

Stabilité de l'hypochlorite de sodium aqueux produit par électrolyse d'une solution de NaCl

Maxime Richard*
Pierre-Gilles Duvernay†
Dr. Jean-Pascal Bourgeois*

23 mars 2012

Résumé

Afin d'améliorer l'accès à l'eau potable, une stratégie consiste en la chloration de l'eau par ajout d'hypochlorite de sodium juste avant sa consommation. Nous avons mené une étude sur la dégradation de l'hypochlorite de sodium en solution. L'hypochlorite utilisé a été produit avec des électrolyseurs WATA. De manière générale, les échantillons se dégradent à des vitesses très variables. Dans le cas des échantillons produits avec de l'eau du robinet et conservés à une température de 35°C, 13% de 31 échantillons ont été mesurés avec une baisse de la quantité d'hypochlorite supérieure à 20% dès le deuxième jour de conservation. Pour le même type d'expérience à 40°C, 18% de 22 échantillons étaient passés au-dessus des 20% de perte en hypochlorite au deuxième jour. Dans l'intervalle de temps observé, aucune différence significative de dégradation n'a été détectée entre les flacons conservés en "mode stockage" et ceux conservés en "mode utilisation". Trois types d'eau ont été testés : de l'eau déionisée, de l'eau du robinet puis de l'eau du robinet avec du cuivre et du fer. La dégradation de l'hypochlorite est minimum pour l'eau déionisée et maximum pour l'eau contenant du cuivre et du fer. Selon nos données, obtenues dans des conditions idéales, les solutions non stabilisées des appareils WATA sont à consommer sans période de stockage préalable.

*Laboratoire de Chimie Analytique, École d'Ingénieurs et d'Architectes de Fribourg, Bd de Péroilles 80, 1705 Fribourg. Adresse e-mail: Jean-Pascal.Bourgeois@hefr.ch

†Conseiller technique, *Fondation Antenna Technologies*, Genève, Suisse

Table des matières

1	Motivation	3
2	Théorie	3
2.1	Mécanismes de décomposition de l'hypochlorite	3
3	Méthode	3
3.1	Méthodes expérimentales	3
3.2	Outils statistiques	5
4	Résultats et discussion	6
4.1	Productions avec de l'eau du robinet conservées à 35°C	6
4.2	Productions avec de l'eau du robinet conservées à 40°C	10
4.3	Productions avec d'autres eaux et conservation à 35°C	11
5	Conclusion	12
6	Remerciements	13

1 Motivation

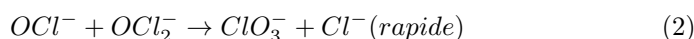
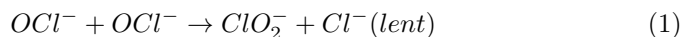
Afin d'améliorer l'accès à l'eau potable, l'une des stratégies préconisées par la *Pan American Health Organization* et le *U.S. Centers for Disease Control and Prevention* consiste en la chloration de l'eau juste avant sa consommation, en ajoutant par exemple de l'hypochlorite de sodium [1]. Cependant, cette denrée est rarement produite dans les pays où les habitants souffrent de maladies hydriques et les moyens de communication disponibles sur place en rendent difficile son importation et sa distribution.

L'École d'Ingénieurs et d'Architectes de Fribourg a été contactée par la *Fondation Antenna Technologies*, Genève (Suisse) afin de mener une étude sur la stabilité de l'hypochlorite en solution produit par leurs appareils WATA. En effet, une grande variabilité dans la dégradation de l'hypochlorite aqueux avait été observée sur le terrain. C'est pourquoi des tests de plus grande ampleur et dotés d'une méthode bien définie se révélaient nécessaires afin de pouvoir émettre des recommandations claires quant à l'utilisation appropriée des appareils WATA.

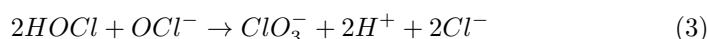
2 Théorie

2.1 Mécanismes de décomposition de l'hypochlorite

Les mécanismes liés à la formation et à la dégradation de l'hypochlorite ont été étudiés par plusieurs auteurs [2], [3]. La décomposition dans une solution suffisamment basique est du deuxième ordre et suit les mécanismes suivant :



Ce cas de figure est bien connu et Gordon & al. ont implémenté un modèle afin de prédire la décomposition dans le temps selon certaines conditions initiales [4]. Cependant, dans des solutions plus acides (pH=5 – 9), la présence d'acide hypochloreux ouvre une nouvelle voie de décomposition :



La dégradation de l'hypochlorite est fortement corrélée au pH ainsi qu'à la température. D'autres facteurs ont une influence sur la décomposition : les ultraviolets qui créent des radicaux libres, les composés organiques qui réagissent avec l'hypochlorite et des métaux qui peuvent catalyser une réaction normalement négligeable.

3 Méthode

3.1 Méthodes expérimentales

L'hypochlorite de sodium a été produit avec les appareils WATA, constitués d'électrodes en titane revêtu de dioxyde de ruthénium et d'oxyde d'iridium. Les productions ont été effectuées tel que recommandé par *Antenna Technologies* avec 50 g de NaCl (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$ ou sel de cuisine "Sel des Alpes" pour

la comparaison HCl/Cu,Fe) dissous dans 2 litres d'eau. Pour chaque production, la solution a été électrolysée pendant 2 heures à l'intérieur des récipients fournis avec l'appareil. Trois types d'eau ont été testés : l'eau du robinet non traitée, l'eau déionisée et une eau du robinet à laquelle une solution de FeCl₂ et de CuCl₂ a été ajoutée. Après considération des sources [5] et [6], des teneurs de 10 mg l⁻¹ en Fe⁺² et de 0.13 mg l⁻¹ en Cu⁺² ont été choisies. Lors des productions faites avec de l'eau du robinet, l'appareil était fréquemment plongé après utilisation dans une solution aqueuse d'acide acétique afin de dissoudre les dépôts sur l'appareil. L'eau de Fribourg a une dureté moyenne de 28°fH et contient en moyenne 12 mg/l de nitrates [7].

La concentration des solutions d'hypochlorite a été déterminée par titrage iodométrique retour en suivant la méthode décrite dans [8]. Selon cette méthode, du iodure de potassium (Sigma-Aldrich, ≥99,0%), du thiosulfate de sodium (Fluka, ≥99,0%), de l'acide acétique (plusieurs provenances, au moins ≥97,0%) et de l'amidon soluble (Acros Organics) ont été utilisés. Puisque l'ion thiosulfate se dismute en présence d'ions H⁺, les solutions titrantes n'ont pas été conservées plus de 24 heures. Sauf si explicitement spécifié, l'heure des mesures a été notée avec une précision d'une demie heure.

Les expériences de stabilité ont été effectuées à 35°C et 40°C. Afin de maintenir les échantillons à ces températures, ils ont été plongés dans des bains thermostatés. Les récipients utilisés pour la conservation étaient des flacons à col étroit ambrés en HDPE (VWR).

Dans ce travail, deux types de conservation ont été étudiés : le "mode stockage", où des flacons de 15 ou 30 ml ont été utilisés, et le "mode utilisation", où la solution était conservée dans des flacons de 30 ou 250 ml. Dans les expériences en "mode stockage", chaque mesure correspond à un flacon nouvellement ouvert, alors que lors des expériences en "mode utilisation", le contenu du même flacon a été analysé jour après jour. Pour des raisons d'organisation, malgré que les flacons n'ont pas été ouverts durant les week-ends, les échantillons titrés après un week-end ont été considérés, en "mode utilisation", comme s'ils avaient été ouverts tous les jours.

Le nombre de mesures effectuées pour chaque expérience est indiqué dans la Table 3.1. En raison du temps limité dont nous disposons et des week-ends, les mesures pour l'eau du robinet ne sont pas uniformément réparties entre les jours. Parce que nous voulions nous focaliser sur le début de la dégradation, nous avons choisi d'avoir plus de données pour les premiers jours.

expérience	J 1	J 2	J 3	J 4	J 5	J 6	J 7	total
35 °C	31	31	31	14	6	14	16	143
40°C	21	22	28	20	6	14	22	133
stockage	18	18	24	20	6	10	5	101
eau déionisée	0	18	0	0	0	0	0	18
eau et Cu/Fe	0	18	0	0	0	0	0	18

TABLE 1 – nombre de données disponibles pour chaque expérience et pour chaque jour (J) après la production. Les expériences "35°C", "40°C" et "stockage" ont été effectuées avec de l'eau du robinet et celles avec les autres types d'eau ont été réalisées sur des échantillons conservés à 35°C.

Afin de comparer les effets d'un ajout de HCl et d'une solution de fer et de cuivre, 10 échantillons pour chaque cas ont été préparés à partir d'une production effectuée comme décrite ci-dessus. 30 ml de cette production ont été versés dans des flacons, puis le volume désiré des solutions de HCl ou de Cu/Fe a été ajouté. La solution de Cu/Fe contenait 260 mg/l de Cu^{2+} et 2000 mg/l de Fe^{2+} . La concentration de H^+ dans la solution de HCl a été ajustée afin que $n_{\text{Cu}^{2+}} + n_{\text{Fe}^{2+}} = 2 n_{\text{H}^+}$, où n est la concentration molaire. Ensuite, les flacons ont été conservés à 35°C pendant 6 jours avant d'être mesurés. Dans ce cas, puisque le délai entre la production et la mesure finale était long, l'heure de la mesure n'a pas été notée.

3.2 Outils statistiques

Les graphiques ainsi que les calculs statistiques présentés dans ce rapport ont été effectués avec le programme de statistiques *R* [9]. Afin de traiter les résultats individuellement pour chaque jour, il a été supposé que les données expérimentales adoptaient une distribution normale. Cependant, comme le montre la Figure 1, les données ne semblent pas être distribuées selon la loi normale et c'est donc à titre comparatif que doivent être considérées les valeurs calculées à partir de cette approximation. Des tests statistiques (Shapiro-Wilk [10], Kolmogorov-Smirnov [11]) qui confirment ce que montre le graphique ont aussi été conduits.

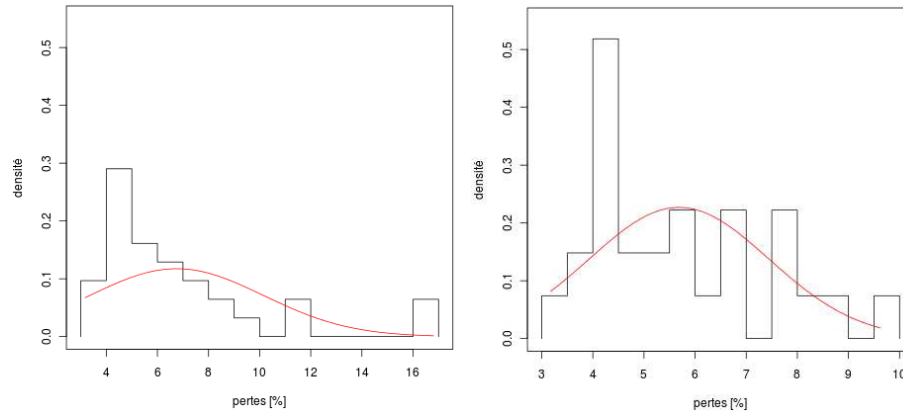


FIGURE 1 – Approximations de la distribution des données par des gaussiennes. gauche : avec toutes les données considérées. droite : uniquement avec les échantillons dont les pertes sont inférieures à 10%.

Il a été considéré que l'écart-type s n'était pas connu et que l'échantillon de taille n était limité ($n < 30$). Ainsi, on peut calculer un intervalle de confiance pour la moyenne (comme trouvé en [12]) :

$$\bar{x} - t_{\frac{1-\alpha}{2}} \frac{s}{\sqrt{n-1}} \leq \mu \leq \bar{x} + t_{\frac{1-\alpha}{2}} \frac{s}{\sqrt{n-1}}, \quad (4)$$

où μ est la moyenne réelle, \bar{x} la moyenne de l'échantillon et t le coefficient de la loi de Student à déterminer par exemple dans une table. De manière similaire,

on obtient un intervalle de confiance pour l'écart-type selon [12] :

$$\frac{s\sqrt{n}}{\sqrt{\chi^2_{1-\frac{\alpha}{2}}}} \leq \sigma \leq \frac{s\sqrt{n}}{\sqrt{\chi^2_{\frac{1+\alpha}{2}}}}. \quad (5)$$

Dans ce travail, nous noterons m_{90} la variable suivante :

$$m_{90} = \bar{x} + t_{0,90} \cdot \frac{s}{\sqrt{n-1}} + 1.29 \cdot \frac{s\sqrt{n}}{\sqrt{\chi^2_{0.10}}}, \quad (6)$$

composée de la moyenne de l'échantillon à laquelle sont additionnés l'intervalle de confiance pour la moyenne ainsi que la valeur de l'écart type à droite dans l'éq. (5) multiplié avec le coefficient de la loi normale adéquat.

Les prédictions des régressions ont été faites avec la fonction "predict" dans *R*. L'argument "interval = c("prediction")" a été utilisé. Les densités ont été tracées dans *R* avec la fonction "density()".

4 Résultats et discussion

4.1 Productions avec de l'eau du robinet conservées à 35°C

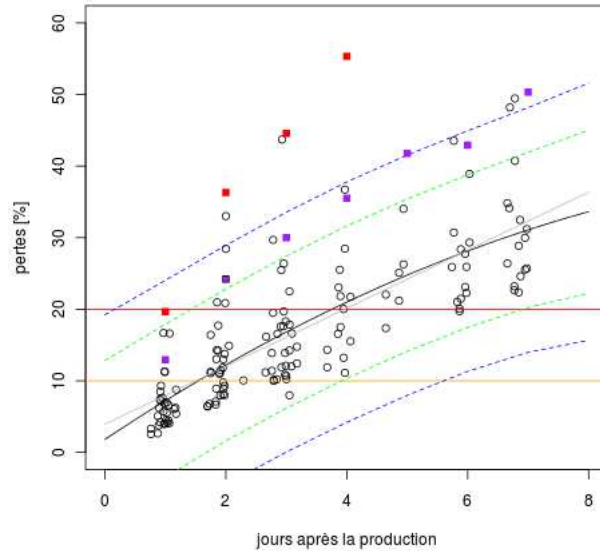


FIGURE 2 – graphique des mesures de la dégradation des échantillons de solutions d'hypochlorite conservées à 35°C. Sur l'abscisse se trouvent les pertes d'hypochlorite en %. La ligne noire est la courbe de tendance du modèle du deuxième degré et la grise est la courbe du premier degré. Les lignes de couleurs vertes et bleues donnent respectivement les prédictions du modèle à 90 et 99%. Les points violets et rouges marquent les m_{90} et m_{99} tels que définis dans l'équation (6). Les lignes horizontales jaunes et rouges à 10 et 20% marquent les pertes auxquelles les échantillons sont considérés comme expirés (10%) et inutilisables (20%) selon [1].

Les mesures concernant la dégradation des solutions d'hypochlorite sont reportées dans la Figure 2. Sur 31 échantillons mesurés au deuxième jour de conservation, 4 avaient perdu plus de 20% d'hypochlorite, ce qui représente environ 13% du total des flacons. Cette rapide dégradation s'explique par le relativement bas pH des échantillons. Les mesures effectuées au jour 0 ont donné des pH oscillant autour de 9. Des courbes de tendance des degrés un à trois ont été testées. Les valeurs des R^2 ajustés sont respectivement : 0.6059, 0.6075 et 0.6058. C'est pourquoi le modèle du deuxième degré a été choisi. Cependant, dans l'intervalle de temps qui a été observé, le modèle du premier degré (ligne grise) livre un résultat semblable à celui du deuxième (ligne noire).

La prédiction liée au modèle du deuxième degré (lignes traitillées) donne des résultats différents des points obtenus selon l'équation (6). En effet, les lignes de prédictions donnent, par rapport aux points, une plus grande dégradation pour le premier jour et une dégradation moins importante par la suite. Ceci s'explique par le fait que les données récoltées lors des trois premiers jours de conservation sont bien plus nombreuses que celles des autres jours. De plus, la divergence des échantillons s'étant accrue avec le temps, il semble normal que le traitement global des points donne une prédiction intermédiaire de celles obtenues par le calcul des valeurs m_{90} et m_{99} pour chaque jour.

Les densités des échantillons des jours un à trois par rapport à leur dégradation sont tracées dans la Figure 3. La distribution s'élargit avec le temps, ce qui peut s'expliquer si l'on considère que chaque échantillon a une évolution peu corrélée avec les autres échantillons mais très corrélée avec ses états antérieurs. Ainsi, de la ligne verte à la ligne brune, le petit pic à côté du pic principal s'écarte et s'aplanit. De plus, le grand pic se déforme progressivement avec le temps. Cela permet de comprendre aussi pourquoi les valeurs m_{90} et m_{99} augmentent.

La bosse qui est éloignée du pic principal, puisqu'elle se retrouve de jour en jour, est probablement due aux conditions initiales légèrement différentes de celles des échantillons proches du maximum de la distribution.

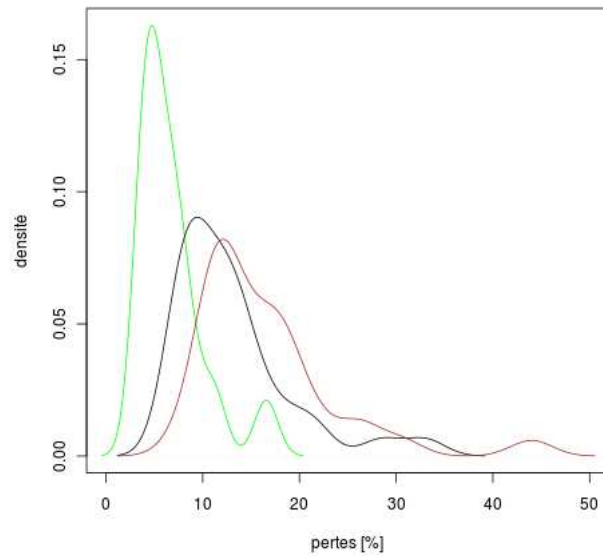


FIGURE 3 – densités des distributions construites à partir des échantillons du “mode utilisation”. La ligne verte a été construite à partir des données du jour 1, la noire avec celles du jour 2 et la brune avec celles du jour 3.

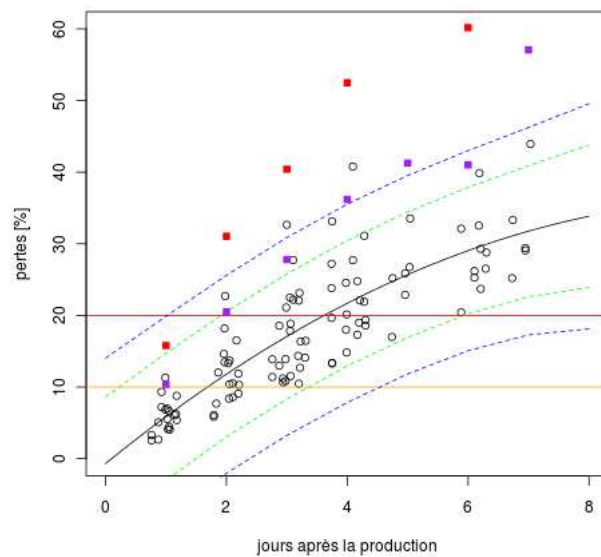


FIGURE 4 – même graphique qu’en Figure 1 avec les données du mode de conservation “stockage”.

Une autre question à laquelle cette étude a tenté de répondre était l’importance que peut avoir l’ouverture des flacons durant la période de conservation. En effet, plusieurs facteurs pourraient entraîner une dégradation plus rapide dans le cas d’une ouverture fréquente du flacon. Ces facteurs sont par exemple la dissolution du dioxyde de carbone qui forme de l’acide carbonique, faisant

baisser le pH, ou l'élimination du chlore gazeux qui est, dans le cas d'un récipient hermétiquement fermé, en équilibre avec l'acide hypochloreux de la solution. Les résultats présentés jusqu'ici ont été obtenus avec des flacons qui ont été ouverts lors des mesures et ensuite conservés pour des mesures ultérieures. Les données liées à la conservation en "mode stockage" sont présentées dans la Figure 4. En comparant ces points avec ceux de la Figure 2, il est difficile de voir s'il y a une différence notable.

La Figure 5 permet une meilleure comparaison. Si l'on considère la partie gauche de cette figure, malgré que les courbes de tendances soient semblable, le "mode utilisation" montre en général plus de dégradation que le "mode stockage". Cependant, la partie droite de cette figure, sur laquelle sont tracées les densités, ne semble pas confirmer cette première impression. En effet, les pics principaux pour chaque jour n'ont pas une distribution significativement différente. L'écart dans les prédictions des modèles statistiques est probablement dû aux échantillons dont la dégradation est bien supérieure aux autres. Comme ces échantillons sont rares dans nos données, il semble être raisonnable de ne pas les considérer lors des comparaisons des distributions.

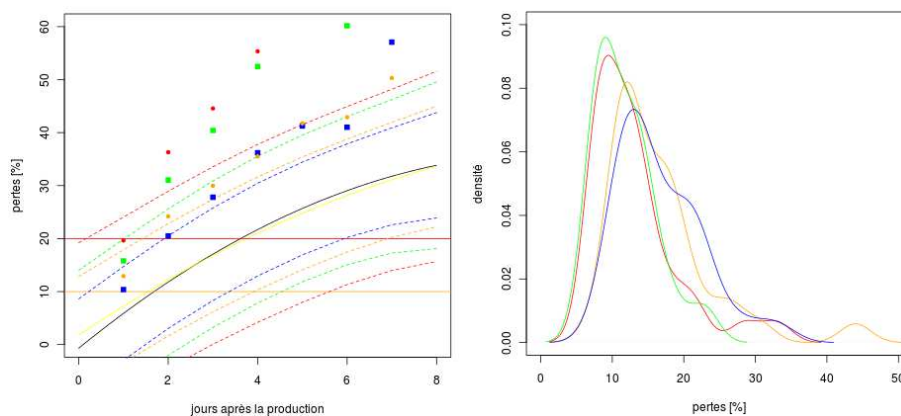


FIGURE 5 – gauche : comparaison entre les outils statistiques appliqués aux productions du "mode utilisation" (objets noirs, bleus et verts) et du "mode stockage" (objets jaunes et rouges, sauf les lignes horizontales). droite : densités au deuxième jour pour le "mode utilisation" (rouge), le "mode stockage" (vert), puis au troisième jour avec les lignes orange et bleues respectivement.

4.2 Productions avec de l'eau du robinet conservées à 40°C

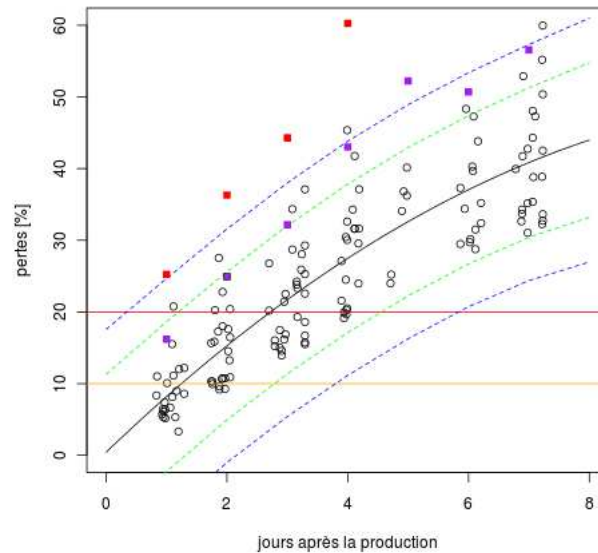


FIGURE 6 – même graphique qu'en Figure 1 avec les données de la conservation à 40°C.

Les résultats pour la conservation à 40°C sont donnés dans la Figure 6. Dans [14], Gordon & *al.* ont calculé, dans d'autres conditions, une augmentation de la constante de vitesse d'un facteur 3–4 par 10°C. Bien que l'hypochlorite soit visiblement moins stable à 40°C qu'à 35°C, le mécanisme compliqué et l'inhomogénéité des échantillons rend le calcul d'une constante de dégradation difficile. Cependant, il est possible de comparer les dérivées des courbes de tendances du deuxième degré. Le rapport de la pente pour les données à 40°C sur la pente pour celles à 35°C évolue, entre les jours 0 et 7, de 1.44 à 1.26. La différence de vitesse entre la dégradation à 40°C et à 35°C est donc plus importante au jour 1 qu'au jour 7.

4.3 Productions avec d'autres eaux et conservation à 35°C

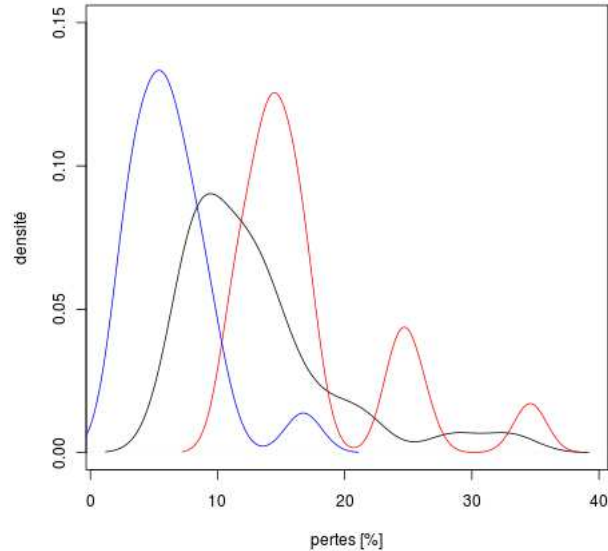


FIGURE 7 – Densités au deuxième jour des échantillons produits avec de l'eau déionisée (bleu), de l'eau du robinet (noir) et de l'eau du robinet avec du cuivre et du fer (rouge).

La Figure 7 montre les distributions au deuxième jour des échantillons produits avec différentes eaux. La vitesse de dégradation est dans notre cas minimale avec de l'eau déionisée, puis augmente avec l'eau du robinet et est maximale avec de l'eau du robinet à laquelle ont été ajoutés du fer et du cuivre. La différence entre l'eau déionisée ou non s'explique probablement par le pH. En effet, suite à cette expérience, le pH de quelques échantillons a été relevé et celui des productions avec de l'eau déionisée était plus élevé. Cependant, il est plus complexe d'expliquer la nette différence provoquée par l'ajout des métaux de transition. Il est connu que le cuivre et le fer catalysent la dégradation de l'hypochlorite en chlorate [13] [15], mais le pH est un autre facteur possible. En effet, la solubilité des composés d'hydroxyde de fer et de cuivre est très faible. L'ajout de ces métaux pourrait donc faire baisser le pH de telle façon que l'hypochlorite se dégrade beaucoup plus rapidement.

C'est pourquoi une expérience avec de l'acide chlorhydrique a été effectuée. Le but de cette expérience était de vérifier si le pH était le seul facteur expliquant la dégradation des échantillons avec des métaux de transition. Les résultats sont présentés dans la Figure 8. Comme nous pouvons le voir, l'ajout des métaux de transition entraîne une diminution importante de la quantité d'hypochlorite restant après 6 jours. Il est donc évident que le cuivre et le fer n'influencent pas la dégradation uniquement par la diminution du pH.

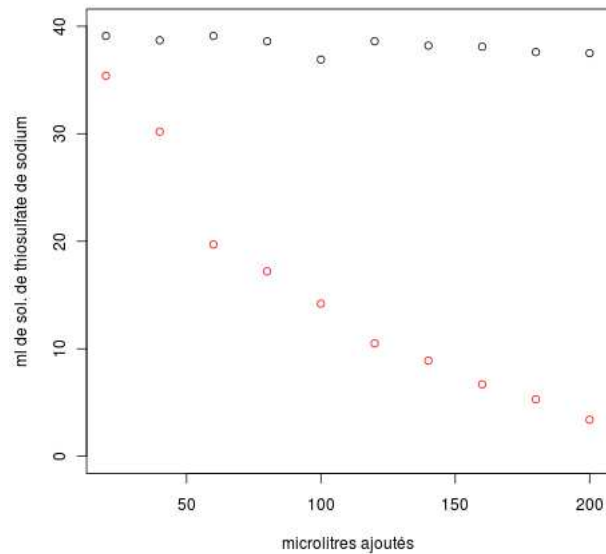


FIGURE 8 – Relation entre la quantité ajoutée d’une solution de fer/cuivre (rouge) ou d’une solution d’acide chlorhydrique (noir) et la quantité d’hypochlorite après 6 jours. Sur l’ordonnée se trouve le volume de solution titrante qui est proportionnel à la quantité de chlore.

5 Conclusion

Dans ce travail, la dégradation de l’hypochlorite de sodium (NaOCl) en solution à une concentration initiale d’environ 6.5 g/l a été investiguée. Les échantillons mesurés ont été produits avec des appareils “Standard-WATA” qui sont développés dans le but de produire du chlore liquide à moindre prix avec du matériel transportable. En accord avec [1], il a été observé que les solutions produites dans ces conditions perdent rapidement leur teneur en hypochlorite. Cela peut être expliqué par le fait qu’aucune base n’a été ajoutée. Le pH de la solution est donc suffisamment bas pour que de l’acide hypochloreux (HOCl) soit présent. Cet acide réagit rapidement en chlorate (chap. 2.1). Entre les productions, d’importantes différences de rapidité de dégradation ont été observées malgré les conditions idéales dans lesquelles ont eu lieu les expériences. On doit donc s’attendre à un produit se dégradant plus rapidement lorsque les appareils sont utilisés sur le terrain. Les facteurs d’incertitude supplémentaire principaux sont la qualité de l’eau, la stabilité du courant, les récipients de stockage, la qualité du sel et la température non constante.

À une température de 35°C , environ 13% des 31 échantillons pouvaient être considérés comme inutilisables le deuxième jour (selon [1], sont inutilisables les échantillons qui ont plus de 20% de pertes d’hypochlorite). La même expérience effectuée à 40°C a livré une dégradation plus rapide. En effet, 18% des 22 échantillons avaient franchi la limite des 20% de pertes après le deuxième jour. La stabilité de ces solutions diminue donc avec l’augmentation de la température.

Sur l’échelle de temps que nous avons considérée, aucune différence significative n’a été établie entre les flacons analysés une seule fois directement après

ouverture et les flacons conservés après chaque analyse. Lors de nos expériences, l'ouverture des flacons n'a donc pas eu d'influence sur la stabilité des solutions.

Différentes eaux ont été testées pour la production. Les échantillons avec de l'eau déionisée sont plus stables que ceux produits avec de l'eau du robinet. Les flacons contenant du fer et du cuivre se dégradent plus rapidement que les autres, sans doute à cause de l'effet catalytique de certains métaux de transition sur la décomposition de l'hypochlorite. Il est donc évident que la qualité de l'eau a une grande influence sur la conservation de l'hypochlorite.

Selon nos données, obtenues dans des conditions idéales, les solutions non stabilisées des appareils WATA sont à consommer sans période de stockage préalable. Dans l'industrie, l'eau de Javel est stabilisée par excès de NaOH jusqu'à un pH de 12 et plus. Pour les solutions d'hypochlorite utilisées pour le traitement de l'eau potable, une approche similaire est conseillée [1]. L'addition de base est donc prometteuse pour stabiliser les solutions produites par WATA afin de permettre leur conservation et leur commercialisation. Il est cependant important de tenir compte de la qualité de l'eau. En effet, les métaux de transition catalysant la réaction de l'hypochlorite en chlorate, l'importante dégradation qu'ils provoquent n'est théoriquement que peu influencée par le pH.

6 Remerciements

Nous tenons à remercier les Prof. Baltensperger et Voirin pour leur aide précieuse pour les statistiques. Nous remercions aussi M. Schalcher pour son travail effectué dans le cadre de ce projet.

Références

- [1] D. Lantagne, K. Preston, E. Blanton, N. Kotlarz, H. Gezagehn, E. van Dusen, J. Berens, K. Jellison, *J. Environ. Eng.*, **2011**, 131.
- [2] M. Rudolf, I. Rousar, J. Krysa, *J. Appl. Electrochem.*, **1995**, 155.
- [3] P.M. Robertson, W. Gnehm, L. Ponto, *J. Appl. Electrochem.*, **1983**, 307.
- [4] G. Gordon, L. Adam, Bubnis, *J. Am. Water Works Assoc.*, **1995**, 97.
- [5] <http://www.idph.state.il.us/envhealth/factsheets/ironFS.htm>, **02.03.2012**
- [6] <http://dnr.wi.gov/org/water/dwg/copper.htm>, **02.03.2012**
- [7] http://www.fr.ch/lcc/fr/pub/eau_potable/documents.htm, **02.03.2012**
- [8] Chambre Syndicale Nationale de l'Eau de Javel, *Dossier : L'Eau de Javel*. <http://www.eaudejavel.fr/pages/documentation/dossier-eau-de-javel.asp>, **02.03.2012**
- [9] R Development Core Team (2005), *R : A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, **ISBN 3-900051-07-0**, URL : <http://www.R-project.org>.
- [10] P. Royston, *Applied Statistics*. **1995**, 547.
- [11] George Marsaglia, Wai Wan Tsang, Jingbo Wang, *J. Stat. Softw.*, Evaluating Kolmogorov's Distribution, **Vol. 8**, Issue 18.
- [12] Commissions romandes de mathématique, de physique et de chimie, *Formulaires et tables*. éditions du Tricorne 2004, pp. 108-109.

- [13] L. C. Adam, G. Gordon, *Inorg. Chem.*, **1999**, 1299.
- [14] J. R. Lewis, *J. Phy. Chem.*, **1928**, 1808.
- [15] E. T. Gray, R. W. Taylor, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **1977**, 3047.