

О. А. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян

## О механизме окисления полухлористой меди персульфатом калия

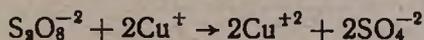
Известно много окислительных процессов, которые катализируются ионами металлов переменной валентности. Известно также, что ряд ионов, реагируя с перекисными соединениями, даже при низких температурах, генерирует свободные радикалы или ион-радикалы [1]. Поэтому в промышленности, особенно при процессах полимеризации, широко применяются окислительно-восстановительные системы [2].

Исходя из того, что персульфат калия при полимеризационных процессах применяется как инициатор, а ион одновалентной меди в ряде случаев—как восстановитель, и что последний является хорошим комплексообразователем, мы поставили перед собой задачу исследовать механизм окисления полухлористой меди персульфатом калия.

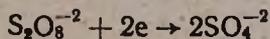
Рядом авторов исследовано окисление некоторых ионов персульфатом калия при комнатной температуре, причем, полученные результаты можно разделить на две группы: а) окислительные реакции, протекающие очень медленно, например, окисление ионов  $\text{Cr}^{+3}$  [3],  $\text{Ce}^{+3}$  [4],  $\text{VO}_2^{+2}$  [5] и т. д., б) окислительные реакции, протекающие быстро, например,  $\text{Fe}^{+2}$  [6],  $\text{Ag}^{+}$  [7].

К последней группе относится также и реакция окисления одновалентной меди персульфатом калия, явившаяся предметом нашего исследования, очень сложная с аналитической точки зрения, так как следить за ходом реакции обычными титрометрическими методами невозможно.

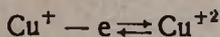
В виду того, что в сопряженной системе



реакция



как известно, не строго обратима, а реакция



отбратима, то целесообразно следить за ходом реакции, измеряя потенциал системы во времени. Для выяснения кинетической картины изучаемой окислительно-восстановительной реакции используем уравнение Нернста для обратимой реакции  $\text{Cu}^{+} - e \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2}$ :

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{+2}}}{a_{\text{Cu}^{+}}}$$

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{nF} [\ln a_{\text{Cu}^{+2}} - \ln a_{\text{Cu}^{+}}], \quad (1)$$

где  $n = 1$ ,  $a$ —активность данного иона:  $a = c\gamma$ ,  $c$ —концентрация того же иона, а  $\gamma$ —коэффициент активности.

Уравнение (1) можно преобразовать следующим образом:

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{F} [(\ln C_{\text{Cu}^{+2}} - \ln C_{\text{Cu}^{+}}) - \ln \gamma], \quad (2)$$

где  $\gamma = \frac{\gamma_{\text{Cu}^{+}}}{\gamma_{\text{Cu}^{+2}}}$

Возьмем производную этого уравнения по времени

$$\frac{d\pi}{dt} = \frac{RT}{F} \left[ \left( \frac{d \ln C_{\text{Cu}^{+2}}}{dt} - \frac{d \ln C_{\text{Cu}^{+}}}{dt} \right) - \frac{d \ln \gamma}{dt} \right] \quad (3)$$

или

$$\frac{d\pi}{dt} = \frac{RT}{F} \left[ \left( \frac{1}{C_{\text{Cu}^{+2}}} \cdot \frac{dC_{\text{Cu}^{+2}}}{dt} - \frac{1}{C_{\text{Cu}^{+}}} \cdot \frac{dC_{\text{Cu}^{+}}}{dt} \right) - \frac{d \ln \gamma}{dt} \right] \quad (4)$$

Если начальная концентрация иона одновалентной меди —  $(C_{\text{Cu}^{+}}) = A$ , а в момент времени  $t$  окислилось  $x \frac{\text{2-ион}}{1}$ , то текущие концентрации  $(C_{\text{Cu}^{+}}) = A - x$  и  $(C_{\text{Cu}^{+2}})_t = x$ .

Но, так как в растворах купро-ионов всегда существует определенное количество купри-ионов, то правильнее написать  $(C_{\text{Cu}^{+2}})_t = b + x$ , где  $b$ —количество купри-ионов, уже имеющих в растворе комплексов полухлористой меди.

Закон эквивалентности при химических реакциях дает нам право писать:

$$dC_{\text{Cu}^{+2}} = -dC_{\text{Cu}^{+}} = dx;$$

подставляя это в уравнение (4), получим:

$$\frac{d\pi}{dt} = \frac{RT}{F} \left[ \left( \frac{1}{b+x} + \frac{1}{A-x} \right) \frac{dx}{dt} - \frac{d \ln \gamma}{dt} \right] \quad (5)$$

Уравнение (5) явилось исходной формулой, по которой и определяли порядок изучаемой нами реакции.

Допустим, что изучаемая нами реакция первого порядка; тогда

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x) \text{ и } x = A - Ae^{-kt}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\pi}{dt} &= \frac{RT}{F} \left[ \frac{1}{b+x} \cdot \frac{dx}{dt} + \frac{1}{A-x} \cdot \frac{dx}{dt} - \frac{d \ln \gamma}{dt} \right] = \\ &= \frac{RT}{F} \left[ \frac{k(A-x)}{b+x} + k - \frac{d \ln \gamma}{dt} \right] \end{aligned}$$

Интегрируя последнее выражение, получаем:

$$\pi = \frac{RTk}{2,3F} \left[ \frac{1}{k} \lg \left( \frac{A+b}{A} \frac{e^{kt} - 1}{e^{kt}} \right) + t \right] - \frac{RT}{2,3F} \Delta \lg \gamma + \text{const.}$$

При значениях  $t > t_{1/2}$ ,  $e^{kt} \gg 1$ ; поскольку  $b \ll A$ , то  $\frac{A+b}{A} e^{kt} \gg 1$ ; поэтому после некоторого времени, достаточно большего, чем  $t_{1/2}$ ,

$$\pi = \frac{RT}{2,3F} \left( \lg \frac{A+b}{A} - \Delta \lg \gamma + \text{const.} \right) + \frac{RTk}{2,3F} \cdot t$$

или

$$\pi = B + Dt. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что если исследуемая реакция является реакцией первого порядка, то зависимость между потенциалом и временем становится прямолинейной.

Если же исследуемая реакция второго порядка, то

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)(P-x)$$

В частном случае  $A=P$ ,  $\frac{dx}{dt} = k(A-x)^2$ . В последнем случае применение уравнения (5) приводит к выражению:

$$\frac{d\pi}{dt} = \frac{RT}{F} \left( \frac{1}{t + b/kAc} \right) - \frac{RT}{F} \cdot \frac{d \ln \gamma}{dt}, \quad [\text{где } c = A + b].$$

Интегрируя последнее, получаем:

$$\pi = \frac{RT}{2,3F} \lg \left( t + \frac{b}{kAc} \right) - \frac{RT}{2,3F} \Delta \lg \gamma + \text{const.}$$

Так как  $b < A$  (по данным измерения потенциала, равного 0,032 вольта в отсутствие  $S_2O_8^{2-}$ ), то  $t \gg \frac{b}{kAc}$ , поэтому

$$\pi \cong B' + D' \lg t \quad (7)$$

Из уравнения (7) видно, что в этом случае зависимость между потенциалом и временем логарифмическая.

Различие функций  $\pi = f(t)$  при реакциях различного порядка дает возможность определить порядок изучаемой реакции по характеру этой функции.

Следует отметить, что потенциометрия для изучения кинетики была применена также Г. Квартом и В. Вильямсом [8], а также А. Поснером [9] и др. Однако, поставленные ими задачи и полученные результаты существенно отличаются от наших.

### Экспериментальная часть

Соли ( $K_2S_2O_8$ ,  $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ), употребленные нами, были дважды перекристаллизованы из бидистиллата. Соль  $CuCl$  была освобождена от следов купри-иона промыванием ее 5%-ным раствором уксусной кислоты, абсолютным спиртом и затем эфиром. Чистота полухлористой меди проверена перманганатометрически. Все растворы готовились на бидистиллате. Потенциал реакционной системы измерялся относительно насыщенного каломельного электрода с точностью до одного милливольты. Во избежание соприкосновения реакционной смеси с органическими веществами (с агар-агаром, резиной и т. д.) употреблялся реактор, изображенный на рисунке 1.

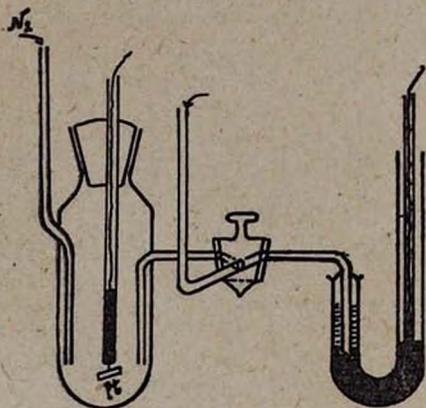


Рис 1.

Полухлористая медь растворялась в растворе хлористого калия, подкисленном соляной кислотой. Для растворения навески полухлористой меди бралось, по возможности, минимальное количество хлористого калия и соляной кислоты. После того, как раствор персульфата принимал температуру термостата, приливали его к раствору полухлористой меди, после чего начинали измерения потенциала системы.

Вначале нас интересовало изменение потенциала системы в зависимости от отношения  $[S_2O_8^{2-}]/[SO_4^{2-}]$  (в отсутствии  $CuCl$ ). С этой целью были приготовлены растворы с известными отношениями  $[S_2O_8^{2-}]/[SO_4^{2-}]$  и измерены их потенциалы. Откладывая значения  $\lg |S_2O_8^{2-}]/[SO_4^{2-}]^2$  на оси абсцисс, а значения потенциалов на оси ординат, получали прямые линии с разными тангенсами угла наклона для разных серий опытов.

Отсюда следует, что:

1. система  $S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$  не строго обратима, и
2. потенциал системы  $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$  уменьшается с уменьшением отношения концентраций компонентов.

Проделав то же самое с системой  $Cu^{+2}/Cu^+$  мы установили, что с увеличением отношения  $[Cu^{+2}]/[Cu^+]$  потенциал системы увеличивается.

Предварительными опытами было показано, что если начальные концентрации персульфата и полухлористой меди больше  $1 \cdot 10^{-2}$  мол/л, то реакция протекает мгновенно; поэтому в дальнейшем опыты

ставились при начальной концентрации, равной  $[S_2O_8^{2-}]_0 = [CuCl]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  мол/л. Результаты измерения потенциалов во времени приведены в следующих таблицах:

Таблица 1

Изменение потенциала ячейки  $Pt(S_2O_8^{2-}, Cu^+) KCl(Hg_2Cl_2) Hg(Pt)$  во времени при температуре  $16,2^\circ C$ .

Начальные концентрации:  $[S_2O_8^{2-}] = [CuCl]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  мол/л.,

$[KCl] = 0,05$  мол/л.,  $[HCl] = 0,025$  мол/л.

(а)		
t (мин.)	lg t	E (мв.)
0	—	220
2,5	0,40	280
5	0,70	300
10	1,00	324
20	1,30	335
27	1,43	340
37	1,57	345
45	1,65	349
55	1,74	350
63	1,80	354

(б)		
t (мин.)	lg t	E (мв.)
0	—	220
2,5	0,40	280
5	0,70	301
10	1,00	325
20	1,30	334
27	1,43	342
37	1,57	347
45	1,65	347
55	1,73	352
70	1,84	356

Данные таблицы представлены на рисунке 2 в координатах  $E/t$ , а также на рисунке 3 в координатах  $E/\lg t$ . ( $E$ —потенциал гальванического элемента в милливольтях).

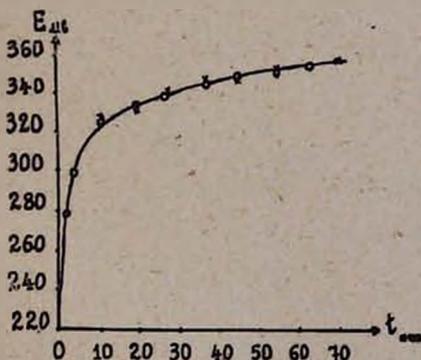


Рис. 2.

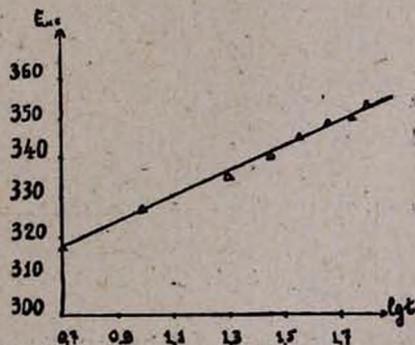


Рис. 3.

Из рисунка 2 видно, что платиновый электрод регистрирует преимущественно потенциал системы  $Cu^{+2}/Cu^+$ . Рисунок 3 свидетельствует

о прямолинейной зависимости значений потенциала от логарифма времени; следовательно, согласно (7) изучаемая нами реакция—второго порядка.

Воспроизводимость результатов говорит о том, что потенциал-образующая система обратима и предложенный нами метод применим для определения порядка скорости изучаемой нами реакции.

Для составления ясного представления о механизме изучаемой реакции было необходимо выяснение следующих вопросов:

а) стехиометрии суммарной реакции;

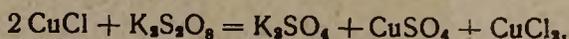
б) природы иона, подвергающегося окислению (свободный  $\text{Cu}^+$ -ион, комплексный анион  $\text{CuCl}_3^{-2}$  или оба вместе).

Для выяснения стехиометрии суммарной реакции полухлористая медь бралась в избытке и избыток обратно оттитровывался раствором перманганата. Результат измерений приведен в таблице 2.

Таблица 2

Взятое количество $\text{CuCl}$ в г	Взятое количество $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в г	Время в мин.	Расход раствора $\text{KMnO}_4$ (0,0560 N) в мл	Непрореагировавшее количество $\text{CuCl}$ в г	Моли $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
					Моли $\text{CuCl}$
0,4853	0,5406	0	1,76	0,09856	2
		30	1,75	0,09850	
		45	1,76	0,09856	
		85	1,76	0,09856	

Полученные данные показывают, что с одним молем персульфата реагируют два моля полухлористой меди; следовательно, суммарная реакция описывается уравнением:



откуда видно, что стехиометрия реакции не соответствует ее порядку.

Для решения второго вопроса были поставлены опыты при различных начальных концентрациях хлор-ионов. Так как



то из этого следует, что концентрация свободного купро-иона уменьшается с увеличением концентрации хлор-иона и увеличивается с увеличением концентрации анионного комплекса  $\text{CuCl}_3^{-2}$ . Если бы с увеличением концентрации хлор-иона наблюдалось ускорение окисления, то это значило бы, что комплексный анион легче подвергается окислению. Результаты опытов приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

$[K_2S_2O_8]_0 = [CuCl]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  мол/л  
 $[KCl] = 0,025$  мол/л,  $[HCl] = 0,025$  мол/л

$t$ (мин.)	$lg t$	$E$ (мв)
0	—	220
7	0,34	335
10	1,00	335
20	1,30	354
30	1,48	360
40	1,60	370
50	1,70	373
70	1,84	380
80	1,90	384

Таблица 4

$[K_2S_2O_8]_0 = [CuCl]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  мол/л  
 $[KCl] = 0,005$  мол/л,  $[HCl] = 0,025$  мол/л

$t$ (мин.)	$lg t$	$E$ (мв)
0	—	220
8	0,90	330
10	1,00	340
13	1,11	350
18	1,25	367
23	1,36	380
35	1,54	392
45	1,65	408
53	1,72	410
60	1,78	415
70	1,84	425
83	1,92	430

Данные таблиц 1, 3, 4 представлены на рисунке 4 в координатах  $E/igt$ .

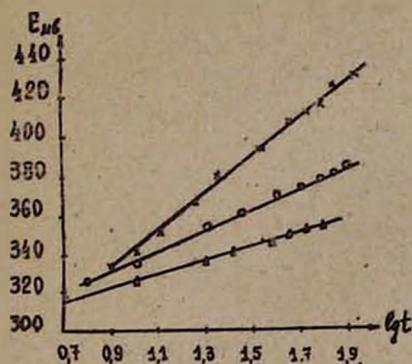


Рис. 4. ( $\Delta$ ) —  $[KCl] = 0,050$  мол/л,  
 ( $\circ$ ) —  $[KCl] = 0,025$  мол/л.  
 ( $\times$ ) —  $[KCl] = 0,005$  мол/л.

Из рисунка 4 видно, что реакция замедляется с увеличением концентрации хлор-иона. Это значит, что окислению подвергается преимущественно свободный  $Cu^+$  ион, а не  $CuCl_3^{-2}$ -анион.

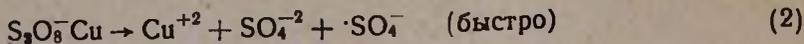
Надо было ожидать, что катионный комплекс купро-иона более способен к окислению, чем анионный комплекс. Для проверки этого предположения нами было исследовано окисление полухлористой меди в аммиачном растворе. Опыты показали, что окисление в этом случае протекает мгновенно.

### Обсуждение результатов

Результаты опытов, приведенные в таблицах 1, 3 и 4 свидетельствуют о том, что платиновый электрод регистрирует преимущественно потенциал обратимой системы  $Cu^+ - e \rightleftharpoons Cu^{+2}$ , так как в ходе реакций отношение  $[S_2O_8^{-2}]/[SO_4^{-2}]$  уменьшается, а  $[Cu^{+2}]/[Cu^+]$  увеличивается. Если бы потенциал всей системы обуславливался потенциалом  $S_2O_8^{-2}/SO_4^{-2}$  то наблюдалось бы падение потенциалов системы, что не имеет места.

Из рисунка 3 видно, что реакция персульфата с полухлористой медью является реакцией второго порядка, хотя по стехиометрическому уравнению должна была быть третьего порядка. Это дает нам право принять, что окисление купро-иона происходит по стадиям, причём,

самая медленная стадия, обуславливающая скорость всей реакции, бимолекулярна. По-видимому реакция протекает по следующей схеме:

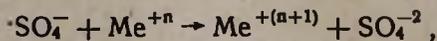
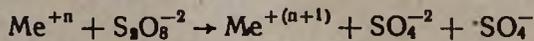


Возможны также побочные реакции:



Самая медленная стадия (1)—второго порядка. Она вероятна потому, что, во-первых, благодаря кулоновским силам противоположно зараженные ионы приближаются друг к другу, а, во-вторых, купро-ион способен отдавать один электрон, нарушая, таким образом, электронное равновесие перекисного мостика и приводя ионы персульфата к гомолитическому расщеплению (стадия 2). Элементарные акты 3, 4, 5 и 6 не отражаются на порядке реакции, так как они протекают очень быстро, благодаря участию свободных ион-радикалов  $\cdot\text{SO}_4^-$  и  $\text{HO}\cdot$ .

Фордгам и Вильямс (6), исследуя систему  $\text{Fe}^{+2} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , а также Боун и Маргарисон (7)—систему  $\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  пришли к выводу, что окисление ионов металла персульфатом происходит следующим образом:



что полностью совпадает с нашим заключением. Однако указанные авторы не пытались объяснить механизм самого медленного бимолекулярного акта.

Из данных таблиц 1, 3 и 4 видно, что реакция замедляется с увеличением начальной концентрации хлор-иона. Это говорит о том, что свободный  $\text{Cu}^+$ -ион окисляется легче, чем ион  $\text{CuCl}_3^{-2}$ . Это и понятно, так как анионный комплекс имеет одноименный с реагентом заряд и его приближение к иону персульфата затруднено.

Было бы ошибочным предположение, что окисляется только лишь свободный ион  $\text{Cu}^+$ , а ион  $\text{CuCl}_3^{-2}$  вовсе не окисляется. Если бы это имело место, то окисление  $\text{Cu}^+$ -иона при прибавлении хлор-ионов замедлилось бы значительно резко, так как раствор по отношению к купро-иону должен был бы разбавиться пропорционально кубической степени концентрации хлор-иона, но при увеличении концентрации хлор-иона в десять раз тысячекратного замедления не наблюдалось.

Мгновенное окисление иона  $\text{Cu}^+$  в аммиачном растворе объясняется, во-первых, тем, что в присутствии аммиака все количество купро-иона практически входит в состав положительно заряженного комплекса  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ; во-вторых, этот комплекс кинетически активен и, значит, способствует расщеплению перекисной связи; в-третьих, в щелочной среде облегчается гомолитический распад персульфата [10]. Аммиак в присутствии купро-иона персульфатом практически не окисляется.

**В ы в о д ы**

1. Предложен и проверен потенциометрический метод определения порядка скорости реакции.
  2. Показано, что суммарная реакция между персульфатом и полухлористой медью выражается уравнением
- $$2\text{CuCl} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CuCl}_2 + \text{CuSO}_4$$
3. Показано, что эта реакция второго порядка; окисление купро-иона протекает стадиями.
  4. Свободный  $\text{Cu}^+$ -ион окисляется легче анионного комплекса.
  5. В аммиачном растворе окисление купро-иона персульфатом протекает мгновенно.

Ереванский государственный университет

Поступило 24 VIII 1957

**Լ. Լ. Ջալրիկյան և Կ. Մ. Բեյլերյան**

**ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ՊՂՆՁԻ ՄՈՆՈՔԼՈՐԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ**

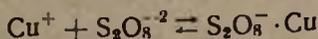
**Ա մ փ ո փ ու մ**

Նշելով այն հանգամանքից, որ ինչպես կալիումի պերսուլֆատը՝ որպես օքսիդիչ, այնպես էլ պղնձի մոնոքլորիդը՝ որպես ռեդուցիչ, ունեն արդյունաբերական կիրառություն, որոշեցինք ուսումնասիրել պղնձի մոնոքլորիդի և կալիումի պերսուլֆատի միջև ընթացող ռեակցիայի մեխանիզմը: Քանի որ այս օբյեկտը անալիտիկ տեսակետից շատ բարդ է, փորձեցինք ռեակցիայի կինետիկային հետևել ժամանակի ընթացքում չափելով ռեակցիոն սիստեմի պոտենցիալը:

Մենք դուրս ենք բերել քանակական առնչություն՝ սիստեմի պոտենցիալի, ժամանակի և ռեակցիայի մեջ մտնող կոմպոնենտներից մեկի՝ պղնձի մոնոքլորիդի ընթացիկ կոնցենտրացիայի միջև: Այդ կապն արտահայտվում է (5) դիֆերենցիալ հավասարումով, որն արտածված է ներստի բանաձևը խիստ դարձելի  $\text{Cu}^+ - e \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2}$  սիստեմի նկատմամբ կիրառելով:

Փորձնական տվյալներից եզրակացված է, որ ռեակցիայի կարգը և ստեխիոմետրիան իրար չեն համապատասխանում: Այս հակասությունը բացատրված է նրանով, որ արագությունը պայմանավորող ամենադանդաղ ստա-

դիան կուպրո- և պերսուլֆատ-իոնների միջև կոմպլեքսազոլացման պրոցեսն է, որն ըստ էության բիմոլեկուլյար ակտ է



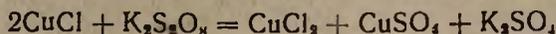
Ուսումնասիրված է նույնպես քլոր-իոնի ազդեցությունը հիշյալ ոեակցիայի վրա: Քլոր-իոնի ավելացումով նկատվում է օքսիդացման դանդաղում. այդ ասում է այն մասին, որ կոմպլեքսային անիոնը ավելի դժվար է օքսիդանում, քան ազատ կուպրո-իոնը:

Նույն փորձը ամոնիակային լուծույթում կատարելիս նկատվում է, որ օքսիդացումն ընթանում է ակնթարթորեն: Այս բացատրվում է նրանով, որ նախ՝ ամոնիակային լուծույթում կուպրո-իոնը գործնականորեն լրիվ մտնում է դրականորեն լիցքավորված կատիոնային կոմպլեքսի մեջ, երկրորդ՝ ամոնիակի ստեղծած հիմնային միջավայրում պերսուլֆատն ավելի մեծ չափով է ենթարկվում հոմոլիտիկ տրոհման:

### Ե Ջ Ր Ա Կ Ա Ց Ո Ւ Թ Յ Ո Ի Ն Ն Ե Ր

1. Ռեակցիայի արագության կարգի որոշման համար առաջարկված և փորձնականորեն ստուգված է պոտենցիոմետրական մի եղանակ:

2. Ապացուցված է, որ պերսուլֆատի և կուպրո-իոնների միջև գումարային ոեակցիան արտահայտվում է



հավասարումով:

3. Ցույց է տրված, որ այս ոեակցիան երկրորդ կարգի է և կուպրո-իոնի օքսիդացումն ընթանում է սաադիաներով:

4. Ազատ կուպրո-իոնը ավելի հեշտ է օքսիդանում, քան անիոնային կոմպլեքսը:

5. Ամոնիակային լուծույթում կուպրո-իոնը պերսուլֆատով օքսիդանում է ակնթարթորեն:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Orr, H. Williams, J. Am. Chem. Soc. 77, 3715 (1955); J. H. Baxendale, M. G. Evans, G. S. Park, Tr. Farad. Soc. 42, 155 (1946).
2. Pin-Kang Shen, Shao-Chien Jang, Research Bull. of the Taiwan Fertiliser Co. 2, 132 (1951).
3. D. Jost, J. Am. Chem. Soc. 48, 152 (1926).
4. S. Fronæus, C. Östman, Acta Chem. Scand. 9, 902 (1955).
5. D. Jost, W. Clausen, J. Am. Chem. Soc. 53, 3349 (1931).
6. J. Fordham, H. Williams, J. Am. Chem. Soc. 73, 4855 (1951).
7. C. Bawn, D. Margarison, Tr. Far. Soc. 51, 925 (1955).
8. H. Kwart, W. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 75, 6147 (1953).
9. A. Pesner, Tr. Far. Soc. 49, 382 (1953).
10. J. Kollthoff, J. Miller, J. Am. Ch. Soc. 73, 3055 (1951).