

PHOTO-OXYDATION DE NO_3^- PAR L'ION URANYLE

M. ARVIS, N. KELLER, G. FOLCHER et B. HICKEL

Département de Physicochimie, Laboratoire de Réactivité et de Mécanismes en Chimie Inorganique (Laboratoire associé au CNRS 331), Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette (France)

(Reçu le 26 juin 1982)

Résumé

La réaction de l'uranyle excité $^*\text{UO}_2^{2+}$ avec l'ion nitrate a été étudiée à la fois par spectroscopie de fluorescence résolue dans le temps et par photolyse éclair. Lorsque la concentration en ion nitrate dépasse 1 mol l^{-1} on observe simultanément une diminution de la durée de vie de $^*\text{UO}_2^{2+}$ et l'apparition du radical NO_3^- qui est identifié par son spectre d'absorption optique. Ces résultats montrent que le quenching de la fluorescence de $^*\text{UO}_2^{2+}$ par l'ion nitrate a lieu par transfert d'électron. La constante de vitesse $k(^*\text{UO}_2^{2+} + \text{NO}_3^-)$ de ce processus est $(4,7 \pm 0,8) \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$.

Summary

The reaction between the excited state of the uranyl $^*\text{UO}_2^{2+}$ ion and the nitrate ion was studied by time-resolved fluorescence and flash photolysis. For nitrate concentrations above 1 mol l^{-1} a decrease in the lifetime of the excited uranyl ion was observed together with the formation of the NO_3^- radical identified by its optical absorption spectrum. These results show that the quenching of fluorescence by the nitrate ion involves an electron transfer. The rate constant $k(^*\text{UO}_2^{2+} + \text{NO}_3^-)$ for this process is $(4.7 \pm 0.8) \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$.

1. Introduction

Les propriétés physicochimiques particulières de l'état excité $^*\text{UO}_2^{2+}$ de l'ion uranyle UO_2^{2+} ont attiré depuis longtemps l'intérêt des photochimistes [1 - 4]. En effet cet état excité de durée de vie relativement longue (quelques microsecondes dans l'eau) possède à la fois un spectre de fluorescence [1] et un spectre d'absorption [5, 6] ce qui favorise l'étude directe de ses réactions chimiques.

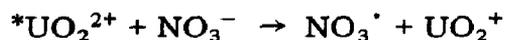
Le potentiel élevé (2,6 V) du couple $^*\text{UO}_2^{2+}|\text{UO}_2^+$ [4] permet d'envisager l'oxydation d'espèces difficilement oxydables par d'autres moyens. En

outre la formation de cet état excité par irradiation dans le domaine visible (420 nm) trouve une application potentielle dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire [6].

Malgré de nombreux travaux consacrés à l'étude du quenching de la fluorescence de l'ion uranyle par les ions minéraux [7 - 13] le mécanisme de ce quenching qui peut être physique, chimique ou dû à un transfert d'énergie n'a pu être établi directement que dans de rares cas [7, 9, 14].

En particulier bien qu'une corrélation existe entre l'efficacité de quenching par les anions halogénures et leur potentiel d'oxydoréduction [8] la preuve directe que ce quenching ait lieu par transfert d'électron de l'anion sur l'état excité de l'uranyle fait encore l'objet de controverse [14, 15].

Nous avons étudié par photolyse éclair et par spectroscopie de fluorescence résolue dans le temps la réaction de l'état excité de l'uranyle avec l'ion nitrate. Ceci à la fois pour mieux comprendre le mécanisme photogalvanique d'une pile solaire fonctionnant au nitrate d'uranyle [16] et pour essayer de mettre directement en évidence s'il y a lieu le quenching par transfert d'électron



Le radical NO_3^{\cdot} en effet a un spectre d'absorption caractéristique [17]. En outre on ne peut le former par photolyse directe de l'ion nitrate [18].

2. Conditions expérimentales

2.1. Préparation des solutions

Les différents produits mis en oeuvre ont été utilisés sans aucune purification. Le nitrate d'uranyle hexahydraté $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, le nitrate de lithium $LiNO_3$ et les acides nitrique et perchlorique sont des produits Merck de qualité Suprapur ou Pro Analyse. Le perchlorate d'uranyle a été préparé par dissolution de UO_3 dans l'acide perchlorique. Les solutions de ce sel soumises à la photolyse étant toutes des solutions aqueuses il n'a pas été nécessaire de déshydrater le produit de synthèse.

L'eau utilisée pour la préparation des solutions était tridistillée sous atmosphère d'oxygène. Les résultats n'étant pas affectés par la présence d'oxygène, le dégazage des solutions s'est avéré inutile.

2.2. Appareillage

2.2.1. Mesures des durées de vie de fluorescence

La longueur d'onde d'excitation de 430 nm était produite par un laser à colorant (Jobin-Yvon) utilisant la coumarine 120 pompé par un laser à azote produisant des impulsions de quelques nanosecondes. La lumière de fluorescence sélectionnée par un filtre interférentiel à 510 nm était recueillie par un photomultiplicateur relié à un oscilloscope. Dans toutes ces expériences, la concentration en ions uranyle égale à 2×10^{-2} mol l^{-1} était gardée constante.

2.2.2. Photolyse éclair

L'appareil de photolyse éclair est décrit dans une précédente publication [19]. L'énergie électrique dissipée par l'éclair photolytique se situait dans la gamme 280 - 620 J. Le système de détection par spectrophotométrie d'absorption ainsi que le dispositif de surtension de l'arc permettant d'améliorer le temps de résolution sont identiques à ceux précédemment décrits [20].

La cuve de photolyse est constituée par un tube en Pyrex de 25 cm de longueur et de 10 mm de diamètre intérieur; deux fenêtres en Suprasil en obturent les extrémités. Une enveloppe en Plexiglas recouvrait la totalité de ce tube et coupait les longueurs d'onde inférieures à 400 nm.

Des filtres en verre "passe haut" étaient interposés sur le faisceau optique en fonction du domaine de longueur d'onde exploré.

3. Résultats

3.1. Quenching de l'état excité de l'uranyle par l'ion nitrate

Lorsque l'on irradie par de la lumière monochromatique pulsée de longueur d'onde $\lambda = 430$ nm une solution aqueuse de nitrate d'uranyle 2×10^{-2} mol l⁻¹ à pH 1, l'ion uranyle fluoresce avec un temps de vie mesuré à 510 nm de 2,3 μ s en accord avec de précédents résultats [6, 21, 22]. Si l'on remplace le nitrate d'uranyle par le perchlorate, le temps de déclin est invariant. Ce résultat montre que le quenching de l'état excité par les ions nitrates présents à des concentrations au plus égales à 4×10^{-2} mol l⁻¹ est négligeable.

La photolyse éclair de solutions identiques produit une absorption transitoire dont le maximum se situe à 580 ± 10 nm (Fig. 1). Cette absorption a été attribuée à l'état excité de l'ion uranyle [5, 6]. La cinétique de disparition de ce transitoire est d'ordre un avec $k = (3,1 \pm 0,5) \times 10^5$ s⁻¹, identique à celle de l'émission mesurée précédemment et indépendante de la nature de l'anion, nitrate ou perchlorate, du sel d'uranyle mis en jeu.

La Fig. 2 représente la variation de la constante de vitesse de déclin de la fluorescence et de l'absorption en fonction de la concentration en acide perchlorique. Nous notons là encore la parfaite identité entre les valeurs des constantes cinétiques de fluorescence et d'absorption. Par ailleurs, les durées de vie augmentent environ d'un facteur 15 lorsque la concentration de l'acide perchlorique est multipliée par 50. Cet effet dû à l'acidité et signalé dans de précédents travaux nous a amené à éviter de travailler dans des solutions trop acides. Par contre pour éviter les complications dues au phénomène d'hydrolyse de l'ion uranyle, nous avons fixé à 1 le pH des solutions (UO₂²⁺, LiNO₃).

Lorsqu'on ajoute au système précédent de l'acide nitrique ou du nitrate de lithium à pH 1 à des concentrations supérieures à 1 mol l⁻¹, la décroissance de l'émission à 510 nm et de l'absorption à 580 nm reste exponentielle mais la durée de vie de l'espèce excitée diminue proportionnellement à la

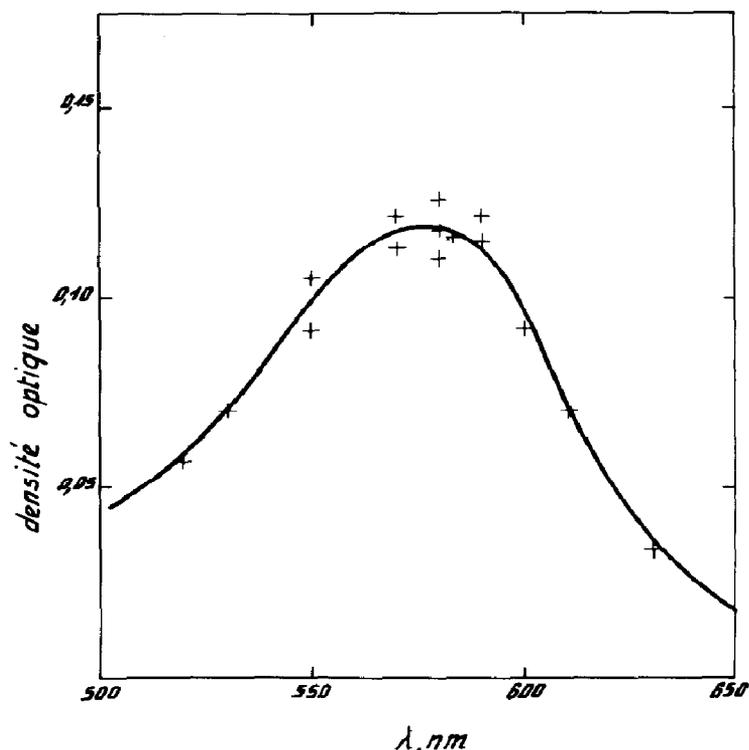


Fig. 1. Spectre d'absorption de l'état excité de l'ion uranyle $*\text{UO}_2^{2+}$ obtenu par photolyse éclair du nitrate d'uranyle à $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ en solution aqueuse d'acide perchlorique $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$.

concentration de NO_3^- . La Fig. 3 traduit ces résultats. La pente des deux droites diffère assez sensiblement l'une de l'autre. A celle plus faible du système (UO_2^{2+} , HNO_3) ne correspond qu'une constante de vitesse de quenching apparente de l'état excité $*\text{UO}_2^{2+}$ par NO_3^- car il y a compétition entre les effets dûs à la fonction acide de HNO_3 qui augmente la durée de fluorescence et le quenching de l'ion NO_3^- dû à la dissociation de HNO_3 . La valeur de la constante de vitesse de quenching a donc été déduite de la courbe relative au système (UO_2^{2+} , LiNO_3). On trouve

$$k(*\text{UO}_2^{2+} + \text{NO}_3^-) = (4,7 \pm 0,8) \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$$

3.2. Radical nitrate NO_3^\cdot : sa formation et sa cinétique de disparition

La photolyse éclair de solutions aqueuse aérées de nitrate ou de perchlorate d'uranyle $2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ et d'acide nitrique ou de nitrate de lithium à des concentrations supérieures à 1 mol l^{-1} donne lieu, en plus du spectre d'absorption de l'état excité de l'uranyle, à la formation d'une absorption transitoire de longue durée de vie. Son spectre (Fig. 4) constitué par trois bandes dont les maxima sont à 600, 635 et 675 nm est caractéristique du radical nitrate NO_3^\cdot [17].

Entre les deux systèmes (UO_2^{2+} , HNO_3) et (UO_2^{2+} , LiNO_3), on remarque deux différences en ce qui concerne d'une part le rendement initial du

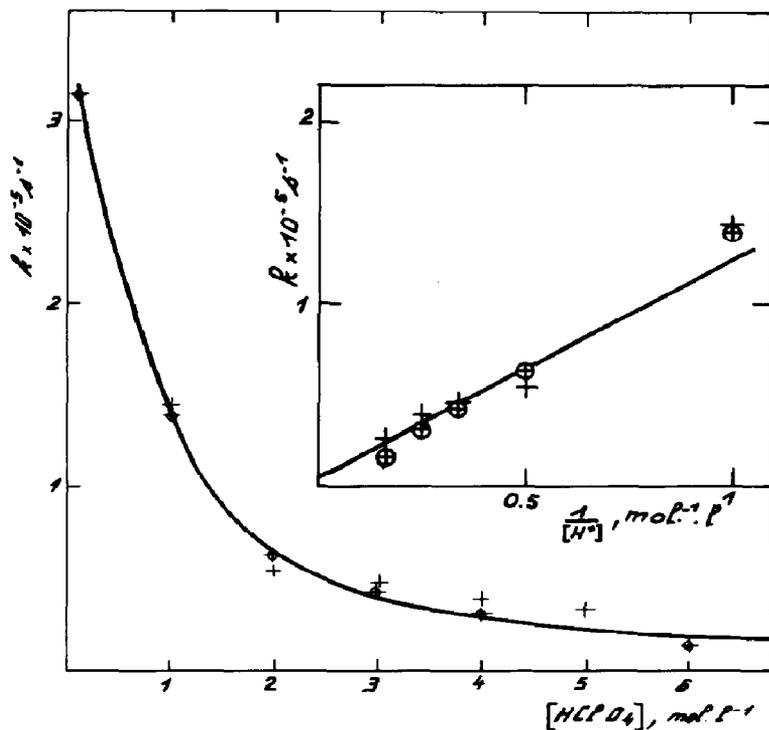


Fig. 2. Effet de la concentration d'acide perchlorique sur la durée de vie de fluorescence à 510 nm (+) et sur la constante de vitesse de disparition mesurée à 600 nm (⊕) de l'état excité de l'ion uranyle.

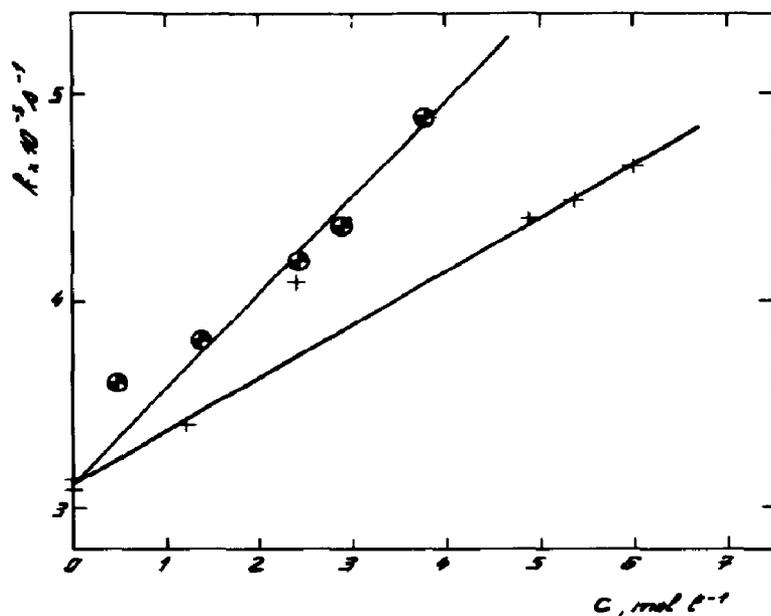


Fig. 3. Effet de la concentration C d'acide nitrique (+) et de nitrate de lithium à pH 1 (⊙) sur la constante de vitesse de disparition de l'état excité de l'ion uranyle mesurée à 600 nm.

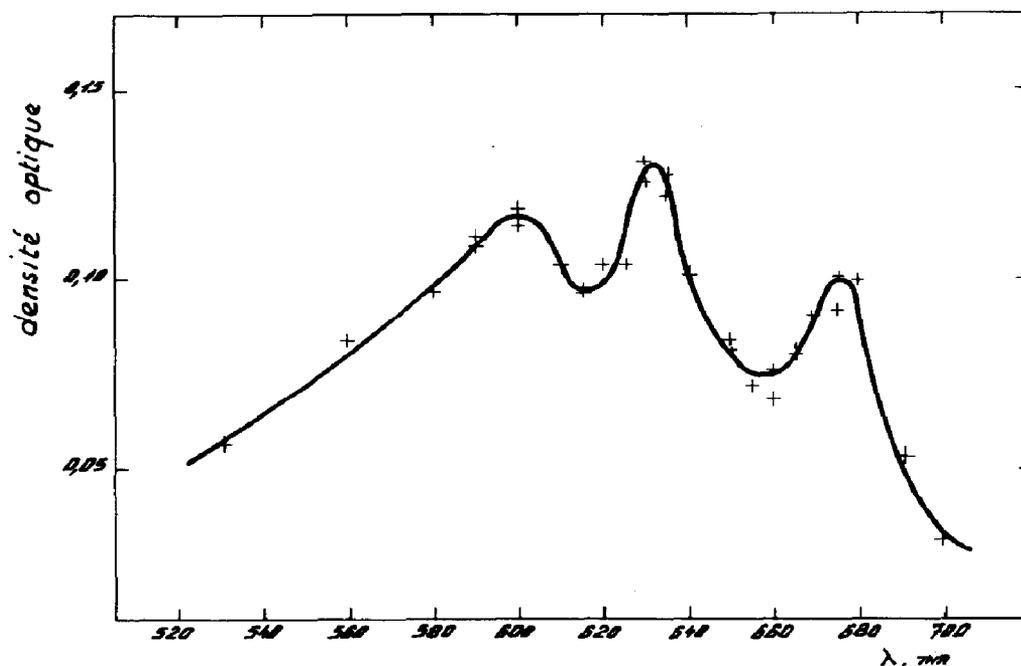


Fig. 4. Spectre du radical NO_3^\cdot obtenu par photolyse éclair d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle $2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ et d'acide nitrique à 6 mol l^{-1} . Les densités optiques sont mesurées $30 \mu\text{s}$ après le départ de l'éclair photolytique.

radical nitrate NO_3^\cdot (supérieur en présence d'acide nitrique), et d'autre part sa cinétique de disparition.

Ainsi en présence de nitrate de lithium, NO_3^\cdot disparaît par une réaction du premier ordre avec $k = (1,3 \pm 0,2) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Par contre dans le système (UO_2^{2+} , HNO_3) pour une concentration en acide nitrique de $5,4 \text{ mol l}^{-1}$ le mécanisme de disparition de NO_3^\cdot suit une loi de deuxième ordre avec $2k/\epsilon(600) = 2,9 \times 10^6 \text{ cm s}^{-1}$.

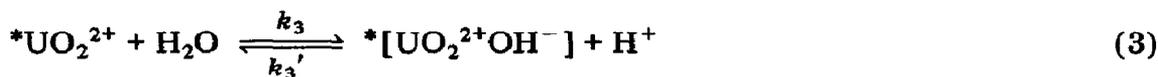
4. Discussion

4.1. Solution d'acide perchlorique

L'augmentation de la durée de vie de l'état excité de l'uranyle lorsque la concentration en acide perchlorique croît a déjà été mentionnée [21 - 23]. Dans le domaine de concentration $1 - 6 \text{ mol l}^{-1}$ la constante de vitesse de désexcitation de l'uranyle observée soit en émission soit par absorption est une fonction homographique de l'acidité (Fig. 2). Par contre l'anion perchlorate a un effet négligeable sur le temps de vie de l'état excité dans les solutions d'acide perchlorique [21].

Pour expliquer l'effet des ions H_3O^+ sur le temps de vie de $^*\text{UO}_2^{2+}$ nous proposons le mécanisme suivant:





La troisième réaction est une réaction d'hydrolyse de l'uranyle dans l'état excité qui est suivie d'un transfert d'électron de OH^- vers l'uranyle excité (quenching chimique). Si l'équilibre est établi avant la réaction de transfert d'électron ($k_3'[H^+] \gg k_4$),

$$-\frac{d[{}^*UO_2^{2+}]}{dt} = \left(k_1 + k_2 + \frac{k_4 K^*}{[H^+]} \right) [{}^*UO_2^{2+}]$$

La constante de vitesse apparente de désexcitation de l'uranyle est

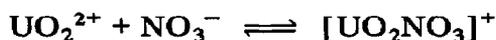
$$k = k_1 + k_2 + \frac{k_4 K^*}{[H^+]}$$

où $K^* = k_3/k_3'$ est la constante d'équilibre d'hydrolyse dans l'état excité. Si l'on porte k en fonction de $1/[H^+]$ on obtient une droite de pente $k_4 K^*$ et d'ordonnée à l'origine $k_1 + k_2$. On trouve (Fig. 2) $k_4 K^* = (1,2 \pm 0,2) \times 10^5 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $k_1 + k_2 = (5 \pm 3) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. Dans ce mécanisme le rendement de fluorescence $\Phi = k_1/k$ est inversement proportionnel à la constante de désactivation $k = k_1 + k_2 + k_4 K^*/[H^+]$.

L'augmentation de l'intensité de fluorescence observée dans les solutions d'acide perchlorique [22] s'explique par le déplacement vers la gauche de l'équilibre (3) ce qui permet à une fraction plus importante de l'uranyle excité de revenir à l'état fondamental avec émission de lumière. Il doit donc exister une relation linéaire entre la durée de vie de l'état excité et l'intensité de fluorescence. C'est bien ce que l'on observe dans les solutions d'acide perchlorique pour des concentrations comprises entre 1 et 8 mol l^{-1} (Fig. 5).

4.2. Solution de nitrate de lithium

L'ion nitrate forme avec l'uranyle un complexe de faible stabilité



La constante d'association β est d'environ 0,15 pour une force ionique de 6,25 mol l^{-1} [24]. Le complexe $[UO_2NO_3]^+$ où l'ion nitrate est probablement en position équatoriale a un spectre d'absorption peu différent de celui de UO_2^{2+} mais à 420 nm le coefficient d'absorption molaire a pratiquement doublé [25]. Ceci signifie que sous nos conditions expérimentales une partie importante de la lumière sera absorbée par l'ion $[UO_2NO_3]^+$. Or si la vitesse de disparition de ${}^*UO_2^{2+}$ augmente linéairement avec la concentration de nitrate (Fig. 3) l'absorption initiale due à ${}^*UO_2^{2+}$ reste pratiquement

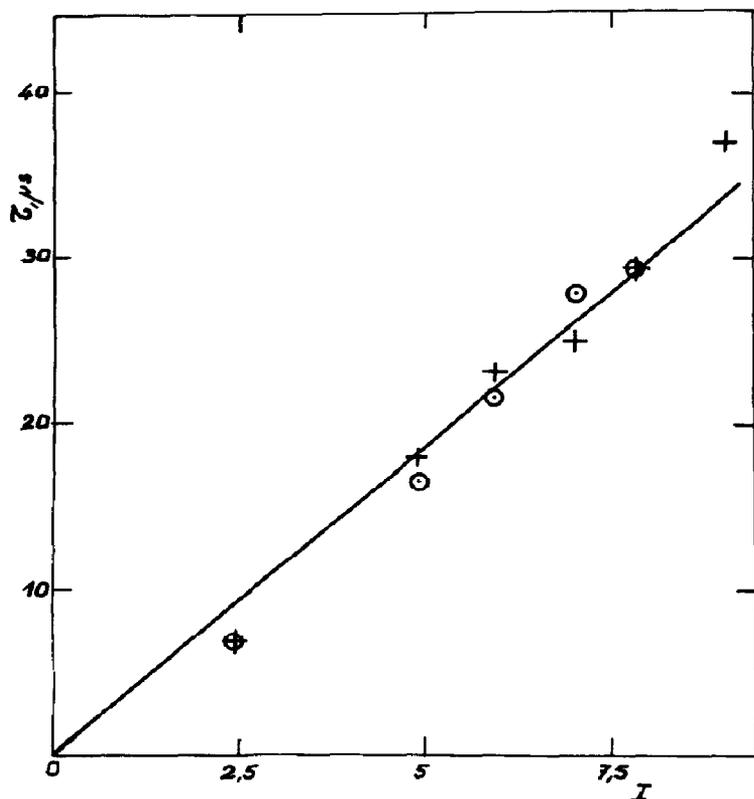
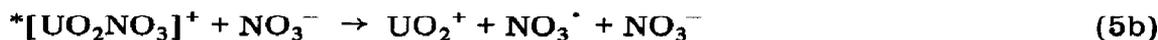
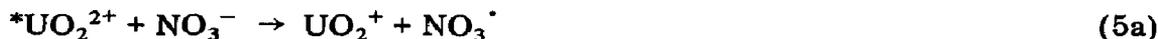


Fig. 5. Durée de vie de $^*UO_2^{2+}$ observée en fluorescence (+) et en absorption (⊙) en fonction de l'intensité de fluorescence (en unité arbitraire) [22] dans les solutions d'acide perchlorique.

constante même pour les concentrations les plus élevées en nitrate où 70% de la lumière est absorbée par l'ion $[UO_2NO_3]^+$.

Ces deux constatations expérimentales montrent qu'il s'agit d'un quenching dynamique et non pas statique et que la réactivité de $^*UO_2^{2+}$ et de $^*[UO_2NO_3]^+$ vis à vis de NO_3^- est à peu près équivalente:



Une autre explication serait que la constante d'association β augmente quand l'uranyle est dans l'état excité [26]. Dans ce cas ce que l'on observerait serait le complexe $^*[UO_2^{2+}NO_3^-]$ qui réagirait ensuite sur l'ion nitrate par la réaction (5b). Il est difficile dans nos expériences de trancher entre ces deux hypothèses étant donné que le spectre d'absorption de l'uranyle excité est peu sensible à la complexation.

En phase solide la durée de vie de fluorescence des cristaux de $UO_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ où l'ion nitrate est en position équatoriale est de $2,5 \times 10^{-4}$ s [22]. Dans cette position NO_3^- est un quencher extrêmement peu efficace et il est plausible qu'il en soit de même en solution. D'autre part

l'excitation de l'uranyle invoque probablement le transfert d'un électron centré principalement sur l'oxygène vers la couche f de l'uranium [27] et il est plausible que pour des raisons stériques le transfert d'électron se fasse plus facilement par collision avec un ion nitrate libre qui peut s'approcher plus près d'un des oxygènes de l'uranyle que l'ion nitrate complexé en position équatoriale.

La mise en évidence du radical NO_3^\cdot (Fig. 4) montre clairement que le quenching par NO_3^- invoque un transfert d'électron. Ce genre de quenching a souvent été suggéré [8] mais les preuves directes en sont rares et souvent controversées [14]:



En effet la formation d' UO_2^+ n'a jamais pu être mis en évidence en solution et la détection du radical X n'est pas une preuve suffisante de l'existence de la réaction (6) car souvent il peut être formé par réaction du radical OH provenant de la réaction (4):



Dans le cas de l'ion nitrate cette réaction n'a pas lieu même pour les solutions très concentrées [28 - 30]. On peut également exclure un transfert d'énergie de l'uranyle excité vers l'ion nitrate, celui-ci n'ayant pas de bande d'absorption au-dessus de 350 nm et d'autre part l'excitation de l'ion nitrate ne conduit pas à la formation du radical NO_3^\cdot [18].

4.3. Solution d'acide nitrique

En solution concentrée, l'acide nitrique est incomplètement dissocié [31]:



Le coefficient de dissociation et la concentration en HNO_3 et NO_3^- sont données dans le Tableau 1. La fraction d'acide nitrique non dissocié augmente très vite avec la concentration d'acide nitrique totale et il se pourrait que l'état excité de l'uranyle réagisse suivant:

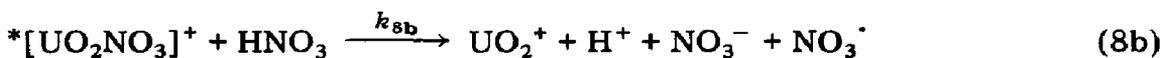
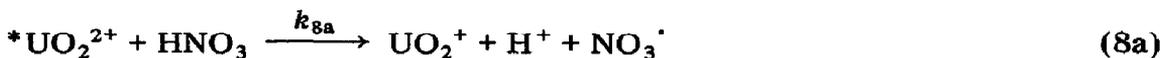


TABLEAU 1

Dissociation de l'acide nitrique

$[\text{HNO}_3]$ totale (mol l ⁻¹)	1,2	2,4	4,8	5,4	6
α	0,98	0,94	0,85	0,82	0,78
$[\text{NO}_3^-]$ (mol l ⁻¹)	1,18	2,26	4,1	4,4	4,7
$[\text{HNO}_3]$ (mol l ⁻¹)	0,02	0,14	0,7	1	1,3

* UO_2^{2+} réagirait sur HNO_3 avec arrachement d'hydrogène comme sur les composés organiques [3]. L'équation cinétique de disparition de l'uranyle excité s'écrit alors en posant $k_8' = k_{8a} + k_{8b}$

$$-\frac{d[*\text{UO}_2^{2+}]}{dt} = (k_1 + k_2 + k_5[\text{NO}_3^-] + k_8'[\text{HNO}_3])[*\text{UO}_2^{2+}]$$

Si l'on prend pour $k_1 + k_2$ la valeur trouvée dans les solutions d'acide perchlorique pour des concentrations équivalentes en $[\text{H}^+]$ et pour k_5 la même valeur que dans les solutions de nitrate de lithium on trouve $k_8' \approx 0$. L'acide nitrique non dissocié ne réagit pas avec l'état excité de l'uranyle.

L'efficacité de quenching plus faible des solutions d'acide nitrique par rapport à celles de nitrate de lithium (Fig. 3) s'explique donc à la fois par un effet d'acidité qui augmente la durée de vie de $*\text{UO}_2^{2+}$ et par la dissociation incomplète de HNO_3 qui diminue la quantité d'ions nitrate libres.

Dans les solutions d'acide nitrique la quantité de radicaux NO_3^\cdot formés est environ deux fois plus grande que dans les solutions de nitrate de lithium correspondantes. Les études en radiolyse pulsée [26, 27] ont montré que le radical OH réagissait avec l'acide nitrique non dissocié suivant la réaction



En milieu acide nitrique, le radical NO_3^\cdot serait donc formé en partie par les réactions (5a) et (5b) de transfert d'électron et en partie par la réaction du radical OH provenant de la réaction (4) sur l'acide nitrique non dissocié.

La disparition du radical NO_3^\cdot suit une cinétique de deuxième ordre qui peut s'interpréter soit par une réaction entre deux radicaux NO_3^\cdot soit par la réoxydation de UO_2^+ en UO_2^{2+} par NO_3^\cdot qui est un oxydant fort [17]:



En prenant $\epsilon = 285 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ à 600 nm [32] on trouve $2k_{10} = (8,3 \pm 0,9) \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$. Cette valeur est très voisine de celle déterminée par radiolyse éclair de solution d'acide nitrique où le radical NO_3^\cdot disparaît par la réaction (10) [30].

Remerciement

Les auteurs remercient J. Sutton pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Références

- 1 E. Rabinowitch et R. L. Belford, *Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds*, Pergamon, Oxford, 1964.
- 2 V. Balzani et U. Carassiti, *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, London, 1972.

- 3 H. D. Burrows et T. J. Kemp, *Chem. Soc. Rev.*, 3 (1974) 139.
- 4 V. Balzani, F. Bolletta, M. T. Gandolfi et M. Maestri, *Top. Curr. Chem.*, 75 (1978) 1.
- 5 L. N. Rygalov, A. K. Chibisov, A. V. Karyakin, E. V. Besrogova, B. F. Myasoedov et A. A. Nemodruk, *Teor. Exp. Khim.*, 8 (1972) 484.
- 6 D. M. Allen, H. D. Burrows, A. Cox, R. J. Hill, J. T. Kemp et T. J. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 59.
- 7 J. L. Kropp, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 843.
- 8 R. Matsushima, H. Fujimori et S. Sakuraba, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 70 (1974) 1702.
- 9 H. D. Burrows, S. J. Formosinho, M. D. G. Miguel et F. Pinto Coelho, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 72 (1976) 163.
- 10 Y. Yokoyama, M. Moriyasu et S. Ikeda, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976) 1329.
- 11 H. D. Burrows et J. D. Pedrosa de Jesus, *J. Photochem.*, 5 (1976) 265.
- 12 M. Moriyasu, Y. Yokoyama et S. Ikeda, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39 (1977) 2205.
- 13 G. I. Romanovskaya, V. I. Pogonin et A. K. Chibisov, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, 33 (1980) 850.
- 14 T. Rosenfeld-Grunwald et J. Rabani, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 2981.
- 15 H. D. Burrows et S. J. Formosinho, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 1043.
- 16 G. Folcher et J. Paris, *Nouv. J. Chim.*, 5 (1981) 149.
- 17 T. W. Martin, A. Henshall et R. C. Gross, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 113.
- 18 F. Barat, L. Gilles, B. Hickel et J. Sutton, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1982.
- 19 J. C. Mialocq, F. Barat, L. Gilles, B. Hickel et B. Lesigne, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 742.
- 20 M. Arvis, I. Kraljic, J. P. Girma et J. L. Morgat, *Photochem. Photobiol.*, 28 (1978) 185.
- 21 M. Moriyasu, Y. Yokoyama et S. Ikeda, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39 (1977) 2211.
- 22 G. A. Kenney-Wallace, J. P. Wilson, J. F. Farrell et B. K. Gupta, *Talanta*, 28 (1981) 107.
- 23 A. Cox, T. J. Kemp et W. J. Reed, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 76 (1980) 804.
- 24 M. H. Brooker, C. H. Huang et J. Sylwestrowicz, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42 (1980) 1431.
- 25 R. H. Betts et R. K. Michels, *J. Chem. Soc.*, (1949) S286.
- 26 M. D. Marcantonatos, M. Deschaux et F. Celardin, *Chem. Phys. Lett.*, 69 (1980) 144.
- 27 C. K. Jorgensen, *Prog. Inorg. Chem.*, 12 (1970) 101.
- 28 M. Daniels, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 3022.
- 29 R. K. Broszkiewicz, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 18 (1967) 25.
- 30 M. Daniels, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 3710.
- 31 G. C. Hood, O. Redlich et C. A. Reilly, *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 2067.
- 32 A. K. Pikaev, G. K. Sibirskaya, E. M. Shirshov, P. Ya. Glazunov et V. I. Spitsyn, *Dokl. Phys. Chem.*, 215 (1974) 328.