

Tendances récentes dans le domaine des composés oléochimiques azotés

Frédéric Garcia* chef produit, Claude Parlant* directeur de la division Produits chimiques

Recent trends in the field of nitrogenous oleochemicals derivatives

This paper presents an overview of the production of nitrogenous oleochemicals. The basic chemistry is presented along with the industrial operations. The range of product covered includes : fatty amines (primary, secondary and tertiary), amido-amines, imidazolin, amino-esters, and the derivatives of these latter compounds ranging from quaternary ammoniums to alkoxylates along with amine oxydes. The future of this industry is also quickly adressed.

Tensioactifs cationiques, synthèse, opérations industrielles, azote.

Cationic, surfactant, synthesis, industrial operations, nitrogen.

Les amines grasses et leurs dérivés ont longtemps occupé une place prépondérante parmi les composés oléochimiques azotés. Ces amines sont produites dans des installations spécifiques et mettent en jeu des réactions de nitrilation et d'hydrogénation. L'évolution récente en Europe, dans le domaine des assouplissants pour textile - qui constituaient le premier débouché en tonnage des dérivés d'amines - a conduit à la substitution du chlorure de di-sulf diméthyl ammonium (DSDMAC) par des dérivés de la famille des « esterquat », qui présentent de meilleures propriétés écotoxicologiques. Ces derniers dérivés sont produits selon des techniques de condensation entre une molécule oléochimique et une molécule où préexiste la liaison carbone-azote. Les équipements utilisés pour leur production sont moins

spécifiques que ceux des amines grasses.

Après avoir rappelé les principales caractéristiques des dérivés oléochimiques azotés, nous passerons en revue quelques unes des principales synthèses mises en jeu dans la chimie de ces produits.

Rappel des principales caractéristiques des composés oléochimiques azotés

La présence d'un atome d'azote associé à une chaîne grasse dans la molécule confère à ces dérivés un caractère tensioactif avec une possibilité d'ionisation positive de la « tête » hydrophile. C'est le cas, notamment, des sels d'ammonium quaternaire, mais aussi des amines grasses elles-mêmes lorsqu'elles sont placées en milieu polaire.

Cette ionisation positive confère à ces molécules une affinité particulière pour les substrats chargés électronégativement, affinité qui est à la base des applications des tensioactifs « cationiques ». (tableau I).

Les tensioactifs cationiques représentent un volume d'environ 160 000 tonnes en Europe, soit près de 8 % du total des tensioactifs produits.

Les dérivés azotés peuvent aussi conduire à des tensioactifs d'autres catégories : ainsi, la condensation d'un nombre suffisant de molécules d'oxyde d'éthylène (ou de propylène) sur une amine confère-t-elle à celle-ci un caractère de tensioactif non ionique.

Enfin, certains dérivés présentent, selon le pH du milieu, un caractère cationique ou anionique : Il s'agit de la classe des amphotères, qui représentent moins de 2 % du marché européen des tensioactifs mais qui connaissent la plus forte croissance.

Tableau I - Exemples d'application de tensioactifs cationiques.

Substrats	Application
Textile	Adoucissage ; neutralisation de l'électricité statique
Métaux	Inhibiteurs de corrosion
Minéraux	Dopes d'adhésivité pour bitume
	Flottation des minerais
	Antimottage des engrais
Membranes cellulaires/tissus organiques	Bactéricide, algicide, fongicide
Argiles	Argiles organophiles

* Direction Produits chimiques, Ceca SA, 12, place de l'Iris, Cedex 54, 92052 Paris-la Défense. Tél. : (1) 47.96.90.90. Fax : (1) 47.96.92.34.

Les composés oléochimiques azotés représentent donc un ensemble de produits extrêmement diversifiés par leurs structures et leurs propriétés, dont les applications concernent un grand nombre de secteurs : détergence ménagère et industrielle, industrie textile, travaux publics, engrais et minéraux, production pétrolière, traitement des métaux, base pour produits cosmétiques, etc.

Synthèses (angle industriel)

La fixation d'un atome d'azote constituant la tête hydrophile sur une chaîne hydrocarbonée peut être approchée par les grandes voies de synthèses suivantes :

a - Création directe de la liaison C-N

. Formation d'une fonction nitrile sur une chaîne hydrocarbonée suivie de son hydrogénation pour conduire à une amine grasse primaire ou secondaire.

. Amination directe d'un alcool gras.

b - Création indirecte de la liaison C-N

. Condensation d'une chaîne hydrocarbonée à terminaison carboxylique sur un composé azoté léger, hydroxylé ou non, pour donner des amido-amines, amino-esters, et/ou imidazolines.

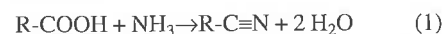
Formation directe de la liaison carbone-azote : les amines grasses

La voie nitrile

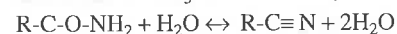
La voie industrielle principale de production des amines grasses passe par la préparation d'un nitrile à partir d'un acide gras. Ce dernier est ensuite hydrogéné pour conduire à l'amine souhaitée. La nature de la chaîne hydrocarbonée sera alors fixée par le choix de l'acide gras de départ, et le type de groupe polaire amine terminal sera déterminé par les conditions d'hydrogénation.

Préparation de nitrile gras

Le bilan de synthèse d'un nitrile peut s'écrire :



qui se décompose en les équilibres suivants :



Nous pouvons alors déterminer les paramètres de conduite de cette réaction, qui sont :

– L'eau de réaction : à évacuer en cours de réaction pour déplacer la réaction vers la formation de nitrile.

– Cinétique d'introduction de l'ammoniac : elle permet de contrôler la vitesse de réaction.

Deux procédés industriels existent.

Un procédé continu qui est le fruit des travaux de Potts. Dans ce procédé, les acides gras sont introduits en continu dans un réacteur colonne en présence d'ammoniac. L'eau de réaction produite et l'excès d'ammoniac sont tirés en tête de colonne alors que le nitrile est collecté sous forme de vapeur. L'eau de réaction est envoyée sur une unité de récupération de l'ammoniac à partir de laquelle l'ammoniac est recyclé dans le réacteur selon les dérivés que l'on veut obtenir. Le nitrile, une fois condensé, ne nécessite pas systématiquement une distillation ultérieure pour être utilisé. L'inconvénient principal de ce procédé est son manque de flexibilité qui le destine surtout à des fabrications monoproduits.

L'autre procédé qui fonctionne de manière discontinue (figure 1) consiste en l'introduction, dans un réacteur acier inox, de la totalité de la charge d'acide gras en présence d'un catalyseur de type oxyde métallique. Le milieu réactionnel est ensuite graduellement porté en température à 250-300 °C avec introduction d'ammoniac. L'eau de réaction contenant l'ammoniac en excès est extraite, condensée puis traitée dans l'unité de rectification. L'ammoniac collecté est recyclé dans le réacteur nitrile. Le nitrile produit est généralement distillé. Cette

opération de distillation peut être conduite dans le même réacteur ou dans un réacteur dédié. Les paramètres de suivi de cette réaction sont l'indice d'acide de la masse réactionnelle qui caractérise le taux de transformation de l'acide gras de départ en nitrile et l'alcalinité amide qui rend compte de la formation d'amide. Le procédé discontinu présente l'avantage d'être plus souple que le procédé continu et, par ce fait, de permettre l'élaboration de gammes de produits diversifiées, adaptées aux besoins des marchés industriels.

Le nitrile obtenu est ensuite hydrogéné.

Hydrogénation

L'hydrogénation d'un nitrile en présence d'un catalyseur type nickel de Raney se déroule suivant :



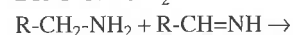
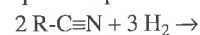
Amine primaire

et/ou



Amine secondaire

que l'on peut décomposer en :



Suivant la nature de l'amine souhaitée, différents agents sont utilisés pour favoriser la réaction (2) ou (2'), ces dernières étant compétitives.

De nombreuses études et brevets ont été déposés sur les moyens d'orienter la sélectivité de ces différentes réactions. Ces recherches portent sur le catalyseur d'hydrogénation, sur des cocatalyseurs et sur les conditions opératoires.

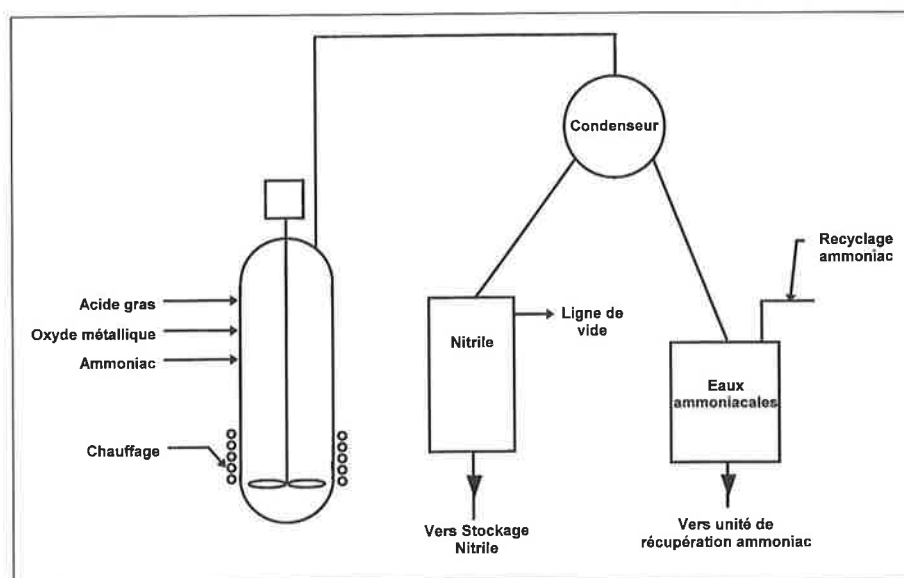


Figure 1 - Schéma d'un réacteur pour la production de nitrile en discontinu.

Un exemple de procédé industriel discontinu est illustré sur la *figure 2*. Il commence par l'introduction du nitrile dans l'unité d'hydrogénation, suivie de son chauffage à 130-150 °C en présence du catalyseur nickel sous pression partielle d'ammoniac et avec agitation. L'hydrogène est ensuite introduit jusqu'à atteindre une pression de service de 30 bars. Le déroulement de la réaction est suivi par mesure de l'alcalinité du milieu réactionnel qui caractérise la basicité de ce dernier et donc la formation d'amine.

Les points clefs de la conception d'un hydrogénateur sont :

- Le système d'introduction de l'hydrogène qui doit assurer sa bonne mise en contact avec la masse réactionnelle.
- L'agitation qui doit garantir une bonne diffusion de l'hydrogène dans le nitrile. Les systèmes utilisés comprennent des agitateurs fixes de grande puissance ou la recirculation à fort débit de la masse réactionnelle (système dit en boucle (*figure 2*)).
- La bonne dispersion et la récupération du catalyseur d'hydrogénation.

Les amines secondaires sont préparées par hydrogénation en présence d'un catalyseur spécifique en retirant l'ammoniac formé pour favoriser la réaction (2'). Leur préparation peut être réalisée sur le même équipement que celui utilisé pour les amines primaires (*figure 2*). La synthèse débute par introduction du nitrile dans l'hydrogénateur puis chauffage à 130-150 °C en présence du catalyseur nickel sous agitation. L'addition d'hydrogène à des pressions de travail de

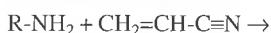
30 bars conduit à son absorption totale. La température est ensuite portée à 200-250 °C et l'ammoniac généré par la désammoniation est soutiré en continu du réacteur.

La qualité de l'amine secondaire est contrôlée par son alcalinité.

Les hydrogénateurs permettent aussi la synthèse de polyamines grasses. Ces composés répondent à la formule générale :



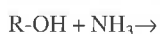
avec n compris entre 1 et 5 généralement, et sont obtenus par addition d'acrylonitrile sur une amine primaire pour conduire à un alkyl-amino nitrile qui est ensuite hydrogéné pour donner une diamine. Les termes supérieurs (polyamines grasses) sont obtenus en répétant cette réaction de base :



Diamine

La voie alcool gras

L'amination directe d'un alcool gras par l'ammoniac ou la diméthylamine se déroule comme suit :



pour l'ammoniac et selon :



pour la diméthylamine.

L'avantage de la voie alcool sur la voie nitrile est de nécessiter un équipement réactionnel moins complexe (1 seul réacteur).

Une différence importante pourra cependant localement exister selon les

différences de prix entre alcools et acides gras, car les alcools sont des produits plus élaborés.

La principale application industrielle de cette voie est la préparation d'amine tertiaire mono-alkyl à l'aide de diméthylamine.

La voie ammoniac est en effet peu sélective et conduit à un mélange d'amines primaire, secondaire et tertiaire.

Formation indirecte de la liaison carbone-azote : condensation

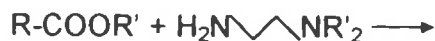
La formation du groupe hydrophile azoté est, dans ce cas, réalisée par jonction entre la chaîne grasse et un radical polyfonctionnel contenant déjà la liaison C-N. Cette jonction, selon la nature du radical, peut prendre la forme d'une liaison amide ou ester.

Amido-amines

La réaction de base consiste en l'addition d'une polyamine légère sur un acide gras ou un ester gras pour créer une liaison amide et apporter les sites amines qui vont constituer la tête hydrophile. Cette condensation produit de l'eau ou l'alcool associé de l'ester selon :



pour une base acide gras et



pour une base ester gras.

Les acides carboxyliques couramment employés sont des acides gras naturels tels que : octanoïque, laurique, palmitique, stéarique, ou oléique. Les esters méthyliques ou éthyliques des acides suscités peuvent aussi être utilisés.

Les polyamines disponibles commercialement pour l'addition sont (*tableau II*) :

- La diméthyl-aminopropyle amine (DMAPA), obtenue par addition d'acrylonitrile sur la diméthylamine, suivie d'une hydrogénation.

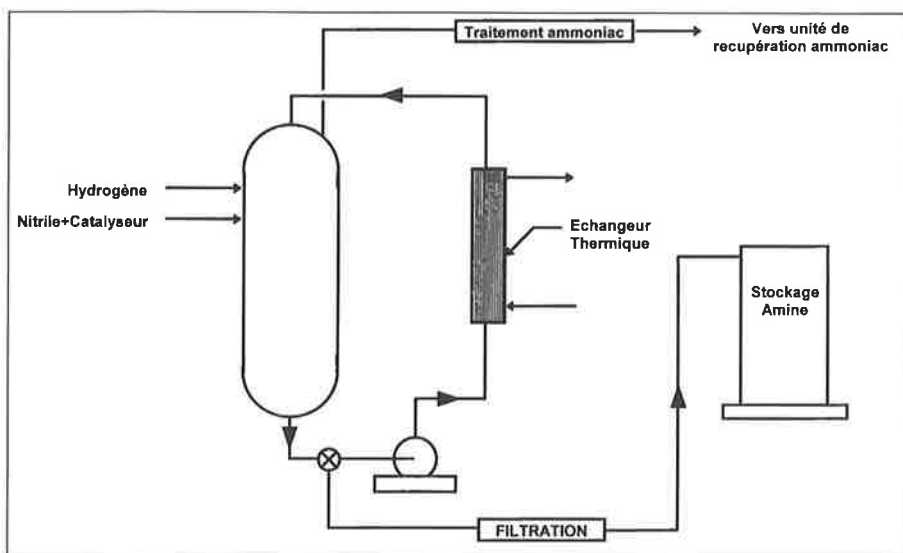
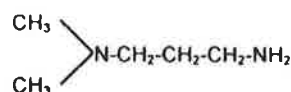
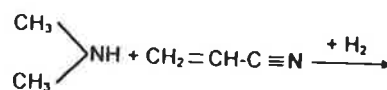


Figure 2 - Schéma d'un hydrogénateur selon le procédé dit en boucle.

Tableau II - Structure des principales molécules disponibles pour addition.

EDA : H₂N - C₂H₄ - NH₂
DETA : H₂N - C₂H₄ - NH - C₂H₄ - NH₂
TETA :
 H₂N - C₂H₄ - NH - C₂H₄ - NH - C₂H₄ - NH₂
TEPA :
 H₂N - C₂H₄ - NH - C₂H₄ - NH - C₂H₄ - NH - C₂H₄ - NH₂
AEEA : H₂N - C₂H₄ - NH - C₂H₄ - OH
DMAPA : (CH₃)₂N-CH₂-CH₂-NH₂
TEA : OH-H₄-N(C₂H₄-OH)₂

– Des polymères de l'éthylènediamine (EDA) tels que la diéthylènetriamine (DETA), la triéthylènetétramine (TETA) ou la tétraéthylènepentamine (TEPA).

– Des dérivés de l'EDA comme l'amino-éthyl éthanol amine (AEEA), l'amino-éthyl pipérazine...

Les amidoamines peuvent être produites sur un équipement réactionnel assez simple tel que, par exemple, un réacteur (inox 316) équipé d'une colonne remplie, d'un bullage d'azote, d'une ligne de vide, d'un condenseur et d'un système d'agitation. La synthèse débute généralement par une fusion de la masse réactionnelle aux environs de 80 °C, suivie de l'addition lente de la polyamine. Le début de la réaction est exothermique (addition acide/base) mais il faut ensuite porter la température du milieu à 150-180 °C, température à laquelle l'eau (base acide gras) ou l'alcool (base ester gras) formés peuvent alors être extraits de la masse réactionnelle. L'élimination de l'eau peut aussi être assistée par bullage d'azote ou entraînement azéotropique à l'aide de toluène ou de xylène. Le maintien d'un

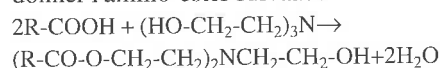
léger vide peut aussi aider à éliminer l'eau de réaction alors que le maintien d'une légère pression positive sera nécessaire pour l'utilisation d'une polyamine volatile, en élevant son point d'ébullition.

Les inconvénients de cette synthèse sont la difficulté d'obtention d'amidoamines de structures bien définies et à faible coloration ainsi que la prévention de la formation d'imidazoline (voir, ci-après, les réactions de cyclisation) si ce n'est pas le but souhaité. L'utilisation d'un ciel d'azote, l'addition d'anti-oxygène, d'oxyde de calcium peuvent être recommandés pour diminuer la prise de coloration du milieu.

On pourra aussi signaler, comme réaction secondaire, la formation de diamide ou triamide si la polyamine condensée le permet. Le contrôle de cette réaction est généralement obtenu par utilisation d'un excès de polyamine qui favorise la formation de mono-amide.

Ester amines

L'utilisation d'une liaison ester pour apporter l'atome d'azote sur la chaîne est bien représentée par la condensation d'un acide gras sur la triéthanolamine pour donner l'amino-ester suivant :



Ce composé une fois quaternisé (voir ci-après, la réaction de quaternisation) donne un ester-quat important pour l'adoucissage textile.

Synthèse des dérivés

L'ensemble des molécules présentées ci-dessus sont à la base d'une gamme importante de dérivés obtenus par synthèse dans le but de modifier les propriétés originales des composés de départ. Les principales réactions sont :

- La quaternisation qui donne un caractère plus fort au groupement cationique en installant une charge positive permanente sur

l'atome d'azote. Cette augmentation d'ionnicité permet d'accroître la dispersibilité aqueuse du dérivé et augmente sa faculté d'adsorption sur les surfaces chargées négativement telles que fibres textiles, membranes cellulaires...

- L'alkoxylation, avec principalement l'oxyde d'éthylène ou de propylène, va aussi modifier la balance hydrophile/lipophile du tensioactif.
- L'oxydation par le peroxyde d'hydrogène qui conduit à des composés aux propriétés particulières.
- La cyclisation réalisée sur des amidoamines susceptibles de voir leur « tête » azotée se cycliser en une imidazoline.

Quaternisation

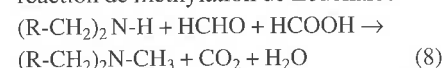
Les produits issus de cette chimie, les Quats, sont principalement utilisés en tant qu'adoucissants et/ou antistatiques textiles en raison de leur grande substantivité à l'égard des fibres et de leur possibilité de dispersion aqueuse.

La deuxième grande classe d'application est constituée par les biocides ou le groupe quaternaire agit en modifiant la respiration cellulaire des bactéries.

Les principales formes commerciales utilisées sont données tableau III.

Cette réaction de quaternisation s'opère sur des atomes d'azote tertiaire.

Une voie de synthèse importante de ces amines tertiaires part de l'amine secondaire (voir la réaction (2'), ci-dessus) selon la réaction de méthylation de Leuckart :



La quaternisation de l'azote tertiaire est effectuée, en présence d'isopropanol, par un des agents d'alkylation indiqué au tableau IV :

La réaction de base se schématise comme suit :

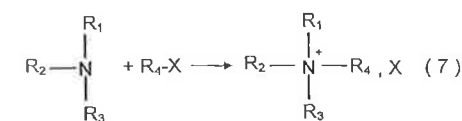


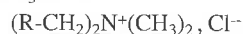
Tableau IV - Structure des principaux agents de quaternisation.

Chlorure de méthyle	CH ₃ Cl
Sulfate de diméthyle	(CH ₃) ₂ SO ₄
Sulfate de diéthyle	(C ₂ H ₅) ₂ SO ₄
Acide monochloracétique	Cl-CH ₂ -COOH
Chlorure de benzyle	C ₆ H ₅ -CH ₂ Cl

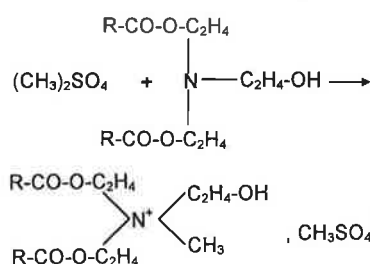
Tableau III - Structure des principaux quaternaires.

Structure	Application
	Biocide
	Adoucissant
	Adoucissant
	Adoucissant

Une application industrielle importante de cette réaction concerne la quaternisation de l'amine tertiaire de suif (« di-suif, monométhyle ») par le chlorure de méthyle pour fabriquer le chlorure de di-suif diméthylammonium très largement utilisé comme adoucissant textile jusqu'à un passé récent.



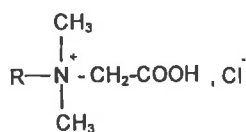
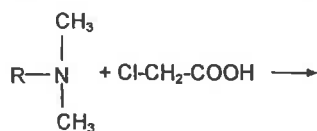
Ce dérivé, dans l'application considérée, a aujourd'hui été remplacé en Europe par des « ester-quats » et, en particulier, l'ester quat dérivé de la triéthanolamine (voir, ci-dessus, l'obtention d'amino-ester), qui présentent de meilleures caractéristiques écotoxicologiques.



Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser le sulfate de diméthyle pour parvenir à une réaction complète dans des durées acceptables.

Outre l'adoucissage textile, les principales utilisations des sels d'ammoniums quaternaires sont la désinfection, l'action bactéricide et le traitement organophile des argiles.

Une quaternisation d'un type particulier est réalisée par traitement d'une amine tertiaire par l'acide monochloracétique :



Le quaternaire ainsi obtenu est un « amphotère » : cationique en milieu acide et anionique en milieu basique. Les principales utilisations de ces produits sont la détergence (liquides vaisselle) et, surtout, les shampooings et gels douche.

Alkoxylation

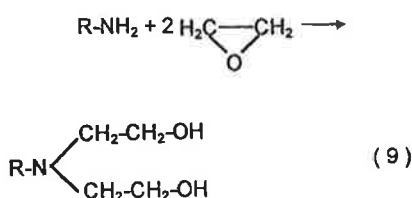
Une large gamme d'alkoxylats peut être préparée à partir des amines grasses

pour peu qu'elles comportent au moins un atome d'hydrogène actif. Les agents d'alkoxylation les plus courants sont l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène.

L'augmentation du nombre de molécules d'alkoxyde additionnées sur l'amine diminue son caractère cationique pour conduire à un comportement comparable à celui d'un tensioactif non-ionique.

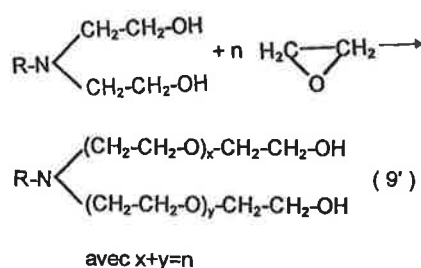
Cette synthèse débute généralement par une première étape, ne nécessitant pas de catalyseur, d'addition de l'alkoxyde sur le ou les hydrogènes actifs de l'amine.

En prenant pour exemple l'addition d'oxyde d'éthylène sur une amine primaire, nous avons :



Cette réaction se conduit vers 90-120°C sans ajout de catalyseur et sous faible pression. Un purgeage d'azote pourra être utilisé pour la sécurité et pour diminuer la prise de coloration.

Les molécules suivantes d'oxyde d'éthylène sont ajoutées sur les groupes hydroxiles pour conduire aux adduits supérieurs. Une catalyse basique peut être utilisée et la réaction est alors conduite vers 150 °C selon :



Il est aussi possible d'additionner de l'oxyde de propylène selon des procédures voisines. La réaction sera cependant réalisée à une température supérieure.

L'alkoxylation des amines secondaires est aussi possible mais, étant donné la plus faible réactivité de l'hydrogène présent sur l'azote secondaire, il sera nécessaire de travailler à température plus élevée.

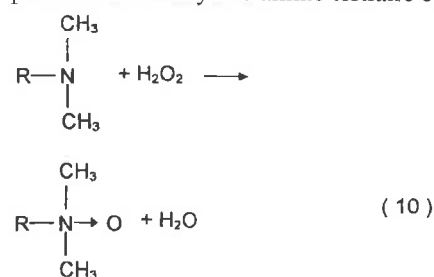
Il faut toutefois signaler que la manipulation d'oxyde d'éthylène et/ou de propylène requiert l'emploi de matériels

et de procédés garantissant un niveau élevé de sécurité.

Oxydation

Cette catégorie de dérivé est non-ionique en milieu neutre ou alcalin et retrouve un caractère cationique par protonation en milieu acide.

La nomenclature exacte de ces produits est N-oxyde d'amine tertiaire et



ils sont obtenus par oxydation d'amine tertiaire à l'aide de peroxyde d'hydrogène selon :

Ces produits sont préparés et manipulés uniquement en solution aqueuse en raison de l'instabilité d'un oxyde d'amine à 100 % ainsi qu'aux risques de décomposition qui seraient alors associés à la manipulation de peroxyde anhydre.

Ils sont donc le plus souvent rencontrés en solution aqueuses à 30 % ou dans des solvants moins polaires comme les alcools légers (éthanol, isopropanol, etc.) lorsque des concentrations supérieures sont souhaitées.

La contrainte la plus importante demandée à l'équipement réactionnel devra être sa compatibilité avec le peroxyde d'hydrogène. On choisira donc des réacteurs verrés. Le procédé devra aussi exclure tout risque d'accumulation d'amine (organique) non réagie avec le peroxyde d'hydrogène. Toute les précautions associées à la manipulation de solution aqueuse de peroxyde de concentration variant entre 35 et 70 % devront être employées.

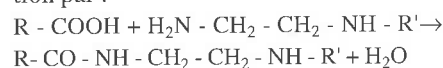
Une synthèse représentative débute par l'addition lente, sous agitation, de la solution aqueuse de peroxyde à l'amine tertiaire. La concentration de la solution de peroxyde sera choisie en fonction de la concentration d'oxyde d'amine visée. Cette addition sera réalisée vers 60-80 °C et un équipement de refroidissement sera nécessaire en raison de l'exothermicité de cette réaction. Les temps de synthèse peuvent varier de 6 à 24

heures selon les températures de travail, les types de catalyseur employés ou la concentration visée.

Cyclisation

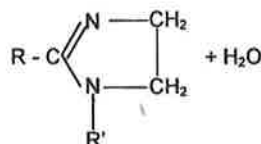
Les imidazolines sont obtenues en poursuivant la synthèse des amidoamines à température plus élevée dans le cas où la polyamine condensée comporte au moins un motif éthylènediamine (EDA) associé à un autre radical (R').

Nous pouvons représenter cette réaction par :



amido-amine

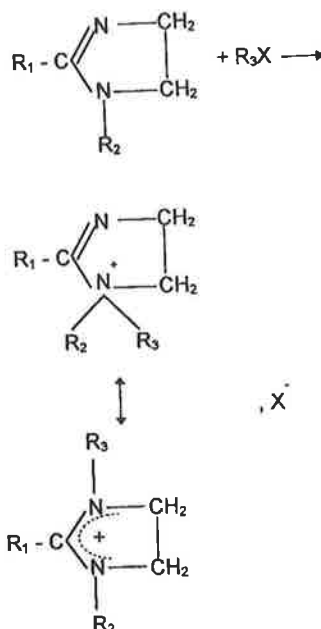
suivie d'une cyclisation conduisant à :



Un des problèmes auquel on peut se voir confronté lors de la production d'imidazolines est la faible stabilité intrinsèque de certaines formes. La cyclisation étant, en effet, obtenue par déshydratation, on comprendra, étant donné le désavantage thermodynamique d'un cycle à 5 atomes, que ce dernier soit sujet à une hydrolyse conduisant à son ouverture et à sa rétrogradation en amido-amine.

Une des voies possible de stabilisation est la quaternisation de l'azote

tertiaire qui bloque le cycle et conduit aux imidazoliniums selon :



Conclusion

Cet article rappelle les deux grandes voies de synthèse industrielle des composés oléochimiques azotés :

- Création directe d'une liaison carbone-azote sur la terminaison d'une chaîne grasse par un important apport énergétique, pour conduire aux amines grasses et à leurs dérivés.

- Liaison à une chaîne organique « grasse » d'un groupe contenant déjà cette liaison carbone-azote qui ouvre sur les amido-amines, esters amines et leurs dérivés.

Ces deux types de chimie conditionnent ainsi le développement de ces deux classes de produits. Alors que les amines grasses et dérivés conservent une part très importante dans les applications industrielles (industrie du textile, des métaux, du bâtiment et travaux publics, des engrais...), les contraintes liées à l'environnement qui touchent tout particulièrement certains autres secteurs, telle la détergence, favorisent le développement des synthèses par condensation. En effet, la fonction (amide, ester...) condensée sur la chaîne hydrocarbonée augmente la fragilité de la molécule et favorise ainsi sa biodégradation.

Ceci a d'ailleurs entraîné ces dernières années en Europe des réductions de capacité d'amines grasses qui sont maintenant au niveau des besoins du marché.

Un autre facteur de développement pour les technologies par condensation résulte du fait qu'elles constituent une voie d'accès privilégiée aux molécules de base pour tensioactifs amphotères dont les applications en cosmétique et détergence sont en rapide croissance.

Références

- [1] Richmond J.M., *Cationic surfactants : organic chemistry*, vol. 34, M. Dekker Inc., 1990.
- [2] Jungermann E., *Cationic surfactants*, M. Dekker Inc., vol. 4, 1970.
- [3] Astle M.J., *Industrial organic nitrogen compound*, n° 150, Reinhold Publishing Corp., 1961.

Serveur de la Société Française de Chimie :
<http://www.sfc.fr>

Adresse électronique de la Société Française de Chimie :
sfc@idf.ext.jussieu.fr