

BEITRAG ZUR OZONOLYSE VON KUPFER(I)- UND NICKEL(II)-CYANOKOMPLEXEN

D. HYKŠOVÁ^a, Z. ŠAUMAN^b und Z. VALTR^a

^a *Institut für anorganische Chemie, Slowakische technische Hochschule, Bratislava,*

^b *Forschungsinstitut für Baumaterialien, Brno*

Eingegangen am 29. März 1971

Wäßrige Kaliumcyanocuprat(I)- und Tetracyanonickolat(II)-lösungen werden durch Ozonolyse unter Bildung von unlöslichen, sämtliches Kupfer und Nickel enthaltenden Substanzen zersetzt. Der Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ist von den Reaktionsbedingungen abhängig und sinkt mit der Ozonisierungsdauer. Die Produkte der Ozonolyse scheiden sich als pseudoamorphe, scheinbar einheitliche, feste Phase aus und wurden röntgenographisch, elektronenmikroskopisch und infrarotspektroskopisch untersucht. Beim Cyanocuprat(I) scheidet sich bei der Ozonisierung hauptsächlich Kupfer(II)-hydroxid und -cyanat aus; bei intensiver Ozonisierung gehen sie im wesentlichen in Cu(II)-hydroxid, bzw. in hydratisiertes CuO über. Beim Cyanonickolat(II) entsteht durch tiefe Ozonolyse Nickel(II)-hydroxid, -cyanat und -carbonat, wobei ein Teil des Nickels wahrscheinlich auch als hydratisiertes Nickeloxid mit einer über 2 liegenden Oxydationsstufe zugegen ist. Durch röntgenoskopisch und stereoelektronographische Untersuchung wurden die ausgeschiedenen Niederschläge als vollkommen amorphes System aufgezeigt. Es wurde der Mechanismus der Cyanonickolat(II)-ozonolyse, ähnlich dem beim Cyanocuprat(I) vorgeschlagen.

Durch die Einführung von Ozon in die wäßrigen Lösungen von Kaliumcyanocuprat(I) und -tetracyanonickolat(II) erfolgt eine vom Ausscheiden braunschwarzer Bodensätze begleitete Zersetzung der Cyanokomplexe. Die Bildung einer unlöslichen Phase wurde von uns erstmalig bei der Untersuchung der Ozonisierung von KCN-Lösungen in Gegenwart von als Destruktionskatalysator zugesetztem Kupfer beobachtet¹⁻³. Die Überprüfung der katalytischen Wirksamkeit einer Reihe von Metallen bei der Cyanidoxydation durch Ozon⁴⁻⁷ und Versuche einer Erklärung des Mechanismus dieser Reaktionen^{8,9} führten uns zur eingehenden Untersuchung der Ozonolyse von Metallcyanokomplexen. Die markante positive katalytische Wirkung des Kupfers^{1,10-12} führte zur Überprüfung der Cyanocuprat(I)-ozonolyse. In der Arbeit¹³ wurde von uns festgestellt, daß sich Cyanocuprat(I) durch Ozonisierung sukzessive in Kaliumcyanat sowie in Kupfer(II)-cyanat und -hydroxid zersetzt. Bei langandauernder Ozonolyse entsteht als Endprodukt Kupfer(II)-hydroxid (hydratisiertes Oxid).

Auf Grund dieser Feststellungen wurde von uns die analoge Untersuchung von Tetracyanonickolat(II)-lösungen $K_2[Ni(CN)_4]$ durchgeführt, da auch Nickel eine gewisse positive, wenn auch im Vergleich mit Kupfer schwächere katalytische Wirksamkeit bei der KCN-Ozonisierung^{3,5} zeigte. Bei der Ozonolyse des Tetracyanonickolats(II) scheidet sich – ähnlich wie beim Cyanocuprat(I) das Kupfer – sämtliches Nickel in Form von unlöslichen Produkten aus, deren Zusammensetzung und wahrscheinlicher Bildungsmechanismus im weiteren beschrieben wird.

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparate und Chemikalien: Die Siemens-Glasozonisierungsröhre enthaltende Laboratoriums-Ozonisierungsanlage wird in der Arbeit^{4,5} beschrieben. Die Ozonisierung der Luft wurde mit einer Geschwindigkeit von 10–40 l/Std. bei 20°C durchgeführt. Kaliumcyanid war ein chemisch reines Erzeugnis der Firma Lachema. Die Kaliumcyanocuprat(I)-lösungen wurden durch Zusatz einer Lösung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (4 g/l) in eine überschüssige KCN-Lösung (1 g/l) beim Verhältnis $\text{Cu} : \text{KCN} = 1 : 25$ bis $1 : 3,13$ bereitet, Kaliumcyanonickolat(II) wurde nach^{14–16}, Nickel(II)-cyanid nach^{15,16}, Nickel(II)-hydroxid nach¹⁷, Kalium- und Natriumcyanat nach^{18,19} hergestellt. Das spektralreine Nickel(II)-oxid war ein Präparat der Firma Johnson, Matthey, London.

Analysen und Messungen: Der Cyangehalt in den Ausgangssystemen wurde titrimetrisch mit Hilfe des modifizierten Verfahrens⁵ nach Ryan-Culshaw²⁰ bestimmt. Der Kupfergehalt wurde gravimetrisch²¹, der Nickelgehalt elektroanalytisch²² und komplexometrisch²³, Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff wurden mittels Elementaranalyse, durchgeführt auf Servis-Arbeitsplatz des Instituts für analytische Chemie (CHTF), Slowakische technische Hochschule, bestimmt; der Aktivsauerstoff wurde nach Frei²⁴ festgestellt. Die Prüfungen auf Ni(III)- oder Peroxidgehalt wurden durch Reaktion mit KJ (siehe²⁵) durchgeführt. Die Röntgenogramme (Diffraktogramme) wurden mit Hilfe des Goniometers GON 03 (Fa. Chirana) und des Goniometers „Mikro 111“ (C. H. F. Müller, Hamburg) gemessen, die Stereoelektronogramme wurden mittels des Apparates „Stereoscan“ (Cambridge) im Forschungsinstitut für Baumaterialien, Brno konstruiert. Die Infrarotspektren wurden spektrophotometrisch mit Zeiss-Prismen UR-10 und UR-20 und mit Perkin-Elmer-Gitter, u.zw. mit Nujol-, überwiegend aber mit KBr-Technik, in Grenzen von $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ gemessen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ozonolyse des Kaliumcyanonickolats (II)

Die Ozonolyse des Kaliumtetracyanonickolats(II) knüpfte an die Erkenntnisse an, die aus früheren, die Kaliumcyanocuprat(I)-zersetzung mittels Ozons betreffenden Arbeiten^{9,13,26} gewonnen wurden.

Mittels intensiver Ozonisierung (bis 6 Std., anstatt 1 Std.) sinkt der Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt (6,57 bis 1,56% N entspricht 31,53 bis 7,94% $\text{Cu}(\text{OCN})_2$) in den Niederschlägen wesentlich; Cyanocuprat(I) wird in Übereinstimmung mit den Diffraktogrammen der Niederschläge in Kupfer(II)-hydroxid (60,36 bis 90,86%) zersetzt. Die Prüfungen der Bodensätze auf Aktivsauerstoffgehalt waren durchwegs negativ, wodurch die Abwesenheit von Kupferperoxid in den Ozonolysenprodukten, wiewohl das durch Ozonisierung gebildete Kupferperoxid beschrieben wurde²⁶, als erwiesen galt.

Die analog durchgeführte Ozonolyse der $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Lösungen führte auch zur Ausscheidung von Niederschlägen, deren Zusammensetzung in Tabelle I angeführt ist. Wie die Analysen zeigten, sinkt, wie dies auch bei den Kupfer(I)-komplexen der Fall ist, der Stickstoffgehalt in den Niederschlägen, wodurch der fortschreitende Zerfall des primär entstandenen Nickel(II)-cyanats, der auch, allerdings in langsame-

rer Form als beim Cyanocuprat(I) beobachtet wurde, bestätigt wird. Zum Unterschied von Cyanocuprat(I) war in den Bodensätzen der Kohlenstoffgehalt stets höher als der an Stickstoff; das durch CN^- - und OCN^- -Oxydation sich bildende Hydrogencarbonat bindet sich in den Bodensätzen sekundär als basisches Carbonat. Die elementare Niederschlagszusammensetzung wurde auf Grund der Erkenntnisse aus Ozonolyse des Cyanocuprats(I) und der Angaben für Cyanokomplexe anderer Metalle^{27,28} auf Nickel(II)-hydroxid, -cyanat- und -carbonat umgerechnet (Tab. II).

TABELLE I

Zusammensetzung der Produkte der $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -OzonolyseOzonisierungsdauer: 6 Std. Ausgangslösung: Probe 1–6 1 g KCN/l, Probe 1–4 1 g $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, 5,6 2 g $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

Probe	Durchfluß der ozoni- sierten Luft, l/Std.	Zusammensetzung, %				
		Ni	N	C	H	O ^a
1	20	50,69	2,08	—	2,19	—
2	20	51,23	2,00	—	—	—
3	20	48,10	2,31	—	—	—
4	35	47,98	1,47	3,10	2,41	45,04
5	40	56,17	1,75	2,76	2,28	38,04
6	40	51,77	1,78	3,54	2,47	40,44

^a Berechnet.

TABELLE II

Zusammensetzung der Produkte der $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Ozonolyse

Probe	Zusammensetzung, %				
	$\text{Ni}(\text{OCN})_2$	NiCO_3	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_3$	H_2O
1	11,98	—	82,69 ^a	—	5,33
2	12,03	—	87,97 ^a	—	—
3	14,10	—	85,90 ^a	—	—
4	8,15	19,83	—	61,88 ^b	10,14
5	8,83	12,40	—	72,68 ^a	6,09
6	9,11	20,10	53,55	8,62 ^b	8,62

^a Summe der enthaltenen Menge der Komponenten, ^b berechnet aus dem Sauerstoffgehalt über der Stöchiometrie für $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Da die Gegenwart einer kleinen Peroxidmenge nachgewiesen wurde, sind die Angaben für $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und geringfügige Nickelhydroxidmengen mit einer über zwei liegenden Oxydationsstufe einbezogen. Die unzureichende Menge an Ozonolysenprodukten gestattete in dieser Untersuchungsphase nicht immer, den Anteil an $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und an höheren Nickelhydroxiden zu bestimmen (zahlenmäßig nur bei der Probe 6 ausgedrückt).

Röntgenometrie und Stereoelektronographie

Wie aus den mit Hilfe beider Goniometertypen konstruierten Diffraktogrammen der durch Ozonolyse des Tetracyanonickelats(II) entstehenden Produkte in allen Fällen übereinstimmend ersichtlich ist, zeigen die Niederschläge keine markanten Maxima und weisen auf eine einheitliche quasiamorphe feste Phase hin. Die Niederschläge wurden auch nach der morphologischen Seite hin untersucht. Es wurde eine Reihe von Überprüfungen der Proben Nr. 2 und 5 unter Zuhilfenahme eines stereoskopischen Elektronenmikroskops durchgeführt; aus einem geringfügigen Anteil einer homogenen Probe wurden Metallschiefer (Au) entnommen, von denen sukzessiv eine größere Teilchenzahl bei einer 6000- bis 12000fachen Vergrößerung untersucht wurde. Es wurde eine Reihe von Photographien hergestellt, von denen zwei, die verschiedenen präparierten Produkte zeigenden Bilder in Abb. 1* und 2* reproduziert sind.

Durch Untersuchung und photographische Aufnahmen wurde die Gegenwart typisch unterschiedlicher Teilchen (Stoffe) als Komponenten der festen Phase nicht nachgewiesen; sie zeigen durchwegs das Bild monotoner Formen einer amorphen einheitlichen Substanz. Durch stereoelektronographische Untersuchung konnte nicht eindeutig entschieden werden, ob sich der ausgeschiedene Niederschlag aus nur einer oder mehreren individuellen Komponenten zusammensetzt.

Infrarotspektroskopie

Es wurden die Infrarot-Absorptionsspektren sämtlicher Niederschläge sowie einer Reihe hergestellter Vergleichsverbindungen registriert. Die Infrarotspektren der aus der $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Ozonolyse entstehenden Produkte sind in Abb. 3 (Bereich von $400-1300\text{ cm}^{-1}$) und Abb. 4 ($1200-4000\text{ cm}^{-1}$) mit KBr-Technik (Konz. 0,6%) mittels des Perkin-Elmer-Spektrometers angegeben.

Zur Identifizierung der Niederschlagskomponenten wurden die von uns gemessenen und die der Literatur entnommenen NiO-, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -, KCN-, NaCN-, KOCN-, NaOCN-, $\text{Ni}(\text{CN})_2$ - und $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Infrarotspektralbanden verglichen. Es wurden nachfolgende ausgeprägte Maxima (in cm^{-1}) gefunden:

Für NiO: 1462–70, 1634–55, 3395, 3433, 3778, für $\text{Ni}(\text{OH})_2$: 522, 1043, 1389, 1645, 2859, 2929, 3454 und 3649.

* Siehe Beilage nach Seite 1640.

D. HYKŠOVÁ, Z. ŠAUMAN, Z. VALTR :

Ozonolyse vom Kupfer(I)- und Nickel(II)-cyanokomplexen

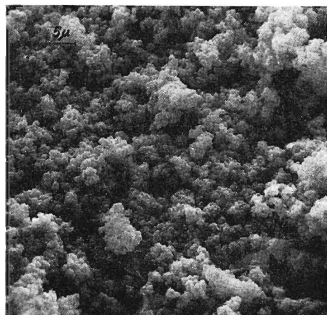


ABB. 1

Stereoelektronogramm des Produktes der $K_2[Ni(CN)_4]$ -Ozonisierung (Probe Nr. 2, direkte Vergrößerung $1900\times$, reprod. ca. $1080\times$.)

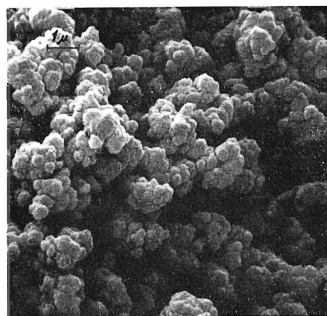


ABB. 2

Stereoelektronogramm des Produktes der $K_2[Ni(CN)_4]$ -Ozonisierung (Probe Nr. 5, direkte Vergrößerung $10.000\times$, reprod. ca. $6000\times$.)

Für KCN: 1633–44 (nach²⁹ 1635), 882–96 (nach²⁹ 882), 2082–91 (nach²⁹ 2070, nach³⁰ 2076) und 3411–34. Für NaCN wird angeführt²⁹ 865, 1640, 2080 (nach³⁰ 2085) und 3380.

Für KOCN: 628–31 (nach³¹ 623, nach^{32,33} 628 und 637), 1224–5 (nach³¹ 1215, nach^{32,33} 1207), 1316 (nach³¹ 1304), 2233–8 (nach³¹ 2230), 2516–7, 3391–3 und 3481–2. Für LiOCN wird angeführt³⁴ 628, 1230, 1320, 2170, 2240–80, für AgOCN wird angeführt²⁹ 1210, 1310, 2170 und 3450.

Für $\text{Ni}(\text{CN})_2$: 450–5, 1632–4, 2178–9 und 3625–8. Für $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 420, 2131–3 (nach³⁰ 2135), 2174, 3456 und 3635, für $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$: 1620, 2180, 3445 und 3609.

Für $\text{Ni}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Zarazit) wird³⁵ 1419, 1600 und 3510 angegeben. Für NiO wurden von uns noch Messungen mit im Sauerstoffstrom $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 300°C geglühten Präparaten durchgeführt; in den Infrarotspektren dieser Substanzen wurde eine deutliche Verschiebung des Maximums von 450–78 bis $\approx 540 \text{ cm}^{-1}$, die auf eine teilweise Oxydation des NiO zu Ni_2O_3 hindeutet, festgestellt. Beim Erhitzen bis auf 400°C ist das Spektrum im wesentlichen bereits identisch mit dem des ursprünglichen NiO, da sich zufolge der hohen Temperatur das

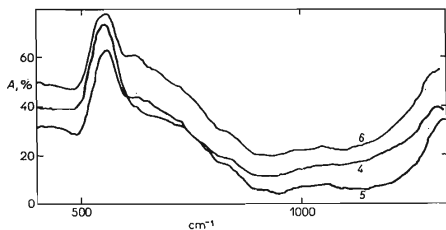


ABB. 3

Infrarotspektrogramme der Produkte der $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Ozonisierung (Proben Nr. 4, 5, 6)

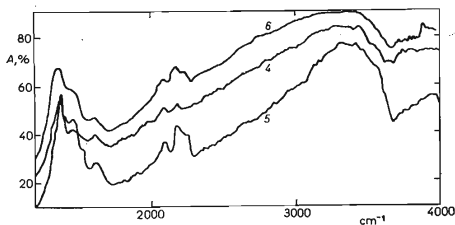


ABB. 4

Infrarotspektrogramme der Produkte der $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Ozonisierung (Proben 4, 5, 6)

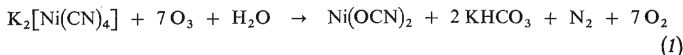
gebildete höhere Nickeloxid thermisch zersetzt. Wir folgern daher, daß der Bereich der Maxima um 550 cm^{-1} zum durch intensive Ozonisation gebildeten Nickel(III)-oxid gehört.

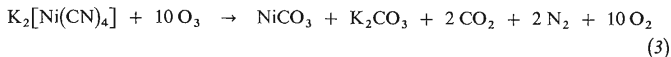
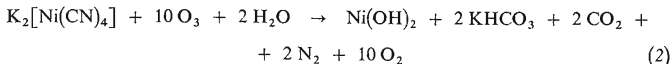
Durch Vergleich der Infrarotspektralbanden mit den Angaben für die Valenzschwingungen und mit den Literaturangaben stellt man mit Rücksicht auf die chemischen Analysen und qualitativen Untersuchungen einen tiefen Zerfall des Komplexes $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ bei intensiver Ozonisierung fest. Bei den Infrarotspektren der unlöslichen Produkte können nur schwache, von Resten der gebundenen CN-Gruppen zeugende Maxima identifiziert werden. Die Spektren aller gemessenen Proben (4–6) sind sich qualitativ sehr ähnlich und entsprechen im wesentlichen $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und NiO mit schwachen Banden weiterer Komponenten. Dem Nickel(II)-hydroxid (bzw. dem hydratisierten NiO) entspricht eine Bande um 560 , $1373-98$ und $1618-49$ und eine sehr flache Bande zwischen $3400-3650\text{ cm}^{-1}$. Dem Carbonat NiCO_3 (bzw. dem basischen Carbonat) entsprechen $1458-98$ und 3510 cm^{-1} (decken sich mit $\text{Ni}(\text{OH})_2$), dem Nickel(II)-cyanat die Maxima 630 , 2120 , $2180-94$ und $2240-80\text{ cm}^{-1}$. Die erhöhte Absorption mit dem Maximum bei $2090-2103\text{ cm}^{-1}$ entspricht der Gegenwart von CN^- , bzw. von $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, die nach intensiver Ozonisierung nur in kleiner Menge zurückbleiben.

Die Infrarotspektren sprechen für die aus den chemischen Analysen sich ergebenden Schlußfolgerungen, daß in den Niederschlägen, bei denen es sich im wesentlichen um Nickel(II)-hydroxid handelt, ein kleiner Teil der CN-Gruppen des ursprünglichen Komplexes noch als Cyanat gebunden bleibt, ein Teil in Carbonat übergeht und ein gewisser Anteil des Nickels höchstwahrscheinlich als Nickel(III)-hydroxid gebunden ist.

Auf Grund der bei der Kaliumcyanocuprat(I)-ozonolyse gewonnenen Untersuchungsergebnisse^{1,3} wurde von uns der Zersetzungsmechanismus vorgeschlagen^{8,9}, bei dem durch Ozon aus dem stabilen Komplex mit der homogenen Tetracyanosphäre, $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, zuerst ein aktiviertes Addukt mit einem O_3 -Molekül entsteht, welches O_2 abspaltet und eine weniger stabile Cyanatocyanosphäre (Oxydation der CN-Gruppen zu OCN-Liganden) bildet. Sie unterliegt einerseits einer weiteren hydrolytischen Zersetzung, andererseits wird das Cu(I)-Zentralatom des Cyanocuprats(I) zu Cu(II) oxydiert, wobei Cyanocuprat(II) entsteht. Dieses instabile Gebilde wird in das gleichfalls instabile Kupfer(II)-cyanid gespalten, das zu Kupfer(I)-cyanid disproportioniert, wobei durch letzteres mit KCN im Überschuß das Ausgangscyanocuprat(I) regeneriert wird. Durch diese Reaktionsfolge läßt sich die hohe katalytische Wirksamkeit der Kupferverbindung bei der Cyanidozonisierung erklären.

Ein analoger Prozeß wird von uns auch für die Cyanoniccolat(II)-ozonolyse erwogen, bei der durch Ozon im Überschuß $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ zu $\text{Ni}(\text{OCN})_2$ oxydiert und unter gleichzeitiger Hydrolyse auch in $\text{Ni}(\text{OH})_2$ übergeführt wird. Der Verlauf wird durch die Gleichungen





erfaßt, wobei das überschüssige KCN durch Ozon nach der Gleichung



oxydiert wird. In den Fällen (1)–(3) entstehen wasserunlösliche Nickelverbindungen.

Für einen vorläufigen Entwurf des Mechanismus der Tetracyanonickolat(II)-ozonolyse setzen wir wie bei den Kupfer(I)-cyanokomplexen zuerst O_3 -Addition an irgendeinen CN-Liganden unter Bildung eines schnell sich zersetzenden exzitierten Komplexes voraus. Hierbei wird die CN-Gruppe zum Cyanatliganden oxydiert. Der entstehende heterogene Cyanato-cyanonickolat(II)-komplex ist labiler, nimmt weit leichter, wahrscheinlich durch Einfluß eines Transeffektes und einer gleichzeitig verlaufenden Aquatisierung, weitere Sauerstoffatome unter stufenweiser Oxydation der Cyanoliganden zu Cyanaten auf.

Der Cyanatonickel(II)-komplex wird einerseits selbst durch Wasser bis zum unlöslichen Nickel(II)-hydroxid hydrolysiert, andererseits zerfällt er zu unlöslichem Nickel(II)- und Kaliumcyanat. Sekundär reagiert $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mit Kaliumhydrogencarbonat und bildet basisches Nickel(II)-carbonat, bei dem es sich um eine weitere Komponente der durch Ozonolyse entstehenden^{36–42} Niederschläge handelt.

Abschließend sprechen wir Frau M. Belovičová, Institut für anorganische Chemie, Slowakische technische Hochschule, Bratislava für die experimentelle Zusammenarbeit, Dipl.-Ing. J. Petrovský, Lachema, Brno, für die Herstellung der Vergleichsverbindungen, Dr. V. Černá, Forschungsinstitut für Baumaterialien, Brno-Komárov, und Dr. A. Piklerová, Institut für organische Chemie, Slowakische technische Hochschule, Bratislava, unseren Dank aus; desweiteren danken wir den Mitarbeitern beider Abteilungen für die Anfertigung der Infrarotspektrogramme und Stereo-elektronogramme und Frau M. Ondrejkoivičová, Institut für analytische Chemie, Slowakische technische Hochschule, Bratislava, für die Durchführung der Elementaranalysen.

LITERATUR

1. Neuwirth F.: Berg. u. Hüttenmann. Jahrb. 81, 126 (1933).
2. Khandelwal K. K., Barduhn A. J., Grove C. S. Jr: Advan. Chem. Ser. Nr. 21, S. 78. Am. Chem. Soc., Washington 1959.
3. Valtr Z., Šramko T., Votava I., Hájek M.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
4. Valtr Z., Šramko T., Votava I., Hájek M.: Sborník prác ChF Slovenské vysoké školy technické, Bratislava 1959, 29.
5. Valtr Z., Šramko T., Votava I., Hájek M.: Sborník prác ChF Slovenské vysoké školy technické, Bratislava 1959, 37.

6. Valtr Z., Kohout J., Gašperin C.: Sborník prác ChF Slovenské vysoké školy technické, Bratislava 1, 17 (1962).
7. Valtr Z.: Chem. zvesti 17, 735 (1963).
8. Valtr Z., Drahovská M., Borovičková-Vančová V., Hykšová D.: Proc. II. Conf. Coord. Chem. S. 269, 1969, Smolenice - Bratislava.
9. Valtr Z.: Proc. XIII. Int. Conf. Coord. Chem., 1970, Kraków - Zakopane.
10. Selm R. P.: Advan. Chem. Ser. Nr 21, S. 66. Am. Chem. Soc. Washington 1959.
11. Tyler R. G., Maske W., Westing M. J., Mathews W.: Sew. Ind. Wastes 23, 1150 (1951).
12. Foulke D. G., Ledford R. F.: Proc. 9th Ind. Waste Conf., S. 360. Purdue Univ., 1954.
13. Valtr Z., Drahovská M.: Sborník prác ChF, Slovenské vysoké školy technické, Bratislava, 1967, 7.
14. Corbett A. S.: J. Chem. Soc. (London) 1926, 3190.
15. Schlessinger G. G.: *Inorganic Laboratory Preparations*, S. 95. Chem. Publishing Co, New York 1962.
16. Scattergood A., Fernelius W. C., Audieth L. F., Bailar J. C. Jr, Booth H. S., Johnson W. C., Kirk R. C., Schumb W. C.: *Inorganic Syntheses*, S. 227, Vol. II. McGraw-Hill, New York 1946.
17. Brauer G.: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, S. 1157. F. Enke, Stuttgart 1954.
18. Scattergood A., Fernelius W. C., Audieth L. F., Ballar J. C. Jr, Booth H. S., Johnson W. C., Kirk R. C., Schumb W. C.: *Inorganic Syntheses*, S. 86, Vol. II. McGraw-Hill, New York 1946.
19. Erdmann H.: Ber. 26, 2442 (1893).
20. Ryan J. A., Culshaw G. W.: Analyst 69, 370 (1944).
21. Berg R.: Z. Anal. Chem. 70, 369 (1927).
22. Jílek A., Kofa J.: *Vážková analýza a elektroanalýza*, II. Teil, S. 469. Herausgegeben von Techn. věd. nakladatelství, Prag 1951.
23. Čůta F.: *Analytická chemie odměrná*, S. 355. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1956.
24. Frei V.: diese Zeitschrift 27, 430 (1962).
25. Okáč A.: *Analytická chemie kvalitativní*. S. 466. Academia, Prag 1966.
26. Moser L.: Z. Anorg. Chem. 54, 127 (1904).
27. Walker Ch. A., Zabban W.: Plating 40, 777 (1953).
28. Komendová V.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
29. Miller F. A., Wilkins Ch. H.: Anal. Chem. 24, 1253 (1952).
30. El Sayed M. F. A., Sheline R. K.: J. Inorg. Nucl. Chem. 6, 187 (1958).
31. Beck W.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 333, 115 (1964).
32. Maki A., Decius J.: J. Chem. Phys. 31, 772 (1959).
33. Waddington T. C.: J. Chem. Soc. (London) 1959, 2499.
34. Söderbäck E.: Acta Chem. Scand. 2, 1622 (1957).
35. Huang C. K., Kerr P. F.: Am. Mineralogist 45, 311 (1960).
36. Willard H. H., Merrit L. L.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 488 (1942).
37. Maifert F.: Compt. Rend. 94, 860 (1882).
38. Schönbein C. F.: Ann. 89, 257, 292 (1854).
39. Schönbein C. F.: J. Prakt. Chem. 93, 53 (1864).
40. Schönbein C. F.: Verhandl. Naturf. Ges. Basel 4, 36 (1867).
41. Besson J.: Ann. Chim. (Paris) (12) 2, 527 (1917).
42. Valtr Z., Drahovská M.: Z. Chem. 7, 435 (1967).

Übersetzt von K. Grundfest.