

EXTRAIT DU BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ ROYALE DES SCIENCES
DE LIÈGE

N° 1 — 1957

LA DIAGNOSE DES ALCOOLS
PAR SPECTROMÉTRIE INFRA-ROUGE

par P. TARTE
(Université de Liège)

LOUVAIN
ÉTABLISSEMENTS CEUTERICK
66 RUE VITAL DECOSTER

1957

LA DIAGNOSE DES ALCOOLS PAR SPECTROMÉTRIE INFRA-ROUGE

par P. TARTE (*)
(Université de Liège)

RÉSUMÉ

La diagnose des alcools par spectrométrie infra-rouge peut être tentée par l'étude des bandes correspondant aux vibrations caractéristiques ν_{OH} , ν_{CO} et δ_{OH} . Toutefois, le manque de données expérimentales à la fois précises et systématiques ne permet pas de résoudre ce problème dès que l'on s'adresse à des alcools à chaîne carbonée quelque peu complexe. A cet égard, l'étude du comportement de la vibration ν_{OH} a donné des résultats encourageants.

INTRODUCTION

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude du spectre de vibration (Raman et Infra-rouge) des alcools. Mais si les résultats expérimentaux ne manquent pas dans ce domaine, les interprétations par contre sont encore confuses, ou même contradictoires.

En particulier, les travaux récents sur l'attribution de la vibration de déformation du groupe OH donnent l'impression d'une situation inextricable.

Le but de cet article est, non seulement de comparer les diverses hypothèses en présence, mais également d'indiquer les causes de la complexité du problème et les possibilités de recherches futures dans ce domaine.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

L'analyse fonctionnelle par spectrométrie infra-rouge repose essentiellement sur le fait que tout groupement d'atomes donne

(*) Note présentée par L. D'OR.

naissance, dans le spectre Infra-rouge (**), à une ou plusieurs bandes d'absorption qui *peuvent* être caractéristiques de ce groupement. En pratique, pour qu'une bande d'absorption infra-rouge soit réellement caractéristique d'un groupe fonctionnel donné, et permettre par conséquent d'identifier la présence de ce groupement dans une molécule inconnue, plusieurs conditions doivent être remplies. Ces conditions se rapportent à la situation générale de la bande dans le spectre, à son intensité, et enfin à l'influence, sur la position de cette bande, des groupements voisins. Nous discuterons brièvement l'importance de ces trois facteurs.

1°) *Situation générale de la bande dans le spectre*

Il faut évidemment que cette bande soit située dans une région spectrale aisément accessible. Certains laboratoires de recherches possèdent un appareillage qui leur permet d'atteindre la région de 40 ou même 50 μ ; mais le matériel « standard » qui équipe la plupart des laboratoires analytiques ne peut explorer que la région de 2 à 16 μ . Cette région est d'ailleurs, de loin, la plus caractéristique et la plus intéressante au point de vue analytique.

2°) *Intensité de la bande*

L'importance de ce facteur est évidente : une bande d'absorption ne peut être identifiée sans ambiguïté que si elle possède une intensité intrinsèque suffisante : cette condition doit être remplie pour qu'il n'y ait pas confusion avec d'autres bandes éventuellement présentes dans cette région spectrale. Une bande faible ne peut donc être caractéristique que dans le cas — passablement rare — où elle se trouve dans une région spectrale généralement « vide ».

3°) *Fixité de sa fréquence*

Pour qu'une bande soit réellement caractéristique d'un groupement fonctionnel donné, il est indispensable que sa fréquence varie aussi peu que possible quand on fait varier le squelette carboné

(**) Nous négligerons ici le fait que certaines fréquences sont inactives en infra-rouge lorsque la molécule étudiée possède une symétrie élevée : ce cas ne se rencontre pas chez les alcools.

portant le groupement fonctionnel considéré. C'est la base même de l'analyse fonctionnelle par spectrométrie infra-rouge.

Il est d'ailleurs possible de prévoir, assez grossièrement du moins, dans quelle mesure cette condition sera réalisée : la fixité de la fréquence dépend de l'absence ou de la présence, dans le voisinage immédiat du groupement fonctionnel considéré, d'un autre groupement possédant une fréquence de vibration voisine. En effet, si deux groupements contigus possèdent des fréquences de vibration comparables, il peut se produire entre ces vibrations un couplage plus ou moins important, couplage qui modifiera les fréquences de vibration elles-mêmes.

Un cas extrême est fourni par l'ensemble des liaisons C - C d'une molécule aliphatique : chacune de ces liaisons, prise isolément, posséderait pratiquement la même fréquence de vibration ; mais en fait, les fréquences correspondant à l'ensemble des liaisons C - C sont dispersées dans un domaine spectral relativement étendu : plusieurs centaines de cm^{-1} (*).

Appliquons ces quelques règles au cas particulier des alcools. Les vibrations éventuellement typiques sont localisées dans le groupement fonctionnel >C-OH : ce sont donc les vibrations de valence ν_{OH} et ν_{CO} , les vibrations de déformation δ_{COH} et δ_{CCO} , et enfin la vibration de torsion COH.

La vibration de torsion COH est très mal connue. Dans l'alcool méthylique gazeux (le seul cas où elle ait été bien étudiée), elle tombe dans le domaine des très basses fréquences, qui est rarement accessible. Ce mode de vibration n'est donc actuellement d'aucun secours au point de vue analytique.

De même, la vibration de déformation C-C-O possède également une fréquence relativement basse (de l'ordre de 400 cm^{-1}), ce qui la rend inaccessible aux appareils munis de l'équipement standard ; de plus, sa fréquence doit être assez sensible à l'influence des groupements d'atomes voisins. Nous la négligerons également dans la suite de cet exposé.

Il nous reste donc à discuter en détail le comportement des trois vibrations suivantes : ν_{OH} , $\nu_{\text{C-O}}$ et δ_{COH} .

(*) A côté de ces effets à caractère essentiellement mécanique, il existe également des influences électroniques, résultant par exemple du voisinage d'un atome d'halogène, ou d'une liaison multiple.

LA VIBRATION DE VALENCE ν_{OH} .

C'est le mode de vibration le plus caractéristique des alcools, et aussi le seul pour lequel il n'y a pas de divergences fondamentales dans les interprétations des différents auteurs.

Il faut immédiatement noter que les résultats sont très différents suivant l'état d'agrégation de l'alcool étudié. En phase condensée, ou en solution concentrée, les alcools sont fortement associés, et cette association, qui se réalise par le groupement hydroxyle, modifie dans une notable mesure les fréquences de vibration de ce groupement. Pour obtenir les fréquences du groupement hydroxyle « libre » (c'est-à-dire non perturbé par les phénomènes d'association), il faut travailler en phase gazeuse ou en solution très diluée dans un solvant inerte tel que CCl_4 .

1^o) *Fréquence OH « libre »*

Tous les travaux modernes, exécutés avec une dispersion et une résolution suffisantes, montrent que la bande correspondant à la fréquence OH « libre » est confinée dans une étroite région spectrale comprise entre 3650 et 3600 cm^{-1} (1) (2).

La présence d'un groupement OH peut donc être décelée d'une façon indiscutable grâce à l'existence de cette bande, qui est particulièrement typique à la fois par sa situation dans une région spectrale caractéristique (on n'y trouve pas d'autres bandes intenses que celles dues aux vibrations OH) et par la fixité de sa fréquence.

Toutefois, ce manque de sensibilité aux influences structurales, qui constitue un avantage considérable au point de vue identification de la bande, devient un gros inconvénient si l'on désire faire une analyse plus poussée et déterminer, par exemple, si l'alcool étudié est primaire, secondaire ou tertiaire.

Selon Bateuv et Matveeva (3), les spectres Raman seraient caractéristiques, avec des fréquences ν_{OH} de 3632 , 3622 et 3615 cm^{-1} pour les alcools primaires, secondaires et tertiaires respectivement.

Jusqu'à présent, il n'existe pas encore d'étude similaire (à la fois précise et systématique) en spectrométrie infra-rouge : la plupart des résultats ont été obtenus avec un prisme de $NaCl$, dont la dispersion est très faible dans le domaine spectral envisagé ici. Dans ces conditions, l'erreur sur les mesures de fréquences

est d'environ 10 cm^{-1} , c'est-à-dire du même ordre de grandeur que l'effet à mettre en évidence. Il existe bien quelques mesures précises (obtenues avec un prisme de LiF, ou un spectromètre à réseau), mais elles portent sur un nombre d'alcools beaucoup trop restreint pour qu'il soit possible d'en tirer des conclusions générales. Signalons cependant que ces quelques mesures (4) suffisent à démontrer l'existence d'écarts sérieux à la règle énoncée par Bateuv et Matveeva (3).

2°) *Fréquences OH associées*

On observe dans ce domaine une grande diversité de résultats. En effet, la position, l'intensité et la forme des bandes OH dépendent fortement de la longueur du pont hydrogène — O — H...O, — donc de la nature de l'alcool, de la température, de la nature du solvant et de la concentration si on travaille en solution.

L'influence de la nature de l'alcool et de la concentration des solutions a été étudiée systématiquement par Fox et Martin (4) et Smith et Creitz (5).

Lorsqu'il n'y a pas empêchement stérique (c'est le cas pour tous les alcools primaires, et pour la plupart des alcools secondaires et tertiaires), on observe systématiquement, dans le spectre du liquide pur, une bande large et intense, dont le maximum d'absorption est voisin de 3330 cm^{-1} (3μ). Cette bande est attribuée par les auteurs précités à des polymères.

On retrouve cette bande dans les spectres de solutions concentrées, mais alors, il apparaît en outre deux nouvelles bandes (pour autant que l'on utilise un solvant inerte tel que CCl_4), vers 3500 cm^{-1} ($\sim 2.86 \mu$) et vers 3630 cm^{-1} ($\sim 2.75 \mu$), attribuées à des molécules dimères et monomères respectivement.

En effet, l'étude systématique de l'intensité de ces bandes en fonction de la concentration des solutions (1) (5) montre que la dilution des solutions est accompagnée des phénomènes suivants :

a) dans le domaine des concentrations moyennes [~ 1 molaire (*)] la bande de basse fréquence (3330 cm^{-1}) diminue d'intensité au profit des deux autres bandes, dont l'intensité croît.

b) dans le domaine des faibles concentrations [~ 0.05 molaire(*)], la bande de basse fréquence devient très faible ou

(*) Ces chiffres ne donnent qu'un ordre de grandeur très grossier : ils peuvent dépendre, dans une assez large mesure, de la nature de l'alcool.

disparaît totalement; l'intensité de la bande 3500 cm^{-1} (attribuée au dimère) diminue également, au profit de la bande située vers 3630 cm^{-1} (monomère).

c) dans le domaine des très faibles concentrations (0.01 molaire ou moins), il ne reste plus que la bande de haute fréquence (3630 cm^{-1}) attribuée au monomère.

Cette évolution correspond bien à la disparition progressive des molécules polymères et dimères quand la concentration décroît.

Si l'on s'adresse maintenant à des alcools secondaires ou tertiaires fortement substitués au voisinage du groupe C-OH, la formation de polymères n'est plus possible (empêchement stérique) et il n'existe plus, dans le liquide pur ou en solution concentrée, que des molécules dimères et monomères. La proportion de ces dernières dépend d'ailleurs de la nature et du nombre des groupements substituants: dans les cas extrêmes (par exemple le 2.2.4.4.tetraméthyl 3 isopropyl 3 pentanol), la formation de dimère devient elle-même impossible, et le liquide pur se compose uniquement de molécules non associées⁽⁵⁾.

LA VIBRATION DE VALENCE $\nu_{\text{C-O}}$.

Cette vibration possède une fréquence de 1034 cm^{-1} dans l'alcool méthylique; cette valeur est du même ordre de grandeur que la fréquence de certaines vibrations C-C, et l'on doit donc s'attendre à des interactions susceptibles de modifier d'une manière non négligeable la fréquence de la vibration C-O. D'autre part, l'importance de ces interactions dépend de la géométrie du squelette carboné: il en résulte finalement que la fréquence de la liaison C-O va dépendre, dans une certaine mesure, de la structure de la molécule, et en particulier de la disposition géométrique des atomes de carbone voisins.

Or déjà en 1910, Weniger⁽⁶⁾ avait noté l'existence d'une bande intense dont la position était fonction de la nature de l'alcool: située vers 1050 cm^{-1} dans les alcools primaires, elle était décalée vers 1100 cm^{-1} chez les alcools secondaires, et vers 1150 cm^{-1} chez les alcools tertiaires. Lecomte et ses collaborateurs⁽⁷⁾ ont confirmé et généralisé ces premiers résultats, tout en faisant remarquer que, dans le cas d'alcools fortement ramifiés, l'identification de cette bande peut devenir assez malaisée, soit parce que son

intensité diminue, soit parce que sa position varie. L'existence d'écart à la règle générale a été définitivement confirmée par Zeiss et Tsutsui⁽⁸⁾; leur travail prouve que ces écarts sont fréquents dès que l'on s'adresse à des alcools à chaîne ramifiée, alicyclique ou aromatique.

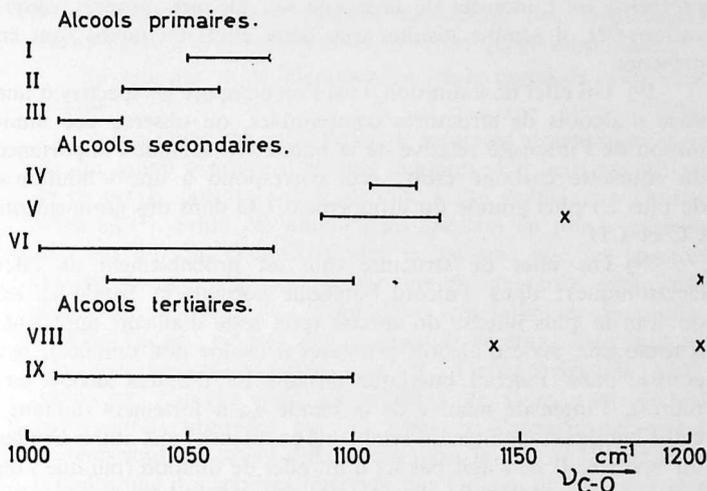


Fig. 1 — Fréquence ν_{C-O} d'après Zeiss et Tsutsui⁽⁸⁾.

Alcools primaires

I à chaîne aliphatique droite	(7 alcools étudiés)
II à chaîne aliphatique ramifiée	(4 » »)
III à chaîne non saturée ou benzénique	(» »)

Alcools secondaires

IV à chaîne aliphatique droite	(21 » »)
V à chaîne aliphatique ramifiée	(9 » »)
VI à chaîne alicyclique ou aromatique	(18 » »)

VII alicycliques

Alcools tertiaires

VIII à chaînes aliphatiques	(2 » »)
IX à chaînes aromatiques	(4 » »)

La figure 1, tracée d'après leurs résultats, indique les domaines de fréquences observés en fonction de la nature du radical carboné. On voit du premier coup d'œil qu'il existe, dans certains cas du moins, un recouvrement considérable des régions d'absorption propres aux différents types d'alcools. L'intérêt analytique de cette bande devient donc douteux, surtout lorsqu'il s'agit d'alcools à

squelette carboné complexe; dans ce dernier cas d'ailleurs, la situation est encore aggravée par les difficultés d'identification de la bande, dont l'intensité relative diminue au fur et à mesure que l'importance et la complexité du squelette carboné augmentent. Il semble que l'on n'ait pas encore étudié systématiquement ce problème de l'intensité de la bande ν_{CO} . De nos propres observations (19), il semble résulter que deux effets au moins sont en présence.

1°) Un effet de « dilution » : si l'on compare les spectres d'une série d'alcools de structures comparables, on observe une diminution de l'intensité relative de la bande CO lorsque l'importance du squelette carboné croît: ceci correspond à une « dilution » de plus en plus grande du groupement CO dans des groupements CC et CH.

2°) Un effet de structure (qui est probablement un effet électronique): dans l'alcool butylique normal, la bande ν_{CO} est de loin la plus intense du spectre (ceci reste d'ailleurs applicable à toute une série d'alcools primaires à chaîne non ramifiée); par contre, dans l'alcool butylique tertiaire (et d'autres alcools tertiaires), l'intensité relative de la bande ν_{CO} a fortement diminué: cette bande est maintenant semblable en intensité aux autres bandes du spectre. Il ne s'agit pas ici d'un effet de dilution (puisque l'on compare des alcools à même nombre d'atomes de carbone), mais bien d'un effet de structure. Cet effet de structure paraît d'ailleurs beaucoup plus important que l'effet de dilution.

La situation est donc beaucoup moins favorable que ne le laissaient entrevoir les premiers travaux de Weniger et Lecomte. Il ne faut évidemment pas en conclure que cette bande n'est d'aucune utilité au point de vue analytique; mais il importe d'exercer une critique sévère sur les résultats qu'elle est susceptible de fournir.

Il serait d'ailleurs souhaitable que les résultats existant dans ce domaine soient complétés par l'étude systématique (portant non seulement sur la position, mais encore sur l'intensité de la bande ν_{CO}) d'un nombre d'alcools aussi grand que possible.

FRÉQUENCE DE DÉFORMATION δ_{OH}

A l'heure actuelle, l'intérêt analytique de cette bande est médiocre, pour la raison bien simple qu'elle n'a pas encore été

identifiée de façon indiscutable, même chez les alcools les plus simples.

En principe, le remplacement de l'hydrogène hydroxylique par du deutérium provoque un déplacement considérable (d'un facteur 1.4 environ) de la bande δ_{OH} vers les basses fréquences, ce qui devrait permettre de l'identifier facilement (les fréquences des autres bandes, C-C, C-O, C-H, ne sont guère modifiées).

En pratique, cette identification reste malaisée pour diverses raisons.

a) Il n'existe pas encore d'étude vraiment systématique portant sur un grand nombre d'alcools deutérés. Un seul travail récent de ce genre, portant sur 6 alcools, a été publié par Quinan et Wiberley⁽⁹⁾. Selon ces auteurs, les spectres en phase gazeuse ne sont pas du tout caractéristiques, en ce sens que les spectres de chaque couple d'alcools (ordinaire et deutéré) sont presque identiques; la bande δ_{OH} serait donc très faible et masquée par d'autres bandes. En fait, des expériences récentes, que nous avons effectuées en collaboration avec R. Deponthière⁽¹⁰⁾, sont en opposition formelle avec les résultats de Quinan et Wiberley: nos résultats prouvent que les spectres d'alcools ordinaires et deutérés sont nettement différenciés dans la région 1350-750 cm^{-1} . L'uniformité des spectres observée par Quinan et Wiberley semble bien résulter d'une contamination mutuelle des alcools.

b) Seuls les alcools les plus simples (méthanol, éthanol et les molécules deutérées correspondantes) ont été étudiées par plusieurs auteurs⁽¹²⁻¹⁷⁾, mais il y a désaccord sur l'attribution de la bande δ_{OH} , celle-ci se trouvant, selon certains auteurs⁽¹¹⁻¹⁵⁾ dans la région 1200-1350 cm^{-1} , et selon d'autres^(9, 16-18), dans la région 1000-1100 cm^{-1} .

Nous ne discuterons pas en détail les causes de ce désaccord, ni les arguments présentés pour ou contre l'une ou l'autre attribution; nous nous bornerons ici à signaler l'aspect complexe du problème, tel qu'il nous a été montré par nos propres recherches⁽¹⁰⁾: 1) les bandes étudiées se trouvent dans une région spectrale relativement encombrée, et leur intensité intrinsèque n'est pas très grande: elles peuvent donc être masquées par les bandes intenses dues au squelette carboné; 2) dans la plupart des cas étudiés, deux bandes (et non une seule, comme on l'attendrait) sont affectées par la deutération. Il semble donc que des phénomènes parasites

(tels que l'isomérisation rotationnelle ou la résonance de Fermi) viennent encore compliquer le problème.

c) De même qu'ils affectent la fréquence de valence OH (comme nous l'avons vu plus haut), les phénomènes d'association exercent une influence évidente sur le contour, la position et l'intensité des bandes correspondant à la fréquence de déformation OH.

Une étude détaillée de cette question vient d'être publiée par Stuart et Sutherland⁽¹⁵⁾. Leurs résultats sont rassemblés dans le tableau I, qui met en évidence l'influence des associations sur la

TABLEAU I

Fréquences δ_{OH} , d'après Stuart et Sutherland⁽¹⁵⁾

	Alcools primaires		Alcools secondaires ⁽⁶⁾	Alcools tertiaires ⁽³⁾
	Normaux ⁽¹⁰⁾	Branchés ⁽⁷⁾		
Monomères	1200-1255	1200 1100	1200-1250 1050-1100	1315 1140
Associés	1410 1330 1110?	1410 1330 1110	1410 1330 1110	1410 1150-1200

vibration de déformation OH, et la multiplicité des bandes correspondant à cette vibration (les causes de cette multiplicité sont encore inconnues).

Il apparaît d'autre part que les alcools tertiaires se différencient des alcools primaires et secondaires par l'existence d'une bande δ_{OH} intense, soit vers 1150-1200 cm^{-1} en phase liquide pure, soit vers 1140 cm^{-1} en solution diluée.

Ces bandes pourraient — en principe du moins — être utilisées à des fins analytiques. Il importe toutefois de remarquer que trois alcools tertiaires seulement ont été étudiés par Stuart et Sutherland; il serait donc prématuré de considérer ces bandes comme caractéristiques des alcools tertiaires en général; de plus, les attributions de Stuart et Sutherland sont essentiellement basées sur les variations spectrales observées quand on passe du liquide pur à la solution

diluée; pour pouvoir être considérées comme définitives, ces attributions devront être confirmées par une étude de l'effet isotopique.

Il reste donc beaucoup de travail à accomplir pour clarifier définitivement ce problème de la vibration de déformation OH, et seule une étude vraiment systématique permettra de décider si les bandes correspondant à cette vibration possèdent un intérêt analytique.

LES PERSPECTIVES D'AVENIR

Si nous dressons maintenant le bilan général de nos connaissances dans ce domaine, nous sommes bien obligés de reconnaître que, malgré une somme de travail considérable, les résultats ne sont pas très encourageants :

1°) La fréquence de valence ν_{OH} est typique des alcools en général. Mais la position de cette bande n'a pas encore été étudiée avec une précision suffisante pour décider s'il existe des différences systématiques entre alcools primaires, secondaires et tertiaires.

2°) La fréquence de valence ν_{C-O} , sur laquelle on avait autrefois fondé de grands espoirs, se révèle finalement trop sensible aux influences structurales, et son identification même est malaisée dès que le squelette carboné devient quelque peu complexe.

3°) La fréquence de déformation δ_{OH} donne naissance à

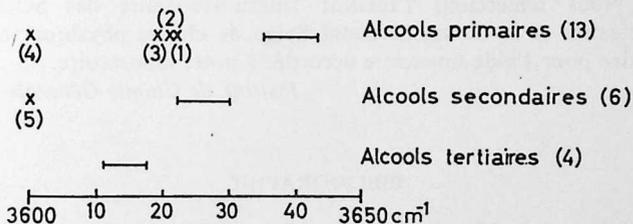


Fig. 2 — Fréquence ν_{OH} en fonction de la nature de l'alcool (solutions diluées dans CCl_4).

- Exceptions (1) Alcool allylique
 (2) » propargylique
 (3) » benzylique
 (4) Monochlorhydrine du glycol
 (5) 1.3 dichlorpropanol 2.

des bandes d'intensité moyenne ou faible, situées dans une région spectrale relativement encombrée; leur attribution définitive est encore à établir. Il est bien évident que, actuellement du moins, l'intérêt analytique de ces bandes est faible.

Faut-il en conclure que l'infra-rouge ne nous est d'aucun intérêt pour la diagnose des alcools? Certes non, et un travail que nous avons entrepris en collaboration avec R. Deponthière nous a donné des résultats encourageants. Ce travail a porté sur deux points: 1°) Une étude précise de la valeur de la fréquence de valence ν_{OH} . 2°) L'étude d'une série d'alcools deutérés sur le groupement OH, afin de tenter une attribution définitive des bandes dues à la vibration de déformation δ_{OH} . Les résultats concernant le point 2 montrent qu'il s'agit d'un problème très complexe, dont on ne peut actuellement qu'entrevoir la solution (19).

Par contre, la fréquence de valence ν_{OH} semble dépendre d'une façon assez nette de la nature primaire, secondaire ou tertiaire de l'alcool (19). Les valeurs obtenues jusqu'à présent (pour des solutions très diluées dans CCl_4) sont rassemblées sous forme graphique dans la figure 2.

Il existe certes quelques exceptions, mais il s'agit chaque fois d'alcools portant un substituant, une liaison multiple ou un cycle benzénique en α par rapport au groupement COH.

Bien entendu, le nombre d'alcools étudiés est insuffisant pour que l'on puisse considérer ces résultats comme généraux. Mais on peut espérer qu'il existe une solution au problème que nous venons de discuter ici.

Nous remercions l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires et le Centre National Belge de chimie physique moléculaire pour l'aide financière accordée à notre laboratoire.

Institut de Chimie Générale

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. FOX et A. MARTIN, *Proc. Roy. Soc. A* 162-419-1937.
- (2) KUHN, *J. Am. Chem. Soc.* 74-2492-1952.
- (3) BATEUV et MATVEEVA, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel Khim. Nauk.* 1951, 448.
- (4) N. COGGESHALL et E. SAIER, *J. Am. Chem. Soc.* 73-5414-1951.
- (5) F. SMITH et C. CREITZ, *J. Res. Nat. Bur. Standards* 46-145-1951.
- (6) WENIGER, *Phys. Rev.* 31-388-1910.
- (7) TUOT et LECOMTE, *Bull. Soc. Chim. France* 10-542-1943.

- (8) H. ZEISS et M. TSUTSUI, *J. Am. Chem. Soc.* 75-897-1953.
- (9) J. QUINAN et S. WIBERLEY, *Analyt. Chem.* 26-1762-1954.
- (10) R. DEPONTHIÈRE, Thèse de licence. Liège 1956.
- (11) G. HERZBERG, *The infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules.* 1945, p. 334.
- (12) H. D. NOETHER, *J. Chem. Phys.* 10-693-1942.
- (13) G. SUTHERLAND, *Disc. Farad. Soc.* 9-261-1950.
- (14) E. PLYLER, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 48-281-1952.
- (15) A. STUART et G. SUTHERLAND, *J. Chem. Phys.* 24-559-1956.
- (16) A. BORDEN et E. BARKER, *J. Chem. Phys.* 6-553-1938.
- (17) C. COURTOY, *Ann. Soc. Sci. Brux.* 1947-139.
- (18) M. DAVIES, *J. Chem. Phys.* 16-267-1948.
- (19) Les résultats détaillés seront publiés dans un proche avenir.