

UNTERSUCHUNG DER OXYDATIONSKINETIK DES RHODANO-PENTAMMINCHROM(III)-IONS MIT PEROXODISULFAT IN SAUREM MEDIUM

O. VOLÁROVÁ und V. HOLBA

*Institut für physikalische Chemie,
Komenský-Universität, Bratislava*

Eingegangen am 10. Juni 1970

Die Kinetik der Reaktion von $[\text{CrNCS}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ mit Peroxodisulfat, bei der Oxydation des koordinativ gebundenen Rhodanids stattfindet, wurde im pH-Bereich 1–2 und im Temperaturintervall 30 bis 55°C spektrophotometrisch untersucht. Durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Natriumperchlorat-Konzentrationen und verschiedenen Temperaturen wurden die thermodynamischen Aktivierungsparameter und ihre Abhängigkeit von der Ionenstärke ermittelt.

Die Oxydation der Liganden in Komplexen der Übergangsmetalle, besonders von Kobalt(III) und Chrom(III), bildet den Gegenstand mehreren Studien^{1–7}. Bei der Untersuchung dieser Reaktionen wurde unter anderen Oxydationsmitteln auch Peroxodisulfat angewendet, das bei der Oxydation anorganischer und organischer Substrate häufig Verwendung findet^{8,9}. Die Oxydation des koordinativ gebundenen Rhodanids ist interessant nicht nur unter Bezug auf den Reaktionsmechanismus, sondern auch hinsichtlich der bei den betreffenden Reaktionen gebildeten Produkte^{6,7}. Unsere Arbeit führten wir mit der Zielsetzung aus, die Oxydationskinetik des Rhodano-pentamminchrom(III)-ions besonders hinsichtlich des Einflusses der Ionenstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die thermodynamischen Aktivierungsparameter zu untersuchen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Rhodano-pentamminchrom(III)-nitrat wurde nach dem Literaturverfahren¹⁰ bereitet. Analyse: berechnet 16,28% Cr, gefunden 16,03% Cr. Das Absorptionsspektrum der Komplexlösung stimmt mit dem in der Literatur beschriebenen Spektrum überein. Das angewandte *Ammoniumperoxodisulfat* (Polskie odczynniki chemiczne, Gliwice) wurde durch Umkristallisation gereinigt. Die Konzentration der Stammlösung wurde vor der Messung durch Rücktitration mit Oxalsäure bestimmt. Außerdem wurde in einigen Fällen die Konzentration des Peroxodisulfats unmittelbar

im Reaktionsgemisch am Anfang und Ende der Reaktion bestimmt. In Anbetracht des Peroxodisulfat-Überschusses gegenüber dem Komplexsalz änderte sich seine Konzentration praktisch nicht. Zersetzung unter merklicher Gasentwicklung ließ sich bloß bei den Messungen unter den höchsten angewandten Temperaturen nach längerem Stehen im Thermostaten beobachten (wobei die Reaktionskinetik bereits nicht verfolgt wurde). Bei einigen Versuchen wurde auch die pH-Beständigkeit des Reaktionsgemisches kontrolliert. Es wurde gefunden, daß unter den gegebenen experimentellen Bedingungen der pH-Wert während des Reaktionsablaufes konstant ist. *Perchlorsäure* (Lachema, Brno) und Natriumperchlorat (Xenon, Łódz) waren analysenreine Präparate. Zur Trennung des Reaktionsgemisches wurde Dowex 50 W X 8 100 – 200 mesh in der H^+ -Form in einer 15×1 cm Säule angewendet. Die Elution erfolgte mit 1M-KCl und 3M-HCl.

Die *Absorptionsspektren* wurden mit einem registrierenden Perkin-Elmer Spektrophotometer, Modell 450, und mit dem registrierenden Spektrophotometer SF-8 (UdSSR) aufgenommen. Das bei der Untersuchung der Reaktionskinetik angewandte Perkin-Elmer-Spektrophotometer wurde mit einer automatischen Blende versehen, die die temperierte Küvette mit dem Reaktionsgemisch abschirmte und sie nur während der Aufnahme des Spektrums, d. i. etwa für 20–30 Sekunden freigab. Dadurch wurde erzielt, daß der Einfluß der Bestrahlung auf das Reaktionsgemisch minimal war. Der Versuch, bei dem das Reaktionsgemisch während einer Zeit bestrahlt wurde, die seiner Bestrahlung bei Aufnahme des Spektrums entspricht, erwies, daß die dadurch bewirkte Veränderung der Reaktionsgemisches vernachlässigbar ist. Dies bestätigte auch der Versuch, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit in der Küvette des modifizierten Spektrophotometers mit der Reaktionsgeschwindigkeit im verdunkelten Thermostaten, aus dem Proben entnommen wurden, verglichen wurde. Die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen stimmten innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen miteinander überein.

Bei den *kinetischen Messungen* wurde die aus Rhodano-pentamminchrom(III)-nitrat mit Perchlorsäure und Natriumperchlorat bereitete Lösung im Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht, dann mit Peroxodisulfatlösung versetzt und das Reaktionsgemisch rasch in die temperierte Küvette des Spektrophotometers eingefüllt oder im Thermostaten belassen, wenn die Reaktion durch Probeentnahme verfolgt wurde. Die Küvetten wurden im Spektrophotometer mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1^\circ C$ temperiert. Der Reaktionsverlauf wurde durch Registrierung des Teilspektrums um 300 nm verfolgt, in welchem die größten Änderungen auftraten. Bei hundertfachem Peroxodisulfat-Überschuß verlief die gemessene Reaktion in saurem Medium als Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante wurde mittels der Methode von Guggenheim¹¹ nach der Beziehung

$$\log \Delta A = -kt + \text{Konst.} \quad (1)$$

bestimmt, wo ΔA den Unterschied der Absorption während der Zeit t und t' bedeutet, wobei $t' - t = \tau$, d. i. ein konstantes Zeitintervall, das immer größer als die Halbwertszeit der Reaktion war.

ERGEBNISSE

Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit des Logarithmus des Absorptionsunterschieds nach Beziehung (1), woraus zu ersehen ist, daß die Meßwerte unter den gegebenen experimentellen Bedingungen diese Beziehung gut erfüllen. Dies zeugt für den Verlauf der Reaktion nach der 1. Ordnung. Ein ähnlicher Verlauf wurde im gesamten untersuchten Temperaturintervall und Natriumperchlorat-Konzentrationsbereich ge-

funden. Bei konstanter Konzentration der Rhodano-pentamminchrom(III)-ionen ($0,0002 \text{ mol/l}$), konstanter Perchlorsäurekonzentration ($0,01 \text{ mol/l}$) und konstanter Ionenstärke ($\mu = 0,2108 \text{ mol/l}$), die mit Natriumperchlorat eingehalten wurde, besteht zwischen der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten und Peroxodisulfatkonzentration im Bereich von $0,005$ bis $0,05 \text{ mol/l}$ eine lineare Beziehung. Dieser Versuch wurde bei 50°C bewerkstelligt. Bei Extrapolation der unter diesen Bedingungen erhalten Geraden auf die Peroxodisulfat-Nullkonzentration schneidet sie die Ordinate nahe dem Koordinatenursprung. Dies bedeutet, daß sich im Zeitintervall, in dem die Reaktion untersucht wurde, die spontane Aquatierung des Komplexes, die sehr langsam verläuft¹², nicht meßbar äußert.

Abb. 2 veranschaulicht die Abhängigkeit, die die Erfassung des Einflusses der Ionenstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich höherer Ionenstärken ermöglicht. Wie aus dem Diagramm zu ersehen ist, erfüllen die Meßwerte im Bereich der Ionenstärken von $\mu = 0,090$ bis $0,540 \text{ mol/l}$ bei allen untersuchten Temperaturen die Beziehung

$$\log k = \log k_0 + 2Az_{\lambda}z_{\text{n}}[\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu})]. \quad (2)$$

Die Richtungskonstanten der Geraden $\log k = f[\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu})]$ sind aber markant temperaturabhängig, wobei sie sich mit der Temperatur in umgekehrten Sinn ändern

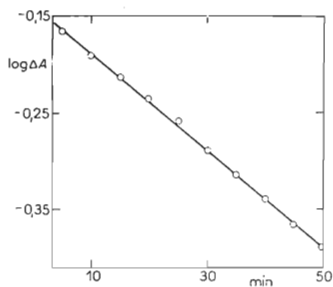


ABB. 1

Zeitabhängigkeit des $\log \Delta A$ nach Beziehung (1)

Konzentration des Komplexes $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, Konzentration des Peroxodisulfats $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, Temperatur 50°C , pH 2, Ionenstärke $0,0908 \text{ mol/l}$.

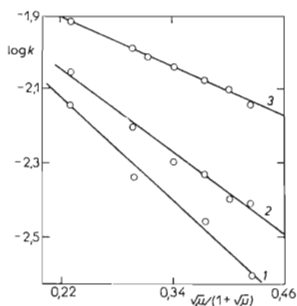


ABB. 2

$\log k$ in Abhängigkeit von der Ionenstärke nach Beziehung (2)

Gerade 1 40°C , 2 45°C , 3 50°C . Konzentration des Komplexes $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, Konzentration des Peroxodisulfats $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, pH 2.

TABELLE I

Theoretische und experimentelle Richtungskonstanten der Beziehung $\log k = f[\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu})]$ bei verschiedenen Temperaturen $\alpha = 2Az_A z_B$

°C	$\alpha_{\text{theor.}}$ für $z_A z_B = -4$	$\alpha_{\text{theor.}}$ für $z_A z_B = -2$	$\alpha_{\text{exp.}}$
40	-4,2096	-2,1048	-2,31
45	-4,2536	-2,1268	-1,91
50	-4,2984	-2,1492	-1,12

wie die theoretischen Richtungskonstante, die auf Grund der für verschiedene Temperaturen tabellierten Werte^{6,8} der Konstanten A berechnet wurden. In Tabelle I sind die Werte der theoretischen Richtungskonstanten für $z_A z_B = -4$ bzw. -2 und die graphisch ermittelten Richtungskonstanten aus Abb. 2 zusammengestellt. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten erwies, daß die Aktivierungsenergie und auch die Entropie der Aktivierung von der Ionenstärke abhängt. Die Temperaturabhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten wurde im Bereich der Ionenstärken von 0,090 bis 0,540 mol/l untersucht. Den Verlauf dieser Abhängigkeit zeigt Abb. 3, und die betreffenden Aktivierungsenergien und Entropiewerte sind in Tabelle II aufgeführt.

Bei der Analyse des Reaktionsgemisches legten wir besonderes Gewicht auf die Feststellung, ob das Reaktionsprodukt der Cyanokomplex ist oder nicht. Es scheint, daß diese Frage nicht einmal im Fall der Oxydation des Rhodano-pentamminkobalt-(III)-ions^{6,7} definitiv gelöst ist. Bei der Analyse verfahren wir in der Weise, daß wir das Reaktionsgemisch im Thermostaten bis etwa drei Halbwertszeiten reagieren

ließen, worauf wir an einer entnommenen Probe das Absorptionsspektrum aufnahmen (Abb. 4, Kurve 1). Gleichzeitig wurde das verbliebene Reaktionsgut auf eine Dowex-Trennsäule gegossen. Nach Durchlaufen durch die Säule ließ sich in ihrem oberen Teil eine rosafarbige Zone beobachten. Die Säule wurde dann mit einmolariger KCl-Lösung eluiert, wobei unter diesen Bedingungen die Oxydationsprodukte – das sind die Komplexe mit der Ladung $+1$ und $+2$ (siehe z.B.⁷) – eluiert werden

TABELLE II

Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie bei verschiedenen Ionenstärken

μ	E_A kcal/mol	ΔS^\ddagger cal/grad mol
0,090	12,8	-38
0,180	14,6	-33
0,360	16,0	-29
0,540	17,0	-26

sollen, also auch das Cyano-pentamminchrom(III)-ion, falls es ein Oxydationsprodukt ist. Das Eluat wurde aufgefangen und sofort sein Absorptionsspektrum aufgenommen, wobei das Absorptionsmaximum im sichtbaren Gebiet bei der Wellenlänge 542 nm gemessen wurde (Abb. 4, Kurve 2). Bei dieser Wellenlänge zeigt keines der als Oxydationsprodukte in Betracht kommenden komplexen Ionen des dreiwertigen Chroms, deren Spektren bekannt sind, *d.i.* das Hexamminchrom(III)-ion ($\lambda_{\max} = 466$ nm) und das Aquo-pentamminchrom(III)-ion ($\lambda_{\max} = 484$ nm)¹⁴, ein Absorptionsmaximum. Die weitere Analyse des Eluats erwies die Anwesenheit von Cyanidionen. Die quantitative Analyse ergab, daß die mit 1M-KCl eluierte Fraktion 70% des gesamten in die Reaktion eingesetzten Chroms enthält.

DISKUSSION

Die Abhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten von der Konzentration des Komplexes und des Peroxodisulfats zeigt, daß in einem genügend weiten Konzentrationsbereich die Reaktionsgeschwindigkeit der Beziehung

$$-d[\text{CrNCS}(\text{NH}_3)_5^{2+}]/dt = k'[\text{CrNCS}(\text{NH}_3)_5^{2+}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (3)$$

entspricht, wobei $k'[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = k_{\text{exp}}$, da die Reaktion in überschüssigem Peroxodisulfat als Reaktion pseudorderster Ordnung verfolgt wurde. Ein solcher Verlauf ließ sich nur

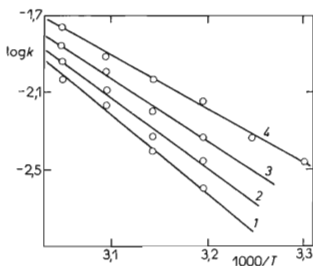


ABB. 3

Temperaturabhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten

1 $\mu = 0,540$, 2 $\mu = 0,360$, 3 $\mu = 0,180$,
4 $\mu = 0,090$.

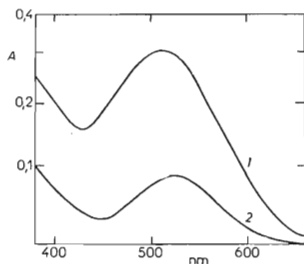


ABB. 4

Absorptionsspektren der Reaktionsprodukte nach drei Halbwertszeiten

Experimentelle Bedingungen wie in Abb. 1.
1 Spektrum des Reaktionsgemisches, 2 Spektrum der mit Kaliumchlorid eluierten Fraktion.

in saurem Medium, im Perchlorsäure-Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,1 mol/l beobachten. Bei kleinerer und höherer Perchlorsäurekonzentration entsprachen die gemessenen Änderungen der Absorption in Abhängigkeit von der Zeit nicht der kinetischen Gleichung erster Ordnung. Der Grund für diese Tatsache mag darin liegen, daß in stark saurem Medium die Zersetzung des Peroxodisulfats^{15,16} und bei höherem pH wieder die Hydrolyse des Komplexes mit größerer Geschwindigkeit verläuft. Die untersuchte Reaktion verläuft etwa fünfzigmal schneller als die Aquatierung des Rhodano-pentamminchrom(III)-ions¹² und etwa hundertmal schneller als die Hydrolyse des Peroxodisulfats unter gleichen Bedingungen. Bei Anwendung von Britton-Robinson-Pufferlösungen sind die erhaltenen Ergebnisse verschieden von denen in Perchlorsäure, wohl als Folge von Nebenreaktionen zwischen den Komponenten des Reaktionsgemisches und den Komponenten der Pufferlösung.

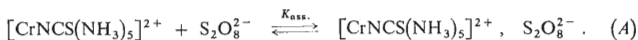
Zu interessanten Ergebnissen führte die Untersuchung des Einflusses der Ionenstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die thermodynamischen Aktivierungsparameter. Moelwyn-Hughes¹⁷ leitete unter Anwendung der Debye-Hückel-Theorie starker Elektrolyte für die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Ionenstärke die Beziehung

$$E_A = E_A^0 + (3/2) [N z_A z_B e^3 (L T - 1) / D] (8 \pi N / 1000 D k T)^{1/2} \sqrt{\mu} \quad (4)$$

ab, wo μ die Ionenstärke der Lösung ist; $L = -d(\ln D)/dT$, ein Koeffizient, der die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ausdrückt; $z_A z_B$ sind die Ladungen der reagierenden Ionen, e ist die Ladung des Elektrons, k die Boltzmann-Konstante und N die Avogadro'sche Zahl. Für Wasser, das als Lösungsmittel benutzt wurde, hat das Glied $(L T - 1)$ in Gleichung (4) im gesamten Temperaturintervall von 0–100°C ein positives Vorzeichen. Dies bedeutet, daß nach Beziehung (4) die Aktivierungsenergie der in wäßrigem Medium verlaufenden Reaktion zwischen gleichsinnig geladenen Ionen mit der Ionenstärke zunehmen und die Aktivierungsenergie der Reaktion zwischen ungleichsinnig geladenen Ionen mit der Ionenstärke abnehmen soll. Wie aus Tabelle II zu ersehen ist, nimmt die Aktivierungsenergie der Reaktion des Rhodano-pentamminchrom(III)-ions mit Peroxodisulfat in Abhängigkeit von der Ionenstärke einen der Moelwyn-Hughes-Theorie entgegengesetzten Verlauf. Die Aktivierungsenergie steigt mit der Ionenstärke markant an. Dieses Ergebnis kann man durch Einführung der Voraussetzung, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gleichsinnig geladene Ionen reagieren, kaum mit der Theorie in Einklang bringen. Einer solchen Interpretation widerspricht die gefundene Abhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten von der Ionenstärke (Abb. 2), die für alle untersuchten Temperaturen qualitativ der Brönstedt-Bjerrum-Theorie entspricht. Aus dem gleichen Grund kann man die festgestellte Unstimmigkeit der experimentellen Ergebnisse mit Gleichung (4) kaum dem Umstand zuschreiben, daß im angewandten Ionenstärke-Bereich das Debye-Hückelsche Grenzgesetz nicht

hinreichend genau gilt. Die gemessenen Aktivierungs-Entropiewerte sind negativ und entsprechen somit nicht den nach der einfachen elektrostatischen Theorie über die Aktivierungsentropie von Ionenreaktionen erwarteten Werten¹⁸. Beim Vergleich der theoretischen und der experimentellen Richtungskonstanten der Abhängigkeit des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten von $\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu})$ im Sinne der Gleichung (2) fällt besonders die markante Änderung der experimentellen Richtungskonstanten mit der Temperatur auf (Tab. I). Diese Änderung steht in direktem Zusammenhang mit der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Reaktion von der Ionenstärke. Die Änderung der Aktivierungsenergie mit der Ionenstärke ist im untersuchten Ionenstärke-Bereich überraschend hoch. Nach Beziehung (4) ergibt sich für die Reaktion mit dem Ladungsprodukt der reagierenden Ionen $z_A z_B = -2$ bei Änderung der Ionenstärke von 0,090 auf 0,540 mol/l eine Abnahme der Aktivierungsenergie um 0,68 kcal/mol bzw. bei dem Ladungsprodukt $z_A z_B = -4$ eine Abnahme um 1,36 kcal/mol. Die in diesem Ionenstärke-Intervall experimentell ermittelte Änderung der Aktivierungsenergie beträgt 4,2 kcal/mol (Tab. II). Angesichts der Temperaturabhängigkeit der experimentellen Richtungskonstanten der Geraden, die den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten als Funktion von $\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu})$ veranschaulicht, läßt sich durch Messung der Abhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten von der Ionenstärke nicht eindeutig über die Ladung der in der geschwindigkeitsbestimmenden Stufe reagierenden Ionen entscheiden. Nach den Daten in Tabelle I nähern sich die Meßwerte mehr dem Produkt $z_A z_B = -2$.

Da die Reaktion in saurem Medium verläuft, liegt Peroxodisulfat im Reaktionsgemisch praktisch vollständig in Form des $S_2O_8^{2-}$ -Ions vor. Das Komplexion hat die Ladung +2, so daß das experimentell ermittelte Ladungsprodukt gegen die direkte Reaktion des Peroxodisulfats mit dem Rhodano-pentamminchrom(III)-ion in der geschwindigkeitsbestimmenden Stufe spricht. Die Herabsetzung der effektiven Ladung könnte man unter Voraussetzung eines schnell sich einstellenden vorgelagerten Gleichgewichts erklären, bei dem Ionenpaare entstehen:



Nach den üblichen thermodynamischen Vorstellungen über die Ionenassoziation sollte sich aber das Gleichgewicht (A) mit steigender Temperatur nach links verschieben. Diese Verschiebung würde zur Folge haben, daß mit steigender Temperatur der Anteil der freien Ionen in der geschwindigkeitsbestimmenden Stufe zunimmt, und somit sollte mit steigender Temperatur der absolute Wert der Richtungskonstanten der Beziehung $\log k = f[\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu})]$ zunehmen. In Wirklichkeit vermindert er sich aber mit der Temperatur (letzte Spalte in Tab. I). Daraus folgt, daß man durch Voraussetzung der Assoziation der an der Reaktion beteiligten Ionen den Verlauf des primären Salzeffektes bei der Oxydation des Rhodano-pentamminchrom(III)-ions mit Peroxodisulfat nicht vollständig erklären kann.

Bei der Oxydation freier Rhodanidionen mit Peroxodisulfat wurden als Reaktionsprodukte Cyanid-, Ammonium- und Sulfationen identifiziert^{18,19}. Zu ähnlichen Produkten führt auch die Oxydation der freien Rhodanidionen mit Wasserstoffperoxid. Die Oxydation des in einer Übergangsmetall-Komplexverbindung gebundenen Rhodanids ist am besten im Fall des mit Wasserstoffperoxid oxydierten Rhodanopentamminkobalt(III)-ions untersucht worden^{6,7}. Durch Trennung des Reaktionsguts mittels Ionenaustausch-Technik stellten Caldwell und Norris in der Lösung, in der die Reaktion hinreichend lang stattgefunden hatte, die Anwesenheit des Cyano-komplexes fest, dessen Konzentration stark von der Azidität des Reaktionsmediums abhängt⁷. Unsere Resultate deuten darauf hin, daß unter den gegebenen experimentellen Bedingungen das Reaktionsprodukt ebenfalls das Cyano-pentamminchrom(III)-ion ist.

Dipl.-Ing. M. Livař aus dem Chemischen Institut der Komenský-Universität danken wir für die Hilfe bei der Lösung der mit der Meßtechnik am modifizierten Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 450, zusammenhängenden Probleme.

LITERATUR

1. Haim A., Taube H.: J. Am. Chem. Soc. 85, 495, 3108 (1963).
2. Teggin J. E., Wang M. T., Milburn R. M.: *Reactions of Coordinated Ligands*. Adv. Chem. Ser. 37, S. 226. Am. Chem. Soc., Washington 1963.
3. Saffir P., Taube H.: J. Am. Chem. Soc. 82, 13 (1960).
4. Fraser R. T., Taube H.: J. Am. Chem. Soc. 85, 4152 (1960).
5. Candlin J. P., Halpern J.: J. Am. Chem. Soc. 85, 2518 (1963).
6. Schug K., Gilmore N. D., Olson L. A.: Inorg. Chem. 6, 2180 (1967).
7. Caldwell S. M., Norris A. R.: Inorg. Chem. 7, 1667 (1968).
8. Matoušek M., Jaroš F., Tockstein A.: Chem. listy 63, 317 (1969).
9. House D. A.: Chem. Rev. 62, 185 (1962).
10. Brauer G.: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, russische Übersetzung, S. 632. Izdat. Inostr. Lit., Moskau 1956.
11. Guggenheim E. A.: Phil. Mag. 2, 538 (1926).
12. Adamson A. W., Wilkins R. G.: J. Am. Chem. Soc. 76, 3379 (1954).
13. Robinson R. A., Stokes R. H.: *Electrolyte Solutions*, russische Übersetzung, S. 541. Izdat. Inostr. Lit., Moskau 1963.
14. Edelson M. R., Plane R. A.: Inorg. Chem. 3, 231 (1964).
15. Kolthoff I. M., Miller J. K.: J. Am. Chem. Soc. 73, 3066 (1951).
16. Breuer M. M., Jenkins A. D.: Trans. Faraday Soc. 59, 1310 (1963).
17. Moelwyn-Hughes E. A.: *The Kinetics of Reactions in Solutions*, S. 102. Clarendon Press, Oxford 1947.
18. Frost A. A., Pearson R. G.: *Kinetics and Mechanism*, S. 130. Wiley, New York 1959.
19. Balej J., Vondrák J.: diese Zeitschrift 26, 1251 (1961).

Übersetzt von M. Wichsová.