

Beitrag zur statistischen Bewertung der Gleichgewichtskonstanten

M. EBERT und J. EYSELTOVÁ

*Institut für anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Karlsuniversität, Prag 2*

Eingegangen am 12. März 1969

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante wurde statistisch analysiert, wobei man aus potentiometrischen Messungen des pH bei der alkalimetrischen Titration einer zweibasigen Säure in Anwesenheit eines Überschusses an Metallionen ausging. Es wurde festgestellt, daß bei Anwendung einer Approximation für die Konzentration der Metallionen

$$[\text{Me}^{2+}] = 1/2 (2c_{\text{Me}} - c_{\text{A}})$$

(c_{Me} bedeutet die analytische Konzentration des Metalls, c_{A} die analytische Konzentration des Liganden) ein mindestens sechsfacher Überschuß des Metalls die Bedingung für die richtige Berechnung der Gleichgewichtskonstante ist. Die Bewertung der Berechnung ist ungeeignet für das Studium des chemischen Gleichgewichts mit schwacher Interaktion, falls die Assoziationskonstante kleiner als 10 ist.

A report is given on the application of potentiometric pH-measurements of a dibasic acid in the presence of abundance on metallic ions for a statistical analysis of calculations of the equilibrium constants. It was found, that using the approximation for the metallic ion's concentration

$$[\text{Me}^{2+}] = 1/2 (2c_{\text{Me}} - c_{\text{A}})$$

(where c_{Me} means the analytical concentration of the metal, c_{A} the analytical concentration of the ligand) there is needed at least a sixfold abundance of the metal for the correct calculation of the equilibrium constant. For a study on the chemical equilibrium with a weak interaction the constant of the association is smaller than 10 the evaluation of the calculation is unfit for the study of the chemical equilibrium.

Das Studium des Gleichgewichts in wäßrigen Lösungen des Elektrolyten gehört zu den grundlegenden chemischen Problemen und im Verlaufe seiner Berechnung verwendet man gewöhnlich zwei methodische Vorgänge. Der erste kann zur anorganischen Chemie resp. Koordinationslehre gezählt werden und laut ihm kann man auf Grund von Messungen verschiedener Eigenschaften der Lösungen mit einem geeigneten Rechenvorgang zur Gleichgewichtskonstante kommen, ohne daß man den strukturellen Zustand der untersuchten Lösung berücksichtigen muß [1—3]. Der zweite Vorgang läßt sich aus der physikalischen Chemie als Folge der Theorie der wäßrigen Lösungen eines starken Elektrolyten ableiten und hat bei der quantitativen Bearbeitung der gemessenen Größen das vereinfachte Strukturmodell der untersuchten Lösung zur Voraussetzung [4—8]. Dabei begrenzt er sich nicht nur auf die Gleich-

gewichtskonstante, aber berücksichtigt auch die übrigen Charakteristiken, vor allem die thermodynamischen Größen [7, 9–11], die bedeutsam zur Erkenntnis des tatsächlichen Zustandes der Lösung beitragen können. Der physikalisch-chemische Zutritt ist daher im allgemeinen berechtigter als die Methodik der anorganischen Chemie und seine Vorteile im Vergleich mit dem formalen Vorgang der anorganischen Chemie können sich umsomehr bemerkbar machen, als das gewählte Modell der Lösung den tatsächlichen Zustand widerspiegelt. In Betracht dessen, daß die Erkenntnis der wäßrigen Lösungen von Elektrolyten bisher noch ungenügend ist und die angewandten strukturellen Modelle der Lösungen sehr vereinfacht sind, bleibt die Bedeutung des Berechnungsvorganges der anorganischen Chemie bestehen. Im allgemeinen aber fehlt bei der Berechnungsmethodik der charakteristischen Gleichgewichtsparameter die statistische Analyse des Verfahrens, welche das Endresultat bedeutsam beeinflussen kann [12–15], hauptsächlich in den Fällen eines komplizierten Vorganges und einer geringeren Interaktion [16]. Umso mehr muß jeglicher Versuch um eine Verallgemeinerung des Studiums statistisch analysiert werden, namentlich dann, falls die Möglichkeit der Lösung eines beliebigen Gleichgewichtssystems zugelassen wird, und dies auf Grund eines Systems algebraischer Gleichungen, deren Kompliziertheit mit der Zahl der berechneten Gleichgewichte steigt [17]. Ohne statistische Analyse ist die chemische Bedeutung der Ergebnisse, die auf Grund eines solchen mathematischen Vorganges erzielt wurden, mindestens diskutabel.

Bei der statistischen Bewertung der Berechnungen von Gleichgewichtskonstanten benützt *Rydberg* und Mitarb. [12–15] als Kriterium der Verlässlichkeit die Bedingung

$$a - \xi(a) > 0, \quad (1)$$

wo a entweder die gesuchte Konstante direkt ist, oder ein Hilfsparameter, welcher mit dem Wert dieser Konstante durch eine einfache funktionelle Beziehung verbunden ist; $\xi(a)$ ist der Fehler dieser Größe.

Die Bedingung (1) dient *Rydberg* und Mitarb. [12–15] als ein Teil des Programms, der einem Computer eingelegt wird, zur Ausscheidung der unverlässlichen Werte der konsekutiven Konstanten der Komplexität. Sie ist gleichzeitig ein allgemeines Kriterium der Realität der Größe a , die mit dem Fehler $\xi(a)$ behaftet ist. Auf die Möglichkeit der Anwendung der Analyse dieser Bedingung zur Bestimmung geeigneter experimenteller und rechnerischer Parameter bei der Lösung des gegebenen Systems haben wir an anderer Stelle hingewiesen [16]. Die Zielsetzung dieser Studie ist eben die Untersuchung der Möglichkeit einer solchen Analyse im Falle der Berechnung der Gleichgewichtskonstante aus potentiometrischen Messungen des pH bei der alkalimetrischen Titration einer zweibasigen Säure in Anwesenheit eines Überschusses von Metallionen [18].

Die Bewertung des Rechenverfahrens

Ein häufig angewandter experimenteller Vorgang bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus potentiometrischen Messungen des pH ist die alkalimetrische Titration einer Säurelösung, deren Anion im gegebenen System ein Ligand ist. Dabei enthält die Lösung Ionen des entsprechenden Metalls im Überschuß. Die erhaltenen Titrationskurven werden gewöhnlich mit Hilfe der sogenannten scheinbaren Dissoziationskonstanten α'_1 und α'_2 , die von *Schwarzenbach* und Mitarb. [18] eingeführt wurden, bewertet.

Wir betrachten eine zweibasige Säure H_2A , deren Dissoziationskonstanten κ_1 und κ_2 sind; aus ihrer Titrationskurve in Anwesenheit eines Überschusses von Metallionen Me^{n+} wurden die scheinbaren Dissoziationskonstanten κ'_1 und κ'_2 berechnet und als

$$\kappa'_1 = \frac{[\text{H}] \cdot ([\text{HA}] + [\text{MeHA}])}{[\text{H}_2\text{A}]}, \quad (2)$$

$$\kappa'_2 = \frac{[\text{H}] \cdot ([\text{A}] + [\text{MeA}])}{[\text{HA}] + [\text{MeHA}]} \quad (3)$$

definiert. (Die eckigen Klammern bezeichnen die Konzentration der entsprechenden Teilchen, die Ladungen der Ionen sind der größeren Übersichtlichkeit wegen ausgelassen.) Bei schwach komplexbildenden Systemen, wo wir nur das Entstehen von Teilchen im Verhältnis $\text{Me} : \text{A} = 1$ voraussetzten, gelten für die Stabilitätskonstante

$$K_1 = \frac{[\text{MeHA}]}{[\text{Me}] \cdot [\text{HA}]}, \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[\text{MeA}]}{[\text{Me}] \cdot [\text{A}]} \quad (5)$$

die Gleichungen

$$K_1 = \frac{\kappa'_1 - \kappa_1}{[\text{Me}] \kappa_1}, \quad (6)$$

$$K_2 = K_1 \frac{\kappa'_2}{\kappa_2} \left(1 - \frac{1}{[\text{Me}] \cdot K_1} \right), \quad (7)$$

in welchen $[\text{Me}]$ die Konzentration der freien Metallionen bezeichnet, deren Unveränderlichkeit im ganzen untersuchten Bereich des pH eine Bedingung der Anwendbarkeit der scheinbaren Dissoziationskonstanten ist [18]. Die Anwesenheit des Liganden beeinträchtigt aber notwendig die Konzentration der Metallionen. Bei starken Komplexen binden praktisch alle zugefügten Liganden eine äquivalente Menge des Metalls und die Verhältnisse im System können mit befriedigender Genauigkeit beschrieben werden

$$[\text{Me}] = c_{\text{Me}} - c_{\text{A}}. \quad (8)$$

(c_{Me} bedeutet die analytische Konzentration des Metalls, c_{A} die analytische Konzentration des Liganden.) Im Falle anorganischer zweibasiger Säuren treten die Metallionen ins Gleichgewicht mit den Anionen ein, die durch Dissoziation der Säure in der ersten und zweiten Stufe entstanden, und die Konzentration der Metallionen ist dann eine Funktion des pH. Zu Beginn der Titration nähern sie sich dem Werte

$$[\text{Me}] = c_{\text{Me}}. \quad (9)$$

Zu Ende der Titration ist das System besser durch die Gleichung (8) charakterisiert. Dieser Verlauf der Konzentration der Metallionen ist dadurch gegeben, daß der Ligand A im allgemeinen stärker komplexbildend ist als seine protonisierte Form HA [24].

Die experimentellen Bedingungen müssen dabei so gewählt werden, daß es möglich sei die Konzentration der Metallionen mit genügender Genauigkeit durch einen kon-

stanten Wert auszudrücken. *Schwarzenbach* und Mitarb. [18, 19] benützen für diese Approximation die Gleichung (9), *Saini* und Mitarb. [20] die Gleichung (8). In unserer Arbeit [16] beantragen wir als günstigste Approximation

$$[\text{Me}] = \frac{2c_{\text{Me}} - c_A}{2}. \quad (10)$$

Solange wir als Fehler bei der Berechnung der Konzentration $[\text{Me}]$ die maximal mögliche Abweichung des Wertes $[\text{Me}]$ von der tatsächlichen Konzentration der Metallionen betrachten [16], erhalten wir unter Anwendung der Approximation (10) die Gleichung

$$\xi([\text{Me}]) = \frac{c_A}{2}, \quad (11)$$

welche der kleinste mögliche Wert des Fehlers überhaupt ist, dagegen erreicht bei Anwendung der Approximationen (8) und (9) der Wert $\xi([\text{Me}])$ das andere Extrem, und zwar

$$\xi([\text{Me}]) = c_A. \quad (12)$$

Berechnung des Fehlers

Bei der Berechnung des Fehlers gingen wir von der Gesetzmäßigkeit der Zusammensetzung des Fehlers [21, 22] aus: Falls die Größe y eine Funktion von n Veränderlichen $x_1, x_2, \dots, x_n$ ist, gilt

$$y = F(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (13)$$

und für ihren Fehler $\xi(y)$ die Beziehung

$$\xi(y) = \left(\sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)^2 \xi^2(x_i) \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (14)$$

wo $\xi(x_i)$ der Fehler für die Größe x_i auf die gleiche Art ausgedrückt ist wie der Fehler $\xi(y)$.

Auf diese Art wurden die Gleichungen (6) und (7) analysiert, welche die Werte der Konstanten K_1, K_2 als Funktion der Veränderlichen $\kappa_1, \kappa_2, \kappa'_1, \kappa'_2$ und $[\text{Me}]$ angeben, bei denen man eine Kenntnis der Fehler voraussetzt. Für die Fehler $\xi(K_1)$ und $\xi(K_2)$ gilt dann nach Modifizierung

$$\xi(K_1) = \left\{ \left(K_1 + \frac{1}{[\text{Me}]} \right)^2 \left(\frac{\xi^2(\kappa_1)}{\kappa_1^2} + \frac{\xi^2(\kappa'_1)}{\kappa_1'^2} \right) + K_1^2 \frac{\xi^2([\text{Me}])}{[\text{Me}]^2} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (15)$$

$$\xi(K_2) = \frac{\kappa'_2}{\kappa_2} \left\{ \xi^2(K_1) + \left(K_1 + \frac{1}{[\text{Me}]} \right)^2 \left(\frac{\xi^2(\kappa_2)}{\kappa_2^2} + \frac{\xi^2(\kappa'_2)}{\kappa_2'^2} \right) + \frac{\xi^2([\text{Me}])}{[\text{Me}]^4} \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (16)$$

Ergebnisse und Diskussion

Die Bedingung der Verlässlichkeit der Konstanten K_1 und K_2 ist nach dem Rydberg'schen Kriterium die Beziehung

$$\xi(K_i) < K_i \quad (i = 1, 2). \quad (17)$$

Nach Einsetzen aus der Gleichung (6), (7), (15) und (16) und der entsprechenden Umwandlung erhalten wir

$$K_1 > \left\{ \left(K_1 + \frac{1}{[\text{Me}]} \right)^2 \left(\frac{\xi^2(\kappa_1)}{\kappa_1^2} + \frac{\xi^2(\kappa'_1)}{\kappa_1'^2} \right) + K_1^2 \frac{\xi^2([\text{Me}])}{[\text{Me}]^2} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (18)$$

$$K_2 > \frac{K_2}{\left(K_1 + \frac{1}{[\text{Me}]} \right)} \left\{ \left(K_1 + \frac{1}{[\text{Me}]} \right)^2 \left(\frac{\xi^2(\kappa_2)}{\kappa_2^2} + \frac{\xi^2(\kappa'_2)}{\kappa_2'^2} + \xi^2(K_1) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\xi^2([\text{Me}])}{[\text{Me}]^4} \right) \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (19)$$

Bezeichnen wir den relativen Fehler der Veränderlichen als

$$\frac{\xi(x)}{x} = \Delta(x) \quad , \quad (20)$$

und setzen wir der Einfachheit halber voraus

$$\Delta(\kappa_i) = \Delta(\kappa'_i) = \Delta(i) \quad (i = 1, 2), \quad (21)$$

da die Konstanten κ_i und κ'_i mit gleichem mathematischem Verfahren aus analog erhaltenen experimentellen Angaben berechnet sind.

Die Ungleichheit (19) kann auf die Form

$$K_1^2 [\text{Me}]^2 + \frac{2K_1 [\text{Me}]}{1 - \alpha} + 1 > 0 \quad (22)$$

gebracht werden, wo gilt

$$\alpha = \frac{\Delta^2([\text{Me}])}{1 - 2(\Delta^2(1) + \Delta^2(2))}. \quad (23)$$

Hier können im allgemeinen drei Fälle unterschieden werden

1. $\Delta^2(1) + \Delta^2(2) < 1/2$, wo $\alpha > 0$,
2. $\Delta^2(1) + \Delta^2(2) = 1/2$, wo α keinen Sinn hat,
3. $\Delta^2(1) + \Delta^2(2) > 1/2$, wo $\alpha < 0$.

In Betracht der chemischen Bedeutung der Veränderlichen $\Delta(1)$, $\Delta(2)$ hat nur der Fall 1 bei dem untersuchten Problem Bedeutung. Bei genügend genauen Berechnungen [16] gilt

$$1 \gg \alpha > 0, \quad (24)$$

und dann ist die Ungleichheit (22) für alle Fälle K_1 und $[\text{Me}]$ erfüllt. Dies bedeutet, daß insofern es möglich ist den realen Wert der Konstante K_1 zu berechnen, auch die Realität der Konstante K_2 nach der Ungleichheit (19) gesichert ist.

Die Ungleichheit (18) kann unter Anwendung der angeführten Voraussetzungen auf die Form

$$K_1 > \left| \frac{1}{[\text{Me}]} \cdot \frac{\sqrt{2} \Delta(1)}{\sqrt{1 - \Delta^2([\text{Me}])} - \sqrt{2} \Delta(1)} \right| \quad (25)$$

gebracht werden.

Im Idealfalle, welcher bei der Definition der scheinbaren Dissoziationskonstante [18] erwogen wurde, ist die Bedingung der Unveränderlichkeit der Konzentration von Metallionen ganz genau erfüllt und daher gilt $\Delta([\text{Me}]) = 0$. In diesem Falle geht die Ungleichheit (18) über in (18a)

$$K_1 > \left\{ \left(K_1 + \frac{1}{[\text{Me}]} \right)^2 \left(\frac{\xi^2(\kappa_1)}{\kappa_1^2} + \frac{\xi^2(\kappa'_1)}{\kappa_1'^2} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (18a)$$

und die Ungleichheit (25) in (25a)

$$K_1 > \frac{1}{[\text{Me}]} \cdot \frac{\sqrt{2} \Delta(1)}{1 - \sqrt{2} \Delta(1)}. \quad (25a)$$

Die Analyse der Ungleichheiten (18) mit (18a) sowie (25) mit (25a) zeigt, daß die Bedingung zur Berechtigung der Anwendung der scheinbaren Dissoziationskonstanten κ'_1 , κ'_2 die Beziehung (26) ist

$$\Delta^2([\text{Me}]) \ll 1. \quad (26)$$

Falls wir als Kriterium zur Erfüllung der Beziehung (26) die Ungleichheit (27) definieren

$$\Delta^2([\text{Me}]) < 0,01, \quad (27)$$

und anwenden

$$n = \frac{c_{\text{Me}}}{c_{\text{A}}} \quad (28)$$

erhalten wir bei Anwendung der Gleichungen (8)–(12)

$$n \geq 6 \text{ für Approximation (10),} \quad (29a)$$

$$n > 10 \text{ für Approximation (9),} \quad (29b)$$

$$n > 11 \text{ für Approximation (8).} \quad (29c)$$

Diese Forderungen stehen im Einklang mit den Arbeiten *Schwarzenbach's*, welcher bei der Approximation (9) den zehnfachen [18] und später den fünfzehnfachen [19] Überschuß des Metalls vorschlägt.

Dagegen verwendeten *Saini* und Mitarb. [20] die Approximation (8) bei dreifachem Überschuß des Metalls. Die Anwendung der scheinbaren Dissoziationskonstante ist daher hier unberechtigt. In unseren Arbeiten [16, 23] benützten wir bei der Approximation (10) einen zehnfachen Überschuß.

Das Nichteinhalten der Bedingungen (29a–c) führt zu unrichtigen Werten der Assoziationskonstanten, wie z. B. beim Berechnen der Assoziationskonstanten K_1 des Teilchen $\text{MeH}_2\text{PO}_3^+$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}$), durch den oben beschriebenen Vorgang mit der Approximation (10) für $n = 10$ [16, 23] und für den Vergleich $n = 2$ durchgeführt wurde (Tabelle 1), zu ersehen ist.

Die Ungleichheit (25) zeigt ferner, daß je schwächer die Interaktionen im untersuchten System sind, desto größer die Konzentration des Metalls gewählt werden soll, um zu ermöglichen aus den Ergebnissen der pH-titrimetrischen Werte verlässliche Werte der Gleichgewichtskonstanten zu erhalten. Der Wert $[\text{Me}]$ kann aber nicht

Tabelle 1

Assoziationskonstanten $\text{NiH}_2\text{PO}_3^+$ und $\text{CoH}_2\text{PO}_3^+$

Me	n	K_1
Ni	2	$3,6 \pm 3,8^*$
	10	29 ± 6
Co	2	170 ± 12
	10	40 ± 16

* Der berechnete Wert entspricht nicht der Bedingung (1).

beliebig erhöht werden, da es zu einer solchen Veränderung des Strukturzustandes der untersuchten Lösung kommen würde, welche die Anwendung der beschriebenen Methodik ausschließt. Vor allem könnte sich die Hydratation bemerkbar machen, deren Charakter von der Größe, der Ladung und der Struktur der reagierenden Ionen abhängt [8].

Dadurch ist auch die Möglichkeit der Anwendung dieses analytischen Vorganges für schwach assoziierte Interaktionen begrenzt. Dazu wollen wir ein Beispiel anführen: die allgemein applizierten Werte $[\text{Me}]$ bewegen sich laut der Anwendung der Approximationen (8)–(10) in den Grenzen $4,5\text{--}5,0 \cdot 10^{-2}$, $\Delta(1)$, sie haben nach unseren Erfahrungen [16, 23] den Wert $0,1\text{--}0,2$; für $\Delta([\text{Me}])$ gilt bei genügendem Überschuß an Metall die Beziehung (27). Das Einsetzen dieser Werte in die Ungleichheit (25) führt zu den Beziehungen $K_1 > 4$ (für $[\text{Me}] = 4,5 \cdot 10^{-2}$, $\Delta(1) = 0,1$), resp. $K_1 > 8$ (für $[\text{Me}] = 5 \cdot 10^{-2}$, $\Delta(1) = 0,2$).

Diese Ergebnisse gehen von grober Schätzung der einzelnen Veränderlichen aus und haben daher nur die Ordnungszahl bestimmende Gültigkeit. Von diesen ableitend kann man sagen, daß die Anwendung des beschriebenen experimentellen und rechnerischen Vorganges nur bei den Systemen geeignet ist, für welche $\log K_1 > 1$ ist.

Die statistische Bewertung bestätigt und begründet so das Resultat, zu welchem schon früher *Schläfer* [2] auf Grund einer chemischen Analyse der experimentellen Bedingungen *Schwarzenbach's* kam [18]. Es ist daher klar, daß man das mechanische Übertragen experimenteller und rechnerischer Methoden aus Studien penetrativer Komplexe auf Systeme mit Entstehung von Ionen-Assoziaten nicht empfehlen kann.

Abschließend erlauben wir uns Herrn Prof. RNDr. PhMr. S. Škramovský, DrSc., und Herrn Doz. Ing. F. Fabián, CSc., für ihr Interesse und ihre Diskussionen, welche uns bei der Arbeit inspirierten, unseren Dank auszusprechen.

Literatur

1. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S., *The Determination of Stability Constants and Other Equilibrium Constants in Solution*. McGraw-Hill, New York 1961.
2. *Schläfer* H. L., *Komplexbildung in Lösung*. Springer-Verlag, Berlin 1961.
3. Fronaeus S., in *Technique of Inorganic Chemistry*, Vol. I (Herausgeber H. B. Jonassen und A. Weissberger). Interscience Publishers, New York—London 1963.
4. *The Structure of Electrolytic Solutions* (Herausgeber W. J. Hamer). J. Wiley, New York, Chapman and Hall, London 1959.

5. Fuoss R. M., Accascina F., *Electrolytic Conductance*. Interscience Publishers, New York--London 1959.
6. *Electrolytes* (Herausgeber E. Pesce). Pergamon Press, Oxford 1962.
7. Monk C. B., *Electrolytic Dissociation*. Academic Press, London—New York 1961.
8. *Chemical Physics of Ionic Solutions* (Herausgeber B. E. Conway und R. G. Barradas). J. Wiley, New York 1966.
9. Austin J. M., Matheson R. A., Parton H. N., *Some Thermodynamic Properties of Solutions of Salts of Bivalent Metals*, in [4], S. 365.
10. Duncan J. F., Kepert D. L., *Aquo-Ions and Ion Pairs*, in [4], S. 380.
11. Nancollas G. H., *Thermodynamic and Kinetic Aspects of Ion Association in Solutions of Electrolytes*, in [8], S. 197.
12. Rydberg J., *Acta Chem. Scand.* **14**, 157 (1960).
13. Rydberg J., Sullivan J. C., *Acta Chem. Scand.* **13**, 2057 (1959).
14. Sullivan J. C., Rydberg J., Miller W. F., *Acta Chem. Scand.* **13**, 2023 (1959).
15. Rydberg J., *Acta Chem. Scand.* **15**, 1723 (1961).
16. Ebert M., Eysseltová J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, im Druck.
17. Frei V., *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **223**, 289 (1963).
18. Schwarzenbach G., *Helv. Chim. Acta* **33**, 947 (1950).
19. Schwarzenbach G., Ackermann H., *Helv. Chim. Acta* **31**, 1029 (1948).
20. Saini G., Ostacoli G., Campi E., Cibrario N., *Gazz. Chim. Ital.* **41**, 242 (1961).
21. Hald A., *Statistical Theory with Engineering Applications*. Interscience Publishers, New York—London 1952.
22. Eckschlager K., *Chyby chemických rozborů. (Fehler bei den chemischen Analysen.)* Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag der technischen Literatur.) Prag 1961.
23. Ebert M., Eysseltová J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **34**, 3826 (1969).
24. Martell A. E., Calvin M., *Chemie kovových chelátů. (Chemie der Metallchelate.)* Nakladatelství ČSAV. (Verlag der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften.) Prag 1959.

Übersetzt von J. Mayer