

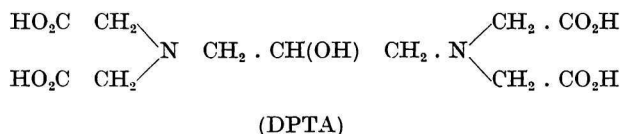
Studium komplexních sloučenin v roztoku pomocí elektroforézy na papíře (IV)* Komplexy kyseliny 1,3-diaminopropanol(2)-*N,N,N',N'*-tetraoctové

V. JOKL, J. MAJER

*Katedra analytické chemie Farmaceutické fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

Na základě křivek elektroforetické pohyblivosti komplexů kyseliny ethylendiaminotetraoctové a kyseliny 1,3-diaminopropanol(2)-tetraoctové s řadou dvojmocných a trojmocných centrálních iontů bylo určeno jejich pravděpodobné složení a přibližné konstanty stability. Podrobněji jsou diskutovány vlastnosti olovnatého chelátu o složení Pb_2A^- .

Obměny základní struktury nejužívanějšího komplexanu — kyseliny ethylendiaminotetraoctové — vedou v některých případech ke vzniku odlišných, případně selektivních chelátotvorných vlastností; navíc umožňují sledovat obecnější zákonitosti tvorby chelátů tohoto typu. Výrazného efektu se dosáhne zavedením další funkční skupiny donorového charakteru. Na zdejší katedře se v tomto smyslu m. j. studují vlastnosti kyseliny 1,3-diaminopropanol(2)-tetraoctové (DPTA**). Účastí alkoholického hydroxyly na tvorbě chelátů



aminokyselin jsme se obecněji zabývali v předcházejícím sdělení [1]. DPTA byla pro svoje komplexotvorné vlastnosti navržena jako přísada do fotografických vývojek [2]. Tvorba a stabilita jejích komplexů nebyla zatím v širší míře studována. Metodou potenciometrické neutralizační titrace byly určeny konstanty stability komplexů s ionty alkalických zemin [3]. Polarograficky byla studována stabilita rtuťnatého komplexu [4].

Aplikovali jsme na studium komplexů DPTA a jejich porovnání s komplexy EDTA metodu elektroforézy na papíře [5, 6]; její výsledky jsou nám vodítkem při použití dalších fyzikálněchemických metod ke studiu uvedených komplexů.

* III. sdělení: [1].

** Použité zkratky: EDTA kyselina ethylendiaminotetraoctová, DPTA kyselina 1,3-diaminopropanol(2)-tetraoctová.

Experimentální část

Kyselina 1,3-diaminopropanol(2)-tetraoctová ($C_{11}H_{18}O_8N_2$, $M = 322,3$) byla připravena v syntetickém oddělení zdejší katedry z 1,3-diaminopropanolu(2) kondenzací s formaldehydem a kyanidem sodným v alkalickém prostředí [7]. Její konstanty kyselosti jsou ($t = 20^\circ\text{C}$, iontová síla $\mu = 0,1$ [KCl]) [8]:

$$K_{a1} = 10^{-1,78}; \quad K_{a2} = 10^{-2,47}; \quad K_{a3} = 10^{-6,93}; \quad K_{a4} = 10^{-9,44}.$$

Použitá kyselina ethylendiaminotetraoctová byl Chelaton 2 p. a., Lachema ($C_{10}H_{16}O_8N_2$, $M = 292,1$), s konstantami kyselosti ($t = 20^\circ\text{C}$, $\mu = 0,1$ [KNO_3]) [9]:

$$K_{a1} = 10^{-2,0}; \quad K_{a2} = 10^{-2,67}; \quad K_{a3} = 10^{-6,16}; \quad K_{a4} = 10^{-10,26}.$$

Základní elektrolyty pro elektroforézu obsahovaly komplexotvorné činidlo v celkové koncentraci 10^{-3} M až do pH 5, a v koncentraci $2 \cdot 10^{-2}$ M v roztocích o pH vyšším než 5. Roztoky silně kyselé o pH nižším než 2 byly připraveny přiměřeným přídavkem kyseliny dusičné, ostatní za použití vhodných tlumivých soustav [1]. Pro oblast pH nad 8,5 jsme použili boritanový tlumič. Roztoky komplexů kovů k nanášení v koncentraci $5 \cdot 10^{-2}$ M byly vesměs upraveny na hodnotu pH asi 5.

Pro detekci dimethylglyoximem bylo nutno nikelnaté ionty vytěsnit z komplexu předběžným postřikem roztokem rtuťnaté soli. Před detekcí antipyrinu a tetraethylamonia Dragendorffovým činidlem bylo nutné postřikem zředěnou kyselinou dusičnou zamezit stínění vizmutitých iontů.

Ostatní pokusné podmínky, způsob provedení elektroforézy a vyhodnocení výsledků byly stejné jako v předchozím sdělení [1]. Rovnovážnou koncentraci volného ligandu [A] pro konstrukci křivek elektroforetické pohyblivosti jsme počítali obvyklým způsobem z pH základního elektrolytu a z analytické koncentrace kyseliny H_4A podle vztahu

$$[\text{A}] = \frac{c_A \kappa_4}{\sum_{j=0}^4 \kappa_j [\text{H}]^{4-j}},$$

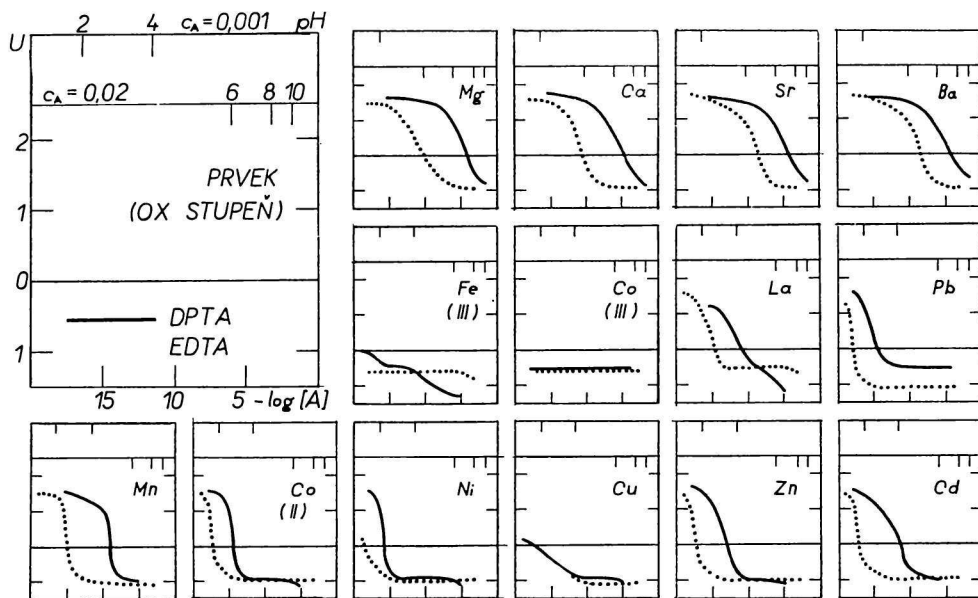
kde $\kappa_j = K_{a1} \cdot K_{a2} \dots K_{aj}$.

Uváděné elektroforetické pohyblivosti jsou relativní k $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ ($u = +1,00$).

Výsledky a diskuse

DPTA i EDTA jsou čtyřsytné kyseliny (proton sekundární alkoholické skupiny DPTA se při titraci alkalickým hydroxidem ve vodném roztoku neodštěpuje). Tvorby normálních komplexů se tedy účastní anion A^{4-} jako šestidonorový ligand. Účast alkoholické skupiny na chelataci lze očekávat jen tam, kde je preferována vazba kyslíku před vazbou dusíku, nebo při tvorbě vícejaderných komplexů.

Křivky elektroforetické pohyblivosti (obr. 1) komplexů většiny dvojmocných centrálních iontů ukazují polohou vodorovného plató v oblasti anodické pohyblivosti [5] na vznik komplexů téhož typu u DPTA i EDTA: jde o anion-



Obr. 1. Křivky elektroforetické pohyblivosti komplexů DPTA a EDTA.

[A] = koncentrace volného ligandu; U = aktuální elektroforetická pohyblivost, relativní vzhledem k $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ ($u = +1,00$); $t = 20^\circ\text{C}$, $\mu = 0,1$ (KNO_3).

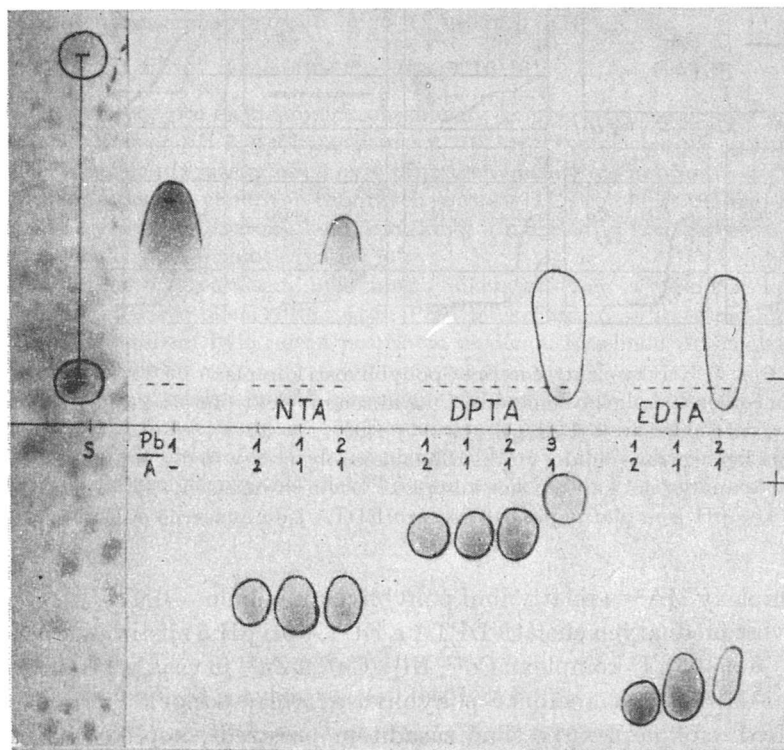
Analytická koncentrace činidel v základním elektrolytu $c_A = 0,001$ M při $\text{pH} < 5$; $0,02$ M při $\text{pH} > 5$; analytická koncentrace komplexů kovů při nanašení $c_{MA} = 0,05$ M. Stupnice pH jsou platné pro DPTA, pro EDTA jsou nepatrně odlišné.

ové komplexy MA^{2-} s relativními pohyblivostmi okolo $-0,9$ až $-1,0$. Stejnou pohyblivost měďnatých chelátů DPTA a EDTA při $\text{pH} 5$ zjistili také W. Hoyle a T. S. West [15]. U komplexů Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} a Zn^{II} je však v alkalické oblasti naznačen další vzrůst anodické pohyblivosti, který odpovídá pravděpodobně tvorbě hydroxokomplexů v silně zásaditém prostředí; nepředpokládáme zde odštěpování protonu alkoholické skupiny, ani u komplexů N,N -bishydroxyethylglycinu a kyseliny N -hydroxyethyliminodioctové s uvedenými kovy k němu nedochází [1]. Starší roztoky komplexů kobaltu (asi 1. týden) poskytují vedle skvrny $\text{Co}^{\text{II}}\text{A}^{2-}$ ještě další růžovou skvrnu asi poloviční pohyblivosti, viditelnou přímo bez detekce. Jde o komplex $\text{Co}^{\text{III}}\text{A}^-$, stálý i v silně kyselém prostředí.

Olovnatý komplex

Křivky pohyblivosti obou komplexů olova mají navzájem zcela rozdílný průběh: u DPTA vzniká aniontový komplex s pohyblivostí $-0,45$, méně než poloviční proti komplexu EDTA ($-1,1$). Srovnání obou hodnot poukazuje

v případě DPTA na komplex s nábojem -1 a zvýšenou molekulovou váhou. Vyloučíme-li možnost existence olova v oxidačním stupni $+3$ nebo hydrogenkomplexu PbHA^- stálého v široké oblasti od pH 4 až do alkalického prostředí, potom daným předpokladům vyhoví dvojjaderný komplex Pb_2A^- , při jehož vzniku došlo k odštěpení protonu hydroxylové skupiny. Neobvyklé složení komplexu jsme si ověřili elektroforézou roztoků s různým molárním poměrem Pb A v prostředí základního elektrolytu bez obsahu komplexanu (obr. 2).



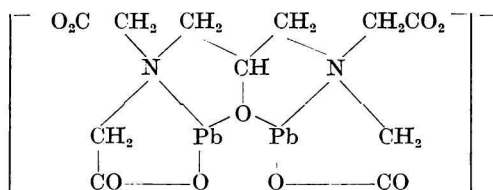
Obr. 2. Elektroforéza roztoků olovnatého komplexu kyseliny nitrilotrioctové (NTA), 1,3-diaminopropanol(2)-tetraoctové (DPTA) a ethylendiaminetetraoctové (EDTA) s rozdílným molárním poměrem kov : činidlo ($c_{\text{Pb}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$).

Základní elektrolyt: octanový tlumivý roztok o pH 4,7 bez obsahu komplexotvorného činidla ($t = 20^\circ \text{C}$, $\mu = 0,1$, 15 V/cm , 1 hod., Whatman 1).

S = standard pohyblivosti a elektroosmózy: $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ a antipyrin. Detekce sirníkem amonným a Dragendorffovým činidlem.

U kyseliny nitrilotrioctové (NTA) a EDTA, které dávají s olovem jednojaderné komplexy, projevuje se existence volných kationtů již při poměru $\text{Pb} : \text{A} = 2 : 1$, zatím co u komplexu DPTA je tomu tak teprve při poměru $3 : 1$. Ani

při přebytku činidla (poměr 1 : 2) se netvoří jednojaderný komplex PbA^{2-} . Protože se s tímto zjevem u EDTA ani jiných analogických komplexanů nesetkáváme, je jistě podmíněn právě přítomností alkoholické hydroxylové skupiny.* Vysvětlujeme si jej nízkým koordinačním číslem olova 3 [10, 11] (centrální atom získává elektronovou konfiguraci inertního plynu) a současně jeho velkou tendencí ke koordinaci kyslíku [12], umožňující pevnou vazbu na alkoholický kyslík s vynuceným odštěpením protonu již v prostředí o pH okolo 3. Domníváme se, že komplex obsahuje symetricky vázané atomy trojvazného olova:



Železitý a lanthanitý komplex

Také tvorba těchto komplexů probíhá u DPTA odlišně od EDTA. Na křivce pohyblivosti železitého komplexu je v oblasti pH 2–3 krátká prodleva normálního komplexu FeA^- , nad pH 3 potom dochází ke zvyšování anodické pohyblivosti v důsledku postupného odštěpování nejméně dvou protonů; chelát se chová jako slabá kyselina o $\text{p}K_{a1} \leq 4$. Na hydroxokomplex přechází i železitý komplex EDTA, avšak teprve při pH nad 7, což prokázali rovněž elektroforeticky již dříve K. Macek a R. Příbil [13]. Proto soudíme, že v případě DPTA dochází nejprve k odštěpování protonu alkoholické skupiny a pak teprve k tvorbě hydroxokomplexů. Vazba alkoholického hydroxyly s uvolněním protonu byla zjištěna i u železitých chelátů jiných hydroxyaminokyselin [14, 1].

Je pravděpodobné, že také u komplexu lanthanu existují podobné poměry, avšak jednoznačná interpretace křivky pohyblivosti není dosti dobře možná.

Stabilita komplexů

Aktuální elektroforetická pohyblivost U je obecně aditivní funkcí koncentrace volného ligandu $[A]$ v základním elektrolytu. Pro případ *jednojaderného* komplexu je vyjádřena rovnicí:

* Poznámka při korektuře:

V současné době jsme při studiu komplexů nesubstituované kyseliny 1,3-diaminopropanetetraoctové (bez alkoholické funkce) ověřili, že olovnatý chelát této kyseliny je jednojaderný o složení PbA^{2-} .

$$U = \frac{\sum_{i=0}^n u_i \beta_i [A]^i}{\sum_{i=0}^n \beta_i [A]^i},$$

kde u_i = elektroforetická pohyblivost komplexu MA_i ,

β_i = globální konstanta stability $K_1 \dots K_i$ ($\beta_0 = K_0 = 1!$) [6].

Přibližná konstanta stability K_i se určí graficky z průběhu křivky pohyblivosti. Je rovna převrácené hodnotě $[A]$ (nebo $\log K_i = -\log [A]$), patřící k pohyblivosti

$$U_{1/2} = (u_{i-1} + u_i)/2.$$

V tab. 1 jsou uvedeny hodnoty konstant stability komplexů DPTA a EDTA získané tímto způsobem, a porovnány s hodnotami určenými jinými metodami, pokud jsou dostupné.

Tabulka 1

Elektroforeticky určené pohyblivosti a přibližné konstanty stability chelátů DPTA a EDTA ($t = 20^\circ \text{C}$, $\mu = 0,1$ [KNO_3])

Kov	DPTA			EDTA		
		log K		u_1	log K	
		elektro- foréza	literatura [3]		elektro- foréza	literatura [16]
Ba	—0,80 ^a	5	3,99	—0,90	8	7,76
Sr	—0,80 ^a	5,5	5,58	—0,90	8	8,63
Ca	—0,90 ^a	6	6,18	—0,90	11	10,96
Mg	—0,90 ^a	4,5	4,35	—0,90	(11)	8,69
Mn ^{II}	—1,0	9		—1,10	14,5	14,04
La	—0,40 ^b	12,5		—0,50	15,5	15,50
Co ^{II}	—0,95	14,5		—0,98	16,5	16,31
Zn	—1,05	13,5		—1,0	17,5	16,50
Cd	—1,0	12,5		—1,0	17,5	16,46
Ni	—0,95	16		—1,0	19	18,62
Pb	—0,45	17		—1,10	> 18	18,04
Cu	—0,95	> 18		—1,0	> 18	18,80
Fe ^{III}	—0,45	> 18		—0,60		25,1
Co ^{III}	—0,52			—0,60		

^a — extrapolovaná hodnota,

^b — vypočítaná hodnota [5].

Pro určení stability *dvojjaderného* komplexu Pb_2A^- bylo nutno postup modifikovat. Aktuální elektroforetická pohyblivost U tohoto komplexu je:

$$U = u_0 \frac{[\text{Pb}]}{c_{\text{Pb}}} + u_1 \frac{2[\text{Pb}_2\text{A}]}{c_{\text{Pb}}}, \quad (I)$$

kde u_0, u_1 jsou elektroforetické pohyblivosti $\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}_2\text{A}^-$ (náboje iontů se v rovnicích pro přehlednost neuvádějí). Celková koncentrace olova v soustavě je:

$$c_{\text{Pb}} = [\text{Pb}] + 2[\text{Pb}_2\text{A}]. \quad (2)$$

Protože konstanta stability

$$K = \frac{[\text{Pb}_2\text{A}]}{[\text{Pb}]^2 [\text{A}]}, \quad (3)$$

je možné psát rovnici (1) ve tvaru

$$U = \frac{u_0 + 2u_1 K [\text{A}] [\text{Pb}]}{1 + 2K [\text{A}] [\text{Pb}]}. \quad (1a)$$

Na křivce elektroforetické pohyblivosti vyhledáme bod o souřadnici U' , pro který je splněna podmínka

$$K [\text{A}] [\text{Pb}] = 1 = \frac{[\text{Pb}_2\text{A}]}{[\text{Pb}]}. \quad (4)$$

Dosažením do rovnice (1a) vychází:

$$U' = \frac{u_0 + 2u_1}{3}. \quad (5)$$

V daném případě olovnatého chelátu vychází $U' = (1,63 - 2 \cdot 0,45)/3 = 0,24$. Této hodnoty dosahuje aktuální pohyblivost (viz. obr. 1) při $pA = 15$. Zanedbáme-li zředění roztoku v oblasti zóny v důsledku difúze, můžeme spojením rovnic (2) a (4) určit, že při dosažení U' je:

$$[\text{Pb}] = c_{\text{Pb}}/3 \doteq 1,7 \cdot 10^{-2}.$$

Po logaritmování levé části rovnice (4) potom vychází:

$$\log K = pA - \log [\text{Pb}] \doteq 16,8.$$

Stabilita komplexů DPTA je všeobecně (kromě měďnatého chelátu) menší

Tabulka 2

Vzájemné srovnání stability chelátů s kovy alkalických zemin

Činidlo	Ca	Mg	Sr
EDTA	11	8,7 ^a	8
1,3-diaminopropan-TA	7,12 ^b	6,02 ^b	5,18 ^b
DPTA	6	4,5	

^a — hodnota potenciometricky podle [18],

^b — podle [16].

než u EDTA. Prodloužení uhlíkatého řetězu mezi dusíkovými atomy snižuje stabilitu chelátů, jak je to patrné již u nesubstituované kyseliny 1,3-diaminopropanetetraoctové [16]. Substituce hydroxylem navíc významně a selektivně snižuje stabilitu hořečnatého chelátu (tab. 2), podobně jako u komplexanů s etherickým kyslíkem v řetězu mezi dusíkovými atomy [17].

Závěr

DPTA ve většině případů vystupuje jako šestidonorové chelátotvorné činidlo a tvorba jejích komplexů probíhá obdobně jako u EDTA, tj. vznikají jednojaderné cheláty s poměrem kov činidlo = 1 1; alkoholická skupina DPTA se v těchto případech na chelataci nepodílí. Olovnatý chelát je dvojjaderný o složení Pb_2A^- , je v roztoku stálý nad pH 4 a jeho vznik probíhá za současného odštěpení protonu hydroxylové skupiny, takže DPTA v tomto případě vystupuje jako sedmidonorové činidlo. Jednojaderný železitý chelát FeA^- existuje v úzkém rozmezí podmínek a nad pH 4 pravděpodobně také odštěpuje proton hydroxylové skupiny za současné koordinace jejího kyslíku.

Stabilita chelátů DPTA je většinou podstatně menší než u EDTA. Mimořádně malá je pevnost hořečnatého chelátu.

Autoři jsou zavázáni díkem za podnětnou diskusi k tomuto sdělení prof. inž. S. Stanko-vianskemu.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРЕ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА НА БУМАГЕ (IV) КОМПЛЕКСЫ 1,3-ДИАМИНОПРОПАНОЛ(2)-N,N,N',N'-ТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

В. Йокл, Я. Майер

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета
Университета им. Коменского, Братислава

Электрофорезом на бумаге изучалась способность 1,3-диаминопропанол(2)-тетрауксусной кислоты (ДПТА) образовывать комплексные соединения и сравнивалась с образованием комплексов у этилендиаминотетрауксусной кислоты (ЭДТА). Кривые электрофоретической подвижности (зависимость относительной подвижности U от концентрации свободного адденда $[A]$, рис. 1) показывают, что в большинстве случаев с обоими реагентами образуются подобные одноподъядерные комплексы состава металл реагент = 1 1. Спиртовая функциональная группа ДПТА не участвует в этих случаях при образовании хелатной связи. Исключение составляет двухъядерный комплекс свинца ДПТА состава Pb_2A^- . Его образование протекает при одновременном отщеплении протона гидроксильной группы ДПТА, кислород которой выступает здесь как один из донорных атомов. Отщепление протона от гидроксильной группы про-

исходит также при образовании комплекса Fe^{3+} и, вероятно, La^{3+} . Хелаты состава $\text{M}^{3+}\text{A}^{2-}$ при повышении щелочности переходят в гидрокомплексы.

Приблизительные константы устойчивости были найдены графически из хода кривых подвижности. Из кривой электрофоретической подвижности было выведено соотношение для определения общей константы устойчивости двухядерного комплекса. Устойчивость комплексов ДПТА в общем значительно меньше по сравнению с комплексами ЭДТА (исключение составляет хелат двухвалентной меди), вероятно, из-за присутствия одного шестичленного хелатного цикла. Чрезмерное понижение устойчивости наблюдается у хелата магния.

Preložila T. Dillingerová

STUDIUM DER KOMPLEXVERBINDUNGEN IN LÖSUNG MITTELS
DER PAPIERELEKTROPHORESE (IV)
KOMPLEXE DER 1,3-DIAMINOPROPANOL(2)-N,N,N',N'-TETRAESSIGSÄURE

V. Jokl, J. Majer

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

Die komplexbildenden Eigenschaften der 1,3-Diaminopropanol(2)-tetraessigsäure (DPTA) wurden mittels der Methode der Papierelektrophorese einem Studium unterworfen und mit der Bildung von Komplexen der Äthylendiamino-tetraessigsäure (EDTA) verglichen. Die Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit (Abhängigkeit der relativen Beweglichkeit U von der Konzentration des freien Liganden $[A]$, Abb. 1) zeigen, daß in der Mehrheit der Fälle mit beiden Reagenzien einkernige Komplexe in der Zusammensetzung Metall Reagens = 1 : 1 entstehen. Die alkoholische funktionelle Gruppe der DPTA beteiligt sich in diesen Fällen nicht an der Chelatbildung. Abweichend ist der zweikernige Blei(II)-komplex der DPTA in der Zusammensetzung Pb_2A^- : seine Bildung verläuft unter gleichzeitiger Abspaltung eines Protons der Hydroxylgruppe der DPTA, deren Sauerstoff hier als eines der Donoratome auftritt. Die Abspaltung des Protons des Hydroxyls tritt ebenso im Falle der Bildung des Eisen(III)- und wahrscheinlich auch des Lanthan(III)-komplexes auf; Chelate mit einer Zusammensetzung von $\text{M}^{\text{III}}\text{A}^{2-}$ gehen sodann durch eine Erhöhung der Alkalität in Hydroxokomplexe über.

Die annähernden Stabilitätskonstanten wurden aus dem Verlauf der Beweglichkeitskurven graphisch ermittelt. Neu wurde die Beziehung für die Ermittlung der annähernden globalen Stabilitätskonstante des zweikernigen Komplexes aus der Kurve der elektrophoretischen Beweglichkeit abgeleitet. Die Stabilität der DPTA-Komplexe ist allgemein beträchtlich niedriger im Vergleich zu den EDTA-Komplexen (mit Ausnahme des Kupfer(II)-chelats), wahrscheinlich mit Rücksicht auf die Anwesenheit eines sechsgliedrigen Chelattrings. Eine aussergewöhnliche Erniedrigung der Stabilität weist das Magnesiumchelat auf.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Jokl V., Majer J., Mazáčová M., *Chem. zvesti* **18**, 584 (1964).
2. Henn R. W., Piper D. E. (Eastman Kodak Co.), U. S. pat. 2 656 273 (1953); *Chem. Abstr.* **48**, 487 (1954).
3. Kroll H., Gordon M., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **88**, 341 (1960).
4. Stankoviansky S., Königstein J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **27**, 1997 (1962).
5. Jokl V., *J. Chromatography* **13**, 451 (1964).
6. Jokl V., *J. Chromatography* **14**, 71 (1964).
7. Bersworth R. C. (Martin Dennis Co.), U. S. pat. 2 407 645 (1946); *Chem. Abstr.* **41**, 776 (1947).
8. Dvořáková E., Dosud nepublikováno.
9. Schwarzenbach G., Ackermann H., *Helv. Chim. Acta* **30**, 1799 (1947).
10. Hovorka V., Král M., *Chem. listy* **51**, 440 (1957).
11. Stankoviansky S., Čársky J., *Chem. zvesti* **15**, 36 (1961).
12. Bailar J. C., *The Chemistry of the Coordination Compounds*, 387. Reinhold Publishing Company, New York 1956.
13. Macek K., Přibil R., *Chem. listy* **49**, 367 (1955).
14. Chaberek S., Besworth F. C., *Science* **118**, 280 (1953).
15. Hoyle W., West T. S., *Talanta* **3**, 47 (1959).
16. Schwarzenbach G., Ackermann H., *Helv. Chim. Acta* **31**, 1029 (1948).
17. Schwarzenbach G., *Die komplexometrische Titration*, 97. Enke, Stuttgart 1955.
18. Přibil R., *Komplexony v chemické analýse*, 66. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.

Do redakcie došlo 25. 1964

Adresa autorov:

Doc. RNDr. PhMr. Vladimír Jokl, CSc., doc. PhMr. Jaroslav Majer, CSc., Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.