

Estudio teórico de los mecanismos propuestos para la generación de hidruros volátiles

Janeth Salas^{1*}, Zully Benzo¹, Yoslen Aray², David Coll², Eunice Marcano¹, Clara Gómez¹, Alba Vidal² y Manuelita Quintal¹

¹Laboratorio de Química Analítica, ²Laboratorio de Química Computacional. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Apdo. Postal 20632. Caracas 1020-A, Venezuela.

Recibido: 14-04-10 Aceptado: 15-03-11

Resumen

Se llevó a cabo un estudio teórico-computacional para verificar el papel desempeñado por los intermediarios hidrobóranos que se forman durante el proceso de generación de hidruros volátiles, mediante su reacción con $\text{BH}_4^-/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$. Sobre la base de métodos computacionales, se ha encontrado que el intermediario del tipo $\text{H}_2\text{O}-\text{BH}(\text{OH})_2$ ha demostrado ser la especie energéticamente más favorable. La estabilidad de los hidruros de metales de transición se calculó en base a su estructura electrónica, lo cual es esencial para determinar la energía de formación. El estudio se llevó a cabo teniendo en cuenta la información reportada en la literatura para la formación de hidruros volátiles, con el fin de contribuir a nuevos estudios relacionados con aspectos fundamentales en el ámbito de la generación de vapor químico. El mecanismo del hidrógeno nascente demostró no ser viable con la química de los tetrahidrobóranos. La formación de hidruros termodinámicamente estables por la reacción con el intermediario propuesto sigue la tendencia en términos de estabilidad de: $\text{Ge} > \text{Sn} > \text{Pb}$, $\text{As} > \text{Sb} > \text{Bi}$; y $\text{Se} > \text{Te}$.

Palabras clave: generación de hidruros volátiles, cálculos *ab-initio*, superficie de energía potencial.

A theoretical study on the proposed volatile hydride generation mechanisms

Abstract

A theoretical-computational study was carried out to confirm the fundamental role played by hydroboran intermediates, which are formed during the process of generation of volatile hydrides species by their reaction with $\text{BH}_4^-/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$. Based on computational methods, an intermediate specie of the type $\text{H}_2\text{O}-\text{BH}(\text{OH})_2$ has been shown to be the specie most energetically favorable. The stability of transition metal volatile hydrides was also calculated on the basis of their electronic structure, which is essential to determine the formation energy. The study was developed by taking into account information reported in the analytical literature, with the aim of contributing to further studies on fundamental aspects in the field of chemical vapor generation. The nascent hydrogen mechanism was shown to be no viable with the chemistry of tetra-

* Autor para la correspondencia: zbenzo@gmail.com, jsalas@ivic.gob.ve

hydroborane. Formation of thermodynamically stable element hydrides by reaction with the proposed intermediate follows the trend, in terms of stability $\text{Ge} > \text{Sn} > \text{Pb}$; $\text{As} > \text{Sb} > \text{Bi}$; and $\text{Se} > \text{Te}$.

Key words: volatile hydrides generation, ab-initio calculations, potential energy surface.

Introducción

La técnica de generación de vapor frío ha sido ampliamente usada en química analítica debido a las diversas ventajas que ofrece comparada con los métodos de nebulización convencional. Entre las ventajas que ofrece esta técnica se encuentran el aumento en la eficiencia del transporte (cerca al 100%) y la separación del analito de la matriz. Además, la introducción de la muestra en fase gaseosa promete una mejor eficiencia en la atomización, excitación e ionización del analito.

La formación de hidruros volátiles covalentes de diferentes elementos tales como: arsénico (As), bismuto (Bi), germanio (Ge), estaño (Sn), Antimonio (Sb), selenio (Se), telurio (Te) y plomo (Pb), mediante su reacción con tetrahidroborato de sodio en medio acuoso ha sido ampliamente utilizado como método de introducción de muestras en espectrometría atómica. Esta técnica ha demostrado ser sumamente útil cuando los límites de detección son bajos. La reacción del NaBH_4 (THB) en medio ácido es muy violenta y se produce instantáneamente. La descomposición del agente reductor y la liberación de hidrógeno en la fase de separación del sistema producen un aerosol muy fino que es transportado con el gas de arrastre a una fuente de excitación.

Los mecanismos de reacción que relacionan la interacción del THB en solución acuosa con especies iónicas o moleculares del elemento analito, han sido reportados previamente (1-6). D'Ulivo (4) reporta una excelente discusión de los procesos fundamentales y mecanismos involucrados en la descomposición de los reactivos y la formación de hidruros volátiles.

En 1999, Dedina (7) clasificó los mecanismos en dos tipos, en uno i) se involucra el

hidrógeno naciente y un segundo ii) donde hidrógeno no naciente es la especie principal involucrada. Sin embargo, menciona que no hay un soporte convincente de los dos mecanismos reportados.

Robbins y Caruso (8), describieron por primera vez el mecanismo de generación de hidruros. Postularon el hidrógeno atómico o hidrógeno naciente como la especie activa. Sin embargo, la baja probabilidad de que se formara hidrógeno atómico durante la descomposición del THB, ha sido reportado por Laborda y col. (9), basándose en consideraciones termodinámicas.

Por otro lado, el hidrógeno molecular (producido en la descomposición del THB) y otros complejos boranos producidos durante la hidrólisis ácida, indican la existencia de diversas especies intermediarias que contienen enlaces hidrógeno-boro.

Kreevoy y col. (10) reportaron el papel del H_2BH_3 como especie intermediaria en la hidrólisis de tetrahidroboranos. Los estudios realizados con reactivos deuterados en la hidrólisis del BD_4^- en $\text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ muestran que el producto principal es HD en un 95%, indicando que el protón entrante es equivalente a un hidrógeno hídrico y concluyen que la hidrólisis de BH_4^- y su intercambio de isótopos de hidrógeno con los protones de un solvente acuoso, ambos pasan a través de un intermediario de composición BH_5 .

Por otra parte, D'Ulivo (4) ha mencionado también que la existencia del intermediario H_2BH_3 indica que es el hidrógeno molecular, y no el hidrógeno atómico el que toma parte en el primer paso de la reacción de hidrólisis de THB.

Davis y col. (11) proponen también la existencia de un intermediario de corta vida, BH_5 , el cual se descompone en BH_3 y H_2 .

La reactividad del hidrógeno hídrico del THB es afectada por varios factores (4) i) la diferencia en la accesibilidad del átomo central, la cual puede ser afectada por el número de átomos de oxígeno enlazados al analito, ii) los fuertes enlaces del precursor, iii) el tamaño del átomo central y iv) el efecto del pH. La naturaleza del grupo acomplejante, también afecta la reactividad de los complejos boranos, debido a que están fuertemente influenciados por el carácter hídrico del hidrógeno atómico enlazado al boro.

El mecanismo de generación de vapor químico por reacción en fase gaseosa con el THB ha sido recientemente. (1) sujeta a diversas investigaciones, que clarifican muchos aspectos controversiales de este sistema de reacción (2, 3), incluyendo el mecanismo de descomposición del THB bajo condiciones de reacción analítica (4, 5). D'Ulivo y col. (2) proporcionaron evidencias definitivas del mecanismo de generación de hidruros de los complejos analito-borano (ABC), en el cual muestra que la generación de hidruros volátiles ocurre vía formación de intermediarios ABC entre las especies de hidroboro y el analito como sustrato, seguido por una transferencia directa de hidrógeno desde el boro al analito y una hidrólisis rápida que conduce al producto final.

A manera de contribuir y soportar los diversos puntos concernientes del rol que juegan los diferentes intermediarios de hidroboro en la reacción de generación de hidruros en medio acuoso, se llevó a cabo un estudio teórico sobre los mecanismos de reacción propuestos. Se calculó la estabilidad de los hidruros volátiles de metales de transición sobre las bases de sus estructuras electrónicas, lo cual es esencial para determinar sus energías de formación.

Métodos de cálculo

Todas las estructuras se optimizaron geoméricamente con el programa DMol3., el cual se basa en la Teoría del Funcional de la Densidad Electrónica (DFT por sus siglas

en inglés) para determinar la estabilidad de los hidruros de metales de transición sobre la base de su estructura electrónica. Todos los cálculos se realizaron utilizando el Hamiltoniano de Kohn-Sham con la corrección de gradiente de Perdew-Wang 1991 (12) y el conjunto de bases numéricas de polarización doble-zeta plus (DNP) (13, 14). La utilización de estos conjuntos bases numéricas junto a DFT le permite al programa obtener una alta precisión manteniendo un costo computacional relativamente bajo, comparado con otros métodos *ab-initio*.

Se utilizó el método NEB (Nudged Elastic Band Method) (15) para calcular los estados de transición de cada etapa de la reacción. Este método está incluido dentro del código DMol³ y consiste en la construcción de una sucesión de imágenes del sistema (llamadas configuraciones intermedias) que permiten pasar de una configuración inicial a una final. Para cada configuración intermedia, las fuerzas aplicadas a los átomos se calcularon según la ecuación:

$$F_i = \frac{\partial E(R_1, z_1), \dots, (R_n, z_n)}{\partial R_i}$$

donde la función E depende de la posición R y de la naturaleza química (z) de los átomos del sistema. Sin embargo, la relajación de la geometría será hecha no con estas fuerzas verdaderas sino con sus componentes perpendiculares a la trayectoria de la reacción $C(r)$ a la cual se le agregará un componente tangencial artificial que se denominará fuerzas de memoria. Esto permite moverse en la superficie potencial de la energía mientras que guarda distancias razonables entre las configuraciones intermedias (la banda de la deformación depende de la opción de la rigidez de la constante k para las fuerzas de memoria). Este método da buenos resultados y se ha utilizado para encontrar los caminos de mínima energía (16-19). Una vez que esta optimización converge, se toma la estructura asociada al estado de transición (la de mayor energía) y se optimiza con un algorit-

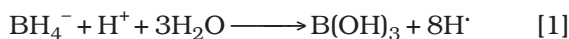
mo tipo Quasi-Newton. Luego se confirma el estado de transición mediante un análisis de frecuencias de vibración. La barrera energética corresponderá a la diferencia entre la energía de la estructura asociada al estado de transición y la del reactivo.

El *calor de formación* (ΔH_f) de una sustancia química representa la energía liberada o consumida durante la formación de dicha sustancia, en condiciones normales, a partir de los elementos que la constituyen. Si en tales condiciones se consideran nulos los contenidos energéticos (H) de los elementos, el calor de formación (ΔH_f) de un compuesto coincide con su contenido energético o entalpía. Si se compara la definición de calor de formación con la de calor de reacción se observa que el calor de formación es un tipo particular de calor de reacción (el correspondiente a reacciones de formación o de síntesis de un compuesto). Para la determinación del calor de reacción (o formación) se utilizó la expresión: $E_{\text{form}} = \Sigma(E_{\text{prod}}(\text{calculadas})) - \Sigma(E_{\text{react}}(\text{calculadas}))$.

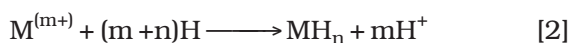
Resultados y discusión

Mecanismo del hidrógeno naciente

Robbins y Caruso (8) postularon la primera hipótesis sobre el mecanismo de generación de hidruros, donde la especie activa en el proceso de derivatización/reducción es el hidrógeno atómico o "hidrógeno naciente", el cual es formado durante la hidrólisis ácida del THB, según la reacción



Siendo el hidrógeno atómico el responsable de la derivatización del elemento al hidruro.



donde m representa el estado de oxidación del analito y n es el número de coordinación del hidruro.

El exceso de hidrógeno atómico que no reacciona forma hidrógeno molecular, que es uno de los productos finales de la hidrólisis del THB catalizada por ácidos, a través de las reacciones:



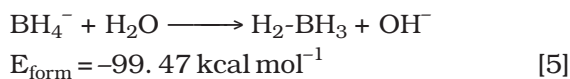
Se calculó la energía de formación de la reacción [1], la cual arrojó una magnitud de $+22.01 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, indicando que la reacción es endotérmica, la cual no debe ocurrir espontáneamente.

Formación de intermediarios de hidroboranos

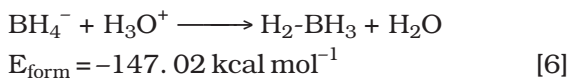
D'Ulivo y col. (5), han reportado que el mecanismo de generación de hidruros debe seguir rutas diferentes a las postuladas por el mecanismo del hidrógeno naciente. Los autores concluyen que la formación de intermediarios de hidroboranos puede generar procesos de derivatización y su eficacia depende de la naturaleza del sustrato que contiene el analito y de la naturaleza de la especie hidroborano.

Según D'Ulivo (1), el mecanismo de la descomposición de THB bajo condiciones analíticas de la reacción consiste esencialmente en dos etapas. En la primera etapa, el THB o una de las especies intermediarias de hidroborano, formada durante esta descomposición, interactúa con el analito, formando un complejo intermediario del tipo analito-borano. En la segunda etapa, el complejo analito-borano se reordena transfiriendo al analito uno de los hidruros (2, 3).

La energía de formación para el intermediario del tipo $\text{H}_2\text{-BH}_3$ durante la hidrólisis de THB, fue calculada de acuerdo con la siguiente reacción:

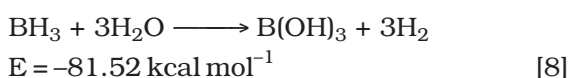
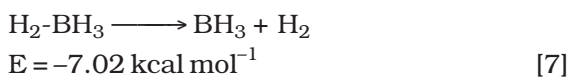


Por otro lado, la reacción de hidrólisis ácida del THB, presenta una energía de formación dada por:



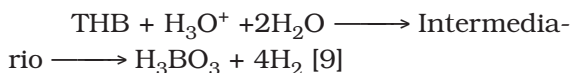
Siendo esta reacción, más favorable energéticamente que la reacción [5].

Las energías de formación de cada especie intermediaria, reportadas (4, 20) son:



Por otra parte, estudios previos (5) soportan que el hidruro se forma por la acción del hidrógeno que se enlaza directamente al boro.

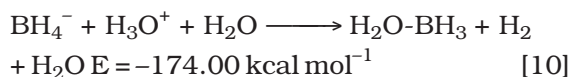
Finalmente, el proceso de la derivatización se puede esquematizar como sigue:



Cada uno de los intermediarios reportados (BH_3 , $-\text{BH}_2$, y $-\text{BH}$) [4] y sus complejos con las especies donadoras, posee uno o más hidrógenos hidricos enlazados al boro. Es por lo tanto, razonable asumir que todos los intermediarios deben ser considerados

potenciales agentes derivatizantes para la generación de vapor frío.

Los estudios más relevantes en el mecanismo de la hidrólisis de THB en medios ácidos fueron realizados por Wang y Jolly (21). Sus estudios en la descomposición de THB en una solución agua-metanol indicaron la existencia de los intermediarios mono, di- y tri-hidroboranos ($\text{H}_2\text{O-BH(OH)}_2$, $(\text{H}_2\text{O})_2\text{-BH}_2^+$, $\text{H}_2\text{O-BH}_3$). D'Ulivo y col. (5) reportaron que la descomposición del THB en medio acuoso sigue un patrón similar al de la solución metanol-agua. Según estos autores, en medio fuertemente ácido, la pérdida del primero de los cuatro hidrógenos del THB es el paso más rápido y la hidrólisis es controlada por uno de los intermediarios:



La figura 1 muestra un esquema de reacción, que ilustra la hidrólisis del THB en solución acuosa en medio fuertemente ácido, la cual resume la información contenida en estudios reportados en la literatura (4).

La figura 1, muestra dos pasos de reacción, uno que pasa a través de la especie $\text{H}_2\text{O-BH}_2\text{OH}$ (reacciones 11 y 12) y el otro que pasa por la especie intermediaria $(\text{H}_2\text{O})_2\text{-BH}_2^+$ (reacciones 13 y 14). Los dos intermediarios generados en las reacciones 11 y 13 tienen prácticamente la misma estabilidad, por lo que fue necesario calcular los

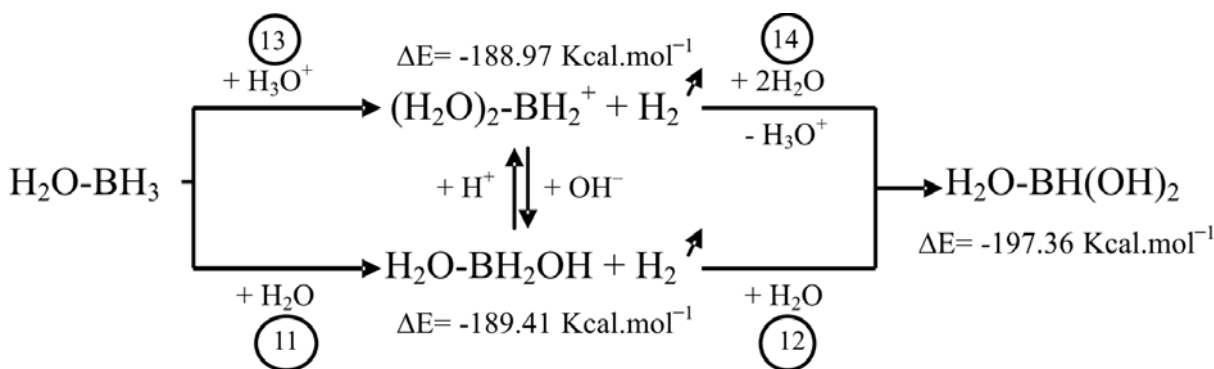


Figura 1. Esquema de reacción que ilustra la hidrólisis del THB en solución acuosa fuertemente ácida.

correspondientes estados de transición de cada etapa de la reacción entre las especies $\text{H}_2\text{O}-\text{BH}_3$ y $\text{H}_2\text{O}-\text{BH}(\text{OH})_2$. Sus perfiles energéticos se muestran en la figura 2. Las reacciones 11 y 13 en esta figura, tienen una barrera similar de energía, levemente favorable (5 kcal/mol) para la generación del intermediario $(\text{H}_2\text{O})_2-\text{BH}_2^+$. Partiendo del intermediario $\text{H}_2\text{O}-\text{BH}_2\text{OH}$, para obtener $\text{H}_2\text{O}-\text{BH}(\text{OH})_2$ la reacción ocurre en un solo paso (reacción 12) y su barrera de energía es +21.73 kcal/mol. La formación del mismo intermediario pero partiendo de la especie $(\text{H}_2\text{O})_2-\text{BH}_2^+$ (reacción 14) ocurre en dos pasos, según como se muestra en la figura 2.

El primer paso, implica la generación de H_2 y el segundo, corresponde a la remoción del ion H_3O^+ . La barrera de energía para el primer paso es +80.51 kcal/mol (para el segundo paso no fue calculada debido a la inestabilidad de su precursor). Estos resultados sugieren que la formación del intermediario del tipo $\text{H}_2\text{O}-\text{BH}(\text{OH})_2$ sigue los pasos de reacciones 11 y 12 (figura 2). Esto es también representado en la figura 3.

Energías de formación de los elementos formadores de hidruros

Se calculó la energía de formación para cada una de los elementos que forman hi-

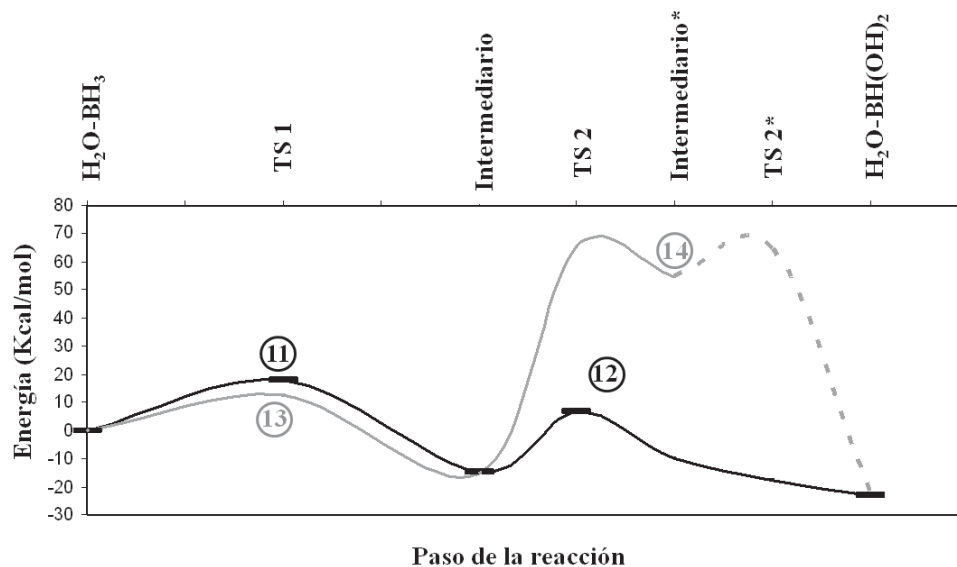


Figura 2. Perfiles energéticos de los posibles caminos de reacción para la generación de $\text{H}_2\text{O}-\text{BH}(\text{OH})_2$.

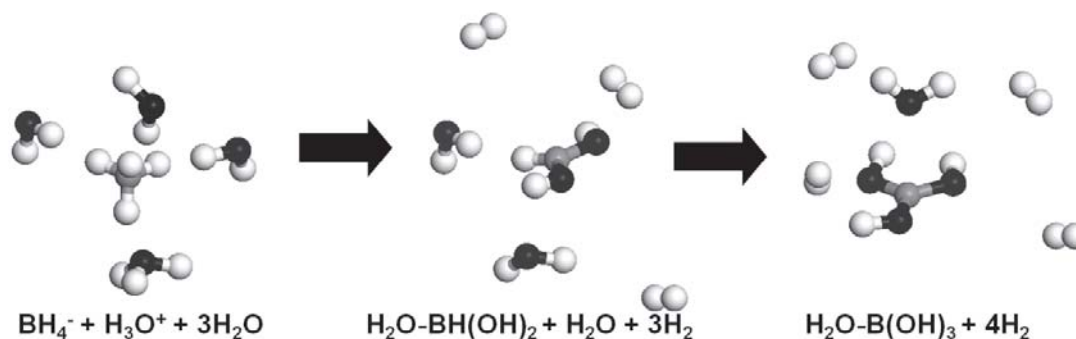


Figura 3. Representación de la reacción de formación del $\text{H}_2\text{O}-\text{B}(\text{OH})_3$ pasando por el intermediario $\text{H}_2\text{O}-\text{BH}(\text{OH})_2$.

druros (Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, y Te), tomando como intermediario, la especie: $\text{H}_2\text{O}-\text{BH}(\text{OH})_2$, la cual resultó la más favorable energéticamente.

Estos elementos formadores de hidruros fueron estudiados en grupos, debido a las características comunes que tienen sus enlaces y sus estructuras electrónicas. Los resultados son mostrados en la tabla 1.

Sobre la base de que el intermediario reacciona con el analito para producir el hidruro, se calcularon los valores relativos de las energías de reacción y los resultados se compararon para cada grupo, considerando los estados de oxidación de cada elemento. Se determinó además, cuáles de los mecanismos son energéticamente favorables. Los resultados muestran que todas las reacciones son energéticamente favorables. Como se puede observar en la tabla 1, el grupo de Ge, Sn y Pb, reaccionan con la especie intermediaria propuesta, para producir su hidruro respectivo. El mecanismo dado sugiere que la formación del hidruro de germanio (GeH_4) es más favorable termodinámicamente debido a que la energía calculada es de $-2533 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $320 \text{ kcal.mol}^{-1}$ más estable que para el hidruro de estaño (SnH_4) y $425 \text{ kcal.mol}^{-1}$ que la del

hidruro de plomo (PbH_4). El grupo de arsénico (-2847), antimonio (-2508) y bismuto (-2371), sigue la tendencia: la arsina (AsH_3) es energéticamente más favorable que la estibina (SbH_3), y la bismutina (BiH_3). Resultados similares son encontrados para el grupo de selenio ($-981 \text{ kcal.mol}^{-1}$) y telurio ($-882 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

Conclusiones

El mecanismo de generación de hidruros volátiles que ha sido propuesto, se ha discutido sobre las bases de las estructuras atómicas de los hidruros metálicos. Las consideraciones y conclusiones desarrolladas en este trabajo contribuyen a confirmar el papel fundamental que juegan los intermediarios hidrobóranos, que se forman durante el proceso de derivatización del THB en medio ácido y el mecanismo no viable del hidrógeno naciente con la química del THB. El intermediario del tipo $\text{H}_2\text{O}-\text{BH}(\text{OH})_2$ resultó ser la especie más estable energéticamente. Se demostró que la formación de los elementos formadores de hidruros por reacción con el intermediario propuesto sigue una tendencia clasificada en grupos. Para cada grupo, la tendencia, en término de estabilidad, es $\text{Ge} > \text{Sn} > \text{Pb}$; $\text{As} > \text{Sb} > \text{Bi}$; y $\text{Se} > \text{Te}$.

Tabla 1
Energías de formación de los compuestos generadores de hidruros

Elementos formadores de hidruros	E (kcal mol ⁻¹)
$\text{Ge}^{+4} + 4\text{H}_2\text{O}-\text{BH}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{GeH}_4 + 4\text{B}(\text{OH})_3 + 4\text{H}^+$	-2553
$\text{Sn}^{+4} + 4\text{H}_2\text{O}-\text{BH}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{SnH}_4 + 4\text{B}(\text{OH})_3 + 4\text{H}^+$	-2233
$\text{Pb}^{+4} + 4\text{H}_2\text{O}-\text{BH}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{PbH}_4 + 4\text{B}(\text{OH})_3 + 4\text{H}^+$	-2128
$2\text{As}^{+3} + 6\text{H}_2\text{O}-\text{BH}(\text{OH})_2 \longrightarrow 2\text{AsH}_3 + 6\text{B}(\text{OH})_3 + 6\text{H}^+$	-2846
$2\text{Sb}^{+3} + 6\text{H}_2\text{O}-\text{BH}(\text{OH})_2 \longrightarrow 2\text{SbH}_3 + 6\text{B}(\text{OH})_3 + 6\text{H}^+$	-2508
$2\text{Bi}^{+3} + 6\text{H}_2\text{O}-\text{BH}(\text{OH})_2 \longrightarrow 2\text{BiH}_3 + 6\text{B}(\text{OH})_3 + 6\text{H}^+$	-2371
$\text{Se}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}-\text{BH}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{SeH}_2 + 2\text{B}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+$	-981
$\text{Te}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}-\text{BH}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{TeH}_2 + 2\text{B}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+$	-882

Nota: Para el cálculo de la energía de los metales y los protones se consideró el anión correspondiente a cada sal.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC, y a FONACIT a través del proyecto en grupo N° 1998003690 por su ayuda financiera.

Referencias bibliográficas

1. D'ULIVO A., ONOR M., SPINIELLO R., PITZALIS E. *Spectrochim Acta Part B* 63: 835-842. 2008.
2. D'ULIVO A., MESTER Z., MEIJA J., STURGEON R.E. *Anal Chem* 79: 3008-3015. 2007.
3. D'ULIVO A., MESTER Z., STURGEON R.E., *Spectrochim Acta Part B* 60: 423-438. 2005.
4. D'ULIVO A. *Spectrochim Acta Part B* 59: 793-825. 2004.
5. D'ULIVO A., ONOR M., PITZALIS E. *Anal Chem* 76: 6342-6352. 2004.
6. D'ULIVO A., BAIOCCHI C., PITZALIS E., ONOR M., ZAMBONI R. *Spectrochim Acta Part B* 59: 471-486. 2004.
7. DÉDINA J. *Flow Analysis with Atomic Spectrometric Detection* (Ed. A. Sanz-Medel). Elsevier. Amsterdam (Holanda). p. 237. 1999.
8. ROBBINS W.B., CARUSO J.A. *Anal Chem* 51: 889A-899. 1979.
9. LABORDA F., BOLEA E., BARANGUAN M.T., CASTILLO J.R. *Spectrochim Acta Part B* 57: 797-802. 2002.
10. KREEVOY M., HUTCHINS J.E. *J Am Chem Soc* 94: 6371-6376. 1972.
11. DAVIS R.E., BROMELS E., KIBBY C.L. *J Am Chem Soc* 84: 885-892. 1962.
12. PERDEW J.P., WANG Y. *Phys Rev B* 45: 13244. 1992.
13. DELLEY B. *J Chem Phys* 92: 508. 1990.
14. DELLEY B. *J Chem Phys* 113: 7756. 2000.
15. Jonsson H., Mills G., Jacobsen K.W. *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* (Eds. Berne B.J., Ciccotti G., Coker D.F.). World Scientific. Singapore. 385. 1998.
16. MILLS G., JÓNSSON H. *Phys Rev Letters* 72: 1124-1127. 1994.
17. MILLS G., JONSSON H., SCHENTER G.K. *Surf Sci* 324: 305-324. 1995.
18. SORENSEN M.R., BRANDBYGE M., JACONSEN K.W. *Phys Rev B* 57: 3283-3294. 1998.
19. SORENSEN M.R., MISHIN, Y., VOTER A.F. *Phys Rev B* 62: 3658-3673. 2000.
20. KUMAR A.R., RIYAZUDDIN P. *Anal Sci* 21: 1401-1410. 2005.
21. WANG F.T., JOLLY W.L. *Inorg Chem* 11: 1933-1941. 1972.