

Nové komplexany (VII)

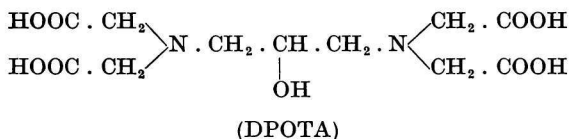
Konštanty stability chelátov kyseliny 1,3-diaminopropanol(2)- -*N,N,N',N'*-tetraoctovej s niektorými dvojmocnými kationmi kovov

J. MAJER, E. DVOŘÁKOVÁ, M. NAGYOVÁ

*Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

Potenciometricky sa sledovali chelátotvorné vlastnosti kyseliny 1,3-diaminopropanol(2)-*N,N,N',N'*-tetraoctovej oproti niektorým dvojmocným kovovým iónom. Boli stanovené disociačné konštanty tejto kyseliny a konštanty stability jej chelátov s kationmi Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} a Pb^{2+} pri iónovej sile $\mu = 0,1$ (KNO_3) a $t = 20$ °C. Diskutuje sa o vplyve prítomnosti alkoholickéj hydroxylovej skupiny v molekule chelátotvorného činidla na základe porovnania výsledkov s hodnotami štruktúrne podobnej 1,3-diaminopropán-*N,N,N',N'*-tetraoctovej kyseliny.

Viaceri autori sa zaoberali výskumom chelátotvorných vlastností komplexanov mono- a diamínového typu, ktoré obsahovali v molekule alkoholickú skupinu. Boli študované hlavne látky takého typu, ktoré majú na dusíku viazané hydroxyetylové skupiny [1, 2]. Naša práca nadväzuje na výsledky V. Jokla a J. Majera [3], ktorí elektroforeticky určili zloženie a približné konštanty stability chelátov DPOTA s dvoj- a trojmocnými kationmi. Konštanty stability tejto kyseliny s kationmi kovov alkalických zemín uvádza Kroll a Gordon [4]. Polarograficky boli skúmané jej mednaté [5] a ortutnaté komplexy [6]:



V našej práci sme stanovili disociačné konštanty DPOTA a konštanty stability jej chelátov s viacerými dvojmocnými kovovými iónmi potenciometricky, na základe meraní pH, matematickým vyhodnotením neutralizačných kriviek DPOTA s ekvimolárnou alebo desaťnásobnou koncentráciou soli kovového iónu. Priebeh titračných kriviek, ako aj elektroforetický vý-

* *Použité skratky:*

DPOTA kyselina 1,3-diaminopropanol(2)-*N,N,N',N'*-tetraoctová,
DPTA kyselina 1,3-diaminopropán-*N,N,N',N'*-tetraoctová,
EDTA kyselina etyléndiamín-*N,N,N',N'*-tetraoctová,
tren 2,2',2''-trisaminotrietylamin.

skum [3] poukazujú na vznik chelátov s pomerom zložiek 1 : 1, analogicky ako pri DPTA [7] alebo EDTA, s výnimkou olovnateho komplexu. Stabilnejšie komplexy s Cu^{2+} , Zn^{2+} a Cd^{2+} sme vyhodnotili aj Schwarzenbachovou metódou výmenných rovnôh s trenom [8].

Experimentálna časť

Chemikálie, roztoky, prístroje a zariadenie

DPOTA bola pripravená z 1,3-dichlórhýdrínu skráteneým postupom podľa Majera [9]. Látka bola ešte niekoľkokrát prekryštalizovaná z horúcej H_2O a vysušená pri $78\text{ }^\circ\text{C}$ vo vákuu.

Ostatné použité chemikálie a roztoky boli rovnaké ako v predchádzajúcich prácach [10, 11].

Merania boli vykonané na elektrónkovom kompenzačnom pH-metri PHM-4 fy Radiometer, Dánsko za použitia vysokoohmovej sklenej a nasýtenej kalomelovej elektródy. Elektródový systém bol nastavený na štandardné tlmivé roztoky 0,05 M kyselý ftalan draselný a 0,01 M- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Titrácie boli vykonané v termostatových nádobkách v atmosfére čistého dusíka pri teplote $20 \pm 0,2\text{ }^\circ\text{C}$. Väčšina výpočtov sa robila na elektrónkovom počítači ZRA 100.

Disociačné konštanty DPOTA

DPOTA obsahuje v molekule okrem štyroch karboxylových skupín jednu alkoholickú, ktorá môže v silne zásaditom prostredí prejavovať kyselý charakter. Ak označíme DPOTA ako kyselinu H_4AOH , môžeme postupnú disociáciu vyjadriť:

$$K_n = \frac{[\text{H}_{(4-n)}\text{AOH}][\text{H}]}{[\text{H}_{4-(n-1)}\text{AOH}]} \quad (n = 4, 3, 2, 1). \quad (1)$$

Výpočty disociačných konštánt K_n sme urobili algebrickou metódou, použijúc experimentálne hodnoty neutralizácie 0,001 M-DPOTA 0,1 M hydroxidom draselným. Priebeh neutralizačnej krivky je na obr. 1. Výsledné hodnoty, ktoré predstavujú priemer z piatich titračných kriviek, sú v tab. 3. Disociácia vodíka hydroxylovej skupiny za daných experimentálnych podmienok nebola pozorovaná.

Komplexy DPOTA s iónmi kovov alkalických zemín

DPOTA vytvára s kationmi Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} a Mg^{2+} normálne komplexy (MAOH^{2-}) prechodom cez tvorbu slabých hydrogénkomplexov (MHAOH^{1-}). Výpočet konštánt stability normálneho komplexu (K_{MAOH}) a hydrogénkomplexu (K_{MHAOH}) sme urobili vyhodnotením neutralizačných kriviek s pomerom koncentrácií kov/DPOTA 10 : 1 podľa vzťahov (1, 2, 3) a z výrazov pre celkovú koncentráciu DPOTA (C_A), kationu (C_M) a elektroneutralitu roztoku:

$$K_{\text{MAOH}} = \frac{[\text{MAOH}]}{[\text{M}][\text{AOH}]}, \quad (2)$$

$$K_{\text{MHAOH}} = \frac{[\text{MHAOH}]}{[\text{M}][\text{HAOH}]}, \quad (3)$$

$$C_A = [\text{H}_4\text{AOH}] + [\text{H}_3\text{AOH}] + [\text{H}_2\text{AOH}] + [\text{HAOH}] + [\text{AOH}] + [\text{MHAOH}] + [\text{MAOH}], \quad (4)$$

$$C_M = [\text{M}] + [\text{MHAOH}] + [\text{MAOH}], \quad (5)$$

$$a \cdot C_A + [\text{H}] - [\text{OH}] = [\text{H}_3\text{AOH}] + 2[\text{H}_2\text{AOH}] + 3[\text{HAOH}] + 4[\text{AOH}] + 3[\text{MHAOH}] + 4[\text{MAOH}]. \quad (6)$$

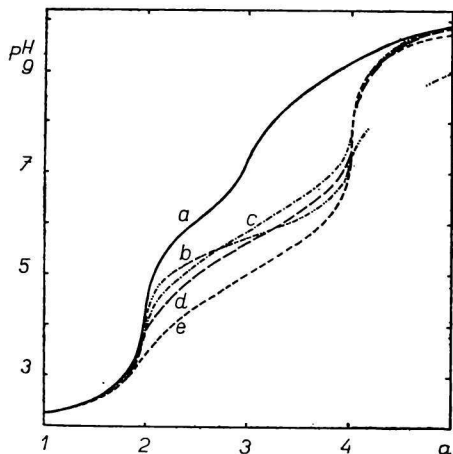
(a = počet mólov KOH pridaných na 1 mól DPOTA.)

Riešenie sme vykonali dvoma spôsobmi, a to graficky podľa Schwarzenbacha [12] a tiež výpočtom, eliminačnou metódou. Priebeh týchto neutralizačných kriviek je na obr. 1.

Vyhodnotili sme aj neutralizačné krivky DPOTA s ekvimolárnym množstvom kovového iónu podľa vyše uvedených vzťahov, použijúc pre konštantu tvorby hydrogénkomplexu hodnoty získané z neutralizačných kriviek 10 : 1. Priebeh neutralizačných kriviek 1 : 1 je na obr. 2, výsledné hodnoty sú v tab. 1.

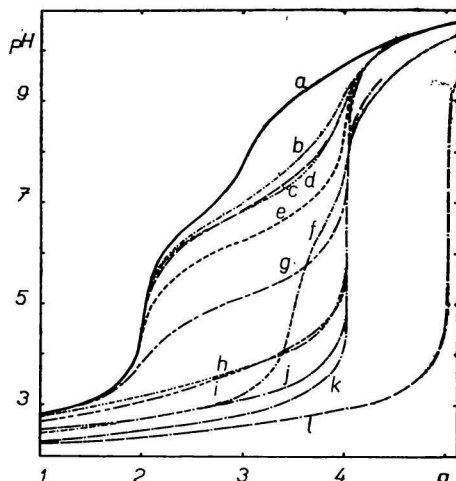
Komplexy DPOTA s iónmi Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} a Pb^{2+}

Z neutralizačných kriviek DPOTA s ekvimolárnou koncentráciou kovového iónu sme vyhodnotili konštanty stability normálneho komplexu s kationmi Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} a Fe^{2+} podľa vzťahov (2, 4, 5, 6), pričom sme tvorbu hydrogénkomplexov zanedbali.



Obr. 1. Neutralizačné krivky: *a*) samotnej 0,001 M-DPOTA; DPOTA za prítomnosti desaťnásobnej koncentrácie: *b*) Mg^{2+} ; *c*) Ba^{2+} ; *d*) Sr^{2+} ; *e*) Ca^{2+} ; $\mu = 0,1$ (KNO_3), $t = 20^\circ\text{C}$.

a = mol KOH/mol DPOTA.



Obr. 2. Neutralizačné krivky: *a*) samotnej 0,001 M-DPOTA; DPOTA za prítomnosti ekvimolárnej koncentrácie: *b*) Ba^{2+} ; *c*) Sr^{2+} ; *d*) Mg^{2+} ; *e*) Ca^{2+} ; *f*) Pb^{2+} ; *g*) Mn^{2+} ; *h*) Fe^{2+} ; *i*) Cd^{2+} ; *j*) Zn^{2+} ; *k*) Cu^{2+} ; *l*) Pb^{2+} v dvojnásobnej koncentrácii; $\mu = 0,1$ (KNO_3), $t = 20^\circ\text{C}$.

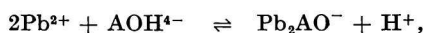
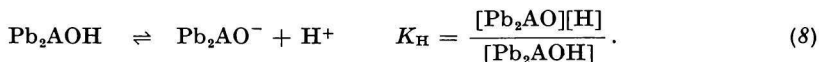
Tabuľka 1

Konštanty stability chelátov DPOTA s iónmi kovov alkalických zemín, vyhodnotené z titračných kriviek s pomerom koncentrácií DPOTA/kov 1 : 10 a 1 : 1; $\mu = 0,1$ (KNO_3), $t = 20^\circ\text{C}$

Vyhodnotenie	grafické		algebraické			
DPOTA/kov	1 10		1 10		1 1	
M	K_{MHAOH}	K_{MAOH}	K_{MHAOH}	K_{MAOH}	K_{MHAOH}	K_{MAOH}
Mg	2,18	5,18	2,18	5,22		5,19
Ca	3,66	6,66	3,70	6,69		6,65
Sr	2,96	5,41	3,03	5,43		5,47
Ba	2,69	4,91	2,52	4,93		4,95

Priebeh neutralizačnej krivky DPOTA s Pb^{2+} s pomerom Pb/DPOTA 1 : 1 a 2 : 1 (spotreba 3,5 mólu KOH a 5 mólov KOH na jeden mól DPOTA) potvrdzuje predpoklad tvorby dvojjadrového komplexu za súčasného uvoľnenia protónu z hydroxylovej skupiny, ako uvádza Jokl [3].

Pri kvantitatívnom vyhodnotení rovnováh sme vychádzali z možnosti postupnej tvorby dvojjadrového komplexu Pb_2AOH s následným odštiepením protónu z hydroxylovej skupiny:



$$K_{\text{r}}^{\text{Pb}_2\text{AO}} = \frac{[\text{Pb}_2\text{AO}^-][\text{H}]}{[\text{Pb}]^2[\text{AOH}]} = K_{\text{Pb}_2\text{AOH}} \cdot K_{\text{H}}. \quad (9)$$

Konštantu $K_{\text{Pb}_2\text{AOH}}$ bola vypočítaná podľa výsledných vzťahov:

$$[\text{Pb}_2\text{AOH}] = \frac{C_{\text{A}} - \left[\frac{\alpha}{\beta'} (5 - a) \cdot C_{\text{A}} - [\text{H}] \right]}{\frac{K_{\text{H}}}{[\text{H}]} + 1 - \frac{\alpha}{\beta'}}, \quad (10)$$

$$[\text{AOH}] = \frac{(5 - a) \cdot C_{\text{A}} - [\text{H}] - [\text{Pb}_2\text{AOH}]}{\beta'}, \quad (11)$$

$$[\text{Pb}] = 2\alpha[\text{AOH}] + C_{\text{M}} - 2C_{\text{A}}, \quad (12)$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4} + \frac{[\text{H}]^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{[\text{H}]^2}{K_3 K_4} + \frac{[\text{H}]}{K_4} + 1,$$

$$\beta' = \frac{5[\text{H}]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4} + \frac{4[\text{H}]^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{3[\text{H}]^2}{K_3 K_4} + \frac{2[\text{H}]}{K_4} + 1.$$

Riešenie dvoch neznámych $K_{\text{Pb}_2\text{AOH}}$ a K_{H} sme vykonali postupným dosadzovaním približných hodnôt pre K_{H} . Grafickým riešením [7] sa dosiahli konečné hodnoty $K_{\text{Pb}_2\text{AOH}}$ a K_{H} , ktoré najlepšie vyhovujú pre všetky experimentálne body neutralizačnej krivky:

$$\log K_{\text{Pb}_2\text{AOH}} = 18,0,$$

$$-\log K_{\text{H}} = 3,1.$$

Konštanty stability získané metódou výmenných rovnováh s trenom

Stabilnejšie komplexy DPOTA, a to s iónmi Cu^{2+} , Cd^{2+} a Zn^{2+} sme vyhodnotili aj metódou výmenných rovnováh s trenom [8]. Pracovná metodika a vzťahy pre výpočty sú uvedené v práci [10]. Ako pomocný centrálny ión sme použili Ca^{2+} . Niektoré experimentálne hodnoty, rovnovážne konštanty K_r a výsledné hodnoty konštant stability (K_{MAOH}) spolu s použitými hodnotami konštant stability vápenatého komplexu a komplexov s trenom sú v tab. 2, kde sú pre porovnanie uvedené aj hodnoty získané z titračných kriviek 1 1.

Tabuľka 2

Experimentálne hodnoty, rovnovážne konštanty (K_r) a konštanty stability DPOTA s Cu, Zn a Cd, získané metódou s trenom a z titračnej krivky 1 1; $\mu = 0,1$ (KNO_3), $t = 20^\circ\text{C}$

$C_A = C_M$										
M	M'	$C_A \cdot 10^3$	$C_{M'} \cdot 10^2$		p[H]	$-\log K_r$	$\log K_{M'\text{AOH}}$	$\log K_{\text{M'tren}}$	Výmena s trenom $\log K_{\text{MAOH}}$	Titračná krivka 1 1 $\log K_{\text{MAOH}}$
Cu	Ca	0,948	0,948	5,500	7,255	19,72	6,66	19,1 [13]	17,03	
Zn	Ca	0,939	0,999	5,500	7,520	20,55	6,66	14,65 [8]	13,37	13,53
Cd	Ca	0,939	0,999	5,500	7,850	21,54	6,66	12,19 [10]	11,95	11,83

Diskusia

Konštanty stability chelátov DPOTA s iónmi kovov alkalických zemín, vyhodnotené z neutralizačných kriviek s pomerom DPOTA/kov 1 10 a 1 1, sú navzájom v dobrej zhode, čo poukazuje na to, že tvorbu dvojjadrových komplexov môžeme zanedbať. Titračné krivky DPOTA s Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} a Pb^{2+} prebiehajú pri nízkych hodnotách pH, takže konštanty stability takto vypočítané môžu byť ovplyvnené väčšími experimentálnymi chybami. Preto sme

konštanty stability chelátov pri Cu^{2+} , Zn^{2+} a Cd^{2+} vyhodnotili aj inou metódou, a to pomocou výmenných rovnováh s trenom.

Alkoholická hydroxylová skupina vplýva na bazicitu dusíkov aminoskupín, môže meniť priestorové usporiadanie pri chelatacii a môže sa zúčastniť tvorby komplexu ako ďalšia funkčná skupina ligandu. Ako bolo už zistené pomocou elektroforézy [3], pri DPOTA sa kyslík z alkoholického skupiny zúčastňuje tvorby ďalších kruhov len pri niektorých chelátoch (Pb^{2+} , Fe^{3+}).

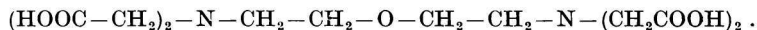
O vplyve prítomnosti alkoholického hydroxylovej skupiny môžeme uvažovať porovnaním s hodnotami štruktúrne podobnej 1,3-diaminopropán-*N,N,N',N'*-tetraoctovej kyseliny [7, 14]. Disociačné konštanty oboch kyselín sú uvedené v tab. 3.

Tabuľka 3

Hodnoty záporných logaritmov disociačných konštant DPOTA a DPTA [7]; $\mu = 0,1$ (KNO_3),
 $t = 20^\circ\text{C}$

	DPOTA	DPTA [7]	$\Delta\text{p}K$
$\text{p}K_1$	1,8	1,88	0,1
$\text{p}K_2$	2,4	2,47	0,1
$\text{p}K_3$	6,90	8,02	1,1
$\text{p}K_4$	9,41	10,46	1,1

Pri porovnaní $\text{p}K$ hodnôt oboch kyselín vidíme značné zníženie hodnôt $\text{p}K_3$ a $\text{p}K_4$, čo naznačuje zníženie bazicity dusíkov v aminoskupinách, kým hodnoty $\text{p}K_1$ a $\text{p}K_2$, ktoré prislúchajú disociácii protónov na karboxylových skupinách, sú len málo znížené. Určitú analógiu acidifikačného vplyvu alkoholického OH skupiny môžeme vidieť v štruktúre kyseliny bis-2-aminoetyléter-*N,N,N',N'*-tetraoctovej:



Porovnaním disociačných konštant tejto kyseliny [14] ($\text{p}K_1 = 1,9$; $\text{p}K_2 = 2,67$; $\text{p}K_3 = 8,82$; $\text{p}K_4 = 9,49$) s hodnotami kyselín o rovnakom počte $-\text{CH}_2$ -skupín v uhlíkatom reťazci, a to s kyselinou 1,4-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctovou ($\text{p}K_1 = 1,9$; $\text{p}K_2 = 2,66$; $\text{p}K_3 = 9,07$; $\text{p}K_4 = 10,45$), resp. 1,5-diaminopentán-*N,N,N',N'*-tetraoctovou ($\text{p}K_1 = 2,3$; $\text{p}K_2 = 2,7$; $\text{p}K_3 = 9,5$; $\text{p}K_4 = 10,6$) [14] podobne vidieť acidifikáciu tretieho a štvrtého protónu.

Znížená bazicita dusíkov, ktorá sa prejavuje znížením hodnôt $\text{p}K$, má za následok aj pokles stability kovových chelátov oproti hodnotám DPTA (tab. 4). So zväčšením ionogénneho charakteru väzby pri chelátoch kovov alka-

Tabuľka 4

Výsledné hodnoty konštant stability kovových chelátov DPOTA v porovnaní s DPTA [7];
 $\mu = 0,1$ (KNO₃), $t = 20^\circ\text{C}$

DPOTA			DPTA	
M	$\log K_{\text{MHAOH}}$	$\log K_{\text{MAOH}}$	$\log K_{\text{MHA}}$	$\log K_{\text{MA}}$
Mg	2,18	5,20	3,05	6,21
Ca	3,68	6,66	3,16	7,28
Sr	3,00	5,42	2,58	5,28
Ba	2,60	4,92	2,21	3,95
Mn		8,98		9,99
Fe		11,91		13,42
Cu		17,03		18,92
Zn		13,53		15,29
Cd		11,95		13,90
Pb		18,0*		13,78

* $K_{\text{M}_2\text{AOH}}$.

lických zemín sa tento pokles znižuje. Z kovov alkalických zemín najviac je znížená hodnota konštanty stability Mg-chelátu, kým pri Sr a Ba zníženie nenastáva. Obdobné pomery sú aj pri kyseline bis-2-aminoetyléter-*N,N,N',N'*-tetraoctovej.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСАНЫ (VII)

КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ ХЕЛАТОВ 1,3-ДИАМИНОПРОПАНОЛ(2)-*N,N,N',N'*-ТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С НЕКОТОРЫМИ ДВУХВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Я. Майер, Э. Дворжакова, М. Надева

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета Университета им. Коменского, Братислава

Расчетом кривых потенциометрической нейтрализации 1,3-диаминопропанол(2)-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислоты (H₄AOH) нашли константы диссоциации кислоты и константы устойчивости ее хелатов с катионами: Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺. Более прочные хелаты были рассчитаны по Шварценбаху методом обменных равновесий с треном. В случае комплекса двухвалентного свинца была рассчитана константа устойчивости двухядерного комплекса Pb₂AOH. Измерения проводились при $\mu = 0,1$ (KNO₃), $t = 20^\circ$. Сравнивая эти результаты с металлохелатами 1,3-диаминопропан-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислоты, изучали влияние спиртовой гидроксигруппы на хелатообразующие свойства. Пониженная основность атомов азота аминогрупп проявляется в значениях констант диссоциации и вызывает понижение констант устойчивости металлохелатов, приблизительно, на $1,5 \cdot \log K$. Понижение устойчивости не происходит в случае хелатов Sr и Ba и относительно большее понижение у щелочноземельных металлов наблюдается в случае магниевого хелата.

Preložila T. Dillingérová

NEUE KOMPLEXANE (VII)
 STABILITÄTSKONSTANTEN VON CHELATEN
 DER 1,3-DIAMINOPROPANOL(2)-*N,N,N',N'*-TETRAESSIGSÄURE
 MIT EINIGEN ZWEIWERDIGEN METALLKATIONEN

J. Majer, E. Dvořáková, M. Nagyová

Lehrstuhl für analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
 an der Komenský-Universität, Bratislava

Durch Auswertung potentiometrischer Neutralisationskurven der 1,3-Diaminopropanol(2)-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure (H_4AOH) wurden die sauren Dissoziationskonstanten und die Stabilitätskonstanten ihrer Chelate mit folgenden Kationen ermittelt: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} . Die stabileren Chelate wurden auch mittels der Schwarzenbachschen Methode der Austauschgleichgewichte mit Trenn ausgewertet. Beim Blei(II)-Komplex wurde die Stabilitätskonstante des zweikernigen Komplexes Pb_2AOH berechnet. Die Messungen wurden bei einer Ionenstärke von $\mu = 0,1$ (KNO_3) und bei $t = 20^\circ C$ durchgeführt. Durch den Vergleich der Resultate mit jenen, die bei den Metallchelaten der 1,3-Diaminopropan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure erzielt wurden, wurde der Einfluß der alkoholischen Hydroxy-Gruppe auf die chelatbildenden Eigenschaften untersucht. Die verringerte Basizität der Stickstoffatome der Aminogruppen macht sich in den Werten der Dissoziationskonstanten bemerkbar, und hat eine Abnahme der Werte der Stabilitätskonstanten von Metallchelaten um etwa 1,5 $\log K$ zur Folge. Die Verminderung der Stabilität tritt bei den Sr- und Ba-Chelaten nicht ein; die relativ größte Verminderung der Beständigkeit unter den Erdalkalimetallen wurde beim Magnesium(II)-Chelat beobachtet.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Chaberek S., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1477 (1955).
2. Jokl V., Majer J., Mazáčová M., *Chem. zvesti* **18**, 584 (1964).
3. Jokl V., Majer J., *Chem. zvesti* **19**, 249 (1965).
4. Kroll H., Gordon M., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **88**, 341 (1960).
5. Hoyle W., West T. S., *Talanta* **3**, 47 (1959).
6. Stankoviansky S., Königstein J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **27**, 1997 (1962).
7. Eplattenier F., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **47**, 1792 (1964).
8. Schwarzenbach G., Freitag E., *Helv. Chim. Acta* **34**, 1503 (1951).
9. Majer J., Dosiaľ nepublikované.
10. Dvořáková E., Majer J., *Chem. zvesti* **20**, 233 (1966).
11. Majer J., Kotouček M., Dvořáková E., *Chem. zvesti* **20**, 242 (1966).
12. Schwarzenbach G., Ackermann H., *Helv. Chim. Acta* **31**, 1029 (1948).
13. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **37**, 937 (1954).
14. Schwarzenbach G., Senn H., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **40**, 1886 (1957).

Do redakcie došlo 14. 6. 1965
 V revidovanej podobe 5. 1. 1966

Adresa autorov:

Doc. PhMr. Jaroslav Majer, CSc., prom. farm. Edita Dvořáková, inž. Margita Nagyová, Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.