

## Étude de la solvatation ionique aqueuse par examen des molécules de solvant en RMN du proton (\*)

par J. W. Akitt

(The School of Chemistry, Université de Leeds, Leeds LS 2 9 JT, Grande-Bretagne)



Les variations du déplacement chimique de protons de l'eau avec la température ou par addition d'un électrolyte peuvent être interprétées par les champs électriques et la polarisation mutuelle entre les ions et les molécules présents. Le déplacement chimique de l'eau à 0 et 83° peut être évalué avec précision de cette manière, les changements de polarisation mutuelle contribuant largement aux modifications du déplacement chimique. L'effet des cations peut être rationalisé en considérant qu'ils introduisent une symétrie sphérique dans l'eau sous la forme d'une sphère de solvatation dont l'interaction

électrique avec l'eau environnante sera fortement atténuée et qui sera ainsi insensible à la température alors que le déplacement chimique de la sphère de solvatation est déterminé principalement par l'interaction avec le cation. Par ailleurs, les anions semblent déformer la structure de l'eau et n'avoient aucune influence de symétrie sphérique. Leur champ électrique n'affecte pas directement le déplacement chimique de l'eau mais intervient par distorsion des liaisons hydrogène et par réduction partielle de la polarisation mutuelle qui produit, de cette façon un déplacement chimique marqué vers les champs forts alors que la dépendance vis-à-vis de la température reste faible.

Depuis le début de son utilisation, la résonance magnétique nucléaire du proton est considérée comme une technique qui permet d'examiner le phénomène de solvatation des ions; de nombreux exemples sont maintenant connus.

Cependant, les résultats obtenus en solution aqueuse peuvent donner lieu à plusieurs interprétations et j'examinerai ici celle qui propose que les champs électriques existant dans l'eau et dans les solutions aqueuses d'électrolytes sont suffisants pour expliquer les phénomènes observés. Ce point de départ semble parfait puisqu'il existe déjà la relation de Buckingham :

$$\Delta\sigma_E = -AE \cos \varphi - BE^2 \quad (1)$$

où  $\Delta\sigma_E$  est la variation du déplacement chimique du proton de la liaison X — H sous l'effet d'un champ électrique E faisant un angle  $\varphi$  avec la direction de la liaison X — H. A et B sont des constantes dont les valeurs sont approximativement  $A = 2,5 \times 10^{-2}$  u.e.s./volt et  $B = 0,75 \times 10^{-18}$  u.e.s./volt.

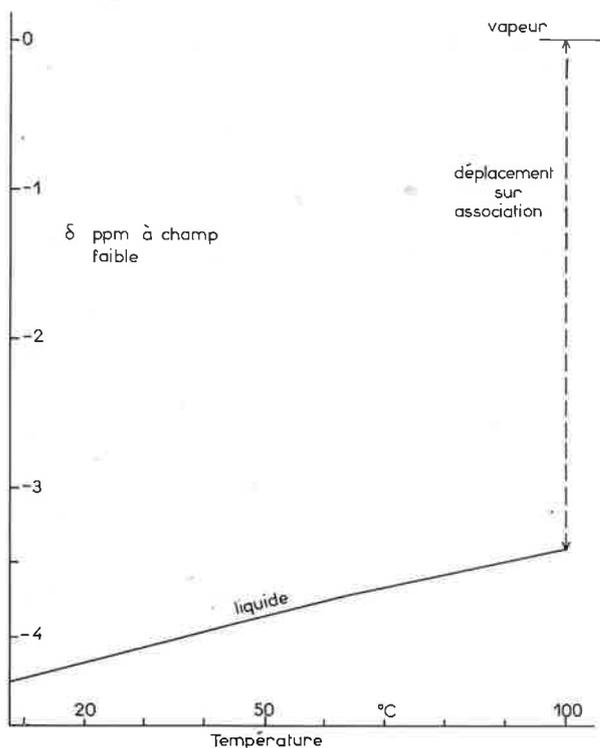
La signification physique de la relation 1 est que  $\Delta\sigma_E$  résulte du nuage électronique ( $\Delta\sigma_E$  + ou —) et aussi de la distorsion de l'orbitale électronique ( $\Delta\sigma_E$  est alors toujours —, c'est-à-dire vers les champs faibles). Il faut noter, dans le cas de l'eau, que les moments électriques sont tels qu'elle s'alignera le long du vecteur champ électrique de telle sorte que l'hydrogène subit un déplacement vers les champs faibles.

\* Conférence présentée à Nantes, devant la Section de l'Ouest, le 25 janvier 1977.

## 1. Résultats pour l'eau pure

Avant d'essayer de comprendre les résultats obtenus dans le cas d'une solution, nous devons essayer de comprendre comment se comporte la molécule d'eau elle-même. Malheureusement, bien qu'ils soient fortement discutés, les résultats obtenus pour l'eau pure ne trouvent pas une interprétation unique et je me propose d'en développer une particulière.

Les déplacements chimiques des protons de l'eau, sous forme liquide ou vapeur, ont été mesurés par de nombreux auteurs et ils sont maintenant bien connus (Figure 1). Si nous prenons comme référence la vapeur d'eau sous faible pression, nous pouvons l'assimiler à la molécule d'eau isolée. Lorsque la vapeur d'eau se condense à 100°, on trouve que le déplacement chimique pour le liquide est abaissé fortement vers les champs faibles, vers 3,42 ppm; nous le désignerons par déplacement d'association. En abaissant la température le déplacement des protons du liquide continue vers les champs faibles, puisque l'association des molécules croît, et atteint 4,39 ppm à 0 °C. Le tracé de la courbe du déplacement en fonction de la température présente une courbure légère mais nette.



**Figure 1.**  
Déplacements chimiques ( $^1\text{H}$ ) de l'eau liquide et de la vapeur d'eau entre 10 et 100 °C, par référence à la vapeur prise comme étalon.

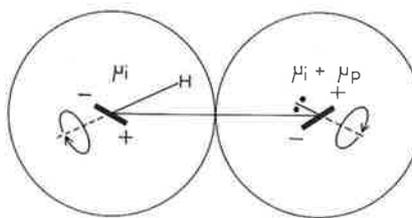
La variation du déplacement chimique se fait dans la bonne direction si l'on suppose qu'elle résulte de l'influence d'un champ électrique mais si l'on cherche à estimer l'effet du moment dipolaire d'une molécule sur un atome d'hydrogène voisin, une valeur d'environ 2,5 ppm est obtenue, valeur nettement trop faible. Cependant, si l'on fait intervenir la polarisation de la molécule d'eau et si l'on admet que la polarisation au niveau de l'oxygène produit un champ électrique secondaire sur l'hydrogène de la même molécule, il devient possible de calculer un déplacement chimique d'environ 4 ppm, c'est-à-dire une valeur proche de l'expérience.

J'ai développé cette idée et abordé des calculs basés sur le modèle de la liaison hydrogène courbée de Pople et en prenant l'hypothèse de la polarisation moyenne des molécules d'eau avancée par Eisenberg et Kauzmann. Ces valeurs sont applicables à deux températures; elles nous permettent donc de tester la valeur absolue et aussi la subordination du déplacement calculé à la température. Le champ électrique au niveau de l'hydrogène provient ainsi du dipôle induit dans la même molécule d'eau par suite de son environnement global, ainsi que du dipôle induit et du dipôle permanent de la molécule d'eau qui est liée à l'hydrogène par liaison hydrogène. Il n'est plus

nécessaire de prendre d'autres molécules en considération car leur contribution est principalement limitée à la polarisation des deux molécules liées par liaison hydrogène (Figure 2). Les résultats obtenus concordent avec ceux de l'expérience surtout si l'on considère que les effets de Van der Waals ont été négligés alors que leur contribution devrait être de l'ordre de 0,3 ppm aux déplacements calculés (Tableau 1).

**Tableau 1.**  
Déplacements chimiques calculés et mesurés de l'eau.

Température (T)	Déplacement chimique calculé	( $\delta$ ) en ppm observé
0°	- 3,89	- 4,60
83°	- 3,19	- 3,78
Moyenne ( $d\delta/dT$ )	0,0084	0,0099

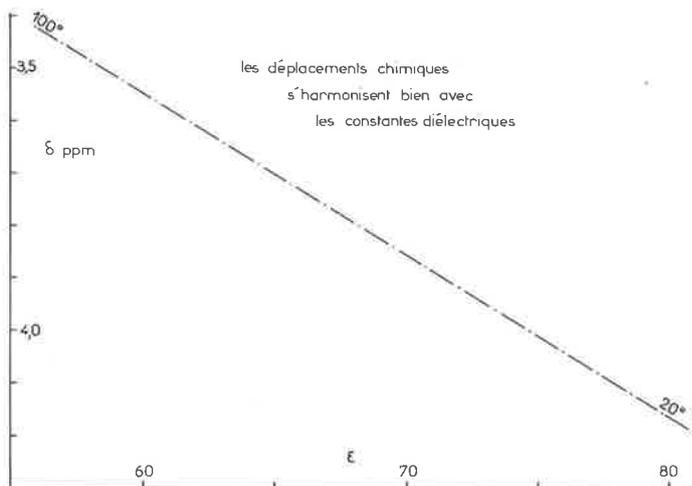


une liaison courbée entre deux  $\text{H}_2\text{O}$   
(Pople)

**Figure 2.**

Modèle suivant Pople de deux molécules d'eau à liaison hydrogène courbe. Les molécules d'eau environnantes polarisent les deux molécules indiquées en induisant des moments  $\mu_i$ ; le champ électrique au niveau de H provient de ces dipôles induits et du dipôle permanent  $\mu_p$  sur les molécules d'eau liées par liaison H. Les calculs sont une moyenne par rapport à une rotation complète des deux molécules.

Un argument supplémentaire à l'idée que la polarisation apporte une contribution au déplacement chimique de l'eau peut être obtenu en traçant la variation du déplacement chimique en fonction de la constante diélectrique. Les deux quantités sont des fonctions non linéaires distinctes de la température mais sont bien en corrélation entre elles comme l'indique la droite rigoureuse de la figure 3.



**Figure 3.**  
Déplacement chimique de l'eau en fonction de la constante diélectrique.

## 2. Influence des ions sur ce modèle

Le modèle le plus simple est celui dans lequel l'ion est placé au voisinage d'une molécule isolée. La molécule d'eau s'alignera de telle sorte qu'on obtiendra un déplacement vers les champs faibles et ce quel que soit le signe de la charge de l'ion. Néanmoins, on ignore si ce modèle pris comme état de référence est relatif à l'eau sous forme vapeur ou bien sous une forme liée par liaison H, et la prise en considération de la polarisation conduit à des déplacements calculés trop élevés.

Il est préférable de prendre le modèle d'un ion entouré d'une sphère de solvation. Si l'on représente le moment permanent et le moment induit des molécules d'eau par des charges ponctuelles, leur disposition se fait suivant des surfaces sphériques concentriques et leur influence aussi bien sur l'eau environnante qu'entre elles aura tendance à s'annuler. L'introduction d'une telle symétrie sphérique dans la structure de l'eau a plusieurs conséquences :

- le modèle simple sans polarisation doit donner des résultats sensiblement corrects ;
- le déplacement calculé pour l'eau de solvation doit se rapporter à la molécule d'eau libre non polarisée ;
- l'interaction réduite entre les hydrogènes de la couche de solvation et les moments de l'eau signifie que le déplacement chimique de la couche de solvation est insensible aux variations de température ;

## 3. Comparaison entre l'expérience et le calcul

Lorsqu'on dissout un électrolyte dans l'eau, on crée plusieurs nouveaux environnements de l'eau mais comme l'échange est rapide le signal en RMN est toujours un singulet entre 0 et 100 °C. Le déplacement chimique diffère de celui de l'eau pure, mais il peut être vers les champs faibles, ou les champs forts ou, quelquefois, à champ élevé à 0° et à champ faible à 100°. L'ordre de grandeur du déplacement augmente avec la concentration. Dans tous les cas connus la pente ( $d\delta/dT$ ) du tracé de  $\delta$  en fonction de T est inférieure à celle que donne l'eau pure. Malheureusement tous les tracés sont incurvés ce qui rend la comparaison relativement difficile. Néanmoins, si l'on trace la différence de déplacement D entre l'eau pure et la solution, on obtient une ligne droite ; la figure 4 présente un certain nombre de résultats.

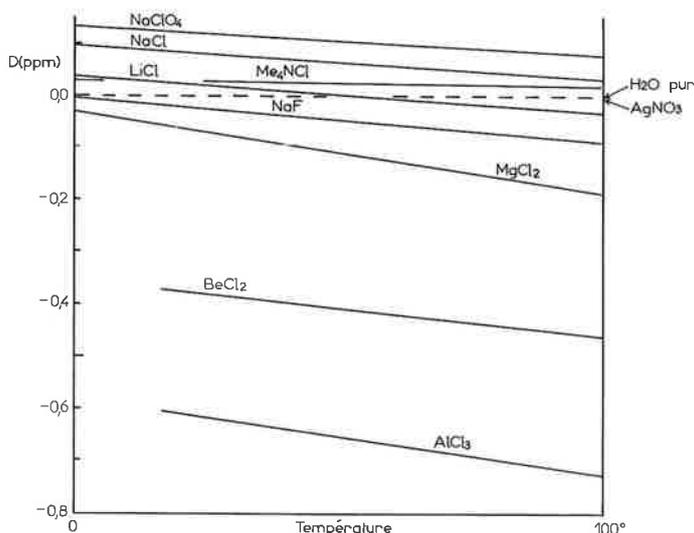


Figure 4.

Différence D entre les déplacements chimiques de plusieurs solutions molaires d'électrolyte et d'eau pure, tracée en fonction de la température. Les résultats de  $\text{AgNO}_3$  sont presque identiques à ceux de l'eau pure. Les déplacements négatifs sont vers les champs faibles.

Les courbes peuvent être rangées en trois catégories suivant leur pente. De nombreux sels ont un effet sur la pente analogue à celui que donnent les solutions de  $\text{BeCl}_2$  qui sont connues pour contenir des ions  $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . D'autres sels ont un effet plus grand ;  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{AlCl}_3$  qui ont été choisis pour l'illustrer sont connus pour donner des cations hexahydratés. D'autres encore ont un effet faible ; c'est le cas de  $\text{AgNO}_3$  et  $\text{Me}_4\text{NCl}$ . Simultanément on remarque que les sels d'un cation donné présentent des effets de pente analogues bien que les déplacements chimiques soient différents. Il se dégage

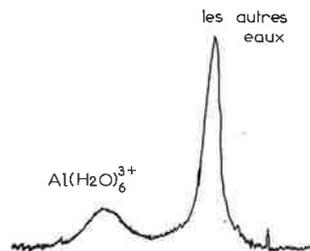
- la constante diélectrique d'une solution doit être réduite également, ce que l'on observe bien.

Jusqu'ici on a supposé que les anions et les cations se comportent de façon identique. Les résultats expérimentaux donnés ci-dessous nous montrent que ce n'est pas le cas. Les résultats actuellement disponibles sur la relaxation indiquent une réduction du mouvement de l'eau sous l'influence d'un cation, ce qui est souhaitable si l'on veut que le modèle proposé ait quelque valeur. En revanche, les anions accélèrent le mouvement de l'eau et sont souvent considérés comme des briseurs de structure. Les calculs montrent que si l'eau subit une rotation isotrope dans un champ électrique, alors l'effet du champ est nettement atténué. Il est évident que dans le cas où un anion oblige une molécule d'eau à tourner d'une façon différente de celle de la masse d'eau, l'influence de l'ion et celle de l'eau environnante sont toutes deux éliminées. Par ailleurs, lorsque le mouvement est anisotrope et limité par le champ électrique, le déplacement calculé est à peu près le même pour le modèle simple déjà décrit. Il est important de relever que les anions et les cations peuvent tous deux réduire l'interaction entre quelques molécules d'eau et la masse du solvant, mais que des mécanismes différents sont impliqués et que la couche de solvation peut présenter, ou non, un déplacement chimique en raison du champ électrique de l'ion.

que les anions n'ont aucun effet sur la pente et que les regroupements correspondent étroitement à ce qui est admis d'habitude pour la taille de la couche de solvation des cations. Malinowski a été le premier à suggérer que les nombres de solvation peuvent se mesurer à l'aide de ces variations de pente.

### 3.1. Effet des ions individuels. Déplacements du cation

Puisque les anions et les cations se comportent différemment, il est important, de toute évidence, d'essayer de séparer les effets de l'ion individuel. Par chance, certains travaux de Fratiello nous permettent de le faire sans ambiguïté. Il a montré que certaines solutions concentrées peuvent être refroidies à  $-50^\circ$  et rester liquide ; il est alors possible d'observer deux résonances de protons, l'une pour le complexe cationique et l'autre pour le reste de l'eau. Un exemple est donné sur la figure 5. Dans quelques cas il a été possible d'obtenir des spectres jusqu'à  $-120^\circ$  par addition d'un antigel tel que l'acétone. Il est possible d'obtenir les nombres d'hydratation en comparant l'aire de deux pics et certains des résultats de Fratiello sont rassemblés dans le tableau 2. On sait maintenant, par ce travail, que des complexes de solvation définis sont formés pour certains cations en solution aqueuse. L'échange est malheureusement trop rapide pour les métaux alcalins et alcalino-terreux de sorte que la résonance est un singulet dans tous les cas de température et donc on ne peut obtenir une mesure directe du nombre de solvation.



$^1\text{H}$  RMN de 3M  $\text{AlCl}_3$  à  $-50^\circ\text{C}$

(60 MHz, Fratiello)

Figure 5. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{AlCl}_3$  trois fois molaire à  $-50^\circ$ .

Tableau 2.

Nombres de solvation h des cations déterminés par RMN à basse température.

Cation	$\text{Be}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Sn}^{3+}$	$\text{Th}^{4+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{La}^{3+}$
h	4	6	6	6	9	6	6

En plus de la mesure du nombre de solvation  $h$ , on peut mesurer, bien entendu, le déplacement chimique de l'eau de solvation (Tableau 3). Ceci peut être effectué pour un faible intervalle de tempé-

**Tableau 3.**  
Déplacement chimique des complexes par rapport à la vapeur d'eau.

Cation	Mg <sup>2+</sup>	Be <sup>2+</sup>	In <sup>3+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Sn <sup>4+</sup>
δ/ppm	-5,55	-8,04	-7,22	-8,98	-8,74	-10,1

rature et il semblerait, dans les limites d'erreur de l'expérience, que les déplacements sont tous indépendants de la température comme il a été prédit plus haut dans le cas d'un complexe de solvation à symétrie sphérique. Nous sommes encouragés, bien entendu, à calculer le déplacement chimique de l'eau de solvation en ignorant la polarisation. Les valeurs qui en résultent sont trop faibles d'environ 2 ppm, mais les déplacements réels sont suffisamment élevés pour que cette erreur ne soit prise sérieusement; bien entendu il y a une excellente corrélation entre l'expérience et le calcul, suffisante en tout cas pour nous permettre d'estimer avec confiance le déplacement réel de l'eau de solvation de Ca<sup>2+</sup>.

#### 4. Modèle de calcul

Trois environnements existent pour l'eau dans ces solutions. La sphère de solvation cationique avec  $h$  molécules d'eau par cation, l'eau influencée par les anions et, enfin, le reste de l'eau qui peut être considérée comme de l'eau normale. Le déplacement chimique observé est donc une moyenne pondérée du déplacement chimique de chacun des environnements. Ainsi, à la concentration  $m$

$$\delta_{\text{obs}} = \frac{\delta_s mh + \delta_N(55,5 - mh - Fmz/2) + \delta_V Fmz/2}{55,5} \quad (II)$$

expression dans laquelle  $\delta_{\text{obs}}$  représente le déplacement observé  $\delta_s$  le déplacement chimique de l'eau cationique,  $\delta_N$  le déplacement chimique de l'eau normale,  $\delta_V$  le déplacement chimique des hydrogènes libres dans l'eau autour des anions et  $z$  est la charge des cations. Le facteur 2 vient du fait que chaque molécule d'eau possède deux atomes d'hydrogène. Si l'on prend comme référence l'eau vapeur, alors  $\delta_V = 0$ . La déviation  $D$  du déplacement par rapport à l'eau normale,  $\delta_{\text{obs}} - \delta_N$ , est donnée par la relation III :

$$D = \frac{\delta_s mh - \delta_N m(h + Fz/2)}{55,5} \quad (III)$$

Ainsi, pour  $\delta_s \approx \delta_N$  comme c'est le cas des métaux alcalins,  $D$  est déterminé principalement par  $F$  (Figure 4). La variation de  $D$  avec la température est obtenue en différenciant :

$$\frac{dD}{dT} = -m \left[ \frac{d(\delta_s)}{dT} \right] \frac{h + Fz/2}{55,5}$$

Elle montre que la pente des droites de la figure 4 est principalement déterminée par le nombre d'hydratation cationique.

Lorsque  $h$  est connu, la pente est en général voisine de la valeur présumée. Dans le cas des métaux alcalins cette pente est proche de celle trouvée pour Be(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>2+</sup>; nous pouvons calculer la valeur  $h \approx 4$ , déterminée davantage par la structure tétraédrique de l'eau que par la tendance des ions à former des complexes de coordination bien que les ions arrangent certainement l'eau d'une certaine manière. Le comportement de Me<sub>3</sub>N<sup>+</sup>, qui a davantage de molécules dans son voisinage, contraste fortement puisqu'aucune influence sur  $\frac{dD}{dT}$

n'est observée. Cet ion présente une distribution de charge fort complexe et un moment multipolaire, de sorte qu'il ne peut former une couche de solvant orientée de la même manière que les ions sphériques simples.

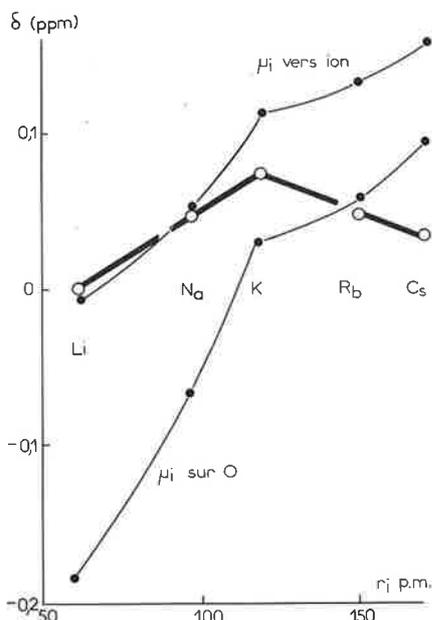
##### 4.1. Métaux alcalins

L'erreur faite dans le calcul du déplacement chimique de l'eau d'hydratation des métaux alcalins, en utilisant le modèle simple sans polarisation, est bien trop élevée pour que les résultats soient exploitables. L'expérience montre que le résultat est proche de celui de l'eau ( $\approx 4$  ppm) alors que les valeurs calculées sont inférieures de plus de la moitié. En outre, une caractéristique des mesures de RMN est que la contribution du cation ne varie pas régulièrement tout au long de la série mais présente une contribution maximum

#### 3.2. Effets de l'anion

Maintenant que nous avons la mesure du déplacement de certains cations, nous pouvons calculer quelle est la contribution des anions d'après les déplacements de la solution. Comme la chimie de plusieurs des ions du tableau 3 se complique d'une hydrolyse, j'ai limité mes calculs aux sels du magnésium et à ceux du calcium. Les anions monovalents traduisent tous le déplacement chimique de l'eau liquide vers les champs élevés d'une valeur qui croît dans le même sens que le volume de l'ion (l'anion fluorure est une exception car il réagit de façon particulièrement forte avec l'eau). Ceci est dans la direction opposée aux déplacements apportés par Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> et on peut très raisonnablement supposer que ceci se produit en raison de l'effet de rupture de structure de l'ion. Pour l'évaluer, j'avais suggéré qu'un anion devrait être considéré comme une entité créant des atomes d'hydrogène ne permettant pas de liaison hydrogène,  $f$  « libre », avec le déplacement chimique de la vapeur d'eau. On trouve que  $f$  est relativement petit, variant de 1,35 pour Cl<sup>-</sup> à 2,49 pour ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, et les nombres obtenus rendent bien compte des faibles variations de  $dD/dT$  observées pour un même groupe de sels, de sodium par exemple. Cependant, bien que le nombre  $f$  soit utile pour les calculs, il ne faut probablement pas le considérer comme un nombre d'hydratation de l'anion mais plutôt comme une mesure de la diminution de la corrélation du mouvement de l'eau autour de l'anion.

vers les champs élevés pour le potassium; c'est-à-dire  $\delta_{Li} < \delta_{Na} < \delta_K > \delta_{Rb} > \delta_{Cs}$ . Une courbe du même type se rencontre dans d'autres études mais elle ne se traduit pas dans le calcul du déplacement simple. Il semblerait que la polarisation a un rôle beaucoup plus important à jouer dans cette série d'ions pour déterminer le déplacement de l'eau. En conséquence j'ai entrepris de tels calculs pour les deux situations extrêmes des complexes M(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>, l'une avec la polarisation placée au centre des molécules d'eau (ce qui convient le mieux pour Cs<sup>+</sup>), et l'autre avec la polarisation située plus près du métal (c'est le cas pour Li<sup>+</sup>). Le dernier modèle implique un déplacement d'électrons vers le métal. Aucun des deux modèles ne prévoit un déplacement qui varie régulièrement dans la série, mais, ce qui est plus intéressant, tous deux montrent une brisure pour le potassium (Figure 6). De toute évidence les modèles sont par trop simplifiés mais le fait que les interactions électriques seules peuvent expliquer le comportement pointu est fort encourageant. Ceci implique aussi que pour une série d'ions aussi proches que les métaux alcalins le type d'interaction entre l'ion et l'eau change de façon marquée le long de la série.



**Figure 6.**  
Déplacements mesurés et calculés de solutions molaires partielles cationiques pour les métaux alcalins en fonction du rayon ionique (eau pure = 0 ppm). ○ = résultats expérimentaux de Symons. ● = calcul pour deux molécules incluant la polarisation.

## 4.2. Argent

Les ions argenteux constituent un cas ouvert à une interprétation totalement différente. Sa taille est proche de celle de  $K^+$  mais son déplacement chimique est très marqué vers les champs faibles (comme  $Li^+$ ) bien que la pente du tracé  $\delta/T$  soit presque identique à celle de l'eau pure. Nous sommes donc en face de l'énigme d'un ion qui ne semble pas hydraté mais qui a un effet de déplacement chimique élevé. Ceci peut être rationalisé en supposant que l'argent est entouré par quatre molécules d'eau mais qu'en raison de leur structure deux

## 5. Aluminium et béryllium. Seconde sphère d'hydratation

Pour ces deux ions le tracé de la courbe  $\delta/T$  est en accord avec leur nombre d'hydratation primaire et ces résultats constituent la clé de voûte de cette interprétation. Néanmoins lorsqu'on cherche à appliquer le modèle décrit plus haut pour les déplacements chimiques des solutions, on trouve que le déplacement de la solution est déplacé de façon appréciable vers les champs faibles par rapport à la valeur calculée (voir le tableau 4). Il se trouve que l'hydrolyse n'a aucun effet sur les mesures quoi qu'il soit correct, de toute évidence, de ne pas en avoir tenu compte dans le calcul original des facteurs  $f$ . Le déplacement supplémentaire doit provenir d'un quelconque effet extérieur aux ions hydratés. Le champ électrique dans la seconde sphère d'hydratation du cation est du même ordre de grandeur que celui de la première sphère d'hydratation d'un métal alcalin de sorte qu'il est raisonnable de proposer que nous sommes en présence d'un effet de champ électrique dans la seconde sphère. Les mouvements de cette sphère doivent être en corrélation avec la masse d'eau car le tracé de  $\delta$  en fonction de  $T$  n'en est pas affecté mais une polarisation suffisante doit être introduite par le champ ionique pour provoquer un déplacement vers les champs faibles. La situation est analogue à celle de  $Me_3N^+$  en quelque sorte. Les ions hydratés sont multipolaires et il existera des champs orientés localisés au voisinage des atomes d'hydrogène, résultant du champ ionique et des moments de l'eau, qui ne seront pas de symétrie sphérique mais qui auront une force suffisante pour agir sur le déplacement chimique

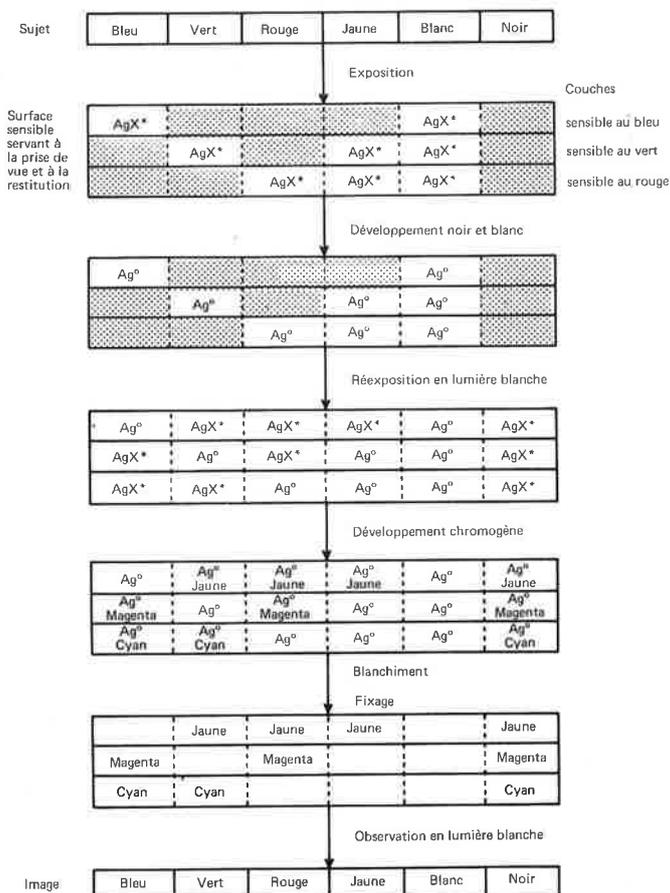
d'entre elles seulement ont tendance à se coordonner. Il y a compétition entre les deux stéréochimies avec pour résultat que le mouvement de l'eau n'est pas contrôlé par l'ion, que la polarisation de la couche de solvation n'est pas sphérique et donc qu'elle peut contribuer pleinement au déplacement chimique de l'eau. Si l'on suppose, par exemple, qu'à tout moment une molécule d'eau est contrôlée par le champ électrique ionique et qu'elle est polarisée par l'ion et par l'eau environnante, le calcul du déplacement de l'eau est très voisin de celui qui est observé.

des molécules de la seconde sphère. En fait, cette idée peut être évaluée en supposant que seules les molécules de la seconde sphère, qui sont liées par liaison hydrogène à la première sphère, sont influencées; la contribution au déplacement chimique calculé est de l'ordre de grandeur attendu ce qui constitue un argument en faveur d'une telle idée.

**Tableau 4.**  
Déplacements chimiques (en ppm) par rapport à l'eau pure, de solutions molaires de  $AlCl_3$  et  $BeCl_2$ ; contributions calculées pour  $Al(H_2O)_6^{3+}$ ,  $Be(H_2O)_6^{2+}$  et  $Cl^-$ .

	$AlCl_3$	$BeCl_2$
Déplacement observé	- 0,57	- 0,40
Déplacement attribué à $m/(H_2O)_n$	- 0,50	- 0,38
Déplacement dû à $Cl^-$	+ 0,16	+ 0,11
Déplacement inexplicable	- 0,23	- 0,13

**Remerciements :** Le British Council et la Société Chimique de France sont remerciés chaleureusement pour leur contribution financière



## Erratum

M. J. Pouradier, auteur de l'article "La chimie photographique" paru dans le n° de mars de *L'actualité chimique*, qui n'a pas corrigé personnellement les épreuves, nous signale les erreurs suivantes :

- les complexes polynucléaires signalés page 16, au bas de la 2<sup>e</sup> colonne, portent un signe - et non un signe +
- dans le tableau "Système négatif-positif" de la page 19 (2<sup>e</sup> colonne) le mot cyan doit être ajouté dans le dernier rectangle en bas et à gauche, sous le mot magenta.
- Le tableau "Système inversible à coupleurs incorporés" de la page 19 (2<sup>e</sup> colonne) comporte de nombreuses erreurs et doit être présenté de la façon suivante (ci-contre).