

Zeitschrift: Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 90 (1999)

Heft: 6

Artikel: Etude approfondie de la contraction dans les mélanges alcools-eau.
Partie 1, Calculs, représentations et nouveaux résultats sur la signification de la contraction dans les mélanges éthanol-eau

Autor: Liebich, Bernard W.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-981804>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 10.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Etude approfondie de la contraction dans les mélanges alcools-eau

Partie 1: Calculs, représentations et nouveaux résultats sur la signification de la contraction dans les mélanges éthanol-eau

Bernard W. Liebich¹, Ostermundigen

Présenté le 3 juin 1999, accepté le 19 octobre 1999

Introduction

Une des caractéristiques de l'alcoométrie, qui a pour but de déterminer les titres massiques et volumiques des mélanges éthanol-eau, vient du fait, que lors de l'addition de volumes déterminés d'alcool éthylique et d'eau on obtient un volume final notablement inférieur à la somme des deux volumes ajoutés (1, 2). Cette contraction de volume est un effet, dont on doit tenir compte dans la pratique de l'alcoométrie, domaine où il est simplement connu sous le terme de contraction (3). Pour caractériser l'effet étudié ici on utilisera dans ce travail de manière générale le terme «contraction» et la lettre «C».

La contraction, importante en ce qui concerne la réduction des volumes, a cependant visiblement été considérée comme accessoire en alcoométrie, où elle a été déterminée de manière plutôt indirecte et n'a que rarement donné lieu à des études approfondies spécifiques. La contraction, étant d'autre part très probablement en relation directe avec l'organisation moléculaire du mélange et en particulier avec les interactions faibles entre les molécules, telles en particulier les liaisons hydrogènes, a suscité depuis longtemps l'intérêt de l'auteur de ce travail. C'est pour cela qu'il s'est

¹ Dr. Bernard W. Liebich est chef de la Division chimique et technique de la Régie fédérale des alcools, Länggassstrasse 31, CH-3000 Berne 9

proposé d'étudier ici cet effet dans un cadre plus large, d'en tirer les paramètres applicables de manière plus générale et de développer les formules, qui y sont liées.

Il a aussi été cherché d'obtenir par diverses approches sortant des chemins usuels, des données nouvelles concernant la mise en évidence de l'aspect quantitatif de cette diminution de volume et de l'information que celle-ci peut fournir sur les caractéristiques physico-chimiques, structurelles et moléculaires des mélanges alcool-eau.

La contraction sera examinée dans la présente publication uniquement dans les mélanges éthanol-eau ($C_2H_5OH-H_2O$), pour lesquels surtout en raison de leur importance fiscale et économique nous disposons d'excellentes données, améliorées progressivement au cours du temps par de longues et minutieuses déterminations. Les valeurs des contractions de ces mélanges ont été calculées sur la base des données des différentes tables officiellement utilisées en Suisse et des tables alcoométriques internationales (4-7), toutes établies conformément aux recommandations de l'Organisation Internationale de Métrologie Légale (OIML).

Il sera aussi examiné, quelle relation peut exister pour les mélanges alcool-eau entre les résultats observés pour la contraction et ceux obtenus pour d'autres effets et par diverses mesures physico-chimiques. Au sujet des mélanges alcool-eau, une étude détaillée de *Franks et Ives* (8) donne une vue d'ensemble et exprime la conviction de ces auteurs, que les anomalies observées dans ces mélanges sont en général en relation avec des questions de structure. D'un autre côté sur la base de différentes recherches physico-chimiques, comme par exemple par les techniques des ultrasons, la résonance nucléaire magnétique, l'anisotropie de la fluorescence, la viscosité etc. (9-16) la formation d'associations moléculaires dans les mélanges éthanol-eau avec un maximum situé dans la région de 20 à 25 % mol a parfois été discutée. D'autre part il est aussi à noter que les diverses caractéristiques physico-chimiques observées pour les mélanges alcool-eau s'écartent fortement de celles trouvées d'un côté pour l'eau et de l'autre pour les alcools liquides purs.

Il est prévu de publier ce travail en plusieurs parties: La présente publication, qui examine de manière détaillée la contraction dans les mélanges éthanol-eau. Ensuite on se penchera sur la mise en évidence et l'examen des contractions partielles ayant lieu lors des dilutions des alcools et eaux-de-vie à différentes concentrations avec l'eau, puis on examinera dans un cadre plus général la mise en évidence des contractions dans les mélanges d'alcools monohydroxylés-eau (17).

Définition et détermination de la contraction

En se basant sur des calculs pratiques, présentés dans un paragraphe suivant, il a été essayé d'aborder ici la contraction de volume de manière plus systématique et d'exprimer cet effet à l'aide de formules plus générales, qui sont développées par la suite.

Il est à noter aussi: 1. dans la présente publication le terme *alcool* est souvent utilisé à la place du terme plus spécifique d'*éthanol*, et 2. pour caractériser la *contraction*

de volume il a été choisi le terme de «*contraction*», mais appliqué dans un sens plus large que dans la seule alcoométrie.

Définition de la contraction: la contraction, pour un volume final de mélange donné ($V_{f_{mél.}}$)², est égal à la différence entre les deux grandeurs bien distinctes suivantes:

A. Le volume d'eau effectivement ajouté au mélange, qui correspond à la masse d'eau ajouté, et que nous appellerons ici le volume ajouté d'eau ($V_{aj\ W}$)².

B. Le volume d'eau apparent dans le mélange, exprimé en relation des pour-cent de volume d'alcool, et que nous appellerons volume apparent d'eau ($V_{ap\ W}$)².

Alors que pour l'eau l'effet de la contraction influe sensiblement sur les volumes ajoutés et apparents, pour l'éthanol nous n'aurons pas de différence notable entre le volume ajouté ($V_{aj\ Alc.}$)² et le volume d'alcool ($V_{Alc.}$)² correspondant aux pour-cent de volume d'alcool (% vol) du mélange.

Détermination du volume ajouté d'eau ($V_{aj\ W}$) en passant par la masse

Pour commencer on donne d'abord une formule bien connue utilisée pour les calculs de *la masse volumique*: « ρ » exprimée le plus souvent en (kg/m³).

$$\rho \text{ (masse volumique)} = \frac{m \text{ (masse)}}{V \text{ (volume)}} \quad (1.1)$$

Détermination de la masse du volume final d'un mélange éthanol-eau

En utilisant la formule 1.1, on détermine d'abord la masse du mélange ($m_{mél.}$) pour un volume final ($V_{f_{mél.}}$) donné, qui a déjà subi l'effet de la contraction, et pour lequel on prendra souvent dans la pratique un volume de 100 l, qu'on multiplie ensuite par la masse volumique du mélange ($\rho_{mél.}$).

$$m_{mél.} = V_{f_{mél.}} \cdot \rho_{mél.} \quad (1.2)$$

Les masses d'eau et d'éthanol dans ce mélange

La masse de l'éthanol se déduit de la masse du mélange alcool-eau avec le pour-cent masse (% mas) comme suit:

$$m_{Alc.} = m_{mél.} \cdot \% \text{ mas} / 100 \quad (1.3)$$

² Les abréviations utilisées ici pour désigner des grandeurs, tels les volumes et les masses découlent assez directement des termes utilisés. Ainsi $V_{aj\ Alc.}$ et $V_{ap\ W}$ caractérisent respectivement les volumes ajoutés et apparent d'eau.

Pour l'eau de manière analogue on trouve:

$$m_W = m_{mél.} \cdot (1 - \% \text{ mas} / 100) \quad (1.4)$$

N.B.: En passant par la masse, ce qu'on fait la plus part du temps dans la pratique de l'alcoométrie, les résultats ne sont pas influencés par l'effet de la contraction, à la grande différence de ce qui se passe avec les volumes.

Les volumes ajoutés d'eau et d'éthanol présents dans ce mélange

Ces volumes, qui correspondent à la quantité effectivement ajoutée d'eau et d'éthanol, se trouvent avec l'aide des équations précédentes:

$$V_{aj\ W} = \frac{m_{mél.} - m_{Alc}}{\rho_W} \quad (1.5)$$

$$V_{aj\ Alc} = \frac{m_{mél.} - m_W}{\rho_{Alc}} \quad (1.6)$$

Formules développées pour obtenir $V_{aj\ W}$ et $V_{aj\ Alc}$

S'obtiennent en introduisant dans 1.5 et 1.6, les égalités 1.2, 1.3 et 1.4:

$$V_{aj\ W} = \frac{Vf_{mél.} \cdot \rho_{mél.} \cdot (1 - \% \text{ mas} / 100)}{\rho_W} \quad (1.7)$$

$$V_{aj\ Alc} = \frac{Vf_{mél.} \cdot \rho_{mél.} \cdot \% \text{ mas} / 100}{\rho_{Alc}} \quad (1.8)$$

Détermination du volume apparent de l'eau en passant par le volume

Le volume d'alcool dans le mélange

D'abord selon la définition des pour-cent de volume (% vol), le volume d'alcool (V_{Alc}) dans le mélange alcool-eau s'obtient directement ainsi:

$$V_{Alc} = Vf_{mél.} \cdot \% \text{ vol} / 100 \quad (1.9)$$

Le volume apparent d'eau dans le mélange s'obtient de même

$$V_{ap\ W} = Vf_{mél.} \cdot (1 - \% \text{ vol} / 100) \quad (1.10)$$

N.B.: Comme montré dans le paragraphe suivant des calculs pratiques, alors que pour les volumes d'alcool, $V_{aj\ Alc}$ est égal à V_{Alc} , les volumes d'eau sont soumis à la contraction, ce qui fait que $V_{aj\ W} > V_{ap\ W}$. La différence appréciable entre $V_{aj\ W}$ et $V_{ap\ W}$ correspondant, pour un volume final de mélange $Vf_{mél.}$ donné, à la contraction. Les résultats des calculs montrent, que les contractions varient en fonction de la concentration des différents mélanges et passent par un maximum caractéristique (cf. tableau 2 et fig. 2).

La contraction « C_t » obtenue par la différence entre le volume ajouté et le volume apparent de l'eau

La contraction de volume C_t , pour un volume donné $Vf_{mél.}$, se calcule en faisant la différence entre le volume ajouté $V_{aj\ W}$ et le volume apparent $V_{ap\ W}$ pour l'eau.

$$C_t = V_{aj\ W} - V_{ap\ W} \quad (1.11a)$$

N.B.: Alors que « C » représente la contraction, la petite lettre « t » indique qu'il s'agit d'une contraction totale. On parle ici de contraction totale par opposition à la contraction qui a lieu lors de l'addition d'eau à un alcool déjà dilué.

En divisant la formule 1.11a par le volume final du mélange $Vf_{mél.}$, on peut obtenir directement la contraction exprimée en fraction du volume final du mélange (fC_t), ce qui est parfois utile.

$$fC_t = \frac{V_{aj\ W} - V_{ap\ W}}{Vf_{mél.}} \quad (1.11b)$$

Formule développée de la contraction

Elle s'obtient introduisant les formules 1.7 et 1.10 dans 1.11a:

$$C_t = \frac{Vf_{mél.} \cdot \rho_{mél.} \cdot (1 - \% \text{ mas} / 100)}{\rho_W} - Vf_{mél.} (1 - \% \text{ vol} / 100) \quad (1.12)$$

Calcul pratique de la contraction de volume pour un mélange éthanol-eau

Les données pour les calculs de la contraction dans les mélanges éthanol-eau

Les valeurs utilisées ici pour les différentes concentrations des mélanges éthanol-eau à la température de référence de 20 °C sont extraites des tables alcoométriques officielles (4-7). Les différentes concentrations d'éthanol étant exprimées en masse volumique = ρ (kg/m³), en pour cent du volume = % vol et en pour cent de la masse = % mas.

Sur la base de calculs déjà utilisés dans la pratique, nous avons développé de manière plus systématique les formules présentées dans le paragraphe précédent. Pour le calcul de la contraction à différentes concentrations d'éthanol-eau on est ainsi parti des calculs et raisonnements utilisés dans l'exemple pratique suivant.

Exemple de calcul pratique de la contraction

On veut déterminer la contraction de volume dans un mélange éthanol-eau en prenant en considération un volume final de mélange donné ($V_{f_{mél.}}$) de 100 l.

Pour cet exemple il a été choisi un mélange éthanol-eau d'une masse volumique $\rho = 968,61 \text{ (kg/m}^3)$ égale à une teneur en éthanol de 20 % mas et 24,55 % vol.

Détermination des volumes ajoutés

En passant par la masse et par analogie aux formules 1.1 à 1.5, en remarquant qu'on utilisera ici à cause des unités, $100 \text{ l} = 0,1 \text{ m}^3$, on calcule:

$$\text{Masse du mélange: } m_{mél.} = 0,1 \text{ m}^3 (V_{f_{mél.}}) \cdot 968,61 \text{ kg / m}^3 (\rho_{mél.}) = 96,861 \text{ kg}$$

$$\text{Masse de l'éthanol: } m_{Alc} = 96,861 \text{ kg} \cdot 20 \% \text{ mas / 100} = 19,372 \text{ kg}$$

$$\text{Masse de l'eau: } m_w = 96,861 \text{ kg} \cdot (1-20 \% \text{ mas / 100}) = 77,489 \text{ kg}$$

Ce qui transformé en volume à l'aide de (1.1) donne les volumes ajoutés:

$$\begin{aligned} \text{Volume ajouté d'éthanol } (V_{aj\ Alc}) &= 19,372 \text{ kg} / 789,24 \text{ kg / m}^3 (\rho_{Alc}) \\ &= 0,02455 \text{ m}^3 = 24,55 \text{ l} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Volume ajouté d'eau } (V_{aj\ w}) &= 77,489 \text{ kg} / 998,20 \text{ kg / m}^3 (\rho_w) \\ &= 0,07763 \text{ m}^3 = 77,63 \text{ l} \end{aligned}$$

Détermination des volumes apparents

En passant par le volume en se basant sur les indications selon les formules 1.9 et 1.10, on obtiendra à partir du pour-cent volume, selon la définition même de cette expression, le volume d'alcool V_{Alc} présent dans le mélange. Par analogie le volume apparent de l'eau $V_{ap\ w}$ pourra de même s'obtenir.

$$\text{Volume d'éthanol } V_{Alc} = 100 \text{ l} (V_{f_{mél.}}) \cdot 24,55 \% \text{ vol / 100} = 24,55 \text{ l}$$

$$\text{Volume apparent d'eau } V_{ap\ w} = 100 \text{ l} (V_{f_{mél.}}) \cdot (1-24,55 \% \text{ vol / 100}) = 75,45 \text{ l}$$

La contraction égale à la différence entre les volumes apparents et ajoutés

Pour l'alcool selon ces calculs, les V_{Alc} et $V_{aj\ Alc}$, sont bien égaux et correspondent à une valeur de 24,55 l.

Pour l'eau contrairement à l'alcool une différence notable de volumes peut être observée entre $V_{aj\ w}$ (1.) et $V_{ap\ w}$. (2.).

1. Pour le volume ajouté $V_{aj\ w}$ obtenu à partir de la masse (% mas) et correspondant au volume effectivement ajouté au mélange il a été trouvé une valeur de 77,63 l d'eau.
2. Pour le volume apparent $V_{ap\ w}$ obtenu à partir du volume (% vol) et qui correspond à la quantité d'eau observée dans le mélange final, il a été obtenu un volume de 75,45 l d'eau.

La différence de volume pour l'eau entre les volumes $V_{aj\text{W}}$ et $V_{ap\text{W}}$ selon la formule 1.11a est égale à $77,63\text{ l}(V_{aj\text{W}}) - 75,45\text{ l}(V_{ap\text{W}}) = 2,18\text{ l}$. Cette différence de volume, pour $Vf_{mél.} = 100\text{ l}$, correspond donc à *la contraction* (C_c) cherchée.

Cette contraction de $2,18\text{ l}$ pour 100 l de mélange, observée entre le volume ajouté $V_{aj\text{W}}$ et le volume apparent $V_{ap\text{W}}$ peut être considérée comme très significative du point de vue quantitatif et moléculaire. Il est aussi à signaler que pour l'exemple choisi ici, on n'est pas encore au maximum de la courbe de la contraction (cf. fig. 2), ce qui souligne encore l'importance de cet effet.

C'est sur la base de la méthode de calcul présenté dans cet exemple et avec l'aide des formules développées dans le paragraphe précédent, que les calculs des contractions des différents mélanges éthanol-eau (cf. tableau 2) ont été effectués. Ces résultats, représentés ensuite (cf. fig. 2) en fonction des % vol, % mas et ce qui est nouveau des % mol, seront discutés en détail dans la suite de cette publication.

Les différentes manières d'exprimer les concentrations dans les mélanges alcool-eau

En alcoométrie on utilise traditionnellement pour exprimer les teneurs en alcool des mélanges alcooliques, les % vol et les % mas, c'est donc par rapport à ces expressions, que la contraction a donc dans quelques rares cas été exprimée par rapport à l'une ou l'autre de ces deux expressions (3,18). La signification de ces représentations en fonction des % vol et % mas est cependant limitée elle ne se réfère de manière générale, qu'aux rapports de volumes ou de masses.

Cherchant à faire apparaître du point de vue physico-chimique et moléculaire la signification de la contraction, notre attention s'est portée sur sa représentation, nouvelle pour cela, par rapport aux pour-cent molaires (% mol).

Expression en pour cent volume (% vol)

Selon la définition officielle: *Le titre volumique (% vol)* exprimé en pour cent du volume du mélange est le rapport entre le volume d'alcool pur et le volume du mélange, rapportés tous deux à la température de 20 °C .

Quoique d'une utilisation pratique peu aisée, les pour cent volumes (% vol) sont cependant indispensables dans la pratique internationale de l'alcoométrie.

Ainsi on calcule de manière très générale la teneur en éthanol dans tous les alcools et spiritueux sur la base de *litres d'alcool pur (litres à 100 %)*.

Expression en pour cent masse (% mas)

Selon la définition officielle: *Le titre massique (% mas)* exprimé en pour cent de la masse du mélange est le rapport entre la masse d'alcool pur et la masse du mélange.

De même que les % vol, les % mas sont très fréquemment utilisés dans la pratique courante de l'alcoométrie, à laquelle dès le début, ils ont été associés.

Expression en pour cent molaires (% mol)

Alors que les % vol et les % mas expriment les rapports entre les volumes et les masses, les % mol, de leur côté expriment le rapport entre les masses molaires³ de l'alcool à la somme des masses molaires dans le mélange alcool-eau.

Les % mol et les fractions molaires (X_{Alc}) se calculent en relation avec les % mas de l'alcoométrie selon la formule non transformée suivante, où M_{Alc} et M_w représentent les masses molaires de l'éthanol et de l'eau:

$$X_{\text{Alc}} = \frac{\frac{\% \text{ mas} / 100}{M_{\text{Alc}}}}{\frac{\% \text{ mas} / 100}{M_{\text{Alc}}} + \frac{(1 - \% \text{ mas} / 100)}{M_w}} \quad (2.1)$$

$$\% \text{ mol} = X_{\text{Alc}} \cdot 100 \quad (2.2)$$

La représentation des masses volumiques en fonction des % vol, % mas et % mol

Avec l'aide des valeurs des masses volumiques (ρ) exprimées en fonction des % vol, % mas et surtout des % mol calculés avec la formule 2.1 on couvre tout le domaine de concentrations des mélanges éthanol-eau. Les valeurs ainsi obtenues sont réunies dans le tableau 1 et représentées dans figure 1 (cf. tableau 1, fig. 1).

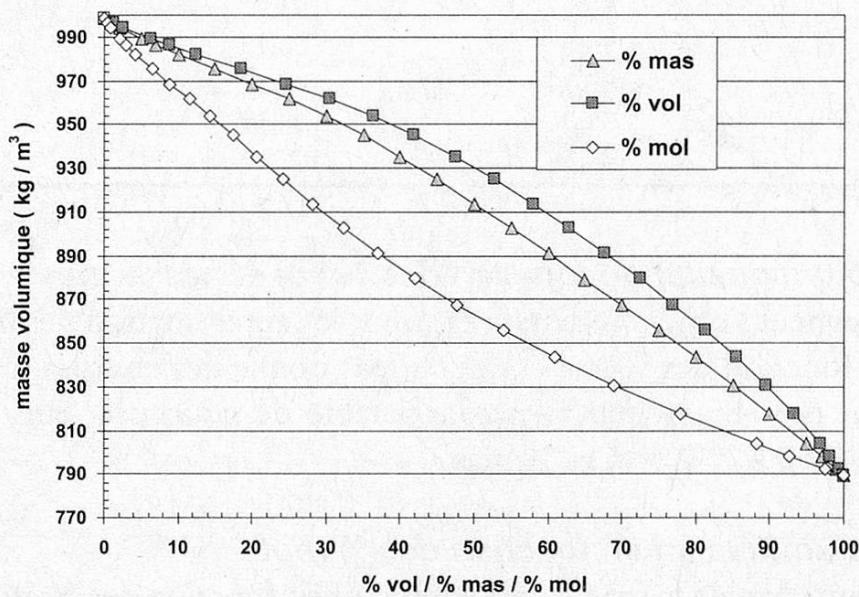


Figure 1 Masses volumiques des mélanges éthanol-eau, à la température de 20 °C, en fonction des % mol, % mas et % vol

³ À noter que l'expression de masse molaire utilisée ici est équivalente à celle de poids moléculaire qu'on emploie encore parfois dans la pratique.

Tableau 1

Valeurs des masses volumiques des mélanges éthanol-eau à 20 °C en fonction des % mas, % vol et % mol

masse vol (kg/m ³)	% mas	% vol	% mol
998,20	0,0	0,00	0,000
996,31	1,0	1,26	0,393
994,49	2,0	2,52	0,792
989,38	5,0	6,27	2,017
986,24	7,0	8,75	2,859
981,85	10,0	12,44	4,164
975,13	15,0	18,53	6,456
968,61	20,0	24,55	8,906
961,63	25,0	30,46	10,532
953,78	30,0	36,25	14,354
944,92	35,0	41,90	17,394
935,15	40,0	47,39	20,679
924,69	45,0	52,72	24,240
913,77	50,0	57,89	28,112
902,55	55,0	62,90	32,339
891,10	60,0	67,74	36,972
879,20	65,0	72,43	42,071
867,30	70,0	76,95	47,712
855,60	75,0	81,31	54,000
843,39	80,0	85,49	61,002
830,88	85,0	89,48	68,905
817,88	90,0	93,27	77,874
804,14	95,0	96,79	88,138
798,36	97,0	98,12	92,671
792,35	99,0	99,39	97,482
789,24	100,0	100,00	100,000

La masse volumique (ρ) en fonction des % vol et des % mas

Comme on peut l'observer dans la figure 1, la représentation des la masse volumique (ρ) en fonction des % vol et des % mas donne des courbes, qui se ressemblent, tout en présentant une variation notable de courbure dans la région de concentration de 0 à 20 % vol et % mas.

La masse volumique (ρ) en fonction des % mol

La représentation de la masse volumique (ρ) en fonction des % mol donne une courbe dont la forme à première vue peut étonner. En effet contrairement aux deux courbes précédentes, qui sont convexes, nous avons là une courbe concave plus symétrique, que rien ne semble relier aux deux précédentes.

Les écarts très significatifs observés entre ces trois courbes, spécialement entre celles d'un côté des % vol et % mas et celle de l'autre côté des % mol mettent déjà

assez clairement en évidence les informations très différentes contenues dans les définitions, respectivement des % vol, % mas et surtout des % mol.

En effet l'utilisation en alcoométrie de l'expression % mol, fait intervenir contrairement aux % vol et des % mas des informations de type moléculaire. Les caractéristiques observées ici peuvent aussi d'une certaine manière faire comprendre les différences significatives qui seront observées lors de la représentation de la contraction en fonction des % vol, % mas et % mol.

La représentation de la contraction en fonction des % vol, % mas et % mol à 20 °C

La contraction à 20 °C (C_t) a été calculée à l'aide des formules développées et expliquées dans les paragraphes précédents. Les données utilisées pour ces calculs sont celles des Tables alcoométriques officielles (4-7). Des valeurs de contractions couvrant tout le domaine des concentrations des mélanges éthanol-eau exprimées en fonction des % vol, % mas et, ici surtout nouveau des % mol sont réunies dans le tableau 2 et représentées dans figure 2.

Représentation de la contraction en fonction des % vol et % mas

Lorsqu'on représente la contraction en fonction des % vol et des % mas, on obtient deux courbes, qui se ressemblent mais sont néanmoins bien distinctes et décalées l'une par rapport à l'autre. Ces courbes présentent respectivement des maxima vers 55 % vol et 46 % mas. Si pour les concentrations de 0 à environ 30 % vol et

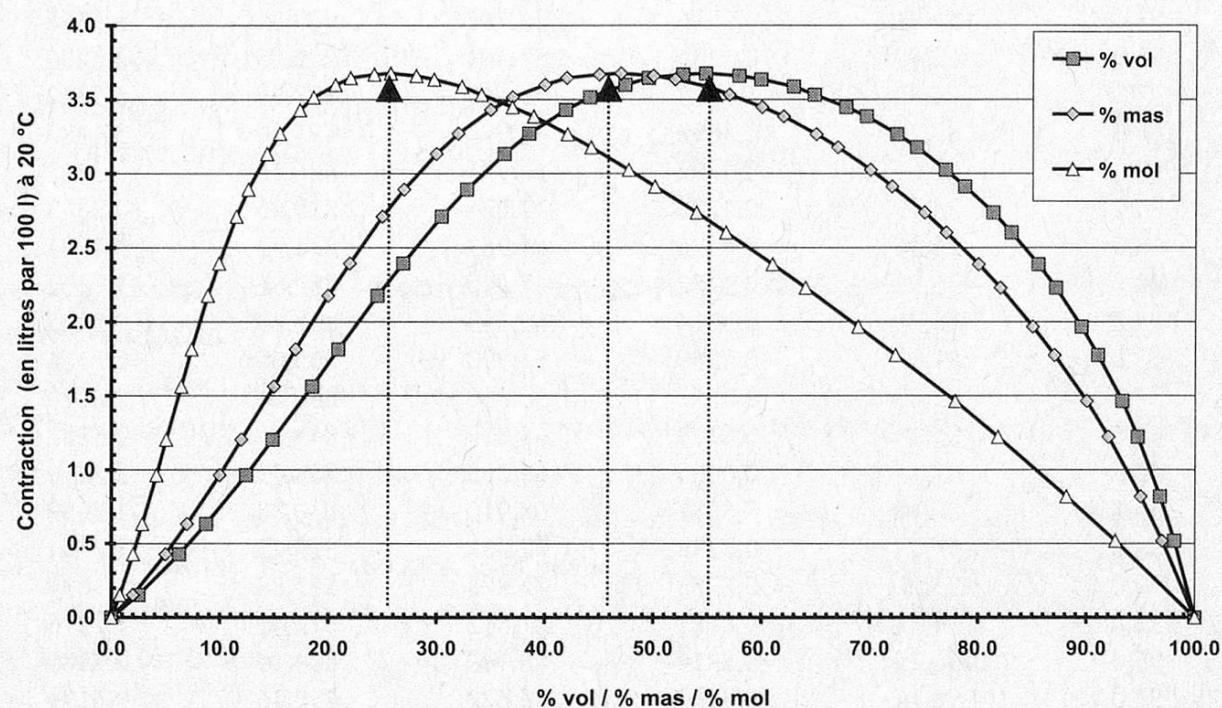


Figure 2 Contractions, dans les mélanges éthanol-eau à 20 °C, en fonction des % mol, % vol et % mas

Tableau 2

Valeurs des contractions (l/100 l) pour les mélanges éthanol-eau à 20 °C, en fonction de % mas, % vol, X_{Alc} , $\rho_{mél.}$ et % mol

% mas	% vol	X_{Alc}	% mol	masse vol (kg/m ³)	contraction à 20 °C
0	0	0	0	998,20	0
2,0	2,52	0,0079	0,792	994,49	0,1558
5,0	6,27	0,0202	2,017	989,38	0,4306
7,0	8,75	0,0286	2,860	986,24	0,6357
10,0	12,44	0,0417	4,165	981,85	0,9658
12,0	14,89	0,0506	5,064	979,10	1,2062
15,0	18,53	0,0646	6,457	975,13	1,5655
17,0	20,95	0,0742	7,417	972,54	1,8164
20,0	24,55	0,0891	8,908	968,61	2,1785
22,0	26,92	0,0994	9,936	965,90	2,3961
25,0	30,46	0,1153	11,534	961,63	2,7123
27,0	32,79	0,1264	12,639	958,61	2,8947
30,0	36,25	0,1436	14,357	953,78	3,1350
32,0	38,53	0,1555	15,545	950,36	3,2710
35,0	41,90	0,1740	17,397	944,92	3,4306
37,0	44,12	0,1868	18,681	941,11	3,5168
40,0	47,39	0,2068	20,683	935,15	3,6002
42,0	49,55	0,2207	22,072	931,03	3,6471
45,0	52,72	0,2424	24,244	924,69	3,6697
47,0	54,81	0,2575	25,753	920,37	3,6776
50,0	57,89	0,2812	28,117	913,77	3,6609
52,0	59,91	0,2976	29,762	909,31	3,6356
55,0	62,90	0,3234	32,344	902,55	3,5880
57,0	64,85	0,3415	34,145	897,99	3,5332
60,0	67,74	0,3698	36,977	891,10	3,4483
62,0	69,64	0,3896	38,957	886,46	3,3862
65,0	72,43	0,4208	42,076	879,45	3,2663
67,0	74,26	0,4426	44,263	874,73	3,1781
70,0	76,95	0,4772	47,717	867,61	3,0252
72,0	78,71	0,5014	50,145	862,83	2,9128
75,0	81,31	0,5399	53,990	855,60	2,7386
77,0	83,00	0,5670	56,700	850,74	2,6023
80,0	85,49	0,6101	61,007	843,39	2,3882
82,0	87,11	0,6405	64,053	838,43	2,2290
85,0	89,48	0,6891	68,910	830,88	1,9657
87,0	91,02	0,7236	72,358	825,75	1,7741
90,0	93,27	0,7788	77,878	817,88	1,4635
92,0	94,71	0,8181	81,812	812,49	1,2216
95,0	96,79	0,8814	88,140	804,14	0,8180
97,0	98,12	0,9267	92,672	798,36	0,5194
100,0	100,00	1,0000	100,000	789,24	0

% mas des inflexions peuvent être observées, par contre entre environ 70 et 100 % vol et % mas leur déroulement est plus régulier. Comme les % vol et % mas donnent avant tout des informations sur des rapports de volumes et de masses, ces courbes ne semblent donc pas avoir une signification au niveau moléculaire.

Représentation de la contraction en fonction des % mol

Dans la figure 2, on peut observer, que contrairement aux deux précédentes, la courbe obtenue lors de la représentation de la contraction en fonction des % mol présente une forme caractéristique, fortement déplacé vers les % mol pauvres en alcool, très différente de la forme des courbes en fonction des % vol et des % mas. Elle présente d'abord une légère inflexion de 0 à 15 % mol, puis passe par un maximum à environ 25 % mol, diminuant de nouveau de manière régulière jusqu'à 100 % d'éthanol.

Pour les mélanges alcool-eau la courbe de la contraction représentée par rapport aux % mol, présente donc, comme discuté dans les paragraphes suivants, un maximum vers 20 à 25 %, ce qui peut être considéré comme très significatif. En effet ce maximum se situe aux mêmes rapports molaires que les maxima observés pour d'autres effets importants comme la viscosité, et celui obtenu par d'autres mesures effectués par ultrasons etc. (9) à (16).

D'autre part, comme montré dans un prochain paragraphe, les variations de concentrations dans les mélanges éthanol-eau représentées en fonction des % mol sont telles, que le déroulement de la courbe de la contraction semble pouvoir être interprétée, à l'aide de la méthode des variations continues introduite par *Denison* et *Job* (18, 19).

Dans le cadre d'une étude plus approfondie de la contraction, la représentation en fonction des % mol, apparaît donc comme une technique utile et importante pour mettre en évidence la signification physico-chimique et moléculaire de cet effet.

La représentation de la contraction en fonction des % mol à différentes températures

Pour arriver aux valeurs des contractions à d'autres températures que celle de 20 °C, la formule 1.12 a été modifiée, pour tenir compte aussi des variations respectives des % vol à ces températures.

En utilisant la formule importante et souvent utilisée de la transformation des % vol en % mas, on obtiendra avec les $\rho_{mél.}$, ρ_{Alc} pour une température et un % mas donné, des % vol à une température (T) donnée, s'écartant ainsi des % vol, qui selon la définition officielle sont rapportées à 20 °C.

$$\% \text{ vol}_T = \frac{\% \text{ mas} \cdot \rho_{mél. T}}{\rho_{Alc T}} \quad (3.1)$$

En remplaçant ensuite la formule 3.1 dans 1.12 on obtiendra pour la contraction la formule générale suivante, exprimée en fonction des % vol T .

$$C_{tT} = \frac{Vf_{mél.T} \cdot \rho_{mél.T} \cdot (1 - \% \text{ mas} / 100)}{\rho_{WT}} - Vf_{mél.} \cdot (1 - \% \text{ mas} \cdot \rho_{mél.T} / 100 \cdot \rho_{AlcT}) \quad (3.2)$$

La contraction (C_{tT}) aux températures de 5, 10, 15 et 20 °C a donc pu être calculée à l'aide de la formule 3.2, qui découle comme montré avant de 1.12. Les données pour les masses volumiques $\rho_{mél.}$, ρ_W et ρ_{Alc} pour ces différentes températures en fonction des % mas sont celles des tables alcoométriques internationales de l'OIML (7). Les valeurs des contractions à ces différentes températures, couvrant le domaine entier des concentrations des mélanges éthanol-eau exprimées en fonction des % mol sont réunies dans le tableau 3 et représentées dans figure 3.

N.B.: Il est à noter que les formules 3.1 et 3.2 deviennent tout à fait générales lorsque $T = 20$ °C et qu'alors les % vol T = % vol des tables alcoométriques; et que d'autre part les contractions calculées à 20 °C avec les formules 1.12 ou 3.2 basées respectivement sur les % vol et % mas et avec une entrée différente dans les tables peuvent donner des résultats très légèrement différents.

Dans le graphique (cf. fig. 3) on peut ainsi voir des courbes de contraction à 5, 10, 15 et 20 °C représentées en fonction des % mol, se ressemblent, mais sont cependant

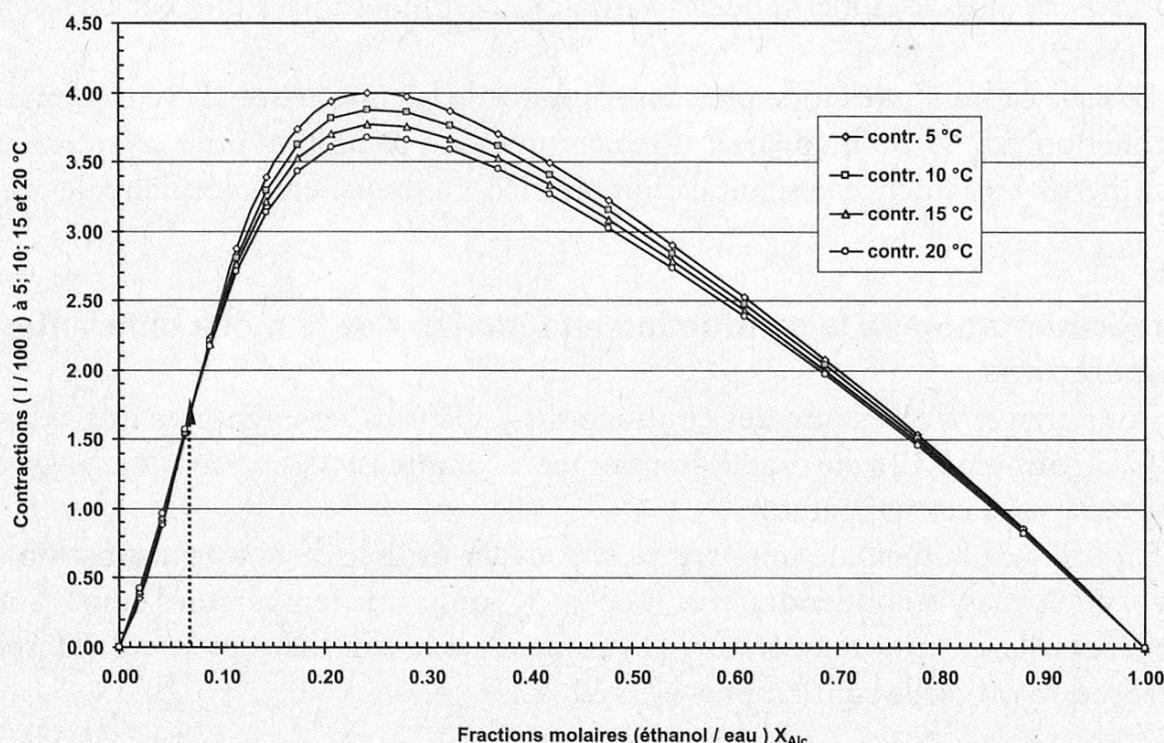


Figure 3 Contractions à 5, 10, 15 et 20 °C dans les mélanges éthanol-eau en fonction des % mol

Tableau 3

Valeurs des contractions (l/100 l) pour les mélanges éthanol-eau aux températures de 5, 10, 15 et 20 °C, en fonction des % mas et des X_{Alc}

% mas	X_{Alc}	contraction	contraction	contraction	contraction
		à 5 °C	à 10 °C	à 15 °C	à 20 °C
0	0	0	0	0	0
5	0,0202	0,3585	0,3824	0,4063	0,4285
10	0,0417	0,8853	0,9139	0,9408	0,9663
15	0,0646	1,5353	1,5460	1,5572	1,5685
20	0,0891	2,2295	2,2062	2,1888	2,1739
25	0,1153	2,8713	2,8099	2,7589	2,7129
30	0,1436	3,3862	3,2922	3,2119	3,1394
35	0,1740	3,7388	3,6241	3,5236	3,4344
40	0,2068	3,9328	3,8111	3,7027	3,6051
45	0,2424	3,9981	3,8777	3,7699	3,6726
50	0,2812	3,9670	3,8544	3,7528	3,6601
55	0,3234	3,8643	3,7620	3,6700	3,5843
60	0,3698	3,7037	3,6116	3,5294	3,4519
65	0,4208	3,4897	3,4081	3,3347	3,2657
70	0,4772	3,2217	3,1519	3,0875	3,0261
75	0,5399	2,9024	2,8423	2,7871	2,7346
80	0,6101	2,5250	2,4759	2,4302	2,3870
85	0,6891	2,0767	2,0400	1,9977	1,9702
90	0,7788	1,5341	1,5086	1,4834	1,4595
95	0,8814	0,8558	0,8488	0,8345	0,8214
100	1,0000	0	0	0	0

bien distinctes les unes des autres. On peut aussi voir ce qui n'était pas toujours clair avant, que la contraction augmente lorsque diminue la température. Il faut cependant remarquer, que cette augmentation de la contraction en fonction de la température est maximum dans le domaine des % mol pour lesquelles la contraction passe également par un maximum, alors qu'elle est beaucoup plus faible voire imperceptible dans les domaines extérieures de la courbe.

En observant la contraction pour les mélanges éthanol-eau, vers le maximum de la contraction, on peut noter que l'augmentation est très nette, puisqu'elle passe pour un X_{Alc} de 0,242, d'une contraction pour 100 l de 3,672 l à 20 °C à une contraction de 3,998 l à 5 °C, ce qui représente une augmentation de 0,326 l ou 8,9 % par rapport à la contraction totale.

Si on observe les maxima des courbes de contraction, on peut aussi voir, que ceux-ci se déplacent légèrement, puisqu'ils passent d'un % mol d'environ 25 % à 20 °C à un % mol de d'environ 23 % à 5 °C. La question de ce déplacement sera examinée plus en détail dans un paragraphe suivant consacré à l'application de la méthode des variations continues. D'autre part on peut aussi observer, que les courbes de contractions se croisent, ayant des valeurs quasiment identiques pour un X_{Alc}

proche de 0,07. Ce point pourrait donc aussi être significatif pour les équilibres moléculaires en présence.

Indications d'associations moléculaires dans les mélanges éthanol-eau

Les mélanges alcool-eau ayant été étudiés par les techniques tels les ultrasons, la RMN, l'anisotropie de la fluorescence, la détermination de la viscosité etc. (8-16) la formation d'associations-moléculaires, avec pour les mélanges éthanol-eau un maximum situé dans la région de 20 à 25 % mol, a été à plusieurs reprises discutée.

Ainsi les résultats des mesures ultrasoniques de mélanges éthanol-H₂O sont interprétés par *Bruun* et al. (9) comme indication de la formation de «ice-like water structures» autour du groupe non-polaire de l'alcool. La formation de l'équilibre:

$A(H_2O)_n = A + nH_2O$ avec $n = 3-4$ pour $X_{Alc} = 0,2-0,3$ est aussi envisagée dans ce contexte.

Avec leurs résultats de l'étude par «picosecond fluorescence anisotropy» de mélanges éthanol-eau, *Beddard* et al. (12, 14) supportent les modèles de «hydrophobic hydration», proposé précédemment sur la base de données thermodynamiques et spéctroscopiques. Dans ce contexte il est proposé par ces auteurs, qu'avec une viscosité croissante jusqu'à X_{Alc} de 0,2, les molécules d'éthanol sont considérées comme étant logées dans les interstices de la structure à trois dimensions de l'eau. La partie hydrophobe de l'éthanol étant entourée de cages d'eau alors que le groupe hydroxyle remplace un des H₂O. Pour des X_{Alc} supérieurs à 0,2, les molécules d'alcool ne trouvent plus place dans la structure de l'eau, qui est ensuite désagrégée, en ouvrant les liaisons hydrogènes entre les H₂O, ce qui aurait pour effet une diminution de la viscosité du mélange.

Les résultats observés dans ce travail en ce qui concerne la contraction dans les mélanges éthanol-eau, avec un maximum vers 0,20-0,25 % mol viennent donc appuyer, par des constatations venant d'une toute autre direction et par des mesures d'un autre type, les résultats ou hypothèses des travaux précédents.

Pour donner plus de précision à nos observations sur les rapports moléculaire d'éthanol et d'eau en présence, nous avons encore étudié, comme discuté dans le paragraphe suivant, les courbes des contractions pour les mélanges éthanol-eau en fonction des % mol à l'aide de la «méthode des variations continues».

Etude de l'application de la méthode des variations continues

Lorsque la contraction est représentée en fonction des X_{Alc} ou des % mol, les maxima très caractéristiques observés permettent d'envisager la possibilité de l'application de la «méthode des variations continues».

Dans ce contexte il est nécessaire de préciser

La «méthode des variations continues», dont l'application est passée en revue par *Hill* et *Mac Carty* (20) et dont le principe avait déjà été proposé longtemps avant par *Ostromisslensky* en 1911 (21) et *Denison* en 1912 (18) est bien connue aussi sous le

nom de «*méthode de Job*» (19), auteur ayant publié en 1928 une application détaillée de cette méthode aux composés de coordination.

Si en règle générale la méthode des variations continues et d'autres méthodes analogues sont appliquées aux complexes forts présents en petites concentrations, comme par exemple lors de l'étude de complexes du bore par *Liebich* et *Marcantonatos* (22, 23), par contre leur application, à des mélanges très concentrés, comme ceux d'alcool-eau, comme déjà envisagé par *Denison* (18), est à notre connaissance très peu connue et utilisé.

En examinant attentivement les mélanges éthanol-eau, variant de 0 % à 100 % mol dans le cadre des conditions requises par la méthode de *Job*, aucune raison pouvant s'opposer à l'utilisation de cette méthode n'a pu être constatée.

Par analogie à la méthode de *Job*, on établit donc une équation pour l'équilibre des molécules d'alcool et d'eau, en utilisant respectivement pour ces deux composés les lettres *A* et *W* et les coefficients *i* et *j*:

$$A_i + W_j = A_i W_j \quad (4.1)$$

D'autre part la méthode des variations continues devrait également permettre, par l'intermédiaire de la courbe de la contraction, de déterminer le rapport *i/j* selon la formule suivante:

$$i/j = X_{\text{Alc max}} / X_{\text{W max}} = X_{\text{Alc max}} / (1 - X_{\text{Alc max}}) \quad (4.2)$$

D'où l'on tire:

$$X_{\text{Alc max}} = i / (i + j) \quad (4.3)$$

Pour les mélanges éthanol-eau pour lesquels les maximums de la contraction observés se situent entre $X_A = 0,25$ et $0,20$ on peut faire les hypothèses suivantes:

a) Pour $X_{\text{Alc}} = 0,25$ on aurait donc: $i / (i + j) = 1 / 4$ et par suite $i / j = 1 / 3$ ce qui correspondrait à l'association: $A_i W_j = A_1 W_3$

b) Pour $X_{\text{Alc}} = 0,20$ cela aurait d'un autre côté aurait donné: $i / j = 1 / 4$ et $A_i W_j = A_1 W_4$

Cependant avec l'application de la «technique de l'extrapolation» aussi parfois utilisée dans le cadre de la méthode des variations continues (cf. fig. 4) (20), et que nous avons aussi utilisée ici pour tenter d'améliorer l'interprétation des courbes des contractions, nous avons pu mettre en évidence que le maximum de la contraction se situait entre un X_{Alc} de $0,25$ et $0,20$. Lors de cette extrapolation, utilisée pour déterminer le rapport molaire recherché, on prend la valeur de X_{Alc} correspondant à l'intersection des deux tangentes appliquées aux deux extrémités de la courbe de la contraction. Si ici des valeurs de X_A entre $0,25$ et $0,20$ sont obtenus, c'est aussi en raison d'une inflexion située du côté des rapports molaires faibles en éthanol, dont il a

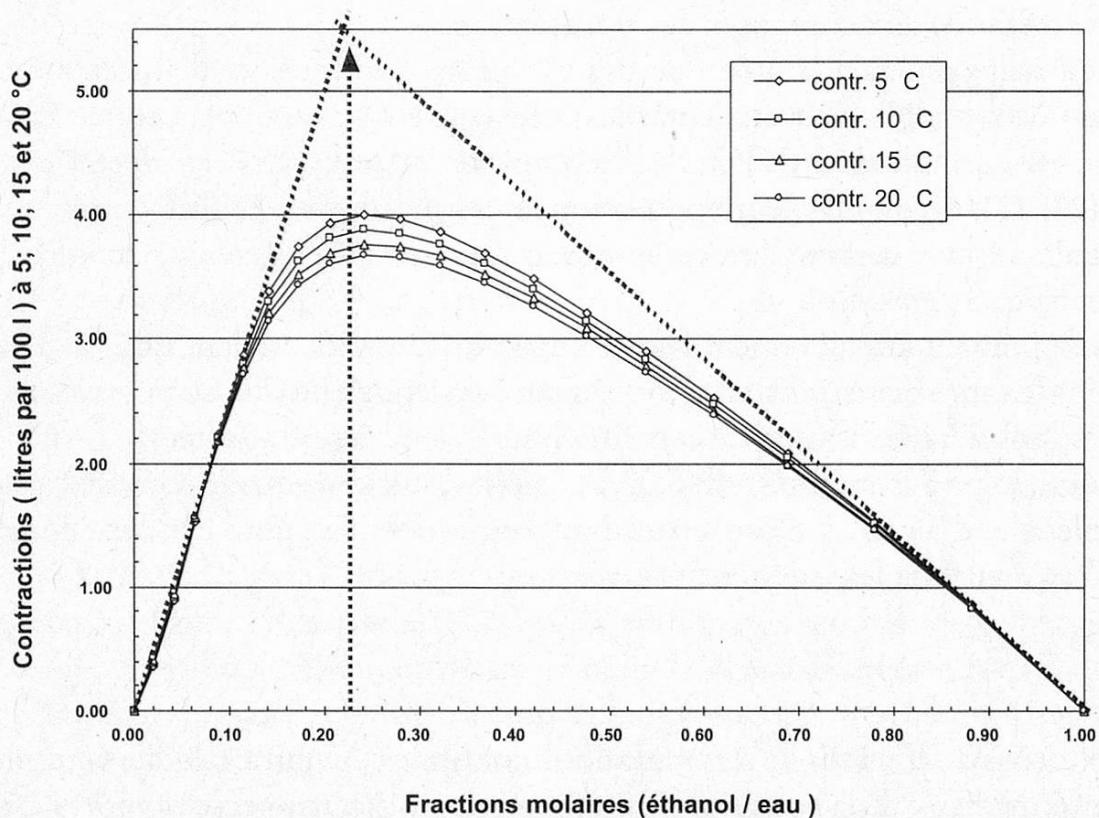


Figure 4 Extrapolation des tangentes aux courbes de la contraction à 5, 10, 15 et 20 °C dans les mélanges éthanol-eau, pour la détermination de possibles rapports moléculaires selon la technique de la méthode de Job

été tenu compte. Il est à remarquer qu'une telle inflexion, comme montré dans certains travaux (22, 23), peut aussi être un indice de polynucléarité.

Dans ces conditions une association moléculaire plus compliquée, avec X_{Alc} situé entre 0,25 et 0,20, comme par exemple 0,222 correspondant à une association de type $A_2 W_7$, peut donc également être envisagée. Des rapports éthanol-eau d'une certaine complexité sont ainsi par exemple montrés par la diffraction de neutrons du composé moléculaire «cyclodextrine-ethanol-octahydrate» (24).

En conclusion on peut dire que l'étude de la contraction présentée ici, même si elle n'a pas répondu à toutes les questions, a ouvert de nouveaux horizons en ce qui concerne la représentation des teneurs en alcool et l'étude des mélanges éthanol-eau, qui très probablement possèdent une organisation moléculaire complexe comme cela est aussi le cas pour l'eau pure à l'état liquide (25). L'utilisation de la méthode des variations continues aux fortes concentrations, comme c'est le cas dans cette application, est assez inhabituelle et pourrait peut-être aussi être utilisée pour l'étude d'autres mélanges. Les observations faites ici pour les mélanges éthanol-eau sont de portée plus générale, valables aussi pour d'autres mélanges alcools-eau, thème sur lesquels nous reviendrons dans nos prochains travaux.

Remerciements

Mes remerciements vont au professeur *Claude Piguet* de Genève, pour un entretien utile sur la méthode de Job, au professeur *Sam Leutwyler* de Berne, pour des communications sur les structures de l'eau liquide et à Monsieur *Jean-François Perrochet* de l'OFMET, pour une précieuse collaboration en alcoométrie en particulier lors de l'introduction en Suisse de la température de référence de 20 °C.

Résumé

Après des études approfondies de la contraction de volume dans les mélanges éthanol-eau, connue en alcoométrie comme «contraction», des formules plus détaillées sont proposées pour définir cet effet. Lors de la recherche de sa signification moléculaire dans ces mélanges, on a représenté cet effet non seulement par rapport aux % masse et % volume, mais aussi, ce qui est nouveau, en fonction des % mol. Cette représentation de la contraction fait apparaître de manière surprenante dans les mélanges éthanol-eau un maximum situé entre 20 et 25 % mol, se trouvant aux mêmes % mol que le maximum observé par exemple pour la viscosité et celui obtenu par d'autres mesures physico-chimiques. D'autre part une augmentation de la contraction lors de la diminution de la température est aussi mise en évidence. La possibilité de pouvoir interpréter les variations de la contraction en fonction des % mol à l'aide de la méthode dite «des variations continues» est examinée et discutée. Ainsi la contraction, en bonne corrélation avec divers effets et résultats dans d'autres domaines, donne de sérieuses indications sur la formation dans les mélanges éthanol-eau d'associations moléculaires.

Zusammenfassung

Nach eingehenden Untersuchungen der Volumenkontraktion in Ethanol-Wasser-Mischungen, die in der Alkoholometrie kurz Kontraktion genannt wird, werden zur Definition genauere Formeln vorgeschlagen. Bei der Suche nach der molekularen Bedeutung dieses Effekts wird er in diesen Mischungen neben den Volumenprozent und Massenprozent auch in bezug auf die mol-% dargestellt, wodurch überraschend ein Maximum zwischen 20 bis 25 mol-% ersichtlich wird. Somit befindet sich in Ethanol-Wasser das Maximum der Kontraktion bei ähnlichen mol-%, wie es z. B. bei der Viskosität und bei den Ergebnissen anderer physikalisch-chemischen Untersuchungen öfters beobachtet wurde. Dazu wird in diesen Mischungen eine Zunahme der Kontraktion bei abnehmenden Temperaturen festgestellt und besprochen. In diesem Umfeld wird ebenfalls versucht, die Variation der Kontraktion im Verhältnis zu den mol-% mit Hilfe der Methode der «kontinuierlichen Variationen» zu interpretieren. Die Kontraktion, in guter Korrelation zu Resultaten aus anderen Bereichen, gibt somit deutliche zusätzliche Hinweise in diesen Mischungen, mit einem Maximum zwischen 20 bis 25 mol-%, auf Molekular-Assoziation.

Summary «Detailed Study of the Contraction in Alcohol-water Mixtures.

1. New Results Concerning the Meaning of the Volume Contraction in Ethanol-water Mixtures, its Calculation and Representation»

After minute studies on the contraction of volume in the ethanol-water mixtures, simply called in alcoholometry «contraction», more detailed formulas are developed and proposed. During the research on the molecular meaning of this effect, the contraction was represented not only as a function of the % mass and % vol but also, and this is new, of the mol %. This representation surprisingly brings into sight a maximum of this effect between 20 and 25 mol %. Thus the maximum observed in ethanol-water mixtures is located at similar mol % as the one found for viscosity and with other physical-chemical measurements. Besides this an increase of the contraction with a decrease of the temperature was noted and analyzed. The possibility to use the «method of the continuous variations» for the interpretation of the contraction curve, was examined and discussed. Thus the contraction in ethanol-water mixtures, in good correlation with other effects and measurements, gives good additional evidence that in the region of 20 to 25 mol % molecular-association takes place.

Key words

Contraction, Ethanol-water mixtures, Physicochemical variations, Temperature dependence, Jobs method application, Molecular-association

Bibliographie

- 1 *Plato, F.*: Tafel zur Umrechnung der Volumenprozente in Gewichtsprozente und der Gewichtsprozente in Volumenprozente bei Branntweinen. Verlag Julius Springer, Berlin 1901.
- 2 *Feydt, G.*: Tabellen zur Kontraktionsberechnung (erstellt nach Angaben von F. Plato). Institut für Gärungsgewerbe, Berlin (ca. 1930).
- 3 Régie féd. des alcools: Brochures internes (dés ca. 1955).
- 4 Régie féd. des alcools et Office fédéral de métrologie: Tables alcoométriques pratiques (1984).
- 5 Tables alcoométriques du PTB / Allemagne (calculées selon les recommandations de l'OIML), adaptées pour la Suisse, Berne 1997.
- 6 Office fédéral de métrologie: Tables alcoométriques (établies selon les recommandations de l'OIML). EDMZ, Berne 1977.
- 7 Organisation Internationale de Métrologie légale (OIML), Tables alcoométriques internationales, Bureau international de métrologie légal, Paris 1975.
- 8 *Franks, F. and Ives, D. J. G.*: The structural properties of alcohol-water mixtures. Quart. Rev. (London) **20**, 1–44 (1966).
- 9 *Bruun, G. S., Graae Soerensen, P. and Hvidt, Aa.*: Ultrasonic properties of ethanol-water mixtures. Acta Chem. Scand. **A28**, 1047–1054 (1974).
- 10 *v. Goldammer, E. and Hertz, H. G.*: Molecular motion and structure of aqueous mixtures with non-electrolytes as studied by nuclear magnetic relaxation methods. J. Phys. Chem. **74**, 3734–3755 (1970).
- 11 *v. Goldammer, E. and Zeidler, M. D.*: Molecular motion in aqueous mixtures with organic liquids by NMR relaxation measurements. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **73**, 4–15 (1969).
- 12 *Beddard, G. S., Doust, T. and Hudales, J.*: Structural features in ethanol-water mixtures revealed by picosecond fluorescence anisotropy. Nature **294**, 145–146 (1981).

- 13 *Beddard, G. S., Doust, T. and Porter, G.*: Fluorescence depolarization measured by frequency conversion. *Chem. Phys.* **61**, 17–23 (1981).
- 14 *Fleming, G. R., Morris, J. M. and Robinson, G. W.*: Direct observation of rotational diffusion by picosecond spectroscopy. *Chem. Phys.* **17**, 91–100 (1976).
- 15 Viscosity, aqueous solutions, non-electrolytes: International Critical Tables, III 1 ed., published by the National Research Council / by Mc Graw-Hill Inc, New-York, 22–25 (1928).
- 16 *Schindler, W.*: Rotation of ethanol in ethanol-water mixtures studied by light scattering. *Chem. Phys.* **31**, 345–355 (1978).
- 17 *Liebich, B. W.*: Suite du présent travail, Parties 2 et 3 en publication.
- 18 *Denison, R. B.*: Contributions to the knowledge of liquid mixtures-I and II. *Trans. Faraday Soc.* **8**, 20 (1912) and **8**, 35 (1912).
- 19 *Job, P.*: Ann. Chim. (Ser. 10) **9**, 113 (1928).
- 20 *Hill, Z. D. et Mac Carthy, P.*: Novel approach to Job's method (an undergraduate experiment). *J. Chem. Educ.* **63**, 162–167 (1986).
- 21 *Ostromisslensky, I.*: Über eine neue, auf dem Massenwirkungsgesetz fussende Analysenmethode einiger binären Verbindungen. *Berichte* **44**, 268 (1911).
- 22 *Marcantonatos, M. et Liebich, B. W.*: Système luminescent HMCB-H₃BO₃-hydroxy-2-méthoxy-4-chloro-4'-benzophenone en milieu sulfurique concentré. *Chimia* **24** (12) (1971).
- 23 *Liebich, B. W.*: Etude du système luminescent HMCB-H₃BO₃-hydroxy-2-méthoxy-4-chloro-4'-benzophenone en milieu sulfurique conc. et ses applications au dosage de traces de bore dans les eaux, sols et plantes. Thèse Nr. 1556, Université de Genève 1971.
- 24 *Steiner, T., Mason, S. A. and Saenger, W.*: Cooperative O – H..O hydrogen bonds in β-cyclodextrine-ethanol-octahydrate at 15° K: A neutron diffraction study. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 6184–6190 (1990).
- 25 *Speedy, R. J.*: Self-replicating structures in water. *J. Phys. Chem.* **88**, 3364–3373 (1984).

Dr Bernard W. Liebich, Rütiweg 83, CH-3072 Ostermundigen