

Utilisation de l'*ortho*-tolidine pour l'étude des réactions des halogénates et halogénites¹

GUY SCHMITZ ET HENRI ROOZE

Université libre de Bruxelles, Faculté des sciences appliquées, 50 avenue F. Roosevelt, 1050 Bruxelles, Belgique

Reçu le 29 janvier 1986

GUY SCHMITZ et HENRI ROOZE. Can. J. Chem. **64**, 1747 (1986).

Nous avons montré précédemment, que l'*ortho*-tolidine simplifie fortement l'étude cinétique des réactions redox du chlorite en réagissant avec des produits intermédiaires et en supprimant des réactions secondaires. Cette étude établit la validité de la méthode dans le cas de réactions du bromate. Pour la réaction bromate-bromure elle donne la loi classique d'ordre quatre avec $k = 1,54 M^{-3} s^{-1}$ en milieu perchlorique de force ionique 1 M à 25°C, et une constante d'acidité de l'acide bromique valant 2,9. Cette méthode est ensuite utilisée pour étudier la réaction entre le bromate et le chlorite, réaction complexe en absence d'*ortho*-tolidine. On obtient la loi cinétique

$$-\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k[\text{BrO}_3^-][\text{HClO}_2][\text{H}^+]$$

avec $k = 0,83 + 0,76 [\text{H}^+]$ dans les mêmes conditions. Si $[\text{H}^+] = 0,1 M$ l'énergie d'activation apparente vaut 47,4 kJ/mol.

GUY SCHMITZ and HENRI ROOZE. Can. J. Chem. **64**, 1747 (1986).

We have shown previously that *ortho*-tolidine greatly simplifies the kinetic study of redox reactions of chlorite by reacting with intermediate products and eliminating side reactions. The present study shows the validity of the method in the case of bromate reactions. For the bromate-bromide reaction it gives the classical fourth-order rate law with $k = 1.54 M^{-3} s^{-1}$ in perchloric acid solutions at 25°C and 1 M ionic strength, and an acidity constant of bromic acid of 2.9. This method is then used to study the reaction between bromate and chlorite, a complex reaction in the absence of *ortho*-tolidine. The rate law is

$$-\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k[\text{BrO}_3^-][\text{HClO}_2][\text{H}^+]$$

with $k = 0.83 + 0.76 [\text{H}^+]$ in the same conditions. If $[\text{H}^+] = 0.1 M$ the apparent activation energy is 47.4 kJ/mol.

Introduction

L'*ortho*-tolidine (biphényl-4,4' diamino-3,3' diméthyl) permet d'obtenir simplement et avec précision les caractéristiques cinétiques de nombreuses réactions redox des halogénates et halogénites. Nous avons discuté antérieurement ses propriétés et les avons mises à profit pour étudier la cinétique de la dismutation du chlorite catalysée par les ions Cl^- (1) et par le fer (2).

En résumé, ni le chlorate ni le chlorite n'oxydent l'*ortho*-tolidine avec une vitesse mesurable. Par contre le chlore, l'acide hypochloreux et le dioxyde de chlore l'oxydent extrêmement rapidement. Le produit de son oxydation présente, si le pH est inférieur à 2,5, une bande d'absorption intense ayant son maximum à 440 nm. Les absorbances mesurées sont reproductibles et, si la concentration en *ortho*-tolidine n'est pas trop élevée, suffisamment stables pour permettre des mesures très précises. Nous avons généralement utilisé des concentrations inférieures à $5 \times 10^{-4} M$.

L'élimination de produits intermédiaires des réactions étudiées simplifie leurs mécanismes et le coefficient d'absorption molaire élevé de l'*ortho*-tolidine oxydée, $59\,700 M^{-1} \text{cm}^{-1}$, permet une mesure aisée de leurs vitesses initiales. Nous montrons dans cet article que cette méthode est également utile pour étudier des réactions du bromate, en particulier la réaction bromate-chlorite.

Technique expérimentale

Les solutions de chlorite de sodium sont préparées à partir de chlorite commercial purifié par trois recristallisations successives. Elles sont conservées dans le noir en milieu légèrement basique et standardisées par iodométrie. Elles restent stables pendant plusieurs jours et donnent

1. Article n°4 de la série «Mécanisme des réactions du chlorite et du dioxyde de chlore.»

des résultats reproductibles. Le bromate de la qualité «pour analyses» est recristallisé, les traces de bromure qu'il contient pouvant influencer certains résultats. L'acidité est fixée avec de l'acide perchlorique et la force ionique avec du perchlorate de sodium «pour analyses», utilisés sans purification supplémentaire.

Les réactifs, conservés dans un thermostat, sont mélangés rapidement et transférés dans la cuvette thermostatée d'un spectrophotomètre Beckman DBGT. Sauf précision contraire, la température est maintenue à $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Les conditions expérimentales sont toujours telles que l'on mesure des vitesses initiales. En enregistrant, en fonction du temps, l'absorbance à 440 nm due à l'oxydation de l'*ortho*-tolidine, on obtient des droites dont les pentes donnent ces vitesses. La linéarité des enregistrements est importante car elle assure qu'au cours d'une mesure on peut négliger la dégradation de l'*ortho*-tolidine oxydée. Nous abrègerons la formule de l'*ortho*-tolidine en NH_2RNH_2 et celle de sa forme oxydée en NHRNH .

$$\frac{d[\text{NHRNH}]}{dt} = \frac{1}{59700} \frac{dA}{dt} \quad (M/s)$$

Réaction de l'*ortho*-tolidine avec le brome

L'*ortho*-tolidine est oxydée extrêmement rapidement par le brome suivant [1]. Nous avons obtenu le même maximum d'absorbance à 440 nm avec le même coefficient d'absorption molaire que dans le cas du chlore (cf. fig. 1). Comme dans ce cas le pH doit être inférieur à 2,5 et il est préférable de limiter la concentration en *ortho*-tolidine à $5 \times 10^{-4} M$. Avec un excès de Br_2 on obtient $[\text{NHRNH}] = [\text{NH}_2\text{RNH}_2]_0$ ce qui montre que l'*ortho*-tolidine n'est pas bromée.



En milieux très acides (1 M en HClO_4) ou avec des concentrations en Br^- supérieures à $10^{-2} M$ nous avons obtenu des rapports $[\text{NHRNH}]/[\text{Br}_2]_0$ inférieurs à 1. Ceci ne résulte pas de la réversibilité de la réaction [1] (nous avons vérifié que Br^- ne réduit pas NHRNH) mais probablement de traces

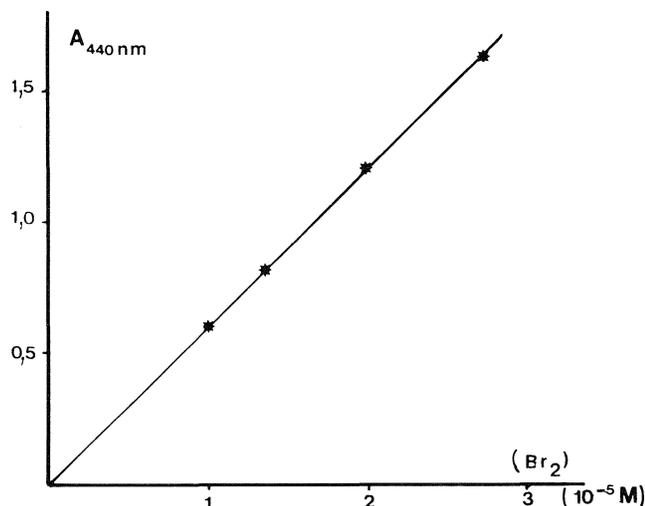


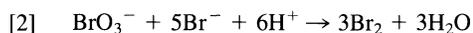
FIG. 1. Réaction de l'*ortho*-tolidine avec le brome. $[\text{NH}_2\text{RNH}_2] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{HClO}_4] = 0,02 \text{ M}$.

d'impuretés oxydables dans les réactifs. Par exemple, l'addition préalable d'un peu d'iodure réduit la quantité de NHRNH formée : une fraction du brome oxyde l'iodure en iode et celui-ci n'oxyde pas l'*ortho*-tolidine. Un tel effet peut fausser le dosage du brome par l'*ortho*-tolidine mais pas nos mesures cinétiques : après oxydation de ces impuretés la vitesse de formation de NHRNH devient bien proportionnelle à la vitesse de réaction. Quoiqu'il en soit, ce qui constitue la garantie finale de la validité de nos mesures est la linéarité des enregistrements de l'absorbance en fonction du temps. Les vitesses sont déduites des pentes de ces droites et indépendantes du temps zéro.

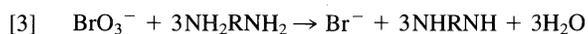
Cinétique de la réaction bromate-bromure en présence d'*ortho*-tolidine

L'*ortho*-tolidine n'est pas oxydée directement par le bromate avec une vitesse mesurable. La très faible vitesse d'oxydation que l'on peut parfois observer dépend de la pureté des réactifs. Il faut en particulier éliminer les traces d'halogénures dans le bromate.

Dans une solution acide de bromate et de bromure on obtient la réaction classique [2].



En présence d'*ortho*-tolidine le brome ainsi formé réagit rapidement suivant [1] et l'on obtient globalement [3].



L'étude de cette réaction nous a permis d'une part de confirmer la validité de la méthode à l'*ortho*-tolidine dans le cas des réactions du bromate, d'autre part de préciser l'effet du pH sur la réaction [2] en milieux très acides.

La réaction [2] obéit à la loi cinétique [4] (3-8).

$$[4] \quad -\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k_4[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2$$

En présence d'*ortho*-tolidine l'étape déterminante reste la même et on déduit de [3] :

$$\frac{d[\text{NHRNH}]}{dt} = 3k_4[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2$$

Nos mesures de vitesses initiales de formation de l'*ortho*-tolidine oxydée sont en parfait accord avec cette loi. Quelques résultats montrant l'ordre 1 par rapport au bromure sont repris

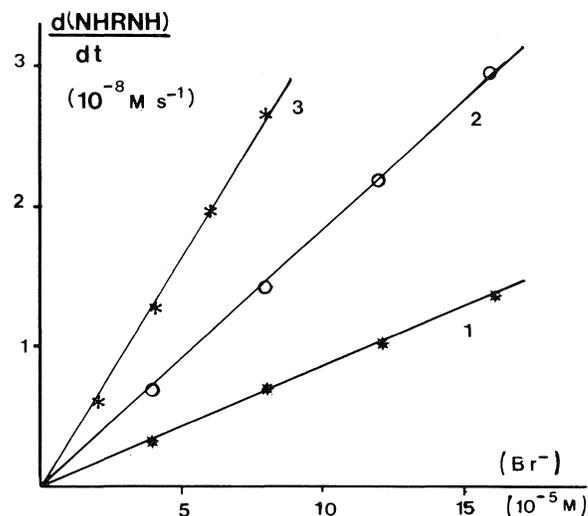


FIG. 2. Réaction bromate-bromure. $[\text{NH}_2\text{RNH}_2] = 10^{-4} \text{ M}$. $[\text{HClO}_4] = 0,203$, $[\text{NaBrO}_3] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (1); $[\text{HClO}_4] = 0,203$, $[\text{NaBrO}_3] = 10^{-3} \text{ M}$ (2); $[\text{HClO}_4] = 0,406$, $[\text{NaBrO}_3] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (3).

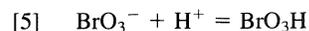
TABLEAU 1. Réaction bromate-bromure

$[\text{HClO}_4]$ (M)	k_{exp} ($\text{M}^{-3} \text{s}^{-1}$)	k_4 ($\text{M}^{-3} \text{s}^{-1}$)
0,102	$1,55 \pm 0,04$ (7)	1,60
0,203	$1,38 \pm 0,03$ (9)	1,48
0,203	$1,46 \pm 0,04$ (8)	1,56
0,406	$1,30 \pm 0,07$ (8)	1,48
0,813	$1,23 \pm 0,03$ (11)	1,57

$T = 25^\circ\text{C}$, $I = 1 \text{ M}$. Les nombres de mesures sont indiqués entre parenthèses, les erreurs correspondent aux écarts-types.

sur la figure 2. Nous avons également vérifié l'ordre 1 par rapport au bromate (10^{-4} – 10^{-3} M). Les vitesses sont indépendantes de la concentration de l'*ortho*-tolidine (10^{-4} ou $4 \times 10^{-4} \text{ M}$). Elles diminuent si la force ionique I augmente, comme observé dans les travaux antérieurs. Avec $[\text{HClO}_4] = 0,1 \text{ M}$ et $[\text{NaClO}_4]$ variable, nous avons obtenu des vitesses dans les rapports 1,52:1,03:1,00 respectivement pour $I = 0,1, 0,5$ et $1,0 \text{ M}$.

Les valeurs des constantes cinétiques obtenues pour différentes acidités, avec une force ionique fixée à 1 M , sont indiquées dans le tableau 1. La colonne k_{exp} donne les valeurs de k_4 calculées en prenant pour $[\text{BrO}_3^-]$ la concentration totale en bromate. On constate que k_{exp} diminue lorsque l'acidité augmente. Ceci s'explique par l'équilibre [5].



Soient $[\text{NaBrO}_3]$ la concentration totale en bromate et K_a la constante d'acidité de l'acide bromique.

$$[\text{BrO}_3^-] = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} [\text{NaBrO}_3]$$

$$k_4 = \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right] k_{\text{exp}}$$

En prenant $K_a = 2,9 \text{ M}^{-1}$ on obtient des valeurs de k_4 indépendantes de l'acidité. Elles sont indiquées dans le tableau 1 et donnent en moyenne :

$$k_4 = 1,54 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (T = 25^\circ\text{C}, I = 1 \text{ M})$$

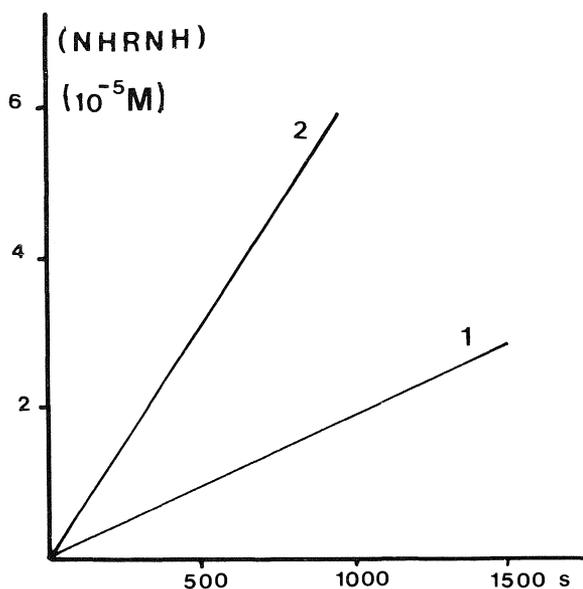


FIG. 3. Réaction bromate-chlorite. $[\text{NH}_2\text{RNH}_2] = 10^{-4} \text{ M}$. $[\text{HClO}_4] = 0,102$, $[\text{NaClO}_2] = 1,24 \times 10^{-5}$, $[\text{NaBrO}_3] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ (1); $[\text{HClO}_4] = 0,404$, $[\text{NaClO}_2] = 1,00 \times 10^{-5}$, $[\text{NaBrO}_3] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ (2).

L'effet de l'équilibre [5] n'était pas apparu dans les travaux antérieurs car l'acidité, soit était trop faible pour qu'il apparaisse, soit avait varié parallèlement à la force ionique et l'effet de celle-ci était dominant. La valeur adoptée de K_a est tout à fait raisonnable et se compare favorablement à une estimation antérieure : $\text{p}K_a = 0,7$ (9). Les valeurs antérieures de k_4 permettant une comparaison avec la nôtre sont 2,32 et 1,18 pour $I = 1 \text{ M}$ (4, 6) et 1,86 pour $I = 0,8 \text{ M}$ (8).

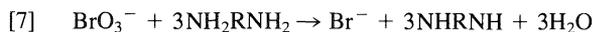
Cinétique de la réaction bromate-chlorite en présence d'*ortho*-tolidine

Cette réaction présente un intérêt particulier d'une part dans le cadre du mécanisme de réactions périodiques (10), d'autre part parce que sa première étape correspond à l'échange d'un seul électron au contraire des réactions classiques halogénates-halogénures.

Lorsqu'on mélange des solutions de bromate et de chlorite on obtient un système dont l'évolution aussi bien stoechiométrique que cinétique est très complexe. La première étape est [6].



Le BrO_2 et le ClO_2 peuvent ensuite réagir de diverses manières. Thompson (11) a étudié cette réaction en présence d'alcool allylique qui, en captant le produit intermédiaire HOBr , élimine certaines complications. Cependant, même ainsi la stoechiométrie dépend des conditions expérimentales. Par contre, en présence d'*ortho*-tolidine on obtient simplement la stoechiométrie [7].



Les expériences de la figure 3 montrent que le chlorite n'est pas consommé : la vitesse est inchangée alors que l'on a oxydé une quantité d'*ortho*-tolidine nettement supérieure à la quantité de chlorite introduite. L'expérience (2) a été faite en présence de $5 \times 10^{-5} \text{ ion g/L d'Ag}^+$ pour éliminer l'effet des ions Br^- produits par [7] qui sinon apparaîtrait aux conversions élevées. Par contre, lors de toutes les expériences ci-après, les conversions sont restées suffisamment faibles (quelques pourcents) pour que cet effet soit négligeable. Rappelons que nos condi-

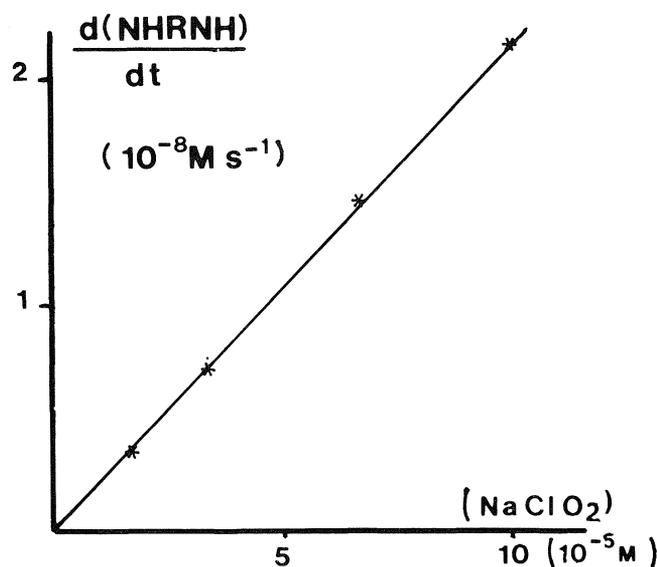


FIG. 4. Réaction bromate-chlorite. $[\text{HClO}_4] = 0,102$, $[\text{NaBrO}_3] = 10^{-3}$, $[\text{NH}_2\text{RNH}_2] = 10^{-4} \text{ M}$, $I = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

tions expérimentales sont toujours telles que les enregistrements d'absorbances en fonction du temps soient linéaires et que l'on mesure des vitesses initiales.

La simplification du mécanisme se comprend aisément. La première étape reste [6] car l'*ortho*-tolidine ne réagit ni avec le bromate ni avec le chlorite. Ensuite nous savons qu'elle est oxydée très rapidement par le ClO_2 suivant [8].



Le BrO_2 formé par [6] pourrait de même être réduit par l'*ortho*-tolidine en HBrO_2 . Cependant celui-ci ne peut pas s'accumuler dans le système et, quel que soit le mécanisme de la réduction, on obtient la réaction globale [9].



En combinant [6], [8] et [9] on obtient [7], et

$$\frac{d[\text{NHRNH}]}{dt} = 3r_6$$

1. Résultats à 25°C et $I = 0,1-1 \text{ M}$

Les figures 4 et 5 donnent quelques exemples de nos mesures établissant l'ordre 1 par rapport au bromate et au chlorite. L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le tableau 2. Les constantes k_{exp} sont définies par

$$\frac{d[\text{NHRNH}]}{dt} = k_{\text{exp}}[\text{NaBrO}_3][\text{NaClO}_2][\text{H}^+] + r_{\text{Fe}}$$

où $[\text{NaBrO}_3]$ et $[\text{NaClO}_2]$ désignent les concentrations totales et r_{Fe} la vitesse de la catalyse par le fer de l'oxydation de l'*ortho*-tolidine par le chlorite (2). Après purification des réactifs cette correction reste assez faible, généralement moins de 5%, pour permettre une détermination précise de k_{exp} . Soient K_{a1} et K_{a2} les constantes d'acidité de HBrO_3 et de HClO_2 . Posons

$$r_6 = k_6[\text{BrO}_3^-][\text{HClO}_2][\text{H}^+]$$

On obtient

$$k_{\text{exp}} = 3 \frac{K_{a1}}{K_{a1} + [\text{H}^+]} \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2} + [\text{H}^+]} k_6$$

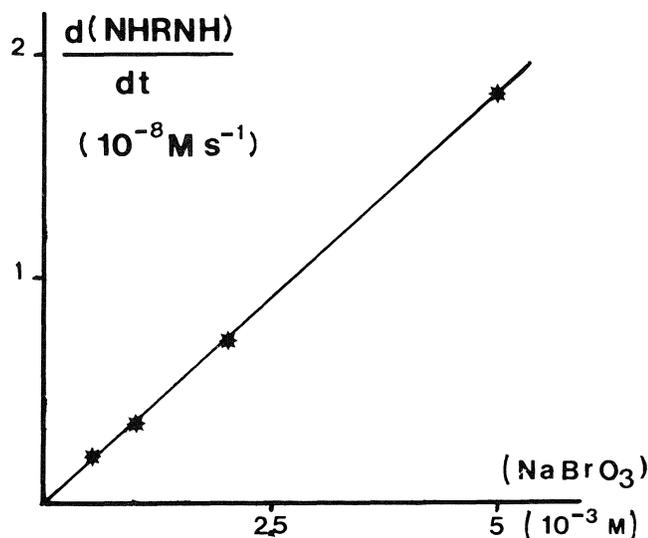


FIG. 5. Réaction bromate-chlorite. $[\text{HClO}_4] = 0,102$, $[\text{NaClO}_2] = 1,69 \times 10^{-5}$, $[\text{NH}_2\text{RNH}_2] = 10^{-4} \text{ M}$, $I = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

TABLEAU 2. Réaction bromate-chlorite

$[\text{HClO}_4]$ (M)	$[\text{NaBrO}_3]$ (M) $\times 10^3$	$[\text{NaClO}_2]$ (M) $\times 10^4$	k_{exp} ($\text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$)	k_6 ($\text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$)
0,10 ^{a,b}	1	0,24	2,98 \pm 0,05(8)	1,22
0,10 ^a	1	0,12-1,2	2,95 \pm 0,06(8)	1,21
0,10 ^a	0,5-5	0,24	3,00 \pm 0,09(8)	1,23
0,10	1	0,17-1,0	2,08 \pm 0,04(8)	0,89
0,10	0,5-5	0,17	2,12 \pm 0,06(8)	0,91
0,20	1	0,17	2,44(2)	0,97
0,30	1	0,17	2,65(2)	1,05
0,40	1	0,17	2,90(2)	1,17
0,10	1	0,40-1,6	2,14 \pm 0,07(6)	0,92
0,10	0,5-5	0,40	2,15 \pm 0,11(15)	0,92
0,20	1	0,40	2,47(2)	0,99
0,30	1	0,40	2,56(2)	1,02
0,40	1	0,40	2,80(2)	1,13

$T = 25^\circ\text{C}$; $I = 1 \text{ M}$.

^a $I = 0,1 \text{ M}$.

^bVérification de l'invariance de la vitesse pour $[\text{NH}_2\text{RNH}_2] = 5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-4} \text{ M}$. Les nombres de mesures sont indiqués entre parenthèses, les erreurs correspondent aux écarts-type.

Les valeurs de K_{a2} ont été mesurées par Hong et Rapson (12) en fonction de la force ionique. Ils ont obtenu $K_{a2} = 1,74 \times 10^{-2}$ pour $I = 0,1 \text{ M}$ et $2,4 \times 10^{-2}$ pour $I = 1 \text{ M}$. La valeur de K_{a1} pour $I = 1 \text{ M}$ a été déduite de notre étude de la réaction bromate-bromure. Si elle varie en fonction de la force ionique comme K_{a2} on obtient $K_{a1} = 2,1$ pour $I = 0,1 \text{ M}$. Le choix de cette constante n'influence quasi pas le calcul de k_6 .

Quelques mesures faites à des forces ioniques comprises entre 0,1 et 1 M avec $[\text{HClO}_4] = 0,1 \text{ M}$ indiquent que k_{exp} varie à peu près comme l'inverse de K_{a2} , c'est-à-dire comme γ_{HClO_2} .

L'examen du tableau 2 montre que k_6 augmente avec l'acidité. Thompson (11) avait obtenu :

$$r_6 = k_6[\text{BrO}_3^-][\text{HClO}_2][\text{H}^+]^{1,2}$$

Nous verrons que, tenant compte de K_{a1} et K_{a2} , ses résultats comme les nôtres se laissent mieux représenter par :

$$r_6 = (k'_6 + k''_6[\text{H}^+])[\text{BrO}_3^-][\text{HClO}_2][\text{H}^+]$$

TABLEAU 3. Réaction bromate-chlorite. Effet de la température

T ($^\circ\text{C}$)	k_{exp} ($\text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$)
33,3	5,04 \pm 0,35(7)
25,0	2,98 (Tableau 2)
17,5	1,81 \pm 0,10(6)
3,4	0,67 \pm 0,04(11)

$[\text{HClO}_4] = 0,1$; $[\text{NaClO}_2] = 2,2 \times 10^{-5} \text{ M}$;
 $[\text{NaBrO}_3] = 5 \times 10^{-4} - 0,01 \text{ M}$; $I = 0,1 \text{ M}$.

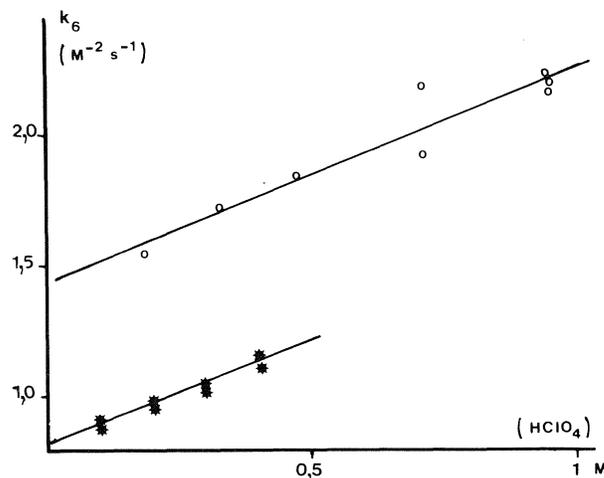


FIG. 6. Constantes cinétiques de la réaction bromate-chlorite à 25°C . Comparaison de nos valeurs (*) pour $I = 1 \text{ M}$ avec celles de Thompson (o) pour $I = 1,93 \text{ M}$.

2. Effet de la température, $I = 0,1 \text{ M}$

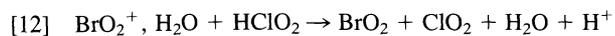
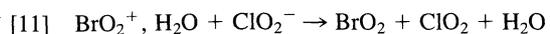
Nos mesures de k_{exp} à différentes températures sont résumées dans le tableau 3. On en déduit une énergie d'activation de 47,4 kJ/mol. Comme k_{exp} dépend de l'acidité cette valeur n'est en toute rigueur valable que pour l'acidité à laquelle elle a été déterminée, soit $[\text{HClO}_4] = 0,1 \text{ M}$. Remarquons cependant que Thompson a obtenu une valeur pratiquement identique, 47,7 kJ/mol, pour $[\text{HClO}_4] = 1,92 \text{ M}$.

Conclusion et discussion

Pour discuter le mécanisme de réactions complexes, telles que les réactions périodiques, il est souhaitable de connaître les constantes cinétiques de leurs composantes. La méthode à l'*ortho*-tolidine permet de mesurer simplement et avec précision certaines de ces constantes.

Nous avons confirmé la validité de cette méthode dans le cas de réactions du bromate et déterminé la constante d'acidité de l'acide bromique. Nous l'avons ensuite utilisée pour mesurer la vitesse de l'étape déterminante de la réaction bromate-chlorite.

Pour interpréter l'effet de $[\text{H}^+]$ sur la vitesse de cette réaction il faut tenir compte des constantes d'acidité de l'acide chlorureux et de l'acide bromique. La figure 6 montre que la variation de k_6 en fonction de $[\text{H}^+]$ est linéaire : $k_6 = 0,83 + 0,76[\text{H}^+]$. Cette figure reprend également les valeurs de k_6 déduites des mesures de Thompson (11), en remarquant que ses constantes k_a correspondent, avec nos notations, à $k_{\text{exp}}[\text{H}^+]/3$. Elles sont compatibles avec les nôtres, compte tenu de la différence de force ionique et des incertitudes affectant les mesures en absence d'*ortho*-tolidine. Cette variation de k_6 peut, par exemple, être interprétée par [5], [10], [11] et [12].



On obtient ainsi $k_6 = k_{11}K_{10}K_{a2}/K_{a1} + k_{12}K_{10}[\text{H}^+]/K_{a1}$.

1. G. SCHMITZ et H. ROOZE. Can. J. Chem. **59**, 1177 (1981).
2. G. SCHMITZ et H. ROOZE. Can. J. Chem. **62**, 2231 (1984).
3. A. SKRABAL et S. R. WEBERITSCH. Monatsh. **36**, 211 (1915).
4. H. A. YOUNG et W. C. BRAY. J. Am. Chem. Soc. **54**, 4284 (1932).
5. A. SKRABAL et H. SCHREINER. Monatsh. **65**, 213 (1935).
6. W. C. BRAY et H. A. LIEBHAFSKY. J. Am. Chem. Soc. **57**, 51 (1935).
7. M. SCLAR et L. RIESCH. J. Am. Chem. Soc. **58**, 667 (1936).
8. M. WRONSKA et M. WAWRZENCZYK. Z. phys. Chem. (Leipzig), **256**, 183 (1975).
9. PAUL PASCAL (*Éditeur*). Nouveau traité de chimie minérale. Tome XVI. Masson, Paris. 1960. p. 435.
10. M. ORBAN et I. R. EPSTEIN. J. Phys. Chem. **87**, 3212 (1983).
11. R. C. THOMPSON. Inorg. Chem. **12**, 1905 (1973).
12. C. C. HONG et W. H. RAPSON. Can. J. Chem. **46**, 2053 (1968).