

О. А. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян

Кинетика реакций персульфата калия с аминами в водных растворах

Сообщение IX. Изучение влияния катионов на кинетику реакции персульфат—диэтиламин

В наших предыдущих работах этой серии было показано [1, 2], что при связывании электронной пары атома азота в молекуле амина последний лишается способности вступать в реакцию с перекисями. Естественно было ожидать, что катионы, способные подобно протону координироваться с молекулой амина, должны либо препятствовать, либо изменять механизм реакций аминов с перекисями. При выборе соответствующих катионов для исследования этого вопроса необходимо было иметь ввиду отличие катионов, у которых изменение валентного состояния энергетически затруднено, от катионов переменной валентности. Надо было учитывать также способность катионов второго типа непосредственно окисляться перекисью, в частности персульфатом калия, для выявления роли комплексообразования с аминами.

На основании данных ряда исследователей реакции, протекающие между персульфатом и ионами металлов переменной валентности, можно разделить на две основные группы.

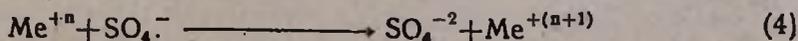
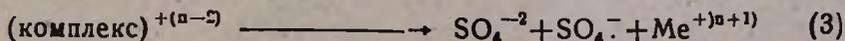
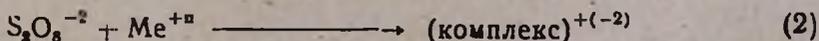
1) Реакции, практически не протекающие при температурах ниже температуры термического распада персульфата. К этой группе относятся реакции персульфата с катионами Mn^{+2} [3], Cr^{+3} [4], VO^{+2} [5], Ce^{+3} [6].

2) Реакции, протекающие с измеримой скоростью даже при комнатной температуре, например, реакции персульфата с Ag^+ [7], Fe^{+2} [8], Cu^+ [9], Ni^{+2} и Co^{+2} [10], Os^{+2} [11] в определенном интервале концентраций последних.

Скорость этих реакций описывается уравнением второго порядка:

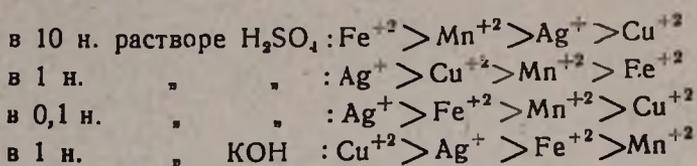
$$W = k (S_2O_8^{-2}) (Me^{+n}) \quad (1)$$

причем с одним молекул персульфата реагируют два иона металла. Механизм этих реакций можно было бы представить следующим образом:



Из этой схемы следует, что окисление иона металла происходит путем перехода одного электрона от восстановителя к окислителю. Это показано также работой Луненок-Бурмакиной и Бродского [7] на примере окисления Ag^+ , Mn^{+2} , Pb^{+2} персульфатом.

Каталитическое действие катионов переменной валентности на кинетику распада персульфата в водных растворах изучали Галиба, Цзани и Жабо [12]. Несмотря на то, что полученные ими данные авторы сами считают полуколичественными, все-таки выводы однозначны. Каталитическая активность выражается следующим рядом:



Повышение каталитической активности ионов меди в щелочной среде объясняется тем, что окисление Cu^{+2} в Cu^{+3} персульфатом имеет место в сильно щелочной среде [13].

Немало работ посвящено выяснению роли катионных комплексов в кинетике распада персульфата.

Первые работы выполнены в присутствии аммиака. Маршаллом [4] установлено, что в щелочной среде при реакции $(\text{S}_2\text{O}_8^{-2} + \text{NH}_3 + \text{Ag}^+)$ выделяется N_2 , а в кислой среде образуется NO_3^- . Иост [14], исследуя эту же реакцию, пришел к выводу, что $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+$ в 10 раз быстрее разлагает персульфат, чем $(\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n)^+$. Кинг [15], изучая влияние концентрации гидроксильных ионов на упомянутую реакцию, установил существование отрицательного солевого эффекта. Дальнейшие работы Кинга и Грисвольда [16] показывают, что при окислении аммиака в присутствии Ag^+ одновременно образуются N_2 и NO_3^- , но в зависимости от pH среды один из них преобладает.

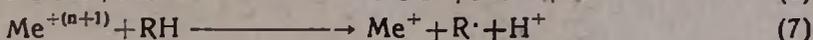
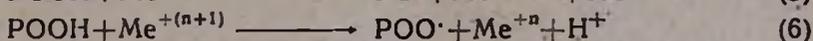
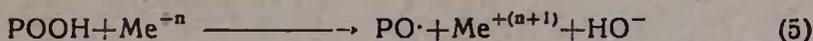
При замене аммиака гидразином [3] последний также окисляется персульфатом в присутствии ионов Ag^+ .

В присутствии аммиака полухлористая медь мгновенно окисляется персульфатом [9].

Во всех упомянутых работах $[\text{Ag}^+] \geq 5 \cdot 10^{-4}$ г.-ион/л.

Катионные комплексы Fe^{+2} [8] и Os^{+2} [11] с азотсодержащими аддендами легче окисляются персульфатом, чем катионы в отдельности.

В присутствии органических восстановителей возможно окисление последних с регенерацией низковалентного иона металла. Долгопоском и Тиниаковой [17] показано, что в случае гидроперекисей в присутствии восстановителей возможны реакции:



Для выявления детальной кинетики подобных реакций особый интерес представляет исследование скорости распада персульфата в водных растворах в присутствии аминов металлов различных типов (см. выше).

В настоящей работе изложены данные, полученные при исследовании влияния некоторых катионов на скорость окисления диэтиламина персульфатом. Из катионов первого типа нами взяты Zn^{+2} и Cd^{+2} , а второго типа— Co^{+2} , Cu^{+2} , Ag^+ .

Экспериментальная часть

Растворы приготовлены на бидистиллате, полученном в пирексовом аппарате. Для всех опытов $(P)_0 = 0,025$ м/л, $(A)_0 = 0,50$ м/л, $(\text{Me}^{+n}) = 1,10^{-4}$ г-ион/л и $t = 20 \pm 0,02^\circ\text{C}$. За ходом реакции следили ацидиметрически, определяя непрореагировавшее количество амина (реакция останавливалась приливанием проб в 0,1 н. раствор H_2SO_4 , и избыток последней оттитровывался 0,1 н. раствором щелочи в присутствии метилового красного).

На рисунке 1 приведены кинетические кривые реакции персульфат—диэтиламин в присутствии катионов Zn^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} и Ag^+ , а также контрольная кривая реакции в отсутствии катиона катализатора $[(\text{Me}^{+n}) = 0]$.

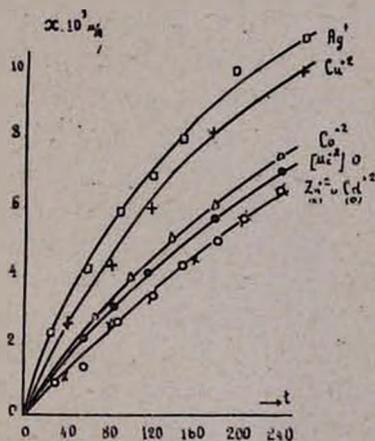


Рис. 1

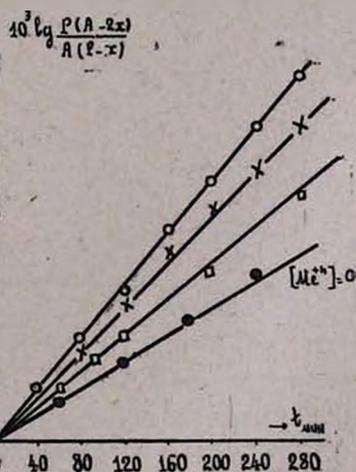


Рис. 2

Так как ионы Cu^{+2} и Ag^+ проявили резко положительный каталитический эффект на реакцию персульфат—диэтиламин, была определена зависимость этого эффекта от концентраций Cu^{+2} и Ag^+ .

На основании данных определений составлены графики в координатах $\lg \frac{P(A-2x)}{A(P-x)}$ — время для различных концентраций ионов Cu^+ (см. рис. 2).

Значения констант скоростей при различных концентрациях CuSO_4 приведены в таблице 1. Константы скорости реакции вычислены по уравнению

$$k_2 = \frac{2,3}{(A-2P)} \lg \frac{P(A-2x)}{A(P-x)} \quad (8)$$

Таблица 1

(Cu^{+2}) г-ион/л	0	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
k_2 (л.мол. $^{-1}$ мин. $^{-1}$)	0,0354	0,0472	0,0512	0,0556

Значения констант скорости реакции при разных концентрациях AgNO_3 приведены в таблице 2 (k_1 вычислены по (8)).

Таблица 2

(A^+) г-ион/л	0	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
k_1 (л.моль $^{-1}$ мин. $^{-1}$)	0,0354	0,0576	0,0634	0,0700

Соответствующие графики приведены на рисунке 3.

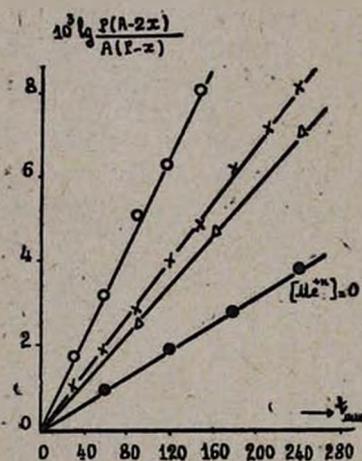


Рис. 3

Обсуждение результатов

Как видно из рисунка 1, ионы металлов переменной валентности — Co^{+2} , Cu^{+2} и Ag^+ ускоряют реакцию персульфат—диэтиламин, а такие ионы, как Cd^{+2} и Zn^{+2} , наоборот, немного замедляют ее.

Из литературы известно, что Cd^{+2} и Zn^{+2} образуют устойчивые аммиакаты состава $(\text{Cd}(\text{NH}_3)_6)^{+2}$ и $(\text{Zn}(\text{NH}_3)_6)^{+2}$. Соответствующие диэтиламинаты не описаны, но нет сомнения, что они должны образовываться. Предварительные опыты показали, что Cd^{+2} образует с диэтиламинном устойчивый, аморфный и в воде

мало растворимый комплекс белого цвета [18].

Замедляющее действие этих двух катионов можно объяснить тем, что часть свободного амина связывается этими катионами, образуя кинетически неактивный комплекс.

Тот факт, что только катионы переменной валентности ускоряют изучаемую реакцию, говорит о том, что каталитическое действие связано с возможностью перехода электрона от восстановителя к окислителю через катион (каталитическое действие применяемых

ионов нельзя приписать какому-либо солевому эффекту, так как специальными опытами установлено полное отсутствие солевых эффектов. Опыты были поставлены в присутствии 0,1 н. KCl, K₂SO₄ и NaCl).

Рисунки 2 и 3 показывают, что в большом интервале концентраций ионов меди и серебра порядок реакции не отклоняется от второго.

Можно предполагать, что параллельно протекают две реакции: некатализируемая реакция и реакция, катализируемая ионами Cu⁺² и Ag⁺, причем обе удовлетворяют одному и тому же кинетическому уравнению:

$$W_1 = k_1(A - 2x)(P - x) \quad (9)$$

W₁ является суммарной скоростью:

$$W_1 = W_{\text{некат.}} + W_{\text{кат.}} \quad (10)$$

$$\text{где } W_{\text{некат.}} = k_1^0(A - 2x)(P - x) \quad (11)$$

$$W_{\text{кат.}} = k_1^1(\text{комплекс})(P - x) \quad (12)$$

$$\text{и } W_1 = k_1^0(A - 2x)(P - x) + k_1^1(\text{комплекс})(P - x) \quad (13)$$

Из литературы известно, что комплексы диэтиламина с медью и серебром имеют состав: [Cu/(C₂H₅)₂NH/4]⁻² [19] и [Ag/(C₂H₅)₂NH/2]⁻¹ [20]. Вследствии этого соответствующие концентрации выражаются:

$$(\text{комплекс})_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}/2] = K_{\text{ст.}}(\text{Ag}^+)(A - 2x)^2 \quad (14)$$

$$\text{и } (\text{комплекс})_{\text{Cu}^{+2}} = K_{\text{ст.}}(\text{Cu}^{+2})(A - 2x)^4 \quad (15)$$

Подставляя (14) в (13), получаем:

$$W_1 = k_1^0(A - 2x)(P - x) + k_1^1 \cdot K_{\text{ст.}}(\text{Ag}^+)(A - 2x)^2(P - x) \quad (16)$$

(в дальнейшем мы ограничимся случаем иона Ag⁺, так как поведение медного комплекса аналогично).

Из уравнения (16) следует, что скорость катализируемой реакции не должна быть линейной функцией концентрации амина, но этот вывод противоречит данным наших опытов.

Для того, чтобы уточнить экспериментально найденный порядок реакции по амину, были поставлены дополнительные опыты, где концентрации персульфата и Ag⁺ оставляли постоянными, но амина в два раза уменьшили.

Из рисунка 4 следует, что порядок по амину действительно первый, т. е.

$$W_1 = [k_1^0 + k_1^1 \cdot K_{\text{ст.}}(\text{Ag}^+)](A - 2x)(P - x) \quad (17)$$

$$\text{или } W_1 = k_1(A - 2x)(P - x) \quad (18)$$

где экспериментально найденная константа скорости

$$k_1 = k_1^0 + k_1^1 \cdot K_{ст.} (Ag^+) \quad (19)$$

Если последнее заключение (т. е. уравнение (19)) правильно, то должна существовать прямолинейная зависимость между удельной скоростью (k_1) реакции [вычисленной по (8)] и концентрацией катиона-катализатора. Рисунки 5 и 6 показывают правильность этого заключения (надо отметить, что колебания в значениях k не превышают 3%, а увеличение константы в присутствии катализатора больше 8%, т. е. находится вне пределов ошибки опыта).

Единственное затруднение при анализе этих данных заключается в противоречии между уравнениями (16) и (17).

Это противоречие устранится, если предположить, что кинетически активным является моноаминный комплекс ($Me^{+n} \cdot A$), где Me^{+n} —катион, A —молекула амина. В пользу

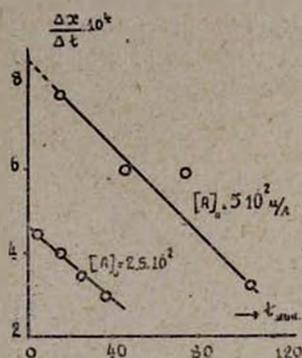


Рис. 4

этого предположения говорит следующее.

По Бьерруму [21], процесс комплексообразования протекает ступенчато:

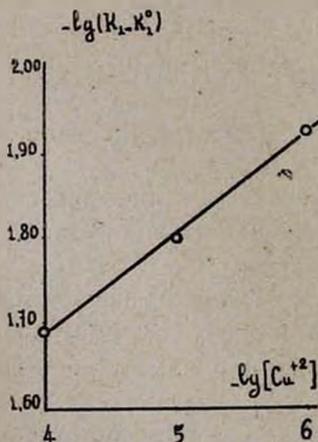
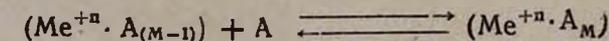


Рис. 5

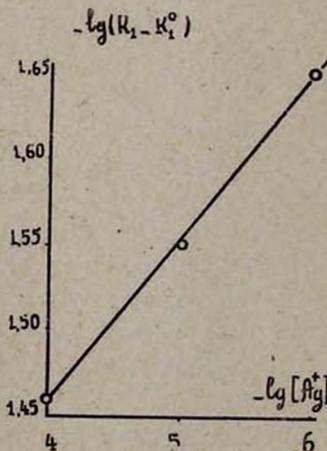


Рис. 6

т. е. в растворе существует равновесие между всеми видами комплексов. Бьеррумом [20], а в дальнейшем другими авторами [22] были вычислены константы стойкости этих промежуточных комплексов ионов Cu^{+2} , Ag^+ , Hg^{+2} и т. д. со многими аминами, в том числе и с

диэтиламинол. Существование промежуточных комплексов доказано Джонсом, Пеннеманом [23] и Яцимирским [24] на примере цианидных комплексов серебра.

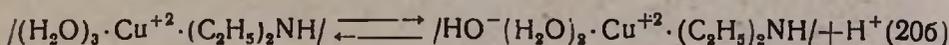
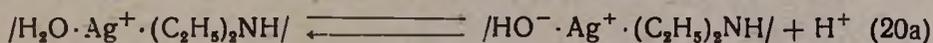
При исследовании скорости распада перекиси водорода в присутствии аминатов меди Кирсоном [25] установлено, что их каталитическая активность достигает максимума, когда $[Cu^{+2}] / (\text{амин}) = 1/1 - 2$ (в случае простых аминов).

Присутствие избытка амина (против стехиометрического количества) замедляет распад перекиси. Из этого факта следует, что каталитическая активность комплекса больше тогда, когда комплексу соответствует „рыхлое“ состояние.

Приведенные данные говорят за то, что с персульфат-ионом вступает в реакцию комплекс, содержащий одну молекулу амина и один катион переменной валентности (Ag^+ или Cu^{+2}). Остается открытым вопрос: является ли этот комплексный ион координационно ненасыщенным?

На этот вопрос отвечают работы Николаева [26] с сотрудниками. Ими наблюдается, что сравнительно концентрированные водные растворы аминатов меди желтого цвета, при разбавлении водой становятся голубыми. Изменение окраски связано с вытеснением из комплекса молекул амина молекулами воды и образованием аквакомплексов. По-видимому, комплекс типа $[A \cdot Me^{+n} \cdot (H_2O)_{(m-1)}]$ (содержащий одну молекулу амина и один катион) является основой каталитически активного комплекса в изучаемых нами реакциях.

Возникает новый вопрос: является ли кинетически активным сам моноаминоавакокомплекс или продукт его диссоциации?



Если каталитически активным в реакциях персульфат—амин является продукт диссоциации /см. (20а) и (20б)/, то надо было ожидать, что при повышении щелочности раствора равновесие сдвинется в сторону образования амингидроксиокомплекса и скорость распада персульфата (и вообще перекисей) возрастет. Как явствует из рисунка 7, при увеличении (KOH) в растворе скорость катализированной реакции диэтиламинат серебра—персульфат возрастает.

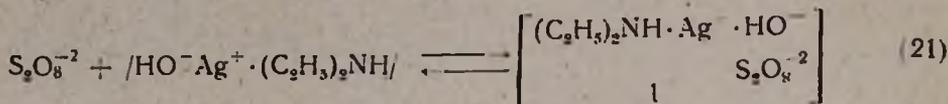
При исследовании скорости распада перекиси водорода в присутствии аминатов меди Кирсоном [25] также установлено, что с повышением концентрации едкого натра в растворе сокращается период индукции и возрастает скорость распада перекиси водорода. Кирсон также приходит к выводу, что кинетически активным для изученной им реакции является комплекс $/Cu^{+2}(NH_3)_x(OH)_y/$.

Аналогичное явление наблюдал Глесснер [27] при изучении кинетики распада перекиси водорода в присутствии цитратного комплекса

меди. И в этом случае с повышением концентрации щелочи в растворе скорость распада перекиси водорода возрастает.

Имея ввиду вышесказанное, можно считать, что и при распаде персульфата в присутствии аминов серебра или меди кинетически активным является продукт диссоциации моноаминоаquoкомплекса — моноаминогидроксиокомплекс.

Первичным актом при взаимодействии персульфата с этим комплексом должно быть образование тройного комплекса между ними:



Трудно говорить о степени устойчивости этого комплекса, но его существование становится достаточно вероятным благодаря следующим фактам.

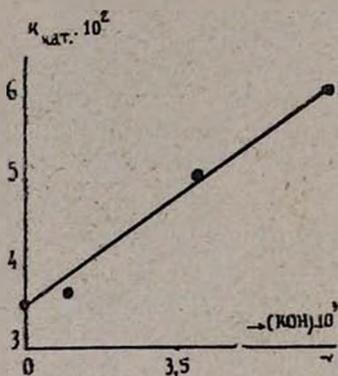


Рис. 7

Во-первых, изолировано (28) комплексное соединение состава $[/Hg(NH_3)_2/^{+2} \cdot S_2O_8^{2-}]$. Во-вторых, при исследовании каталитического действия аминов меди на скорость распада перекиси водорода Николаев [26] установил, что разложение H_2O_2 в присутствии $(Cu^{+2} \cdot A_1)$ сопровождается изменением окраски раствора. Кроме этого, в случае взаимодействия диметиламината меди с H_2O_2 при замораживании раствора до -8° выпадает осадок темно-фиолетового цвета, который после промывания и нагревания до

$+10^\circ$ начинает разлагаться с бурным выделением кислорода; по окончании последнего процесса происходит резкое изменение окраски. Ясно, что полученное темно-фиолетовое вещество комплекс перекись—аминат меди. Такое же явление наблюдается и в случае пиридина.

Эти аналогии показывают, что и распад персульфата протекает, по-видимому, через промежуточное образование тройного комплекса по уравнению (21).

В этом тройном комплексе восстановление катиона персульфатом облегчается благодаря присутствию молекулы амина. Действительно, предложенные Кларком и Цонг-Ши Цо [29] реактивы для качественного определения персульфатов представляют собой комплексные соединения меди с азотсодержащими органическими соединениями (анилин, бензидин), водные растворы которых окрашиваются в присутствии персульфата. Также известный реактив Цвикера, применяемый для той же цели, является водным раствором пиридина с медью. Интересно отметить, что чувствительность этих реактивов, без исключения, уменьшается с повышением кислотности среды.

Фланери, Ки, Гриб и Тривич [19] полярографическим методом установили, что Cu^{+2} (и Ag^{+}) легче восстанавливается на ртутном катоде, когда находится в аминном комплексе (облегчается переход электрона от восстановителя к окислителю).

В цитированной выше работе Луненок-Бурмакиной и Бродского [7] упомянуто, что ими доказан переход электрона от иона Ag^{+} к $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$.

Исходя из всего изложенного, каталитическое действие катионов переменной валентности на скорость реакции персульфат—диэтиламин можно представить следующим образом:



В предыдущих сообщениях было сделано предположение, что в присутствии алифатических монофункциональных аминов персульфат распадается преимущественно гетеролитически. Из написанной схемы следует, что в присутствии катионов переменной валентности механизм реакции меняется: увеличивается вероятность гомолитического распада персульфата.

На основании этих данных можно объяснить причину различия между каталитическим действием разных катионов.

Несмотря на то, что в щелочной среде каталитическое действие иона Cu^{+2} на распад персульфата больше, чем иона Ag^{+} (см. [12]), в присутствии аминов получается обратная картина. Это можно было бы объяснить тем, что так как число молекул адденда в аминате меди больше, чем в аминате серебра ($|\text{Cu}^{+2} \cdot \text{A}_1|$ и $|\text{Ag}^{+} \cdot \text{A}_2|$), то образование кинетически активного комплекса в первом случае труднее, чем во втором.

Малая каталитическая активность ионов Co^{+2} объясняется тем, что, во-первых, реакция ($\text{Co}^{+3} + \text{S}_2\text{O}_8^{-2}$) трудно протекает, во-вторых, продукт окисления— Co^{+3} , более устойчив, чем Cu^{+3} или Ag^{+2} , и, наконец, аммиакаты Co^{+3} устойчивее аммиакатов Co^{+2} [30], т. е. после образования Co^{+3} последний снова не восстанавливается до Co^{+2} . Однако следует учитывать то обстоятельство, что устойчивость сильно зависит также от характера восстановителя. Например, в присутствии H_2O , NH_3 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ Co^{+3} устойчив, а Ag^{+2} нет; но альдегиды легко окисляются ионом Co^{+3} ; ион Ag^{+2} устойчив, когда образуется окислением Ag^{+} персульфатом в присутствии производных никотина [31] (это и есть один из методов получения Ag^{+2}).

Выводы

1. Реакция окисления диэтиламина персульфатом катализируется рядом катионов.

2. Կատիոններ Zn^{+2} և Cd^{+2} ձեռնարկում են ռեակցիան, իսկ Co^{+2} , Cu^{+2} և Ag^{+} արագացնում են:

3. Կատիոններ Cu^{+2} և Ag^{+} յայտնվում են որպես ավելի ակտիվ կատալիզատորներ, քան Co^{+2} ։

4. Ռեակցիայի արագությունը ուղիղ կախված է առաջին աստիճանի կոնցենտրացիայից և անկախ է երկրորդ աստիճանի կոնցենտրացիայից:

5. Վերջինս մեխանիզմը կատալիտիկ է և կախված է Co^{+2} կատիոնի կոնցենտրացիայից:

Երևանի պետական համալսարանի
Ֆիզիկական և կոլոիդային քիմիայի

Ստացվել է 12 IX 1960

Ն. Ն. Չալտյան և Ն. Մ. Բեյլերյան

ՋԻՎԱՆԱԿԱՆ ԿԱՏԱՆՈՒՄԻ ԿԱՏԱՆՈՒՄԻ ԿԱՏԱՆՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒՎՖԱՏԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ներկայացվում է IX: Մի րանի կատալիզատորի ազդեցությանը ուսումնասիրությունը պերսուլֆատ — դիէթիլամինի ռեակցիայի կինետիկայի վրա

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է հետևյալ կատիոնների — Cu^{+2} , Ag^{+} , Co^{+2} , Cd^{+2} և Zn^{+2} -ի ազդեցությունը պերսուլֆատ — դիէթիլամինի ռեակցիայի կինետիկայի վրա: Ցույց է արված, որ

1) պերսուլֆատով դիէթիլամինի օքսիդացումը կատալիզվում է փոփոխական վալենտականության մի քանի կատիոններով — Cu^{+2} -ով, Ag^{+} -ով, և Co^{+2} -ով ըստ որում կատալիտիկ ազդեցությունը արտահայտվում է հետևյալ շարքով. $Ag^{+} > Cu^{+2} > Co^{+2}$ ։

2) Cd^{+2} և Zn^{+2} , ընդհակառակը, դանդաղեցնում են հիշյալ ռեակցիան:

3) ռեակցիայի արագությունը ուղիղ համեմատական է ամինի, պերսուլֆատի և կատիոն-կատալիզատորի կոնցենտրացիաների առաջին աստիճանին:

Հավանաբար կատալիտիկորեն ակտիվ է կատիոն-կատալիզատորի մոնոամին կոմպլեքսը: Ելք են թաղանթի հիման վրա առաջադրված է ռեակցիայի առաջնային ակտի մեխանիզմը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Չալտյան, Ե. Ատանյան, Ա. Տարկոյան, ԺԱՄ ԱրմՍՍՐ 16, 41 (1952).
2. Օ. Չալտյան, Ն. Բեյլերյան, Իզվ. ԱՄ ԱրմՍՍՐ. ԽԻ 11, 153 (1958).
3. A. Dekker, N. Levy, D. Yost, J. Am. Chem. Soc. 59, 2129 (1937).
4. D. Yost, J. Am. Chem. Soc. 48, 152 (1926).
5. D. Yost, W. Claussen, J. Am. Chem. Soc. 53, 3349 (1931).
6. a) W. Cole, J. Am. Chem. Soc. 67, 78 (1945); б) S. Fronovus, C. Östman, Acta Chem. Scand. 9, 902 (1955); в) там же 10, 320 (1956).
7. В. Луненко-Бурмакина, А. Бродский, ԺԱՄ ՍՍՐ 129, 1335 (1959).

8. *J. Fordham, H. Williams*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4855 (1951).
9. *О. Чалтыкян, Н. Бейлерян* Изв. АН АрмССР, ХН **11**, 13 (1958).
10. а) *Dede, H. Zierlacks*, Z. anal. Chem. **124**, 25 (1942); б) *J. Besson*, C. r. **222**, 390 (1946); в) *В. Кузнецов, Л. Будакова*, ЖАХ **8**, 55, (1953).
11. *D. Irvine*, J. Chem. Soc. **1958**, 2166.
12. *H. Gallba, L. Csanyi, Z. Szabo, Z.* anorg. allg. Chem. **287**, 152 (1956).
13. *L. Jensovsky*, Chem. Listy **50**, 1103 (1956) [C. A. 14438 (1956)].
14. *D. Yost*, J. Am. Chem. Soc. **48**, 374 (1926).
15. *C. King, J.* Am. Chem. Soc. **49**, 2689 (1927).
16. *C. King F. Griswold*, J. Am. Chem. Soc. **52**, 1493 (1930).
17. *B. Dolgoplosk, E. Tiniakova*, J. Polymer Sci. **30**, 315 (1958).
18. *Р. Григорян*, Дипломная работа, ЕГУ, 1957.
19. *R. Flannery, B. Ke, M. Grieb, D. Trivitch*, J. Am. Chem. Soc. **77**, 2996 (1955).
20. *J. Bjerrum*, Chem. Rev., **46**, 381 (1950).
21. *J. Bjerrum*, Metal-ammine Formaton in Aqueous Solutions, Copenhagen, 1941.
22. *И. Коршунов, Н. Малютина*, ЖОХ **20**, 402 (1950).
23. *L. Jones, R. Penntap*, J. Chem. Phys. **22**, 965 (1954).
24. *К. Яцимирский*, ЖОХ **25**, 2083 (1958).
25. *B. Kirson*, а) Bull. Soc. chim. France (1952), 957; б) там же **1956**, 1793.
26. *Л. Николаев*, а) Вестник МГУ **2**, 105 (1946); б) там же. **71** (1947); в) ЖФХ **25** 1427 (1951); г) там же **31**, 1397 (1957).
27. *A. Glassner*, J. Chem. Soc. **904** (1951).
28. *М. Позин*, Перекись водорода и перекисные соединения, Москва, 1951, 327.
29. *G. Clark, Tsong-Chi Tso*, Anal. Chem. **1949**, 874.
30. *Б. Некрасов*, Курс общей химии, Москва, 1952, 775.
31. *R. Banerjee, P. Ray*, J. Indian Chem. Soc. **34**, 207 (1957).