

## Zur Kinetik der Reaktion von Aluminium(III) mit Ferron(7-iod-chinolin-8-ol-5-sulfonsäure) in wäßrigem Chloressigsäure-Medium

Rolf Nitzsche und Gerhard Röbisch\*

Sektion Chemie/Biologie, Pädagogische Hochschule „Karl Liebknecht“, DDR-1571 Potsdam, Deutsche Demokratische Republik

### Kinetics of the Reaction of Aluminium(III) with Ferron(7-iodo-quinolin-8-ol-5-sulfonic Acid) in Aqueous Chloroacetic Acid Medium

**Summary.** The kinetics of the 1:1-complex formation of Al(III) with ferron in aqueous Al(III) solutions, “prebuffered” with chloroacetate at excess of Al(III) was studied. The results lead to the specification of a reaction scheme including the species  $\text{AlOH}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}_2\text{OH}^{5+}$  or  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{AlClac}^{2+}$  and  $\text{HL}^-$  ( $\text{H}_2\text{L}$  is ferron) and indicate the influence of chloroacetate on the species distribution in prebuffered Al(III) solutions. The water exchange rate constants (according to the conventional Eigen-Tamm-mechanism) were evaluated:

$$\begin{aligned} k_{\text{AlOH}^{2+}}^* &= 1.12 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}, & k_{\text{Al}(\text{OH})_2^+}^* &= 1.18 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}, \\ k_{\text{Al}_2\text{OH}^{5+}}^* &= 277 \text{ s}^{-1}, & k_{\text{AlClac}^{2+}}^* &= 2.2 \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

**Keywords.** Aluminium(III); Chloroacetate buffer; Ferron; Kinetic; Quinolin-8-ol-5-sulfonic acid.

### Einleitung

Neben der  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie ist die wichtigste Methode zur Untersuchung wäßriger Al(III)-Lösungen die Aluminium-Ferron-Reaktion [1]. Zu ihrer Aufklärung konnten wir beitragen [2, 3] und damit die – angezweifelte [4, 5] – Aussagekraft mit ihr erzielter Ergebnisse erhöhen. Außerdem haben wir mittels kinetischer Untersuchungen gezeigt, daß anwesende Monocarbonsäurepuffer die Zusammensetzung der Al(III)-Lösungen verändern [6–8] sowie die Ligandsubstitution am Al(III) katalysieren [2, 6, 9]. Die Veränderung der Zusammensetzung der Al(III)-Lösung wird deutlich davon beeinflußt, ob sie erst beim Start der Reaktion (durch das Vermischen mit der gepufferten Ligandlösung) mit dem Puffer in Kontakt kommt („nicht vorgepufferte“ Al(III)-Lösung) [2, 3, 6–10] oder der Zusatz des Puffers zur Al(III)-Lösung bereits  $\geq 15$  min vor dem Reaktionsstart erfolgt („vorgepufferte“ Al(III)-Lösung) [7, 8].

Über die Umsetzung derartiger vorgepuffert Al(III)-Lösungen mit Ferron berichten wir in dieser Arbeit, außerdem erweitern wir die frühere begrenzte Auswertung kinetischer Daten für das gleiche System beim Arbeiten mit nicht vorgepufferten Al(III)-Lösungen [3]. Dies ist von Bedeutung für den Vergleich.

## Experimentelles

Die Herstellung der Lösungen, die Meßanordnung sowie die Arbeitsweise sind in [2] und [7] beschrieben. Gearbeitet wurde bei  $T = 298 \text{ K}$ ,  $c_0^{\text{Clac}^-} = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$  und  $I = 1.0 \text{ mol l}^{-1}$  (NaCl) mit täglich frisch bereiteten  $\text{AlCl}_3$ -Lösungen, um Alterungseffekte auszuschließen. Zur Gewährleistung der ausschließlichen Bildung des 1:1-Komplexes  $\text{AlL}^+$  erfolgten alle Messungen bei mindestens 25fachem  $\text{Al(III)}$ -Überschuß [3].

Bei den Auswertungen wurden die Säurekonstanten für Ferron ( $\text{H}_2\text{L}$ )  $pK_a_1^L = 2.65$ ,  $pK_a_2^L = 7.27$ , und für das hydratisierte  $\text{Al}^{3+}$ -Ion  $pK_a_1^{\text{Al}} = 5.48$ ,  $pK_a_2^{\text{Al}} = 4.80$ ,  $pK_a_3^{\text{Al}} = 5.80$  sowie die Bildungskonstanten  $K_{21} = 10^{-3.10}$  und  $K_{22} = 10^{-7.70} \text{ mol l}^{-1}$  für die dimeren Spezies  $\text{Al}_2\text{OH}^{5+}$  und  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  verwendet.

In allen Formeln ist das Koordinationswasser weggelassen.

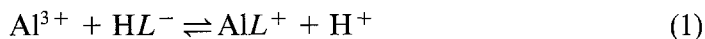
## Ergebnisse und Diskussion

### Zur Kinetik in nicht vorgepufferten $\text{Al(III)}$ -Lösungen

Nach unseren Untersuchungen zu den Gleichgewichten und zur Kinetik der Systeme  $\text{Al(III)/Ferron}$  ( $\text{H}_2\text{L}$ ) [3] und  $\text{Al(III)/Chinolin-8-ol-5-sulfonsäure}$  ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) [10] ist in den untersuchten  $pH$ -Bereichen ausschließlich die Ligandform  $\text{HL}^-$  wirksam und bei Aluminiumüberschuß ( $c_0^{\text{Al}} : c_0^L \geq 25$ ) bildet sich ausschließlich der Komplex  $\text{AlL}^+$  [6]. Die Reaktion unter Beteiligung der Spezies  $\text{H}_2\text{L}$ ,



deren Anteil an der Gesamtreaktion im Falle des Liganden  $\text{H}_2\text{L}$  wegen Proton-Ambiguität zur Reaktion



nicht exakt bestimmbar war [3], konnte dann beim komplexaktiv analogen, aber deutlich schwächer sauren Liganden  $\text{H}_2\text{L}^1$  eindeutig ausgeschlossen werden [10], sodaß sie beim um 1.2  $pK_a$ -Einheiten stärker sauren Ferron erst recht vernachlässigbar sein muß. Daraus ergibt sich aus den Meßdaten in [3] für den Reaktionspfad (1) die Geschwindigkeitskonstante  $k_1 = 2.04 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [6].

Nach der aus der Geschwindigkeitsgleichung für die Gesamtreaktion [3] abgeleiteten Arbeitsgleichung

$$k_{\text{exp}} = k_f \cdot c_{\text{Al}^{3+}} + k_r \cdot c_{\text{H}^+} \quad (\text{mit } c_{\text{Al}^{3+}} \approx c_0^{\text{Al}}) \quad (\text{I})$$

ist die Bildung des Komplexes in bezug auf die Aluminiumkonzentration erster Ordnung. Abb. 1 zeigt, daß dies scheinbar nur für niedrige Aluminiumkonzentrationen zutrifft. Mit steigendem  $pH$  treten bei immer niedrigeren Aluminiumkonzentrationen „konvexe“ Abweichungen von der Linearität auf. Ursprünglich hatten wir, wie in der Literatur üblich, die Auswertung auf die linearen Bereiche beschränkt und die Vermutung geäußert, daß diese konvexen Abweichungen durch die Reaktionsbeteiligung oligomerer  $\text{Al(III)}$ -Spezies verursacht sein könnten [3]. Zu der Erkenntnis, daß das nicht so ist, kamen wir durch das Auftreten entgegengesetzter, also „konkaver“ Abweichungen beim Arbeiten mit vorgepufferten  $\text{Al(III)}$ -Lösungen (Abb. 2).

Diese bei Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}$  als Funktion der Konzentration der Überschubkomponente  $c_0^{\text{Al}}$  konvex gekrümmten Graphen weisen auf das Vorliegen eines Zweischritt-Reaktionssystems

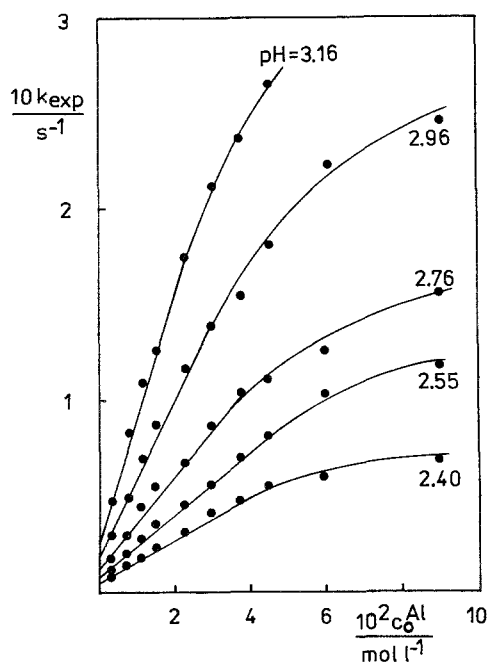


Abb. 1.  $k_{exp} = f(c_0^{Al})$  bei verschiedenen  $pH$ -Werten, Al(III)-Lösung nicht vorgepuffert.  $c_0^L = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ; Chloracetatpuffer ( $c_0^{Clac^-} = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$ );  $T = 298 \text{ K}$ ;  $I = 1.0 \text{ mol l}^{-1}$ )

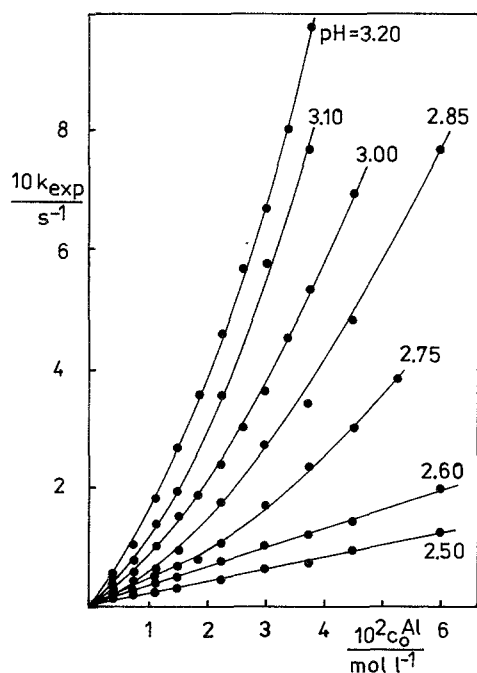


Abb. 2. Wie Abb. 1, aber Al(III)-Lösung vorgepuffert

hin, bei dem der erste Reaktionsschritt oft ein vorgelagertes schnelles Gleichgewicht ist [11, 12]. Da „konvexe Abweichungen“ ausschließlich bei nicht vorgepufferten Al(III)-Lösungen auftreten, konnten wir nachweisen [6, 8], daß hier das Zweischnitt-System Protolyse der Al(III)-Spezies und Komplexbildung wirksam ist. Die beim Vermischen der sauren und ungepufferten Al(III)-Lösung mit der auf dem Meß- $pH$ -Niveau gepufferten Ligandlösung auftretende Störung und folgende Neu-

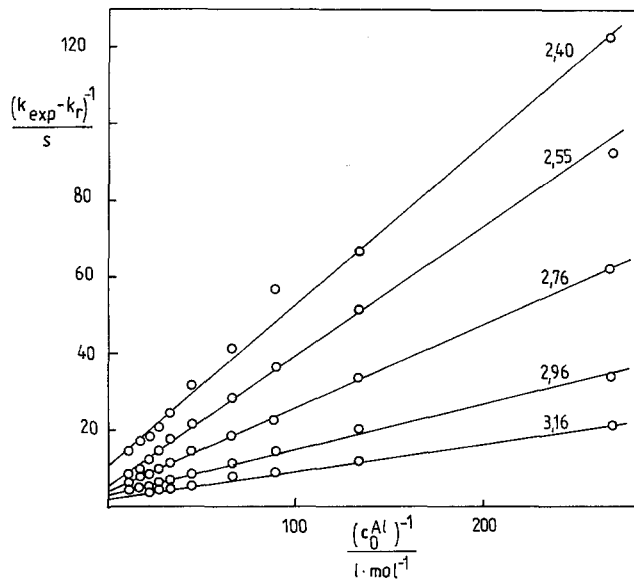


Abb. 3.  $(k_{exp} - k_r)^{-1} = f/(c_0^{Al})^{-1}$  bei verschiedenen  $pH$ -Werten. Bedingungen und Daten [3] entsprechend Abb. 1

einstellung der Protolysegleichgewichte der Al(III)-Spezies ist die Ursache der Abweichungen, nicht, wie Murakami aus Untersuchungen an den Systemen Al(III)/Semixylenolorange und Al(III)/Semimethylthymolblau annahm [13], das dem Ligandaustausch vorgelagerte Gleichgewicht der Outer-Sphere-Komplexbildung.

Eigentlich liegt ein Dreischritt-System vor, bestehend aus der  $Al^{3+}$ -Protolyse, der Bildung des Outer-Sphere-Komplexes und dessen Übergang in den Inner-Sphere-Komplex. Bedingt durch unsere Meßmethodik ist das Zweischritt-System der Komplexbildung nicht auflösbar, sodaß sich die Auswertung auf ein Zweischritt-System, das vorgelagerte Protolysegleichgewicht des Ions  $Al(H_2O)_6^{3+}$  und die Komplexbildung reduziert.

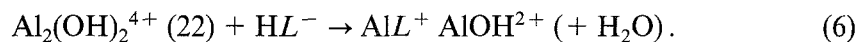
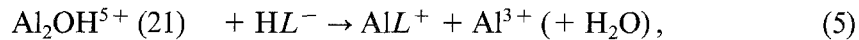
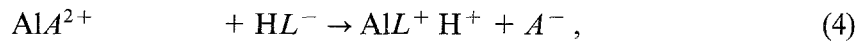
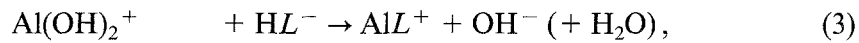
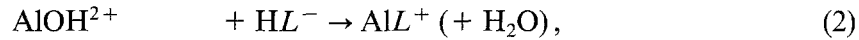
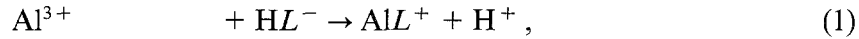
Die Auswertung der in Abb. 1 gegebenen Daten in der für unser Reaktionsmodell gültigen Weise [6, 11, 12] ergibt unter Berücksichtigung der ersten Protolysekonstanten des  $Al(H_2O)_6^{3+}$ -Ions  $Ka_1^{Al} = 3.31 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  für alle  $pH$ -Werte die zu fordernde Linearität der Funktion  $(k_{exp} - k_r)^{-1} = f/(c_0^{Al})^{-1}$  (Abb. 3).

Das gilt auch voll für die analoge Auswertung [6] der aus kinetischen Untersuchungen am System Al(III)/Chinolin-8-ol-5-sulfonsäure ermittelten Daten [10].

#### Zur Kinetik in vorgepufferten Al(III)-Lösungen

Anhand  $^{27}Al$ -NMR-spektroskopischer und potentiometrischer Untersuchungen am System Al(III)/Chloracetat haben wir die Förderung der Bildung dimerer Al(III)-Spezies durch den anwesenden Chloracetatpuffer in der Al(III)-Lösung bei unterschiedlichen Konzentrationen, Konzentrationsverhältnissen und  $pH$ -Werten nachgewiesen [7]. Diese Lösungen enthalten außerdem den kinetisch aktiven 1:1-Komplex  $AlClac^{2+}$  [7, 8], während wir die Reaktionsbeteiligung des 2:1-Komplexes  $Al_2Clac^{5+}$  im System Al(III) vorgepuffert/5-Nitrosalicysäure eindeutig ausschließen konnten [7]. Die gefundene  $c_0^{Al}$ -Abhängigkeit von  $k_{exp}$  bei verschiedenen  $pH$ -Werten (Abb. 2) sowie unsere Erfahrungen an den Systemem Al(III)/5-Nitrosalicysäure und Al(III)/Chinolin-8-ol-5-sulfonsäure rechtfertigen die Anwendung des

folgenden Reaktionsschemas als Grundlage zur Meßdatenauswertung auch im System Al(III) vorgepuffert/Ferron. In Abb. 2 passieren alle Graphen den Koordinatenursprung, sodaß die Auswertung der Kinetik unter völliger Vernachlässigung von Rückreaktionen erfolgen kann.



Dem Reaktionsschema gemäß ergibt sich für  $k_{exp}$  die folgende Gleichung:

$$k_{exp} = \left( k_1 + k_2 \cdot \frac{Ka_1^{Al}}{c_{H^+}} + k_3 \cdot \frac{Ka_1^{Al} \cdot Ka_2^{Al}}{c_{H^+}^2} + k_4 \cdot K_{AlA} \cdot c_{A^-} + k_5 \cdot \frac{c_{Al^{3+}} \cdot K_{21}}{c_{H^+}} + k_6 \cdot \frac{c_{Al^{3+}} \cdot K_{22}}{c_{H^+}^2} \right) \cdot c_{Al^{3+}} \cdot \frac{Ka_1^L}{Ka_1^L + c_{H^+}}. \quad (II)$$

Unter Berücksichtigung des konstanten Faktors wird  $k_{exp}$  zweckmäßig in  $k_H$  überführt:

$$k_H \equiv k_{exp} \cdot \frac{Ka_1^L + c_{H^+}}{Ka_1^L}.$$

Die Zusammenfassung der in Gl. (II) linear sowie quadratisch von  $c_{Al^{3+}}$  abhängigen Terme führt unter Verwendung der summarischen Geschwindigkeitskonstanten  $k_f$  und  $k_f'$  zur Arbeitsgleichung (III):

$$k_H = k_f \cdot c_{Al^{3+}} + k_f' \cdot c_{Al^{3+}}^2 \quad (c_{Al^{3+}} \approx c_0^{Al}). \quad (III)$$

Die Anwendung von Gl. (III) auf Meßergebnisse zeigt in der grafischen Darstellung der Funktion  $k_H \cdot (c_0^{Al})^{-1} = f(c_0^{Al})$  (Abb. 4) für  $pH = 2.50$  und  $pH = 2.60$  Parallelen zur Abszisse, was der Nichtbeteiligung von  $\text{Al}_2$ -Spezies an der Reaktion entspricht. Mit steigendem  $pH$  beginnt der Übergang zur Reaktionsordnung 2 in bezug auf Al(III), also die Reaktionsbeteiligung von  $\text{Al}_2$ -Spezies, bei immer niedrigeren Al(III)-Konzentrationen, bei  $pH = 3.10$  und  $pH = 3.20$  sind die  $\text{Al}_2$ -Spezies von vornherein, also auch bei den niedrigsten Al(III)-Konzentrationen, an der Komplexbildung beteiligt.

Die Ermittlung der  $k_f$  und  $k_f'$ -Werte erfolgte dementsprechend anhand der  $c_0^{Al}$ -Abhängigkeit von  $k_H$  bzw. von  $k_H \cdot (c_0^{Al})^{-1}$ . Die  $k_f$ -Bestimmung bei den  $pH$ -Werten 2.75, 2.85 und 3.00 ist nur durch Extrapolation möglich.

Die Auswertung der ermittelten  $k_f$ -Werte nach Gl. (I) liefert die in Abb. 5 dargestellten Zusammenhänge. Die  $c_{H^+}^{-1}$ - und die  $c_{H^+}^{-2}$ -Abhängigkeit entsprechen voll der Erwartung, die Anstiege in den Bereichen  $pH < 3$  bzw.  $pH > 3$  ergeben  $k_2 = (2.01 \pm 0.16) \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $k_3 = (8.73 \pm 0.42) \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Der Ordinatenabschnitt der Funktion  $k_f = f(c_{H^+}^{-1})$  verkörpert Anteile der kinetisch ununterscheidbaren Reaktionen (1) und (4), was lediglich die Abschätzung ihrer Ge-

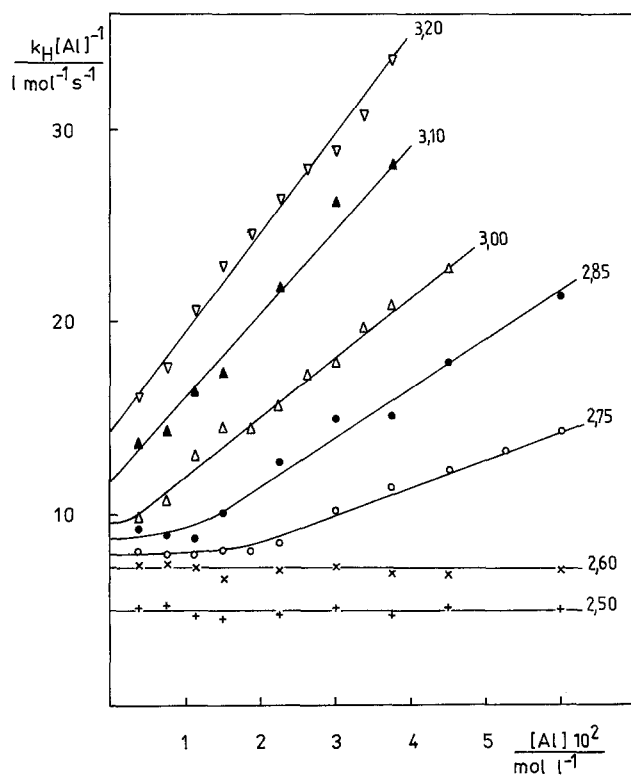


Abb. 4.  $k_H \cdot (c_0^{Al})^{-1} = f(c_0^{Al})$  bei verschiedenen  $pH$ -Werten. Bedingungen entsprechend Abb. 2

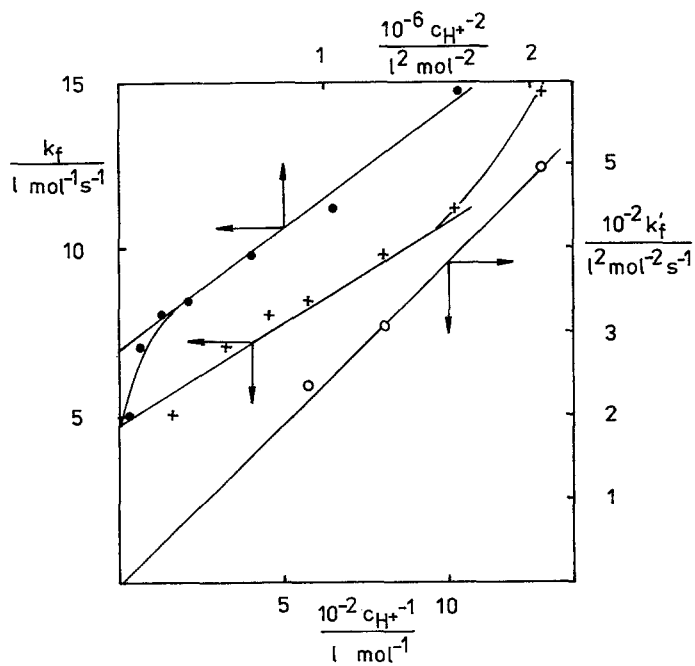
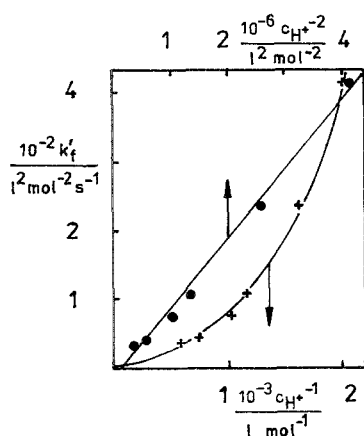


Abb. 5. +  $k_f = f(c_{H^+}^{-1})$  und  $\bullet$   $k_f = f(c_{H^+}^{-2})$  bei  $pH = (2.30 \dots 3.20)$  und  $\circ$   $k_f' = f(c_{H^+}^{-1})$  bei  $pH = (2.75 \dots 3.20)$

**Tabelle 1.** Kinetische Daten der  $AlL^+$ -Bildung mit Ferron in vorgepufferten Al(III)-Lösungen

Reaktion	$\frac{k_n}{l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$	$ z_i z_j $	$\frac{K_{os}}{l \text{ mol}^{-1}}$	$i$	$\frac{k_i^*}{\text{s}^{-1}}$
1	$\approx 1.4$	3	4.2	$Al^{3+}$	$\approx 0.33$
2	$(2.01 \pm 0.16) \cdot 10^3$	2	1.8	$AlOH^{2+}$	$1.12 \cdot 10^3$
3	$(8.73 \pm 0.42) \cdot 10^4$	1	0.74	$Al(OH)_2^+$	$1.18 \cdot 10^5$
4	$\approx 3.5$	2	1.8	$AlClac^{2+}$	$\approx 2$
5	$(5.43 \pm 0.57) \cdot 10^2$	5	23	$Al_2OH^{5+}$	24

**Abb. 6.**  $k_f'$ -Analyse der  $AlL^+$ -Bildung bei  $pH = (2.85 \dots 3.40)$  im System Al(III) vorgepuffert/Chinolin-8-ol-5-sulfonsäure

schwindigkeitskonstanten zuläßt. Deshalb haben wir in einer unabhängigen Studie am Reaktionssystem Al(III) vorgepuffert/Ferron  $k_4$  aus der Chloracetat-Abhängigkeit von  $k_{exp}$  bestimmt. Die Kenntnis der so bestimmten Konstanten  $k_4 = 5.071 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und der aus den Studien an nicht vorgepufferten Al(III)-Lösungen bekannten Konstanten  $k_1 = 2.041 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  macht eine im Verhältnis der bekannten  $k_1$ - und  $k_4$ -Werte näherungsweise Zuordnung von Werten für  $k_1$  und  $k_4$  aus dem Ordinatenabschnitt möglich, sie führt zu  $k_1 \approx 1.41 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $k_4 \approx 3.51 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Die relative Unsicherheit der  $k_f'$ -Werte (Abb. 5) ist u. a. auf das nur schmale erfaßte  $pH$ -Intervall zurückzuführen. Sie gestattet nicht, eindeutig zwischen der Reaktionsbeteiligung von  $Al_2(OH)_2^{4+}$  bzw.  $Al_2OH^{5+}$  zu entscheiden. Bei linearer Auswertung aller  $k_f'$ -Werte wird für die Funktion  $k_f' = f(c_{H^+}^{-1})$  die bessere Korrelation ( $r = 0.97284$ ) im Vergleich zur Funktion  $k_f' = f(c_{H^+}^{-2})$  ( $r = 0.94436$ ) gefunden, was die Reaktionsbeteiligung des Al(III)-Dimeren  $Al_2OH^{5+}$  nahelegt. Das steht aber im Gegensatz zu den von uns diesbezüglich untersuchten Systemen Al(III) vorgepuffert/Chinolin-8-ol-5-sulfonsäure und Al(III) vorgepuffert/5-Nitrosalicylsäure [6, 7], bei denen die Reaktionsbeteiligung des Ions  $Al_2OH^{5+}$  eindeutig ausgeschlossen und die des Ions  $Al_2(OH)_2^{4+}$  eindeutig nachgewiesen wurde. Zweifelsfrei ist jedoch, daß die  $AlL^+$ -Bildung mit Ferron in vorgepufferten Al(III)-Lösungen unter Beteiligung eines Dimeren-Reaktionspfades erfolgt. Die ermittelten kinetischen Daten wie auch die outer-sphere-Komplexbestimmungen  $K_{os,n}$  entnommen aus [14], sowie die auf der Basis des Eigen-Tamm-Mechanismus nach  $k_n = K_{os,n} \cdot k_i^*$

[15] berechneten Geschwindigkeitskonstanten für den Wasseraustausch  $k_i^*$  sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Analoge Vergleichsmessreihen mit 6 Wochen gealterten vorgepufferten Al(III)-Lösungen zeigen ein völlig identisches kinetisches Verhalten und schließen alterungsbedingte Veränderungen innerhalb der Al(III)-Lösungen unter den gegebenen Bedingungen und im genannten Zeitraum aus.

Die Ergebnisse kinetischer Untersuchungen an der zum Ferron strukturanalogen, jedoch schwächer aciden Chinolin-8-ol-5-sulfonsäure in vorgepufferten Al(III)-Lösungen sind den mit Ferron gefundenen völlig analog, weshalb auf eine ausführliche Darstellung verzichtet wird [6]. Im Unterschied zu Ferron sind hier allerdings Rückreaktionsanteile, die sich in der  $c_0^{\text{Al}}$ -Abhängigkeit von  $k_{\text{exp}}$  als von Null verschiedene Ordinatenabschnitte äußern, nicht vernachlässigbar. Wesentlicher aber ist die  $k_f'$ -Analyse in diesem System (Abb. 6). Die Gültigkeit der Linearität zwischen  $c_{\text{H}^+}^{-2}$  und  $k_f'$  sowie der praktisch Null gefundene Ordinatenabschnitt schließen Reaktionspfad (5) und somit  $\text{Al}_2\text{OH}^{5+}$  als reaktive dimere Spezies für dieses System aus. Aus dem Anstieg der Beziehung in Abb. 6 sind unter Berücksichtigung von  $K_{22}$  und dann  $K_{\text{os},6}$  die Konstanten  $k_6 = 5 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $k_{\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}}^* = 5.2 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$  zugänglich, Werte, die sich sehr gut in das Gesamtbild einfügen.

Den Liganden 5-Nitrosalicylsäure [7], Ferron und Chinolin-8-ol-5-sulfonsäure völlig analog verhält sich in vorgepufferten Al(III)-Lösungen die von Baiocchi und Mentasti [16] untersuchte 3-Hydroxy-picolinsäure. Baiocchis Ausgangspunkt der Datenauswertung entspricht z. T. unseren Vorstellungen des gleichzeitigen Ablaufes von Reaktionspfaden unterschiedlicher Al(III)-Reaktionsordnung.

Anders als die oben genannten Liganden verhalten sich in vorgepufferten Al(III)-Lösungen die Liganden Chromotropsäure, Kojisäure, Maltol und Tiron. Für sie zeigt die Funktion  $k_{\text{exp}} = f(c_0^{\text{Al}})$  bei verschiedenen  $pH$ -Werten über das gesamte untersuchte  $c_0^{\text{Al}}$ -Bereich volle Linearität [6, 8], sie reagieren also nicht mit den in den vorgepufferten Al(III)-Lösungen vorliegenden dimeren Al(III)-Spezies, die Reaktionsordnung 1 in bezug auf Al(III) ist immer erfüllt. Es sind dies Liganden, die im Gegensatz zu den erstgenannten auf der Reaktionsseite des Moleküls keine negative Ladung tragen und deren Annäherung an hochpositive Kationen deswegen offensichtlich elektrostatisch stark behindert ist.

## Literatur

- [1] Schönherr S., Görz H., Gessner W., Bertram R. (1983) Z. Chem. **23**: 429
- [2] Nitzsche R., Mitzner R., Röbisch G., Kühling M. (1987) Z. Anorg. Allg. Chem. **549**: 204
- [3] Nitzsche R., Mitzner R., Röbisch G. (1988) Z. Phys. Chem. (Leipzig) **269**: 97
- [4] Gildea D. R., Phipps A. M., Ferguson J. K., Kustin U. (1977) Inorg. Chem. **16**: 1257
- [5] Akitt J. W., Farthing A., Howarth O. W. (1981) J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1981**: 1609
- [6] Nitzsche R. (1988) Dissertation B. Pädagogische Hochschule Potsdam
- [7] Nitzsche R., Röbisch G. (1989) Z. Phys. Chem. NF **165**: 187
- [8] Nitzsche R., Röbisch G. (im Druck) Z. Phys. Chem. (Leipzig)
- [9] Nitzsche R., Hildebrandt R., Mitzner R., Röbisch G. (1988) Monatsh. Chem. **119**: 495
- [10] Nitzsche R., Mitzner R., Röbisch G. (1987) Z. Chem. **27**: 224
- [11] Bernasconi C. F. (1976) Relaxation Kinetics. Academic Press, New York San Francisco London
- [12] Schmid R., Sapunov V. N. (1982) Non-Formal Kinetics. Verlag Chemie, Weinheim



- [13] Murakami S. (1979) J. Inorg. Nucl. Chem. **41**: 209
- [14] Ferguson J. H. (1979) Ph.D. Dissertation. Brandeis University
- [15] Eigen M., Tamm K. (1962) Z. Elektrochem. Bunsenges. Phys. Chem. **66**: 93, 107
- [16] Baiocchi C., Mentasti E. (1981) Ann. Chim. **71**: 631

*Eingegangen 19. Juni 1989. Angenommen 15. Dezember 1989*