

УДК 541.127.2+546.73 : 547.565.2

Илле ИОХАННЕС, Лееви МЕЛЬДЕР

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ТРОЙНОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА С 4-НИТРОЗО-2,5-ДИМЕТИЛРЕЗОРЦИНОМ И ДОДЕЦИЛАМИНОМ

(Представил Ю. Канн)

Ранее нами было показано, что нитрозированием алкилрезорцинов сланцевого происхождения можно получить реагенты для извлечения кобальта из растворов. Для синтезированных 4-нитрозо-5-метилрезорцина и 4-нитрозо-2,5-диметилрезорцина определены константы кислотной диссоциации и молярные коэффициенты поглощения в видимой области спектра, а для их комплексов с кобальтом — константы стойкости при полной диссоциации, молярные коэффициенты поглощения и произведения растворимости тройных комплексов с додециламином в слабокислой среде. Используя систему уравнений равновесия, характеризующих этими константами, можно получить математическую зависимость для степени извлечения кобальта из раствора от рН среды и исходных концентраций кобальта, нитрозорезорцина и амина [1, 2].

Известно, что равновесное состояние при комплексообразовании кобальта с нитрозорезорцинами наступает не мгновенно. Например, при смешении растворов кобальта и 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфоната натрия оптическая плотность достигает постоянного значения только через 12 ч [3]. Нами измерение равновесных концентраций проводилось через сутки или двое после прибавления реагентов. Тем не менее было найдено, что при дальнейшем выдерживании раствора содержание в нем связанного в комплекс кобальта постоянно увеличивается [1, 2].

Цель настоящего исследования — изучение скорости и механизма процесса образования тройного комплекса кобальта с 4-нитрозо-2,5-диметилрезорцином и додециламином.

Изучение скорости осаждения кобальта в виде тройного комплекса

При извлечении кобальта из слабокислых растворов основными процессами являются образование растворимого комплекса кобальта (CoA_3) с 4-нитрозо-2,5-диметилрезорцином (АН) и его осаждение в виде тройного комплексного соединения (CoA_3Am_3) после прибавления додециламина (Am) [2]. Образующийся осадок можно выделить из раствора как фильтрацией, так и флотацией.

Для выяснения влияния этих процессов на кинетику извлечения кобальта проводили опыты, прибавляя к раствору сульфата кобальта ацетатный буфер и АН в количествах, обеспечивающих при ионной силе раствора $I=0,005$ (5 моль/м³) исходные концентрации $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,1$ моль/м³, $[\text{АН}]_0 = 0,3$ моль/м³ и величину рН 4,94—4,96. По мере образования CoA_3 желтый раствор постепенно краснел. На спектрофотометре СПЕКОЛ с кюветами 10 мм при 500 нм определяли зависимость оптической плотности (D) от времени, из которой рассчитывали концентрацию кобальта, не связанного в данный момент в комплекс:

$$[\text{Co}^{2+}] = [\text{Co}^{2+}]_0 - \frac{D/l - \varepsilon_{\text{A}}[\text{АН}]_0}{\varepsilon_{\text{CoA}_3} - 3\varepsilon_{\text{A}}}, \quad (1)$$

где, согласно [1], $\varepsilon_{\text{CoA}_3} = 10\,800$ и найденная при рН 4,9 величина $\varepsilon_{\text{A}} = 1130$ дм³/см · моль.

Степень образования (α) комплексов CoA_3 и CoA_3Am_3
($[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,1$ моль/м³, $[\text{АН}]_0 = [\text{Am}]_0 = 0,3$ моль/м³)

Время после начала реакции, ч	$\alpha_{\text{CoA}_3\text{Am}_3}$			Время после начала реакции, ч	α_{CoA_3}		
	α_{CoA_3}	Фильтрация	Флотация		α_{CoA_3}	Фильтрация	Флотация
0,5	0,044	0,00	0,07	11	0,282	0,34	0,43
1	0,071	0,02	0,11	12	0,290	0,36	0,44
2	0,121	0,08	0,18	15	0,316	0,41	0,44
3	0,157	0,13	0,23	21	0,350	0,45	0,45
4	0,187	0,16	0,28	23	0,355	0,46	0,45
5	0,212	0,19	0,33	25	0,362	0,46	0,45
6	0,226	0,22	0,36	27	0,365	0,47	0,46
7	0,243	0,24	0,40	29	0,370	0,48	0,46
8	0,254	0,27	0,41	35	0,380	0,48	0,47
9	0,263	0,30	0,42	40	0,383	0,49	0,47
10	0,271	0,32	0,42				

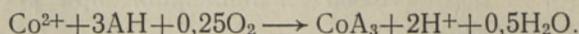
К аликвоте раствора сразу после смешения Co^{2+} и АН прибавляли 0,3 моль/м³ Ам, под воздействием которого раствор постепенно мутнел. Часть мутного раствора непрерывно подвергали флотации в пневматической колонке с пористым дном. Из остальной части отделяли муть, периодически пропуская раствор через двухслойный бумажный фильтр марки «синяя лента». При этом первые порции фильтрата выбрасывали, так как содержание в них кобальта было явно занижено из-за адсорбции на бумаге. В фильтрах и остаточных от флотации растворах содержание кобальта определяли на атомном абсорбере ААС-1N [4].

В зависимости степени образования (α) двойного и тройного комплексов от времени (табл. 1) проявляются различные кинетические этапы комплексобразования. При этом как образование растворимого CoA_3 , так и осаждение CoA_3Am_3 происходят наиболее быстро сразу же после прибавления реагентов. Наблюдаемое в первые 7 ч опытов отставание $\alpha_{\text{CoA}_3\text{Am}_3}$ при фильтрации как от α_{CoA_3} , так и от $\alpha_{\text{CoA}_3\text{Am}_3}$ при флотации связано с прохождением через бумажный фильтр коллоидного осадка CoA_3Am_3 . По мере коагуляции осадка степень извлечения кобальта при фильтрации и степень флотации сближаются и через 21 ч после начала реакции практически совпадают. При этом в результате связывания CoA_3 в тройное соединение с амином реакция образования двойного комплекса смещается вправо и $\alpha_{\text{CoA}_3\text{Am}_3}$ превышает α_{CoA_3} более чем на 20%.

На основании сходства скорости и ступенчатости обоих этих процессов можно полагать, что при осаждении кобальта в виде тройного соединения CoA_3Am_3 лимитирующей стадией является образование двойного комплекса CoA_3 . На правомерность такого вывода указывает и тот факт, что степень извлечения кобальта не зависит от того, прибавляется ли Ам вместе с АН или непосредственно перед фильтрацией и флотацией.

Влияние окислителя на кинетику образования CoA_3Am_3

Как известно, нитрозо-*R*-соль и нитрозоафтолы образуют с солями Co (II) соединения, в которых степень окисления кобальта равна трем [3]. Образование в слабокислой среде комплекса с молярным соотношением $\text{Co} : \text{АН} = 1 : 3$ подтвердилось и при изучении нами нитрозорезорцинов [2]. В этом случае комплексобразование описывается суммарным уравнением



На основании того факта, что в щелочном растворе, где кобальт присоединяет две молекулы нитрозосоединения [2], комплексообразование идет значительно быстрее, чем в слабокислой среде, можно предполагать, что скорость образования CoA_3 лимитируется не скоростью присоединения АН, а скоростью окисления кобальта до трехвалентного. Данные о кинетике окисления Co(II) в присутствии нитрозосоединений в литературе отсутствуют. Тем не менее установлено, что процесс экстракции кобальта ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислотой протекает медленно из-за низкой скорости окисления кобальта [5]. При этом константа скорости реакции пропорциональна парциальному давлению кислорода в равновесной газовой фазе.

Для проверки гипотезы о лимитирующем влиянии скорости окисления Co(II) в Co(III) изучили скорость образования комплексов CoA_3 и CoA_3Am_3 в присутствии 3%-ной перекиси водорода. Оказалось, что в слабокислой среде степень комплексообразования и извлечения кобальта полностью совпадает с соответствующими данными без окислителя, представленными в табл. 1.

Таким образом, в слабокислой среде при образовании CoA_3 окисление кобальта не может быть ни лимитирующей стадией, ни причиной ступенчатости скорости процесса.

Изучение скорости образования CoA_3

Учитывая, что 1) скорость извлечения кобальта из раствора в виде тройного комплекса определяется скоростью образования CoA_3 ; 2) точная фиксация времени образования CoA_3Am_3 при фильтрации невозможна из-за длительности процесса; 3) скорость образования CoA_3Am_3 при флотации зависит от адсорбции компонентов на поверхности фаз газ—жидкость, в следующих опытах основным методом исследования кинетики процесса выбрали изменение оптической плотности растворов во времени.

Опыты по установлению порядка реакции проводили при рН 4,9 (ацетатный буфер). Концентрации кобальта в исходном растворе — 0,10, 0,15 и 0,20 моль/м³. Концентрация АН во всех опытах была строго стехиометрической, т. е. 3-кратной в отношении кобальта. В этом случае уравнение скорости реакции

$$v = k[\text{Co}^{2+}]^{v_1}[\text{A}^-]^{v_2}$$

упрощается и принимает вид

$$v = k'[\text{Co}^{2+}]^v, \quad (2)$$

где показатель степени v равен суммарному порядку реакции ($v = v_1 + v_2$), а $k' \equiv 3^{v_2}k$.

Результаты опытов, представленные в виде зависимости функций $[\text{Co}^{2+}][\text{Co}^{2+}]_0^{-1}$ и $[\text{Co}^{2+}]^{-3}$ от времени (рис. 1), указывают на сложный механизм изучаемого процесса. Очевидно, одновременно протекает несколько реакций, различающихся как по порядку, так и по скорости. Линейность и параллельность кривых спустя 1—1,5 суток после начала комплексообразования (рис. 1, а) указывают на первый или даже на нулевой порядок реакции на конечной стадии процесса. Линейность начальных участков графиков $[\text{Co}^{2+}]^{-3}$ и их ступенчатость (рис. 1, б) свидетельствуют о том, что в первые сутки процесс можно описать кинетическим уравнением редко встречающейся реакции четвертого порядка со ступенчато понижающейся константой скорости.

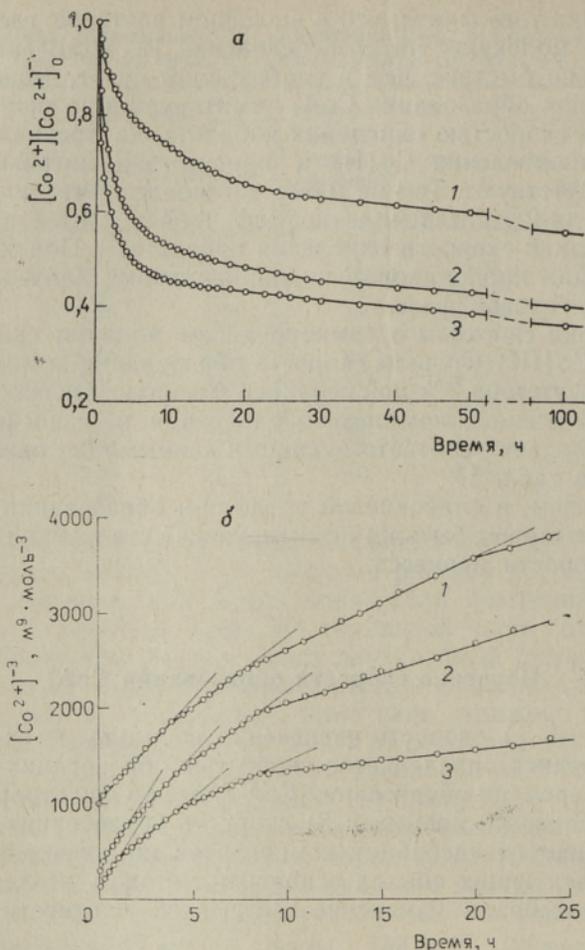


Рис. 1. Изменение $[Co^{2+}][Co^{2+}]_0^{-1}$ (а) и $[Co^{2+}]^{-3}$ (б) во времени после начала реакции. Исходная концентрация кобальта: 0,10 (1), 0,15 (2) и 0,20 моль/м³ (3). Здесь и на рис. 2.

Порядок реакции можно определить и по тангенсу угла наклона графика логарифмической формы уравнения (2):

$$\ln v = \ln k' + v \ln [Co^{2+}]. \quad (3)$$

Скорости реакции, найденные по наклонам кривых $[Co^{2+}]^{-3} = f(\tau)$ (рис. 1, б) в начальный момент процесса при исходных концентрациях кобальта 0,10, 0,15 и 0,20 моль/м³, составляют соответственно 0,01, 0,05 и 0,16 моль/м³·ч. Величины v , рассчитанные по уравнению

$$v = \frac{\ln v_i - \ln v_j}{\ln [Co^{2+}]_i - \ln [Co^{2+}]_j} \quad (4)$$

для трех комбинаций скоростей и начальных концентраций, равны 3,97, 4,00 и 4,04, а найденная по этим данным константа скорости k' (уравнение (2)) равна 100 м⁹/моль³·ч.

Таким образом, результаты, полученные при использовании логарифмической формы уравнения кинетики, подтверждают вывод о том, что в начале процесса $v=4$. Так как общий порядок суммарного уравнения комплексообразования совпадает с суммарной молекулярностью кобальта и нитрозосоединения, можно полагать, что частные порядки v_1 и v_2 соответствуют их стехиометрическим коэффициентам, т. е. $v_1=1$ и $v_2=3$.

В нестехиометрических условиях константа скорости реакции $k=3^{-v_2}k'$. Следовательно, кинетическое уравнение реакции принимает вид

$$v=3,7[\text{Co}^{2+}][\text{A}^-]^3 \text{ моль/м}^3 \cdot \text{ч.} \quad (5)$$

Сравнивая расчетные и экспериментальные данные о содержании комплекса CoA_3 при $[\text{Co}^{2+}]_0=0,1$ и $[\text{АН}]_0=0,5$ моль/м³ (табл. 2), можно видеть, что результаты расчета, полученные с использованием константы скорости в начальный момент реакции, совпадают с экспериментальными только в первые 15 мин. В дальнейшем скорость реакции снижается. Тем не менее установленный на первых этапах процесса четвертый порядок реакции исключает возможность того, что ступенчатое изменение скорости реакции обусловлено последовательным присоединением нитрозолигандов к центральному иону. Конкуренция в комплексообразовании между A^- и ацетат-ионами из рН-буфера как причина ступенчатости отпадает (см. [6]).

Некоторую информацию о протекающих реакциях дает изучение изменения величины рН среды в ходе процесса. Для этого провели специальные опыты, в которых смешивали растворы кобальта и АН, доведенные до рН=4,97—4,98 не с помощью ацетатного буфера, а с помощью хлористоводородной кислоты и гидроокиси натрия. Величину рН измеряли на приборе рН 262.

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные концентрации CoA_3

Время, ч	$[\text{CoA}_3]$, моль/м ³	
	расчетная	экспериментальная
0,25	0,0115	0,011
0,50	0,023	0,020
0,75	0,030	0,026
1,00	0,046	0,031

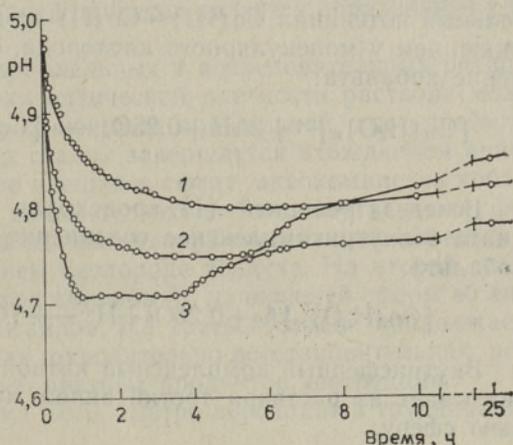


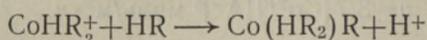
Рис. 2. Изменение рН раствора во времени после начала реакции.

В зависимости рН среды от времени (рис. 2) также проявляется ступенчатый характер реакции образования окрашенного комплекса CoA_3 , причем явно различаются три стадии процесса.

На первой стадии величина рН резко понижается, на второй — остается постоянной, на третьей — начинает медленно повышаться. По наличию прямых участков на графике зависимости $[\text{Co}^{2+}]^{-3}=f(\tau)$ (рис. 1, б) процессы на первых двух стадиях образования цветного комплекса можно отнести к реакциям четвертого порядка. На третьей стадии преобладают реакции первого или даже нулевого порядка. Длительность каждой стадии зависит от исходных концентраций реагентов в растворе.

Известно, что при экстракции кобальта диалкилдитиофосфорной кислотой образование в органической фазе устойчивого трехлигандного комплекса CoR_3 происходит через нестабильное соединение CoR_2 [7]. А финские исследователи, изучив различные кинетические модели экстракции кобальта диалкилфосфониевой кислотой, пришли к выводу, что

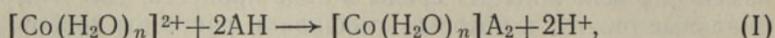
лимитирующей стадией процесса является присоединение в органической фазе к промежуточному катиону CoHR_2^+ мономера реагента



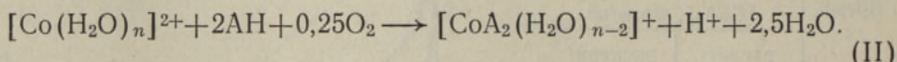
с последующим быстрым переходом $\text{Co}(\text{HR}_2)\text{R}$ в конечный продукт $\text{Co}(\text{HR}_2)_2$ [8].

Учитывая аналогию с механизмом экстракционных процессов, а также существование ионов кобальта в разбавленном водном растворе в виде аквакомплексов [9], на основании полученных экспериментальных результатов авторы полагают, что при образовании цветного комплекса протекают следующие пять реакций.

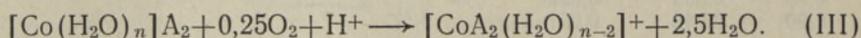
На первой стадии анион A^- связывается по двум параллельным реакциям, вызывающим повышение кислотности. В более быстрой реакции лиганды переходят в виде ионного ассоциата во внешнюю сферу аквакомплекса кобальта:



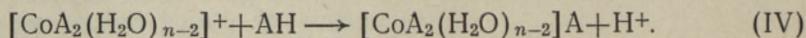
причем рН среды понижается, но цветное внутрикомплексное соединение не образуется. Параллельно, но более медленно происходит вытеснение аквалигандов из внутренней сферы. Так как окислительно-восстановительный потенциал $\text{Co}(\text{III})-\text{Co}(\text{II})$ во внутрикомплексных соединениях ниже, чем у молекулярного кислорода, одновременно происходит окисление кобальта:



Вслед за реакцией (1) происходит перегруппировка ионного ассоциата в внутрикомплексное соединение с одновременным окислением кобальта:



Внутрисферный комплексный катион из реакций (II) и (III) быстро связывает из раствора третий анион нитрозосоединения в свою внешнюю сферу:



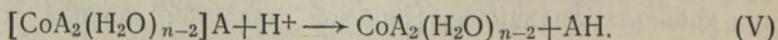
Формула $[\text{CoA}_2(\text{H}_2\text{O})_{n-2}]\text{A}$ более точно выражает истинное строение цветного комплекса, чем предложенная ранее упрощенная формула CoA_3 , отражающая лишь стехиометрию кобальта и A^- в комплексе.

Гипотеза вхождения третьего аниона A^- не во внутреннюю, а во внешнюю сферу комплекса подтверждается его подвижностью: при нейтрализации раствора он быстро отщепляется, тогда как удаление двух внутрисферных анионов не удается даже путем сильного подкисления или подщелачивания раствора.

Первая стадия завершается достижением равновесия реакции (I).

На второй стадии протекают в основном реакции (III) и (IV). Суммарная кислотность раствора в этой стадии не меняется.

Медленное повышение рН и оптической плотности на третьей стадии объясняется, по-видимому, внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакцией с образованием димера лиганда и восстановлением кобальта аналогично разложению комплекса $\text{Cu}(\text{II})$ с алкилгидроксилхинолином [10]:



Последняя гипотеза согласуется с экспериментальными результатами о повышении содержания кобальта в концентрате CoA_3Am_3 при его длительной выдержке. На это указывают также повышение рН и нулевой порядок реакции в этой стадии.

Естественно, что для строгого кинетического расчета совокупности всех пяти реакций требуется намного бóльшая точность экспериментального определения концентрации кобальта в растворе, чем достигнутая в настоящей работе. Поэтому такой расчет по имеющимся данным был бы лишен практической ценности.

Однако результаты настоящей работы показывают, что при повышении исходной концентрации нитрозосоединения в n раз скорость реакции на первых двух стадиях увеличивается в n^3 раз, а на последней стадии существенной зависимости уже не наблюдается. Так как красный комплекс CoA_3 образуется в основном через не отличающийся по цвету от реагента ионный ассоциат CoA_2 , порядок кинетического уравнения следует считать псевдочетвертым.

Выводы

В слабокислом растворе при образовании осадка тройного соединения кобальта с 4-нитрозо-2,5-диметилрезорцином и додециламином (CoA_3Am_3) лимитирующей стадией процесса является образование двойного комплекса CoA_3 .

При этом протекает ряд параллельных и последовательных реакций. В ходе ступенчатого повышения оптической плотности раствора можно различить три стадии, сопровождающиеся понижением, постоянством и повышением рН среды. Первая стадия завершается вхождением аниона A^- в виде ионного ассоциата во внешнюю сферу аквакомплекса кобальта (II). С меньшей скоростью анион A^- входит во внутреннюю сферу с последующим быстрым окислением центрального иона кобальта до трехвалентного под воздействием кислорода воздуха. На второй стадии лимитирующим является переход анионов A^- из внешней сферы во внутреннюю с вытеснением аквалигандов. На третьей стадии продолжается медленная внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция, приводящая к образованию цветных продуктов деструкции.

В присутствии додециламина CoA_3 быстро переходит в труднорастворимое соединение CoA_3Am_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Ноханнес И., Мельдер Л. Синтез нитрозорезорцинов и их комплексообразование с кобальтом // Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, 37, № 2, 112—117.
2. Ноханнес И., Мельдер Л. Осаждение нитрозорезорциновых комплексов кобальта с помощью алкиламинов // Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, 37, № 3, 175—179.
3. Комарь Н. П., Толмачев В. Н., Елисаветская С. Б. Исследование окрашенных соединений кобальта, имеющих аналитическое значение // Уч. зап. Харьковск. гос. ун-та, 1954, 54. Тр. хим. фак-та НИИ химии, 12, 137—146.
4. Определение титана, ванадия, хрома и элементов группы железа в минеральном сырье. М., 1983.
5. Седова С. А., Клетеник Ю. Б. Кинетика окисления кобальта в экстракционной системе кобальт—ди-2-этилгексилдитиофосфорная кислота // Изв. СО АН СССР, 1976, № 2, сер. хим. наук, 5, 21—27.
6. Ноханнес И. Влияние посторонних электролитов на кинетику комплексообразования кобальта с 4-нитрозо-2,5-диметилрезорцином // Изв. АН Эстонии. Хим., 1990, 39, № 4, 262—264.
7. Kholkin, A. I., Kuzmin, V. I., Jashkov, G. L. a. o. Extraction of Ni, Co, Cu with di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid and its salts // ISEC'88, III. М., 1988, 215—218.

8. Hummelstedt, L., Westerholm, K., Alitalo, J. Kinetics of Co(II) extraction with bis(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinic acid // ISEC'88, II. M., 1988, 65—68.
9. Бэк М., Надьял И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М., 1989, 14.
10. Detoroulus, G. P. Intramolecular redox reactions in metal extraction system // ISEC'88, III. M., 1988, 302.

Институт химии
Академии наук Эстонии

Поступила в редакцию
24/IV 1990

Ille JOHANNES, Leevi MÖLDER

КООБАЛТИ, 4-НИТРОСО-2,5-ДИМЕТÜЛРЕСОТСИИНИ JA ДОДЕТСÜЛАМИИНИ КОЛМИККОМПЛЕКСИ МОДУСТАМИСЕ КИНЕТИКА

On näidatud, et koobalti, 4-nitroso-2,5-dimetüülresortsiiini (AH) ja dodetsüülamiini (Am) kolmikkompleksi CoA_3Am_3 sadenemisel nõrgalt happelises lahuses määrab protsessi kiiruse punast värvi lahustuva kaksikkompleksi $[\text{CoA}_2(\text{H}_2\text{O})_{n-2}]\text{A}$ (CoA_3) teke. Lahuse optilise tiheduse suurenemise perioodil võib eraldada kolme staadiumi, millega kaasneb vastavalt keskkonna pH vähenemine, konstantsus või kasv. On kindlaks tehtud, et kahes esimeses staadiumis on protsess kirjeldatav pseudo-neljandat järku kineetilise võrrandiga, kolmandas staadiumis null-järku võrrandiga. Oletatakse, et esimeses staadiumis toimub aniooni A^- seostumine ioonse assotsiaadina akvokoobalt (II) katiooniga välissfääris, kusjuures lahuse värvus ei muutu ja tekib ühend $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n]\text{A}_2$ (CoA_2). Paralleelselt, kuid märgatavalt aeglasemalt toimub A^- tungimine sisesfääri, millele järgneb kiire tsentr-
raalse katiooni Co (II) oksüdeerumine ja kolmanda A^- liitumine tekkinud kompleks-
katiooni $[\text{CoA}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ välissfääri. Tekib lõpp-produkt CoA_3 . Teises staadiumis jätkub ja on limiteerivaks reaktsiooniks nitrosoligandide üleminek CoA_2 välissfäärist sisesfääri, millele järgneb kiire CoA_3 teke. Kolmandas staadiumis jätkub aeglane intermolekulaarne redoksreaktsioon kompleksis CoA_3 .

Dodetsüülamiini lisamisel sadeneb CoA_3 kiiresti vähelahustuva kolmikkompleksina CoA_3Am_3 .

Ille JOHANNES and Leevi MÖLDER

THE KINETICS OF THE FORMATION OF A TERNARY COMPLEX OF COBALT, 4-NITROSO-2,5-DIMETHYLRESORCINOL AND DODECYLAMINE

It has been shown that the precipitation rate of a ternary complex of cobalt, 4-nitroso-2,5-dimethylresorcinol (AH) and dodecylamine (Am) CoA_3Am_3 in a weakly acid solution is determined by the formation of a soluble red binary complex $[\text{CoA}_2(\text{H}_2\text{O})_{n-2}]\text{A}$ (CoA_3). By a stepwise increase in the solution's optical density, three stages may be distinguished accompanied by a decrease, stability and growth in the medium's pH. It has been established that in the first two stages the formation of CoA_3 may be described by a pseudo-fourth-order kinetic equation, in the third stage by a zero-order equation. It is assumed that in the first stage the binding of the anion A^- as an ionic associate to the outer sphere of an aquo cobalt (II) complex takes place, while the solution's colour does not change and a compound, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n]\text{A}_2$ (CoA_2), is formed. Simultaneously, but considerably slower, A^- penetrates into the inner sphere followed by a rapid formation of CoA_3 as a result of the oxidation of a central cation of Co (II) and the addition of the third A^- to the outer sphere of the complex cation formed.

In the second stage, the rate-determining reaction is the continuing transition of nitroso ligands from the outer sphere of CoA_2 to its inner sphere. In the third stage a slow intermolecular redox reaction in the complex CoA_3 continues.

When dodecylamine is added, CoA_3 precipitates rapidly as a low-soluble ternary complex CoA_3Am_3 .