (68) A. R. Glasgow Jr, N. C. Krovskop et F. D. Rossini, *Anal. Chem.*, 1950, **22** (12), 1521.
- (69) A. R. Glasgow Jr et M. Tenenbaum, *Anal. Chem.*, 1956, **28** (12), 1907.
- (70) A. R. Glasgow Jr, G. S. Ross, A. T. Horton, D. Enagonio, H. D. Dixon, C. P. Saylor, G. T. Furukawa, M. I. Reilly et J. M. Henning, *Anal. chim. Acta*, 1957, **17**, 54.
- (71) J. Jose, C. Michou-Saucet, P. Clechet et C. Jambon, *Thermochimica Acta*, 1972, **4**, 123.
- (72) G. S. Ross et H. D. Dixon, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1963, **67** A (3), 247.
- (73) E. F. G. Herington et R. Handley, *J. chem. Soc.*, 1950, p. 199.
- (74) P. D. Zeman, *Anal. Chem.*, 1952, **24** (2), 348.
- (75) B. Loiseleur, P. Clechet et J. C. Merlin, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 1057.
- (76) R. Handley, *Anal. chim. Acta*, 1957, **17**, 115.
- (77) C. P. Saylor, *Anal. chim. Acta*, 1957, **17**, 36.
- (78) H. Kienitz, *Anal. chim. Acta*, 1957, **17**, 43.
- (79) E. E. Toops Jr et J. A. Riddick, *Anal. Chem.*, 1951, **23** (8), 1106.
- (80) F. W. Schwab et E. Wichers dans *Temperature, its measurement and control in Science and Industry*, Reinhold Pub. Corp. N.Y., 1941, p. 256.
- (81) R. Handley, *J. appl. Chem.*, 1960, **10**, 353.
- (82) D. P. Biddiscombe, E. A. Coulson, R. Handley et E. F. G. Herington, *J. chem. Soc.*, 1954, p. 1957.
- (83) M. Chavret, Thèse de 3^e cycle, Lyon, 1970.
- (84) B. Loiseleur, Thèse d'état, Lyon, 1968.
- (85) R. J. Gillepsie, E. D. Hugues et C. K. Ingold, *J. chem. Soc.*, 1950, p. 2473.
- (86) C. R. Witschonke, *Anal. Chem.*, 1952, **24** (2), 350.
- (87) C. R. Witschonke, *Anal. Chem.*, 1954, **26** (2), 562.
- (88) J. H. Elliot et M. J. Chris, *J. Chem. Engng. Data*, 1968, **13** (4), 475.
- (89) J. F. Masi et R. K. Cheney, *Anal. Chem.*, 1948, **20**, 321.
- (90) R. F. Greenwood, *Talanta*, 1970, **17**, 999.
- (91) Z. Cisse, B. Loiseleur et P. Clechet, *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 335.
- (92) L. E. Steiner et J. Johnston, *J. phys. Chem.*, 1928, **32**, 912.
- (93) B. J. Mair, D. J. Termini, C. B. Willingham et F. D. Rossini, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1946, **37**, 229 (RP 1744).
- (94) R. Friedenberg et P. J. Jannke, *Anal. chim. Acta*, 1965, **32**, 589.
- (95) R. Friedenberg et P. J. Jannke, *Anal. chim. Acta*, 1965, **33**, 655.
- (96) R. Friedenberg et P. J. Jannke, *Talanta*, 1967, **14**, 195.
- (97) J. M. Brooks et G. Pilcher, *J. chem. Soc.*, 1959, p. 1535.
- (98) J. T. Clarke, H. L. Johnston et N. de Sorbo, *Anal. Chem.*, 1953, **25**, 1156.
- (99) R. B. Scott, C. H. Meyer, R. D. Rands Jr, F. G. Brickwedde et H. Bekkedahl, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1945, **35**, 39 (RP 1661).
- (100) T. B. Douglas, G. T. Furukawa, R. E. McCoskey et A. F. Ball, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1954, **53** (3), 139 (RP 2526).
- (101) G. T. Furukawa, D. C. Ginnings, R. E. McCoskey et R. A. Nelson, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1951, **46** (3), 195 (RP 2191).
- (102) H. M. Huffman, M. E. Gross, D. W. Scott et J. P. McCullough, *J. phys. Chem.*, 1961, **65**, 495.
- (103) R. A. Ruehrwein et H. M. Huffman, *J. amer. chem. Soc.*, 1943, **65**, 1620.
- (104) H. M. Huffman, *Chem. Rev.*, 1947, **40**, 1.
- (105) G. D. Oliver, M. Eaton et H. M. Huffman, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 1502.
- (106) J. F. Messerly, S. S. Todd, G. B. Guthrie et J. P. McCullough, *U.S. Bur. Mines Rept. Invest.* n° 6273 (1963).
- (107) J. P. McCullough et G. Waddington, *Anal. chim. Acta*, 1957, **17**, 80.
- (108) E. F. Westrum Jr, *J. chem. Educ.*, 1962, **39**, 443.
- (109) E. F. Westrum Jr, dans *Analytical Calorimetry*, R. S. Porter et J. F. Johnson Ed. Plenum Press, 1968, p. 231.
- (110) G. Pilcher, *Anal. chim. Acta*, 1957, **17**, 144.
- (111) A. J. Streiff, *Amer. N.Y. Acad. Sciences*, 1966, **137** (1), 375.
- (112) D. D. Tunnicliff et H. Stone, *Anal. Chem.*, 1955, **27** (1), 73.
- (113) J. G. Aston, H. L. Fink, J. W. Tooke et M. R. Cines, *Anal. Chem.*, 1947, **19** (4), 218.
- (114) D. R. Stull, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 2726.
- (115) D. R. Stull, *Anal. chim. Acta*, 1957, **17**, 133.
- (116) A. C. Werner et S. V. R. Mastrangelo, *J. amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5244.
- (117) V. P. Kolesov et V. N. Lushnikov, *Russian J. of phys. Chem.*, 1969, **43** (4), 585.
- (118) V. P. Belousov et V. Ponner, *Russian J. of phys. Chem.*, 1968, **42** (8), 1126.
- (119) N. P. Novoselov et K. P. Mishchenko, *Russian J. of phys. Chem.*, 1968, **42** (2), 283.
- (120) R. V. Gopala Rao, V. G. Gunjkar, S. G. Sankar et A. B. Biswas, *Indian J. pure applied Phys.*, 1967, **5**, 99.
- (121) V. P. Kolesov, E. A. Seregin et S. M. Skuratov, *Russ. J. of phys. Chem.*, 1962, **36** (3), 340.
- (122) P. Clechet, M. Coten, J. P. Dubes, J. Delafontaine et H. Tachoire, Groupe de thermodynamique expérimentale, réunion de Clermont-Ferrand, 16 octobre 1970.
- (123) J. Delafontaine, thèse de 3^e cycle, Marseille 1970, J. P. Dubes, thèse de 3^e cycle, Marseille, 1972.
- (124) E. L. Skau, *Proc. am. Acad. Arts Sci.*, 1933, **19**, 943.
- (125) E. L. Skau, *J. phys. Chem.*, 1933, **37**, 609; 1935, **39**, 541.
- (126) E. L. Skau, *J. amer. chem. Soc.*, 1935, **57**, 243.
- (127) E. L. Skau, *Bull. Soc. chim. Belges*, 1934, **43**, 287.
- (128) H. C. Dickinson et N. S. Osborne, *Bulletin of the Bureau of Standards*, 1915, **12**, 49.
- (129) H. L. Finke, J. P. McCullough, J. F. Messerly, G. B. Guthrie et D. R. Douslin, *J. chem. Thermodynamics*, 1970, **2**, 27.
- (130) J. G. Aston, M. R. Cines et H. L. Fink, *J. amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 1532.
- (131) H. L. Johnston et W. F. Giaque, *J. amer. chem. Soc.*, 1929, **51**, 3194.
- (132) G. T. Furukawa et J. H. Piccirelli, *Calorimetric Determination of the Purity of Benzene* (I.U.P.A.C., 1959), *Report of the organizing committee on the cooperative project on purity control*, Ottawa, 14 juillet 1961.
- (133) W. M. Smit, *Some comments on the cooperative test on purity determination*, lecture at Montreal symposium, 1961 et communication personnelle.
- (134) H. F. Stimson, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1949, **42**, 209 (RP 1962).
- (135) H. F. Stimson dans *Temperature, its measurement and control in Science and Industry*, Vol. III, part 1, Reinhold, 1962, p. 59.
- (136) F. D. Rossini, *J. chem. Thermodynamics*, 1970, **2**, 447.

- (137) *La Nomenclature en analyse thermique, Analysis*, 1973, **2** (6), 459.
- (138) M. J. Visser et W. H. Wallace, *Du Pont Thermogram.*, 1966, **3** (3), 13.
- (139) E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin et N. Brenner, *Anal. Chem.*, 1964, **36** (7), 1233.
- (140) A. P. Gray, *Thermal Analysis Newsletters*, n° 5.
- (141) A. P. Gray, *Thermal Analysis Newsletters*, n° 6.
- (142) P. Sanmartin et N. Régine, *J. of thermal Analysis*, 1969, **1**, 403.
- (143) E. M. Barral II et R. Diller, *Thermochimica Acta*, 1970, **1**, 509.
- (144) N. J. De Angelis et G. J. Pariello, *J. of pharmaceutical Sciences*, 1968, **57** (11), 1868.
- (145) E. M. Barral II, *Thermochimica Acta*, 1973, **5**, 377.
- (146) C. Plato et A. R. Glasgow Jr, *Anal. Chem.*, 1969, **41** (2), 331.
- (147) C. Plato, *Anal. Chem.*, 1972, **44** (8), 1531.
- (148) E. M. Barral et J. J. Thomson dans *Purification of Inorganic and organic materials*, H. M. Zief Ed., M. Dekker, 1969, chap. 7.
- (149) R. Reubke et J. A. Mollica Jr, *J. of pharmaceutical Sciences*, 1967, **56** (7), 822.
- (150) G. J. Davis et R. S. Porter, *J. of thermal Analysis*, 1969, **1**, 449.
- (151) W. P. Brennan, B. Miller et J. C. Whitwell, *Ind. Engng. Chem. Fund.*, 1963, **8** (2), 314.
- (152) G. L. Driscoll, I. N. Duling et F. Magnotta dans *Analytical Calorimetry*, R. S. Porter et J. F. Johnson Ed., Plenum press, 1968, p. 271.
- (153) A. J. Barnard Jr, E. F. Joy, K. Little et J. D. Brooks, *Talanta*, 1970, **17**, 785.
- (154) E. F. Joy, J. D. Bonn et A. J. Barnard Jr, *Thermochimica Acta*, 1971, **2**, 57.
- (155) E. E. Marti, *Thermochimica Acta*, 1972, **5**, 173.
- (156) L. R. Scott et A. P. Gray, *Purity and the D.S.C. 4 computer program for purity analysis*, Perkin-Elmer corps. Norwalk, Conn. (1969).
- (157) T. A. Zordan, D. G. Hurkot, M. Peterson et L. P. Hepler, *Thermochimica Acta*, 1972, **5**, 21.
- (158) B. N. Goldberg et E. J. Prosen, *Thermochimica Acta*, 1973, **3**, 1.
- (159) E. M. Barral II, *Thermochimica Acta*, 1973, **5**, 377.
- (160) C. Fouquey et J. Jacques, *Tetrahedron*, 1967, **23**, 4009.
- (161) C. Fouquey et M. Leclercq, *Tetrahedron*, 1970, **26**, 2637.
- (162) M. Harmelin, Groupe de thermodynamique expérimentale, réunion de Clermont-Ferrand, 16 octobre 1970.
- (163) J. S. Fok, J. W. Robson et F. C. Youngken, *Anal. Chem.*, 1971, **43** (1), 38.
- (164) F. C. Youngken, *Anal. Chem.*, 1972, **44** (3), 559.
- (165) S. V. R. Mastrangelo et R. W. Dornte, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 6200.
- (166) J. H. Badley, *J. phys. Chem.*, 1959, **63**, 1991.
- (167) H. F. Van Wijk et W. M. Smit, *Anal. chim. Acta*, 1960, **23**, 545.
- (168) H. F. Van Wijk et W. M. Smit, *Anal. chim. Acta*, 1961, **24**, 41.
- (169) B. Kallmeyer, *Z. phys. Chem.*, 1965, **46**, 23.
- (170) J. W. Tooke et J. G. Aston, *J. amer. chem. Soc.*, 1945, **67**, 2275.
- (171) A. I. Kitaigoroski, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1957, **113**, 604.
- (172) B. Bechet et L. Reinisch, *J. Chim. phys.*, 1965, **62**, 1427.
- (173) J. Timmermans, *Industrie chimique belge*, 1951, **16**, 178.
- (174) V. C. Davis et K. Robe, *Chem. Proc.*, 1969, **32** (12), 60.
- (175) A. P. Simonelli et T. Higuchi, *J. pharm. Sci.*, 1961, **50** (10), 861.
- (176) W. Swietoslowski et W. Tomassi, *Roczn. Chem.*, 1948, **22**, 105.
- (177) T. Plebanski, *Pomiary automatyka Kontrola*, 1966, **12**, 284.
- (178) W. Swietoslowski, *Roczn. Chem.*, 1947, p. 94.
- (179) W. Swietoslowski, *Przeglad Chem.*, 1948, **6** (10/11), 248.
- (180) K. L. Nelson, *Anal. Chem.*, 1957, **29** (4), 512.
- (181) S. V. R. Mastrangelo, *Anal. Chem.*, 1957, **29** (5), 841.
- (182) E. L. Skau, *J. Chim. phys.*, 1934, **31**, 366.
- Les articles publiés dans *Anal. chim. Acta*, 1957, **17** sont des communications présentées au Congrès d'Amsterdam (1957) sur le contrôle de la pureté par analyse thermométrique. Ces articles ont été également réunis par W. M. Smit dans *Purity Control by thermal Analysis*. Elsevier Pub Co, 1957.

Ouvrages consacrés à la purification des substances chimiques

- Organic Solvents*, A. Weissberger et E. Proskauer, *Technique of organic Chemistry* vol. III, Interscience 2^e Ed., 1955.
- Purification of laboratory chemicals*, D. D. Perrin, W. L. F. Arma Rego et D. R. Perrin, Pergamon, 1966.
- Progress in separation and purification*, E. S. Perry, Interscience, 1968.
- Purification of Inorganic and organic materials*, M. Zief, Ed. M. Dekker, 1969.
- Ultrapurity. Methods and Techniques*, M. Zief et R. Speights, Ed. M. Dekker, 1972.
- Organic solvents, Physical Properties and Methods of Purification*, 3^e Ed., Riddick et Bunger, 1970, Wiley Interscience.