

Komplexbildende Eigenschaften des 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthols und des 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthols im Dimethylsulfoxid- und *N,N*-Dimethylformamidmedium

E. ŠIMUNIČOVÁ, D. RÚRIKOVÁ und † P. MAJER

*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Komenský-Universität, 816 50 Bratislava*

Eingegangen am 5. Januar 1977

Zur Publikation angenommen am 28. April 1977

Herrn Professor Ing. S. Stankoviansky zum 70. Geburtstag gewidmet

Es wurden die komplexbildenden Gleichgewichte der heterozyklischen Azofarbstoffe 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) und 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol (TAN) mit den zweiwertigen Kationen Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II) und Ni(II) im Dimethylsulfoxid- und *N,N*-Dimethylformamidmedium spektrophotometrisch untersucht. Es wurden bei mehreren Verhältnissen c_M/c_L spektrale Charakteristiken, Gleichgewichtskonstanten und bedingte Stabilitätskonstanten der Chelate bestimmt.

The complex-forming equilibria of two heterocyclic azo-dyes 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol with bivalent cations Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), and Ni(II) in dimethyl sulfoxide and *N,N*-dimethylformamide have been investigated spectrophotometrically. With several ratios c_M/c_L spectral characteristics, equilibrium constants, and conditioned stability constants of chelates have been determined.

Методом спектрофотометрии были исследованы равновесия комплексообразования двух гетероциклических азокрасителей 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола и 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола с двухвалентными катионами Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II) и Ni(II) в среде диметилсульфоксида и *N,N*-диметилформамида. При нескольких отношениях c_M/c_L были определены спектральные характеристики, равновесные константы и кажущиеся константы устойчивости хелатов.

Eine ganze Reihe von komplexbildenden Reaktionen wird aufgrund der geringen Löslichkeit der organischen Reagenzien bzw. der entstehenden Chelate in Wasser unter Zugabe von organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Bisher gibt es

nur wenige Arbeiten, in denen der spezifische Einfluß der organischen Lösungsmittel auf die komplexbildenden Gleichgewichte studiert wurde.

In Arbeit [1] prüften die Autoren den Einfluß der Eigenschaften und der Konzentration der organischen Lösungsmittel auf die Stabilität von Komplexverbindungen des U(VI), Zn(II) und Mn(II) mit 4-(2-Benzthiazolylazo)-4-resorzin. Sie gingen dabei von der Tatsache aus, daß bei Zugabe eines organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittels die relative Dielektrizitätskonstante der Lösung sinkt. Infolgedessen sinken die Ionisationskonstanten der Reagenzien, falls diese in Form von Anionsäuren und Säuren ohne Ladung vorliegen [2, 3]. Dabei sollte sich die Stabilität von Komplexverbindungen erhöhen. Die von den Autoren beim Studium des Einflusses von Äthanol, Dioxan und Azeton erzielten Ergebnisse waren aber nicht eindeutig.

In einer Serie von Arbeiten [4—11] wurden systematisch die Reaktionen der Bisazoderivate der Chromotropsäure mit mehreren Kationen studiert. Es zeigte sich, daß viele dieser Reagenzien in wäßrig-organischen Medien empfindliche und unterschiedliche Reaktionen ermöglichen, die im wäßrigen Medium fehlen. Die Farbreaktionen und der Charakter der entstandenen Komplexe standen mit den azidobasischen Eigenschaften der Reagenzien, den Eigenschaften der Kationen und Lösungsmittel im Zusammenhang.

Dimethylsulfoxid (DMSO) und *N,N*-Dimethylformamid (DMF) gehören hinsichtlich der Aufteilung der Lösungsmittel nach *Parker* [12, 13] zu den aproten dipolaren Lösungsmitteln. Bisher fanden sie eine breite Verwendung hauptsächlich beim Studium von azidobasischen Gleichgewichten [14—19]. Wegen ihrer hervorragenden physikalisch-chemischen Eigenschaften, das sind ein breiter Bereich der Aziditätsskala, Solvatationsfähigkeiten und Lösungsvermögen gegenüber anorganischen Salzen, wurden sie beim Studium einiger komplexbildender Gleichgewichte eingesetzt.

Experimenteller Teil

Die Lösungsmittel DMSO, DMF, die Reagenzien PAN und TAN, die 5,5-Diäthylbarbitursäure, Toluol-4-sulfonsäure, Benzoesäure, Salizylsäure, 2,6-Dinitrophenol, 4-Nitrophenol und ihre Tetraäthylammoniumsalze wurden in der vorangegangenen Arbeit [20] benutzt.

Triäthylamin (rein, VEB Laborchemie Apolda) und Anilin (p. a., Reachim, UdSSR) wurden durch Destillation bei normalem Druck gereinigt, *N,N*-Diäthylanilin (rein, Gesellschaft für Chemie- und Hüttenproduktion, Prag) durch Destillation bei vermindertem Druck.

Das Perchlorat des Triäthylamins wurde durch potentiometrische Titration der HClO_4 mit Triäthylamin hergestellt [21], das Perchlorat des Anilins durch Titration der HClO_4 in Eisessig mit Anilin unter Verwendung von Kristallviolett als Indikator [21], das Perchlorat des *N,N*-Diäthylanilins durch Mischen von HClO_4 in Äthanol mit gekühltem *N,N*-Diäthylanilin [22] und Tetraäthylammoniumperchlorat nach *Kolthoff* [23].

Die Perchlorate des Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) und Co(II) wurden aus den entsprechenden Chloriden analytischer Reinheit bereitet. Sie wurden im Vakuum bei 80°C getrocknet. Ihre Reinheit wurde komplexometrisch bestimmt.

Für die potentiometrischen pH-Messungen wurde der pH-Meter pHM 4b der Fa. Radiometer und der Research pH-Meter der Fa. Beckman benutzt. Als Indikationselektrode diente die Glaselektrode G 202 B, die vor dem Gebrauch 24 Stunden lang in das entsprechende Lösungsmittel eingetaucht worden war, und Bezugslektrode war eine in eine 0,01 M Lösung von AgNO₃ im entsprechenden Lösungsmittel eingetauchte Silberelektrode. Die Silberelektrode wurde durch Versilbern einer Platinelektrode in 0,05 M-K[Ag(CN)₂] angefertigt. Die Messung wurde in einem dreiteiligen temperierten Gefäß vorgenommen [20].

Die Glaselektrode wurde vor jeder Meßserie mit geeigneten Puffergemischen geeicht [20].

Für die spektrophotometrischen Messungen wurde das Registrierspektrophotometer Specord UV VIS (Zeiss, Jena) und geschlossene Quarzküvetten von der Schichtdicke $d = 1,000$ und $2,001$ cm benutzt.

Ergebnisse und Diskussion

Die dem Gleichgewicht



entsprechenden Werte der Dissoziationskonstanten des PAN und TAN im DMSO- und DMF-Medium [20] und im Medium 50%igen Dioxans [24, 25] sind in Tabelle 1 angeführt.

Die Absorptionsspektren der Chelate wurden im DMSO- und DMF-Medium für mehrere Konzentrationsverhältnisse c_M/c_L registriert. Für die Regulierung des pH der Lösungen wurden geeignete Puffergemische (Tabelle 2) benutzt; die Ionenstärke wurde mit Tetraäthylammoniumperchlorat auf den konstanten Wert $I = 0,1$ M eingestellt.

Die Werte der Gleichgewichtskonstanten K_{111} und der bedingten Stabilitätskonstanten der Chelate β_{11} wurden rechnerisch aus den entsprechenden Wertepaaren

Tabelle 1

Dissoziationskonstanten des PAN und TAN in DMSO, DMF und 50%igem Dioxan

Reagenz	Lösungsmittel	pK _a
TAN	DMSO	10,24 ± 0,05
TAN	DMF	11,91 ± 0,02
PAN	DMSO	15,05 ± 0,09
PAN	50% Dioxan	12,30 Lit. [24]
TAN	50% Dioxan	9,37 Lit. [25]

Tabelle 2
Beim Studium der Chelate benutzte Puffergemische

Kation	Reagenz	Lösungsmittel	c_M/c_L	Puffergemische
Cd(II)	TAN	DMSO	40, 1	2, 3
Ni(II)	TAN	DMSO	20, 1	1, 2, 3
Co(II)	TAN	DMSO	40, 20, 1	1, 2, 3, 4
Cu(II)	TAN	DMSO	20, 10, 1	1, 2, 3
Zn(II)	TAN	DMSO	40, 20, 1	2, 3
Cd(II)	PAN	DMSO	40, 20, 5, 1	3, 4
Ni(II)	PAN	DMSO	40, 1	1, 2, 3
Zn(II)	PAN	DMSO	40, 20, 1	1, 3, 5
Cd(II)	TAN	DMF	50, 30, 10, 1	<i>a</i>
Ni(II)	TAN	DMF	50, 30, 10, 1, 0,1	1, 4, 6
Zn(II)	TAN	DMF	40, 1	<i>a</i>

Abkürzungen für die Bezeichnung der Puffergemische:

1. Toluol-4-sulfonsäure; 2. Anilinperchlorat—Anilin; 3. Salizylsäure—Tetraäthylammoniumsalizylat; 4. Triäthylaminperchlorat—Triäthylamin; 5. Benzoesäure—Tetraäthylammoniumbenzoat; 6. *N,N*-Diäthylanilinperchlorat—*N,N*-Diäthylanilin.

a) Lösungen mit wachsendem pH wurden durch Mischen von zwei die Puffergemische 4 und 6 enthaltenden Stammlösungen bereitet.

A und pH bei gegebener Wellenlänge und durch graphische und logarithmische Analyse der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ anhand von Beziehungen ermittelt, die in Tabelle 3 zusammengefaßt sind.

Die Richtigkeit des vorausgesetzten Gleichgewichtes wurde stets durch graphische und logarithmische Analyse des linearen Abschnitts der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ kontrolliert. Die Werte der molaren Absorptionskoeffizienten der Chelate wurden rechnerisch aus dem oberen Plateau der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ und aus der graphischen Analyse dieser Abhängigkeit ermittelt. Die Zusammensetzung der Chelate wurde mit Hilfe der Jobschen Methode festgestellt.

Die unter den Bedingungen $c_M \gg c_L$ und $c_M = c_L$ eintretenden komplexbildenden Gleichgewichte des TAN mit den Kationen von Metallen im DMSO- und DMF-Medium sind durch Spektren charakterisiert, in denen mit Zunahme des pH ein Absinken der Absorptionsbande der entsprechenden Molekülform des Reagenz (488—495 nm) und ein dem entstehenden Chelat entsprechendes Anwachsen der Bande im Bereich 540—595 nm beobachtet wird (Abb. 1 und 2, Tabelle 4). Diese Bande ist im Falle der Chelate des Cu(II) und Co(II) einfach, bei den Chelaten des Ni(II), Cd(II) und Zn(II) ist sie in beiden Medien zweifach mit deutlich abgetrennten zwei Maximen.

Tabelle 3

Bei der Ausrechnung der Gleichgewichtskonstanten, der bedingten Stabilitätskonstanten und molaren Absorptionskoeffizienten der Chelate benutzte Beziehungen

$K_{111} = \frac{(A - \varepsilon_1 c_L) [H]}{c_M (\varepsilon_2 c_L - A)}$	(1)	Ausrechnung
$\frac{c_L}{A} = \frac{1}{\varepsilon_2} + \frac{(A - \varepsilon_1 c_L) [H]}{K_{111} c_M \varepsilon_2 A}$	(2)	Graphische Analyse der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$
$\log K_{111} + \text{pH} + \log c_M = \log \frac{A - \varepsilon_1 c_L}{\varepsilon_2 c_L - A}$	(3)	Logarithmische Analyse der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$
$K_{111} = \frac{(A - \varepsilon_1 c_L)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) [H]}{(\varepsilon_2 c_L - A)^2}$	(4)	Ausrechnung
$\frac{c_L}{A} = \frac{1}{\varepsilon_2} + \frac{[H] (A - \varepsilon_1 c_L)}{A} \frac{1}{\varepsilon_2} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{K_{111}}$	(5)	Graphische Analyse der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$
$\log K_{111} + \text{pH} - \log (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) = \log \frac{A - \varepsilon_1 c_L}{(\varepsilon_2 c_L - A)^2}$	(6)	Logarithmische Analyse der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$
$\beta_{11} = \frac{K_{111}}{K_a}$	(7)	

ε_1 — molarer Absorptionskoeffizient der Molekülform des Reagenz HL.

ε_2 — molarer Absorptionskoeffizient des Chelates.

Beziehungen (1—3) gelten für $c_M \gg c_L$, Beziehungen (4—6) für $c_M = c_L$.

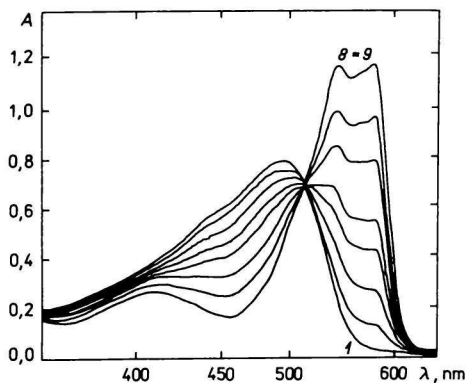


Abb. 1. Absorptionsspektrum des Chelates Zn-TAN im DMSO-Medium.

$c_M = 40 \cdot c_L = 10^{-3}$ M, $I = 0,1$ M, $d = 2$ cm.

Kurven, pH: 1. 3,13; 2. 4,32; 3. 4,99; 4. 5,30; 5. 5,53; 6. 6,15; 7. 6,40; 8. 8,54; 9. 9,10.

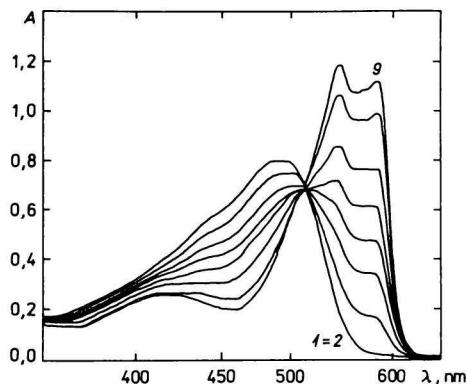


Abb. 2. Absorptionsspektrum des Chelates Zn-TAN im DMSO-Medium.

$c_M = c_L = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M, $I = 0,1$ M, $d = 2$ cm.

Kurven, pH: 1. 3,49; 2. 3,94; 3. 6,80; 4. 7,25; 5. 7,54; 6. 7,79; 7. 8,04; 8. 8,43; 9. 8,90.

Tabelle 4

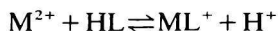
Spektrale Charakteristiken der Chelate in DMSO und DMF

Lösungsmittel	Chelat	λ_{\max}	$\varepsilon_2(\lambda)$
			$l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
DMSO	Cd-TAN	586	$2,13 \cdot 10^4$ (585)
	Ni-TAN	560 588	$1,96 \cdot 10^4$ (560)
	Co-TAN	550	$1,66 \cdot 10^4$ (555)
	Cd-TAN	540 576	$2,51 \cdot 10^4$ (560)
	Zn-TAN	545 580	$2,14 \cdot 10^4$ (560)
DMSO	Ni-PAN	526 564	$2,69 \cdot 10^4$ (564)
	Cd-PAN	518 522	$2,52 \cdot 10^4$ (552)
	Zn-PAN	520 560	$2,56 \cdot 10^4$ (555)
DMF	Cd-TAN	537 574	$2,48 \cdot 10^4$ (574)
	Ni-TAN	550 595	$2,01 \cdot 10^4$ (588)
	Zn-TAN	543 575	$2,41 \cdot 10^4$ (575)

Die Chelate des Cd(II), Ni(II) und Zn(II) mit PAN sind, falls $c_M \gg c_L$ und $c_M = c_L$, im DMSO-Medium ebenfalls durch eine ausdrucksvolle zweifache Bande im Bereich 520—564 nm (Tabelle 4) charakterisiert.

Aus der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ für die einzelnen Konzentrationsverhältnisse geht hervor, daß mit wachsendem Metallionenüberschuß das Entstehen der Chelate zu niedrigeren pH-Werten hin verschoben wird (Abb. 3).

Bei der logarithmischen Analyse der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ wurden unter der Bedingung, daß $c_M \gg c_L$ und $c_M = c_L$, bei den Chelaten des TAN lineare Abhängigkeiten mit Richtungskoeffizienten nahe eins unter Voraussetzung des Entstehens der Chelate ML^+ nach der Gleichung



gewonnen.

Bei den studierten Chelaten des PAN in DMSO entstanden unter der Voraussetzung, daß $c_M \gg c_L$, ebenfalls Chelate des Typs ML^+ . Für die Chelate des Zn(II) und Cd(II) wurden auch für äquimolare Lösungen lineare Abhängigkeiten mit Richtungskoeffizienten nahe eins gefunden, beim Chelat des Ni(II) hatte der Richtungskoeffizient den Wert $k = 1,38$, was vom gleichzeitigen Auftreten eines Chelates höheren Typs zeugte. Deshalb wurde dieses Chelat auch unter Verwendung eines zehnfachen Reagenzüberschusses untersucht, dieser Überschuß war allerdings für das quantitative Entstehen des Chelates ML_2 nicht ausreichend. Ein höherer Reagenzüberschuß wurde wegen seiner deutlichen Absorption in jenem Bereich, in welchem die studierten Chelate absorbieren, nicht benutzt.

Bei der Ermittlung des Reaktionsverhältnisses der Chelate mittels der Jobschen Methode wurde festgestellt, daß es bei den Chelaten des Zn(II) und Cd(II) in beiden Medien vom pH-Wert abhängig ist (Abb. 4).

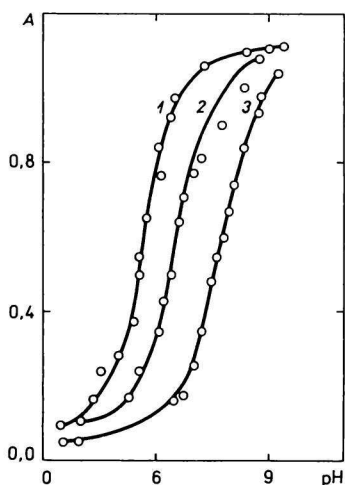


Abb. 3. Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ des Chelates Zn-TAN im DMSO-Medium.

$c_L = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda = 560 \text{ nm}$, $d = 2 \text{ cm}$.

Kurven, c_M/c_L : 1. 40; 2. 20; 3. 1.

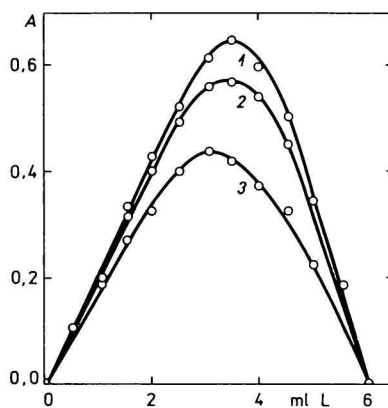


Abb. 4. Jobsche Kurven des Chelates Zn-TAN in DMSO.

$c_0 = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda = 560 \text{ nm}$, $d = 1 \text{ cm}$.

Kurven, pH: 1. 9,59; 2. 8,26; 3. 8,09.

Der Einfluß des Liganden auf die Stabilität der Chelate des PAN und TAN in DMSO wird durch einen Vergleich der Werte der Gleichgewichtskonstanten und der bedingten Stabilitätskonstanten der Chelate mit gemeinsamem Kation deutlich (Tabelle 5). Aus der Tatsache, daß der Unterschied in den Werten der Stabilitätskonstanten gerade dem Unterschied in den pK_a -Werten beider Reagenzien in diesem Medium entsprach, ist ersichtlich, daß durch Ersatz des Pyridinkerns durch einen Thiazolylkern die komplexbildenden Eigenschaften des Reagenz nicht wesentlich verändert wurden. Die funktionelle analytische Gruppe blieb in beiden Fällen gleich, und die Stabilität der Chelate war der Azidität der Hydroxylgruppe der Reagenzien, die durch die unterschiedlich starke Elektronenakzeptorwirkung des Heterozyklus bedingt ist, umgekehrt proportional.

Ein Vergleich der Unterschiede in den Werten der Stabilitätskonstanten der Chelate des TAN in DMSO und in DMF (Tabelle 5) zeigt, daß die Chelate im DMF-Medium stabiler sind.

Bei einem Vergleich der Stabilitätskonstanten der Chelate des Azetylazetons in 50 und 75%igem Dioxan stellten *Irving* und *Rossotti* [27] fest, daß die Unterschiede in den Werten der Stabilitätskonstanten für ein gegebenes Chelat in 50 und 75%igem Dioxan genau den Unterschieden in den pK_a -Werten des Azetylazetons in diesen Medien entsprachen. Die unterschiedliche relative Dielektrizitätskonstante des Mediums tritt also durch eine Beeinflussung der Dissoziation des chelatbildenden Reagenz in Erscheinung.

Aus einem Vergleich der $\log \beta_{11}$ -Werte der Chelate des TAN in 50%igem Dioxan mit den entsprechenden Werten in DMSO bzw. DMF wird deutlich, daß

Tabelle 5

Gleichgewichtskonstanten und bedingte Stabilitätskonstanten der Chelate des TAN und PAN in DMSO, DMF und in 50%igem Dioxan

Chelat	$\log \beta_{11}$			pK_{111}	
	DMSO	DMF	50% Dioxan	DMSO	DMF
Cu-TAN	11,62	—	9,57 ^a	-1,38	—
Co-TAN	8,86	—	8,70 ^a	1,38	—
Zn-TAN	7,46	10,35	7,66 ^a	2,78	1,58
Cd-TAN	5,98	9,01	6,59 ^a	4,26	2,65
Ni-TAN	10,17	12,11	—	0,07	1,56
Zn-PAN	13,05	—	10,9 ^b	1,99	—
			11,2 ^c		
Ni-PAN	15,75	—	14,0 ^b	-0,71	—
			12,7 ^c		
Cd-PAN	10,98	—	—	4,06	—

a) Lit. [25]; b) Lit. [26]; c) Lit. [24].

während der Unterschied in den $\log \beta_{11}$ der Chelate in DMF und in 50%igem Dioxan annähernd dem Unterschied in den pK_a -Werten des TAN in beiden Lösungsmitteln gleicht, im Falle eines Vergleichs des DMSO und 50%igen Dioxans dieser Unterschied geringer war. Die Unterschiede in den $\log \beta_{11}$ -Werten der entsprechenden Chelate des TAN in DMSO und in DMF waren größer als es den Unterschieden in den pK_a -Werten in diesen Medien entsprechen würde.

Diese Beobachtungen können damit begründet werden, daß die unterschiedliche relative Dielektrizitätskonstante der Medien durch Veränderungen in den pK_a -Werten in Erscheinung trat, daß aber die unterschiedliche Fähigkeit der Medien, die Kationen der Metalle zu solvatieren, sogar die Dissoziation des Chelates beeinflußte. Da DMSO eine stärker ausgeprägte Fähigkeit als DMF besitzt, Kationen zu solvatieren, ist die Stabilität der Chelate in DMSO im Vergleich mit ihrer Stabilität in DMF geringer als dies dem Unterschied in den pK_a -Werten des TAN in DMSO und DMF entsprechen würde.

Die Stabilität der Chelate sinkt in der Reihenfolge



welche mit jener von *Mellor* und *Maley* [28] aufgrund des Studiums von Komplexstabilitäten zweiwertiger Kationen mit verschiedenen organischen Liganden abgeleiteten Reihenfolge in Übereinstimmung ist.

Alle Chelate waren sehr ähnlich gefärbt wie die Anionen der freien Reagenzien. Da die Färbung der Anionen der Reagenzien einer Änderung der Elektronenkonfiguration in eine *o*-chinoide zugeschrieben wird, ist ersichtlich, daß die Chelation eine *o*-chinoide Verteilung im Molekül des Chelates bewirkt.

Literatur

1. Rudometkina, T. F., Ivanov, V. M. und Busev, A. I., *Zh. Anal. Khim.* **30**, 2322 (1975).
2. Ivanov, V. M., Busev, A. I. und Jeršova, N. S., *Zh. Anal. Khim.* **28**, 214 (1973).
3. Ivanov, V. M., Busev, A. I., Figurovskij, V. N. und Rudometkina, T. F., *Zh. Anal. Khim.* **29**, 988 (1974).
4. Savvin, S. B., Petrova, T. V. und Chakimchodžajev, N., *Zh. Anal. Khim.* **24**, 1460 (1969).
5. Savvin, S. B. und Petrova, T. V., *Zh. Anal. Khim.* **24**, 177 (1969).
6. Petrova, T. V. und Savvin, S. B., *Zh. Anal. Khim.* **24**, 490 (1969).
7. Savvin, S. B., Kuzin, E. L., Petrova, T. V. und Chakimchodžajev, N., *Zh. Anal. Khim.* **24**, 1325 (1969).
8. Savvin, S. B., Petrova, T. V. und Kuzin, E. L., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1969**, 290.
9. Petrova, T. V., Muk, A. A. und Savvin, S. B., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **205**, 128 (1972).
10. Petrova, T. V., Muk, A. A. und Savvin, S. B., *Zh. Anal. Khim.* **28**, 436 (1973).
11. Petrova, T. V., Savvin, S. B. und Džerajan, T. G., *Zh. Anal. Khim.* **28**, 1888 (1973).
12. Parker, A. I., *Quart. Rev., Chem. Soc. (London)* **16**, 163 (1962).
13. Miller, I. und Parker, A. I., *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 117 (1961).

14. Kolthoff, I. M. und Reddy, T. B., *Inorg. Chem.* **1**, 189 (1962).
15. Ritchie, C. D. und Uschold, R. E., *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1721 (1967).
16. Ritchie, C. D. und Uschold, R. E., *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 2821 (1968).
17. Kolthoff, I. M., Chantooni, M. K. und Bhowmik, S., *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 23 (1968).
18. Kolthoff, I. M. und Chantooni, M. K., *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5961 (1968).
19. Kolthoff, I. M., Chantooni, M. K. und Smagowski, H., *Anal. Chem.* **42**, 1622 (1970).
20. Šimuničová, E. und Rúriková, D., *Chem. Zvesti* **33**, 57 (1979).
21. Kolthoff, I. M., Chantooni, M. K. und Bhowmik, S., *Anal. Chem.* **39**, 1627 (1967).
22. Bruckenstein, S. und Kolthoff, I. M., *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 2974 (1956).
23. Kolthoff, I. M. und Coetzee, J. F., *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 870 (1957).
24. Corsini, A., Mai Lingh Jih, I., Fernando, Q. und Freiser, H., *Anal. Chem.* **34**, 1090 (1962).
25. Kawase, A., *Bunseki Kagaku* **13**, 553 (1964); *Chem. Abstr.* **61**, 101 00a.
26. Nakagawa, G. und Wada, H., *Ref. Zh., Khim.* 11G 22 (1964); *Chem. Abstr.* **61**, 1243a (1964).
27. Irving, H. und Rossotti, H. S., *Acta Chem. Scand.* **10**, 72 (1956).
28. Mellor, D. P. und Maley, L., *Nature* **161**, 436 (1948).

Übersetzt von A. Muchová