

Kinetik des säurekatalysierten Zerfalls des Nitrosohydroxylaminsulfonat-Ions

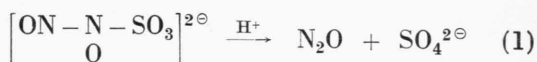
Von FRITZ SEEL¹ und RUDOLF WINKLER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg
und dem Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes
(Z. Naturforschg. 18 a, 155–159 [1963]; eingegangen am 12. Oktober 1962)

Professor KLAUS CLUSIUS zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Messung der Geschwindigkeit der Gasentwicklung wurde die Kinetik des Zerfalls von Kalium-nitrosohydroxylaminsulfonat in Dihydrogen-Monohydrogenphosphat-Pufferlösungen untersucht, der zu Distickstoffmonoxid und Kaliumsulfat führt. Die Reaktion ist erster Ordnung in bezug auf die Aktivitäten des Nitrosohydroxylaminsulfonat-Ions und des Wasserstoffions. Im Temperaturbereich von 20 bis 40 °C ist die Aktivierungsenthalpie 14,05 kcal und die Aktivierungsentropie 22,4 cal/Grad.

Durch Nitrosierung von Kalium-hydroxylaminmonosulfonat mit Isoamylnitrit konnten DEGENER und der eine von uns² auf chemischem Wege den Beweis führen, daß das vor 160 Jahren von DAVY³ aufgefundene Additionsprodukt von Stickoxid an Kaliumsulfat, $K_2SO_3(NO)_2$, ein *N-Nitrosohydroxylaminsulfonat* ist. Die neue Darstellungsweise des altbekannten, jedoch lange Zeit rätselhaften Produktes ermöglichte CLUSIUS⁴ die Herstellung eines am Nitroso-Stickstoff (d. h. einfach) ¹⁵N-markierten Kalium-nitrosohydroxylaminsulfonates, mit welchem gezeigt werden konnte, daß der Zerfall der Nitrosohydroxylaminsulfonsäure in Distickstoffoxyd und Schwefelsäure vermutlich über *hyposalpetrige Säure* verläuft. Es wird nun über die Kinetik des säurekatalysierten Abbaus des zweiwertigen Nitrosohydroxylaminsulfonat-Ions,



berichtet, der zuerst von PELOUZE⁵, später von DIVERS und HAGA⁶, RASCHIG⁷, HANTZSCH⁸, LUXMORE⁹, WAGNER¹⁰ und WEITZ¹¹ beschrieben worden ist.

Erste orientierende Versuche in Essigsäure-Acetat-, Dihydrogen-Monohydrogenphosphat- und Ammo-

niumchlorid-Ammoniak-Pufferlösungen zeigten, daß die Zersetzung von $K_2[N_2O_2SO_3]$ bei $p_H = 5$ noch sehr rasch verläuft, im p_H -Bereich zwischen 7 und 9 hingegen infolge der langsameren Gasentwicklung gut messend verfolgt werden kann. Es wurden deshalb im allgemeinen Phosphat-Pufferlösungen als Geschwindigkeitsmoderatoren eingesetzt. Weitere quantitative Vorversuche ergaben, daß das isobar und isotherm gemessene Volumen des entbundenen Distickstoffmonoxids proportional der Menge des umgesetzten Nitrosohydroxylaminsulfonats ist, wenn die Reaktionslösung mittels eines Wechselstromvibrators intensiv bewegt und der Partialdruck des Distickstoffmonoxids über der Lösung klein gehalten wird.

In den ersten Spalten der Tab. 1 sind die Ansätze und Bedingungen mehrerer Versuchsreihen zu finden, die bei verschiedenem p_H und wechselnder Ionenstärke im Temperaturbereich von 20 bis 40 °C ausgeführt worden sind. Um Anschluß an das DEBYE-HÜCKEL-Gebiet zu gewinnen, wurde die gesamte Salzkonzentration möglichst klein gehalten. (Ionenstärkeausgleich: $K_2N_2O_2SO_3 \longleftrightarrow K_2SO_4$ bzw. Na_2SO_4 , $KH_2PO_4 \longleftrightarrow KClO_4$, $Na_2HPO_4 \longleftrightarrow Na_2SO_4$.) Potentiometrische p_H -Messungen mit

¹ Jetzige Anschrift: Institut für anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken 15.

² E. DEGENER u. F. SEEL, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 129 [1926].

³ H. DAVY, Bibl. Brit. Serie Sci. Arts **20**, 358 [1802].

⁴ K. CLUSIUS u. H. SCHUMACHER, Helv. Chim. Acta **40**, 1137 [1957].

⁵ J. PELOUZE, Ann. Chim. Physique **60**, 151 [1835]; Ann. Pharmacie **15**, 240 [1835].

⁶ E. DIVERS u. T. HAGA, J. Chem. Soc., Lond. **47**, 203 [1885]; **67**, 457, 1100 [1896]; Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 1002 [1895]; E. DIVERS, ebenda **38**, 1876 [1905].

⁷ F. RASCHIG, Liebigs Ann. Chem. **241**, 230 [1887]; Schwefel- und Stickstoffstudien, Verlag Chemie, Leipzig und Berlin 1924, S. 108–127.

⁸ A. HANTZSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 3266 [1894]; **28**, 2753 [1895]; **38**, 1043, 3079 [1905].

⁹ C. M. LUXMORE, J. Chem. Soc., Lond. **67**, 1019 [1895].

¹⁰ R. WAGNER, Z. phys. Chem. **19**, 677 [1896].

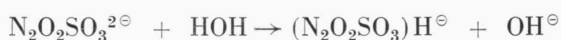
¹¹ E. WEITZ u. F. ACHTERBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1719 [1933].



Vers.- Nr.	Temp. °C	μ	Konzentrationen in Mol/l			pH^a	k' min ⁻¹
			K ₂ N ₂ O ₂ SO ₃	KH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄		
1	25	0,035	5	0,5	5	7,50	0,0270
2				1,25		7,32	0,0409
3				2,5		7,16	0,0584
4				5		6,92	0,1089
5				0,25	2,5	7,24	0,0495
6				0,625	1,25	6,88	0,1115
7				1,25	2,5	7,01	0,0826
8				0,5	5	7,55	0,0230
9				1,25		7,37	0,0375
10				2,5		7,17	0,0583
11	20	0,025	5	0,25	2,5	7,29	0,0471
12		0,041	7	0,5	5	7,45	0,0288
13		0,05	5	0,5		7,39	0,0314
14			5	2,5		7,09	0,0630
15			10	0,5		7,44	0,0286
16		0,065	10	2,5		7,11	0,0603
17			15	0,5		7,40	0,0284
18			5	0,5		7,03	0,0636
19			5	2,5		7,33	0,0330
20			20	0,5		7,36	0,0296
21			20	2,5		7,05	0,0613
22	30	0,035	5	0,5	5	7,50	0,0172
23				5	5	6,92	0,0648
24				0,25	2,5	7,24	0,0313
25				2,5	2,5	6,86	0,0735
26				0,5	5	7,50	0,0415
27	35					7,50	0,0591
28	40					7,50	0,0872

Tab. 1. Zur Kinetik des Zerfalls des Nitrosohydroxylaminsulfonats. Versuchsbedingungen und spezifische Geschwindigkeit bei verschiedenen pH -Werten.

einer Glaselektrodenkette zeigten, daß die Reaktion auch bei geringer Pufferkapazität entsprechend Gl. (1) isohydrisch abläuft. Hiermit war auch bewiesen, daß Kalium-nitrosohydroxylaminsulfonat bei $pH \approx 7$ nicht etwa teilweise entsprechend



hydrolysiert vorliegt; m. a. W. die infolge des H^+ -katalysierten Zerfalls ihres Anions unbeständige Nitrosohydroxylaminsulfonsäure ist eine starke zweiwertige Säure. Schließlich ergaben die ersten Versuche, daß die Umsetzung auch durch Spuren von Schwermetallionen (z. B. Cu^{++}) katalytisch beschleunigt wird. Deshalb wurde als Lösungsmittel quarzbidestilliertes Wasser verwendet. Um die in den Reagenzien vorhandenen Schwermetallspuren zu binden, wurden pro 100 ml Lösung 10 mg Dinatrium-äthylen-dinitritotetraacetat („Komplexon III“) zugesetzt.

¹² Vgl. z. B. R. G. BATES, *Electrometric pH -Determinations*, John Wiley & Sons, New York 1954, S. 118.

Zunächst wurde versucht, die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Zerstörung des Nitrosohydroxylaminsulfonats von dessen augenblicklicher Konzentration c_{NHS} und der auf die NBS-Skala¹² bezogenen Wasserstoffionenaktivität a_{H^+} mit dem Gesetz

$$-dc_{NHS}/dt = k c_{NHS} a_{H^+}^n \quad (2)$$

zu deuten. Aus diesem ergibt sich für $a_{H^+} = \text{const}$ in bekannter Weise $k a_{H^+}^n t = k' t = \ln(c_0/c)$ (c_0 = Anfangskonzentration), und, wenn man für das zur Zeit t entwickelte Gasvolumen V und das Endvolumen V_∞ setzt, infolge V_∞ prop. c_0 und $V_\infty - V$ prop. c :

$$k' t = \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V} \quad (3)$$

$$\text{bzw.} \quad \log(V_\infty - V) = \log V_\infty - 0,434 k' t.$$

Tatsächlich war die Beziehung (3) bei allen Reaktionen erfüllt. (Vgl. die entsprechende graphische Auswertung einiger Versuchsbeispiele in Abb. 1.) Wurden die Werte von $\log k'$ (vgl. Tab. 1) gegen $-pH$ aufgetragen, so ergaben sich um 45° gegen die Abszisse geneigte Linien, welche nur mit $n = 1$

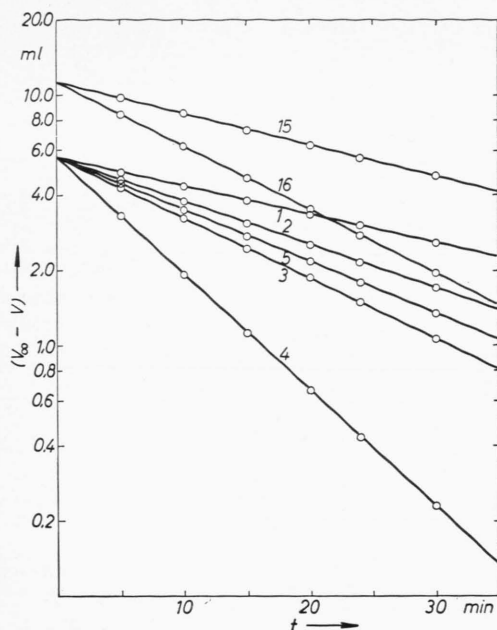


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Umsetzung bei den Versuchen 1–5.

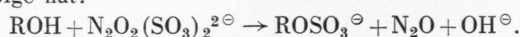
verträglich sind (vgl. Abb. 2), und aus den Ordinatenabschnitten ($p_H=0$) die k -Beträge für verschiedene Werte der Ionenstärke und Temperaturen (vgl. Tab. 2).

Vers. Nr.	Temp. °C	μ	$10^{-3} k$ $l \text{ Mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$10^{-3} k_a$
11	25	0,025	918	
1–10		0,035	852	
12		0,041	813	
13–16		0,05	778	
17		0,065	715	
18–21		0,08	688	
22	20	0,035	544	968
26	30		1313	2319
27	35		1870	3320
28	40		2760	4930

Tab. 2. Spezifische Geschwindigkeit des Zerfalls des Nitrosohydroxylaminsulfonat-ions bei $a_{H^+}=1$.

Die k -Werte erwiesen sich als unabhängig von den individuellen Konzentrationen der Pufferkomponenten und deren „Totalkonzentrationen“ (vgl. Vers. 1–10). Ein Austausch von Alkalimetall-kationen (bei den Versuchen 8–10 wurde $K_2N_2O_2SO_3$ durch Na_2SO_4 ersetzt) oder Anionen (vgl. Ionenstärkeausgleich) war auf die k -Werte ebenfalls ohne Auswirkung. Es liegt offenbar der Fall einer speziellen – nicht allgemeinen – Säurekatalyse vor¹³. Auch einige Versuche in Carbonat-

Pufferlösungen bestätigten dies; jedoch war bei Einsatz von Borsäure-Pufferlösungen ein spezifischer katalytischer Effekt zu beobachten. Ferner ergab sich, daß in Triäthanolamin-Triäthanolaminhydrochlorid-Lösungen der p_H -Wert während der Umsetzung nicht konstant blieb, sondern zunahm. Wahrscheinlich beruht dieser Effekt auf der bereits von DIVERS und HAGA⁶ sowie RASCHIG⁷ gefundenen desulfonierenden Wirkung alkoholischer Hydroxylgruppen, welche eine Verminderung der katalytisch wirkenden Wasserstoffionenaktivität zur Folge hat:



Um den Einfluß des Lösungsmittels und der Hydroxylionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu ermitteln, wurden Zersetzungsversuche in stärker alkalischem Medium (PO_4H^{2-}/PO_4^{3-} -Puffer) durchgeführt. Hierbei konnte innerhalb angemessener Beobachtungszeiten keine Gasentbindung festgestellt werden, d. h. der Zerfall des Nitrosohydroxylaminsulfonat-ions wird weder durch Wasser allein noch durch Hydroxylionen katalytisch beeinflusst. (Dieser Befund steht im Widerspruch zu den Angaben RASCHIGS⁷, der sein Präparat unter Natronlauge aufbewahrte und hierbei eine geringfügige Zersetzung beobachtete. Versuche mit $n/10$ -Natronlauge, die in destilliertem Wasser mit und ohne Komplexeon-zusatz ausgeführt wurden, zeigten, daß der von RASCHIG beobachtete Zerfall in stark alkalischer Lösung auf eine Schwermetallion-Katalyse zurückzuführen ist.)

Aus Abb. 2 und Tab. 2 ist ersichtlich, daß die spezifische Geschwindigkeit k mit steigender Ionenstärke abnimmt; es liegt also ein negativer primärer Salzeffekt vor, der mit Hilfe der bekannten BRÜN-

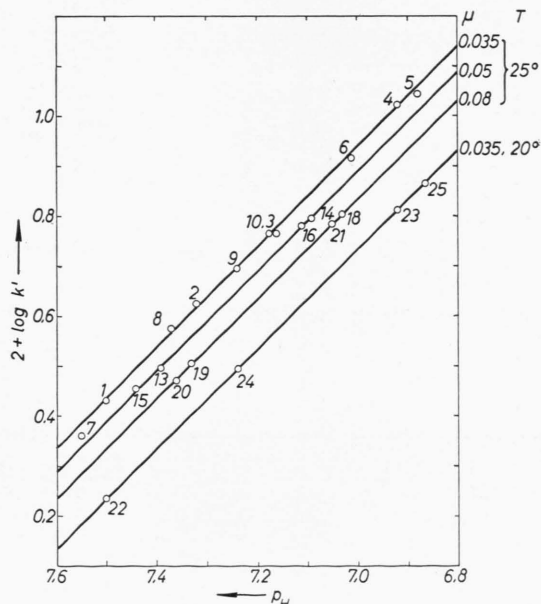


Abb. 2. Abhängigkeit der spezifischen Geschwindigkeit vom p_{H_a} -Wert.

¹³ Vgl. R. B. BELL, Acid-Base-Catalysis, Oxford University Press, Oxford 1949, S. 48.

STEDSchen Beziehung¹⁴ quantitativ gedeutet werden kann. (Die anschauliche Erklärung ergibt sich aus dem Umstand, daß bei der Bildung des Aktivierungskomplexes Ionenladungen verschwinden.) Das exakte Geschwindigkeitsgesetz hat hiernach zu lauten:

$$-dc_{\text{NHS}}/dt = \frac{k_a}{f^*} a_{\text{NHS}} \cdot a_{\text{H}^+} \quad (4)$$

(k_a = Grenzwert von k bei $\mu=0$, a = Aktivitäten, f^* = Aktivitätskoeffizient des Übergangskomplexes). Vergleicht man (4) mit (2), so erhält man

$$k = k_a \cdot f_{\text{NHS}}/f^*$$

und mit Hilfe der erweiterten DEBYE-HÜCKEL-Gleichung

$$\log k = \log k_a - \frac{A(4-z^{*2})\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \quad (5)$$

(A = DEBYE-HÜCKEL-Konstante, z^* = Ladung des Aktivierungskomplexes). Die Brauchbarkeit der Näherung (5) im untersuchten μ -Bereich ergibt sich aus Abb. 3. Aus der Neigung der Geraden folgt $z^* = 0,98$, d. h. praktisch der Erwartungswert 1 [$\text{N}_2\text{O}_2\text{SO}_3^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow (\text{N}_2\text{O}_2\text{SO}_3)\text{H}^+$]. Mit $z^* = 0,98$ wurden auch die k -Werte für die Temperaturen 20, 30, 35 und 40° errechnet.

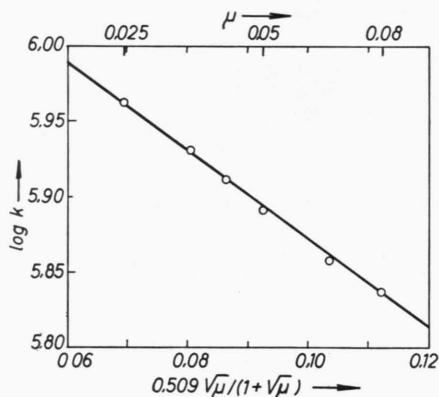


Abb. 3. Abhängigkeit der spezifischen Geschwindigkeit bei $a_{\text{H}^+}=0$ von der Ionenstärke.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist $k_{30^\circ}/k_{20^\circ} = 2,4$. Die k_a -Werte in $\text{ml Mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$ im Temperaturbereich von 20 bis 40° lassen sich durch die Beziehung

$$k_a = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{22,4}{R}\right) \exp\left(-\frac{14\,050}{RT}\right)$$

$$[R/(Nh) = 2,09 \cdot 10^{11}, R = 1,98]$$

darstellen (vgl. Abb. 4), d. h. die Aktivierungsenthalpie ist $\Delta H^* = 14,05 \text{ kcal}$ und die Aktivierungsentropie $\Delta S^* = 22,4 \text{ cal/Grad}$. (Die ARRHENIUS-Energie ist 14,65 kcal und der ARRHENIUS-Faktor $8,3 \cdot 10^{16}$ für k in $\text{l Mol}^{-1} \text{min}^{-1}$.) Während die ex-

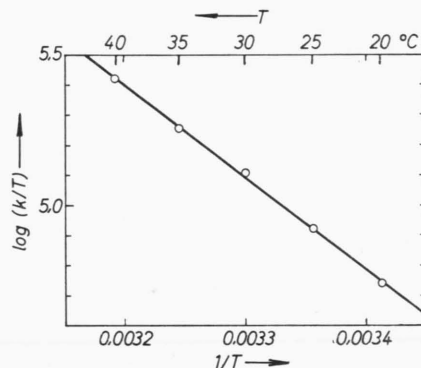


Abb. 4. Zur Ermittlung der Aktivierungsenthalpie und -entropie.

	ΔH^* kcal	ΔS^* cal/Grad
$\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3^\ominus$	29,0 ¹⁵	
$\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3^\ominus$	29,8 ¹⁶	9,7 ¹⁶
$\text{NH}(\text{SO}_3)_2^{2\ominus}$	23,5 ¹⁷	21,3 ¹⁷
$\text{N}(\text{SO}_3)_3^{3\ominus}$	19,2 ¹⁸	28,5 ¹⁸
$\text{NH}(\text{OH})\text{SO}_3^\ominus$	—	—
$\text{N}(\text{OH})(\text{SO}_3)_2^{2\ominus}$	20,6 ^{19, 20}	16,3 ²¹
$\text{NH}(\text{OSO}_3)\text{SO}_3^{2\ominus}$	28,5 ²²	20,5 ²²
$\text{N}(\text{OSO}_3)(\text{SO}_3)_2^{3\ominus}$	23,1 ²²	16,8 ²²

Tab. 3. Aktivierungsenthalpien und -entropien des Zerfalls von Sulfonat-ionen des Ammoniaks und Hydroxylamins.

¹⁴ Vgl. G. KORTÜM, Lehrbuch der Elektrochemie, Dietrich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden 1948, S. 186.

¹⁵ J. P. CANDLIN u. R. G. WILKINS, J. Chem. Soc., Lond. 1960, 4236. (Dort ist die ARRHENIUS-Energie angegeben.)

¹⁶ S. H. MASON u. A. R. BERENS, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3571 [1950].

¹⁷ G. J. DOYLE u. N. DAVIDSON, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3491 [1949].

¹⁸ F. SEEL, E. DEGENER u. K. KEHRER, Z. anorg. allg. Chem. 290, 103 [1957].

¹⁹ J. P. CANDLIN u. R. G. WILKINS, J. Chem. Soc., Lond. 1961, 3625.

²⁰ Der von S. NAIDITCH u. D. M. YOST (J. Amer. Chem. Soc. 63,

2123 [1941]) angegebene Wert für die ARRHENIUSsche Aktivierungsenergie der Hydrolyse des Hydroxylamindisulfonat-ions (17,6 kcal) ist sicher zu niedrig. Ebenso errechnet sich aus dem von ihnen angegebenen A-Faktor ein unwahrscheinlicher Entropiewert (5 cal/Grad). Schließlich fanden F. SEEL u. E. DEGENER (unveröffentlicht), daß — entgegen der Ansicht von NAIDITCH und YOST — Wasser allein ebenso wie bei den anderen N-Sulfonaten die Hydrolyse des Hydroxylamindisulfonat-ions nicht katalysiert.

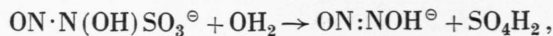
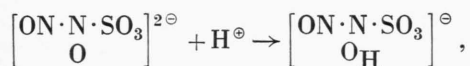
²¹ Berechnet aus den k -Werten von NAIDITCH u. YOST und der Aktivierungsenergie von CANDLIN u. WILKINS.

²² Berechnet aus den ARRHENIUS-Gleichungen von J. P. CANDLIN u. R. G. WILKINS (J. Chem. Soc., Lond. 1961, 3625).

perimentell gefundene Aktivierungsentropie des Nitrosohydroxylaminsulfonatzerfalls durchaus dem theoretisch zu erwartenden Wert (~ 20 cal/Grad) entspricht²³, ist die Aktivierungsenthalpie im Vergleich zu den ebenfalls H^\oplus -katalysierten Hydrolysevorgängen der Sulfonationen des Ammoniaks und Hydroxylamins (vgl. Tab. 3) sehr niedrig.

Das gefundene Geschwindigkeitsgesetz (4) steht mit der Vorstellung in Einklang, daß entweder die Bildung oder der Zerfall bzw. die Hydrolyse des Aktivierungskomplexes $(N_2O_2SO_3)H^\oplus$ die Geschwindigkeit der gesamten Zersetzungsreaktion bestimmen. Ersteres ist sehr unwahrscheinlich, weil Protonierungen sehr rasch verlaufen. (Ebenso spricht dagegen, daß keine allgemeine Säurekatalyse vorliegt.) Im zweiten Fall ist die höchstens schwach exergonische Protonierung durch OH_3^\oplus infolge des Entropieverlustes als *endotherme* vorgelagerte Gleichgewichtsreaktion anzusehen, so daß die Aktivierungsenthalpie der Dissoziation des Übergangskomplexes noch unterhalb 14 kcal liegen muß. (Vgl. die Verhältnisse bei $NH_3 \cdot SO_3$ und $NH_2 \cdot SO_3^\ominus$.)

Unsere reaktionskinetische Untersuchung läßt nun auch den Schluß zu, daß die Zerfallsreaktion des Nitrosohydroxylaminsulfonat-ions durchaus über „normale“ *hyposalpetrige Säure* bzw. normales Hyponitrit führen kann. (Es ist auch an *cis*- bzw. *trans*-isomere²⁴ oder angeregte Formen zu denken.) Während unsere Reaktion bei $p_H = 7$ den k' -Wert $0,083 \text{ min}^{-1}$ besitzt, ist die spezifische Geschwindigkeit des Zerfalls der hyposalpetrigen Säure beim Neutralpunkt nach Ergebnissen von ABEL und PROISL²⁵ 600 min^{-1} . Der gesamte Chemismus des Zerfalls des Nitrosohydroxylaminsulfonat-ions stellt sich nun in bester Übereinstimmung mit den Resultaten der Versuche von CLUSIUS und SCHUHMACHER folgendermaßen dar:



Hyposalpetrige Säure konnte als *Hydrolyseprodukt* von Nitrosohydroxylaminsulfonaten nie gefaßt werden, weil ihr Zerfall um das 10^4 -fache rascher verläuft. (Nur die reduktive Spaltung der N—S-Bindung mit Natriumamalgam führt zu Hyponitrit²⁶.) Die niedrige Aktivierungsenergie des Zerfalls des Nitrosohydroxylaminsulfonat-ions läßt sich schließlich damit erklären, daß man es als Additionsprodukt von SO_3 an das gegenüber Ammoniak und Hydroxylamin schwächer (LEWIS-)basische (Hydrogen-)Hyponitrit-ion betrachten kann²⁴.

Experimentelles

Kalium-nitrosohydroxylaminsulfonat wurde nach Literaturangaben²⁷ hergestellt. Eine Probe des Präparates wurde täglich in 1 ml 0,01-m. NH_3 -Lösung gelöst und mit Bariumchlorid auf Sulfat geprüft. Zur quantitativen Analyse wurde mit verd. Essigsäure zersetzt und das gebildete Kaliumsulfat ausgewogen. (0,02870, 0,1745 g Subst.: 0,2295, 0,1393 g K_2SO_4 entspr. 79,9, 79,8%; ber. 79,8%.)

Die Umsetzungen wurden in einem zylindrischen Glasgefäß (Innendurchmesser 30 mm, Höhe 120 mm) mit Wassermantel ausgeführt, das mit einem Einfüll- und Gasableitungsrohr, sowie einer Durchführung für den Stab eines Wechselstromvibrators versehen war. Sperrflüssigkeit für die Gasbürette (25 ml, 0,05 ml-Teilung) war Quecksilber; konstanter Druck wurde mittels eines Wassermanometers eingestellt. Da die Anfangskonzentrationen willkürlich gewählt werden konnten, war es auch möglich, die Lösung des Sulfonates in der vortemperierten Pufferlösung (50 ml) außerhalb des Reaktionsgefäßes herzustellen.

Für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie.

²³ Vgl. A. A. FROST u. R. G. PEARSON, Kinetics and Mechanism, John Wiley & Sons, 2. Aufl., New York 1961, S. 145.

²⁴ Vgl. M. GOEHRING, Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefel-Stickstoffverbindungen, Akademie-Verlag, Berlin 1957, S. 107–109.

²⁵ E. ABEL u. J. PROISL, Mh. Chem. **72**, 1 [1938].

²⁶ E. DIVERS u. T. HAGA, J. Chem. Soc., Lond. **47**, 203 [1885].

²⁷ G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 2. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960, S. 452.