

Neue Komplexe. XXXI. Chelate der Äthylendiamin- N,N' -dimalonsäure, Äthylendiamin- N,N' - -dibernsteinsäure und Äthylendiamin- N,N' -(α,α' -diglutar)-säure mit Lanthanoidionen

E. DVOŘÁKOVÁ, Z. PIKULÍKOVÁ und J. MAJER

*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
an der Komenskij-Universität, 880 34 Bratislava*

Eingegangen am 28. August 1974

Die Komplexe der oben angeführten Säuren mit den Lanthanoidionen La(III) bis Lu(III) (mit Ausnahme von Pm) wurden in wäßrigen Lösungen potentiometrisch und elektrophoretisch auf Papier studiert. Aus den Neutralisationskurven und mit Hilfe der „tren“-Methode wurden die Komplexstabilitätskonstanten für $I = 0,10$ (KNO_3) und $t = 20^\circ\text{C}$ ermittelt. Mittels Elektrophorese auf Papier wurde die Ladung der komplexen Teilchen untersucht und die Zusammensetzung der Komplexe bestätigt. Es wurde die Bildung der Komplexe ML mit einem Verhältnis der Bestandteile 1 : 1 festgestellt, und im Überschuß des komplexbildenden Reagenses, im neutralen oder mäßig alkalischen pH-Bereich entstehen auch Komplexe vom Typ ML_2 . Die Bildung von ML_2 ist am ausdrucksvollsten bei EDDM, welche Komplexe mit allen Lanthanoiden gibt. Dagegen bilden EDDS und EDDG Komplexe ML_2 nur mit schwereren Lanthanoiden, besonders vom Ho bis Lu, während bei den ersten vier (La–Nd) unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nur die Bildung von 1 : 1-Komplexen beobachtet wurde. Die Bildung des höheren Komplexes ML_2 wird mit dem Einsatz einer geringeren Zahl funktioneller Gruppen seitens der studierten Komplexe und der Möglichkeit einer höheren Koordinationszahl der Lanthanoide in Verbindung gebracht.

Für EDDM ist bei der Reaktion mit den Lanthanoiden die Bildung schwach löslicher Verbindungen im schwach sauren Milieu charakteristisch. Im Falle des Lanthans wurde eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{H}_6\text{La}_2\text{L}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ isoliert.

Complexes of the title acids with the lanthanoid ions La(III) to Lu(III) except for Pm were studied in aqueous solutions by potentiometry and electrophoresis on paper. Neutralization curves and the “tren” methods were used to evaluate the stability constants of complexes for $I = 0.10$ (KNO_3) and $t = 20^\circ\text{C}$. Electrophoresis on paper was employed to study the charge of complex particles and to confirm the composition of complexes. Formation of the ML complexes in the ratio of components 1 : 1 was observed; in an excess of complexing agent in neutral or mild alkaline pH region also the ML_2 complexes were formed. The formation of ML_2 is most marked with EDDM yielding the ML_2 complexes with all lanthanoids. On the other hand, EDDS and EDDG form ML_2 complexes only with heavier

lanthanoides, especially from Ho to Lu, whereas in the case of the first four (La—Nd) only the complexes with the ratio of 1 : 1 were formed under the given experimental conditions. The formation of higher ML_2 complex is connected with the application of lower donor ability of the complexanes investigated and with the possibility of higher coordination number of lanthanoides.

The formation of sparingly soluble compounds in mild acidic medium is characteristic of EDDM reacting with lanthanoides. In the case of lanthane a compound of composition $H_6La_2L_3 \cdot 8H_2O$ was isolated.

Diese Arbeit ist die Fortsetzung unseres Studiums der chelatbildenden Eigenschaften einer homologen Reihe von Säuren der allgemeinen Formel $HOOC-CHR-NH-(CH_2)_2-NH-CHR-COOH$ ($R = -COOH$, $-CH_2COOH$, $-(CH_2)_2COOH$). Aus dieser Reihe beschrieben wir zuerst die EDDS in den Arbeiten [1, 2], in welchen wir uns mit der Synthese und dem Studium der Chelate der EDDS mit einer Reihe zweiwertiger Metallionen, mit Fe(III) und La(III) beschäftigten. In Arbeit [3] führten wir die pK -Werte der EDDM, EDDG und ihrer Komplexe mit den Kationen der Erdalkalimetalle an. Da wir bisher nur die Stabilitätskonstante des Lanthan(III)-Komplexes der EDDS ermittelt hatten, haben wir uns entschieden, in dieser Arbeit gründlicher die Komplexbildung dieser Reagenzien mit der ganzen Gruppe der Lanthanoide mit Hinblick auf das eventuelle Auftreten der EDDM und EDDG als vierzählige Liganden und auf die Möglichkeit einer höheren Koordinationszahl der Lanthanoide zu überprüfen. Inzwischen führten die Autoren [4, 5] die Stabilitätskonstanten dieser Säuren mit den Lanthanoiden an. Sie studierten allerdings nur Komplexe vom Typ ML und arbeiteten im Vergleich mit uns unter unterschiedlichen Bedingungen bzw. mit anderen Methoden.

Experimenteller Teil

Chemikalien und Lösungen

EDDS, EDDG und das Dikaliumsalz der EDDM synthetisierten wir nach [1, 3]. Die Lösungen der Lanthanoide bereiteten wir in Form der Nitrate aus Präparaten, die den Reinheitsbedingungen der Fa. SOJUZCHIM-EXPORT entsprachen. Das Hydrochlorid des 2,2',2''-Triaminotriäthylamins wurde wie in [6] beschrieben hergestellt. Zur Titration wurde aus der 50% Lösung hergestellte 0,1 N-NaOH verwendet.

Potentiometrische Messungen und Errechnung der Stabilitätskonstanten

Es wurden die pH-Werte unter Verwendung einer Glas- und einer gesättigten Kalomelektrode gemessen (Gerät PHM-26 der Fa. Radiometer). Zur Umrechnung auf die $[H^+]$ benutzten wir den Aktivitätskoeffizienten für H^+ -Ionen, der experimentell durch Messen des pH-Wertes von HCl-Lösungen bei $I = 0,1$ (KNO_3) und $t = 20^\circ C$ ermittelt wurde.

Benutzte Abkürzungen:

EDDM Äthylendiamin- N,N' -dimalonsäure.

EDDS Äthylendiamin- N,N' -dibernsteinsäure.

EDDG Äthylendiamin- N,N' -(α,α' -diglutar)-säure.

Mit 0,1 N-NaOH wurden Lösungen titriert, die $1 \cdot 10^{-3}$ M Komplexan und Metallion des Lanthanoids in äquimolaren (1 : 1) oder in halber Konzentration ($c_A : c_M = 1 : 0,5$) enthielten. Aus diesen Neutralisationskurven wurden die Stabilitätskonstanten der Komplexe K_{ML} und K_{ML_2} ausgewertet. Da die Bildung der Komplexe ML und ML_2 in unterschiedlichen Pufferbereichen erfolgt und nach vorläufigen Berechnungen andere Gleichgewichte nicht geltend werden, war es möglich, die Stabilitätskonstanten der Komplexe K_{ML} nach den in [6] angeführten üblichen Beziehungen zu errechnen und die Stabilitätskonstanten K_{ML_2} aus den Neutralisationskurven mit der halben Konzentration des Metallions (im Bereich der Werte $\alpha = 3,5-4$) aus den Beziehungen

$$K_{ML_2} = [ML_2]/[ML][L],$$

$$(4 - \alpha) c_L - [H] + [OH] = 4H_4L + 3H_3L + 2H_2L + HL,$$

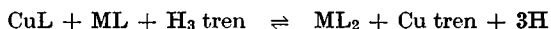
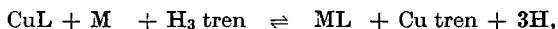
$$c_L = ML + 2ML_2 + H_4L + H_3L + H_2L + HL + L,$$

$$c_M = ML + ML_2$$

zu ermitteln.

Bei EDDM und EDDS wurde auch eine weitere Methode benutzt, die „tren“-Methode, welche das Cu^{2+} -Ion als Hilfsion verwendet.

Die Austauschgleichgewichte



stellten sich bei der Bildung von ML_2 -Komplexen der EDDS während einiger Minuten ein, so daß die Messungen titrimetrisch durchgeführt werden konnten. Mit 0,1 N-NaOH wurden Systeme titriert, die ein Konzentrationsverhältnis (1 : 10^{-3} M) $c_L : c_M : c_{H_3 \text{ tren}} : c_{Cu} = 1 : 1 : 1 : 1$, 0,5 : 0,5 : 0,5 bzw. 1 : 0,5 : 1 : 1 enthielten. Aus diesen Systemen mit „tren“ wurden K_{ML} und K_{ML_2} nach Beziehungen aus Arbeiten von Schwarzenbach [7] und Anderegg [8] nach Korrektur für viersättige Säuren errechnet. Systeme mit einem Verhältnis der Bestandteile 1 : 0,5 : 1 : 1 erlaubten die Errechnung von K_{ML} und K_{ML_2} aus zwei abgetrennten Pufferbereichen ein und derselben Titrationskurve nach ähnlichen Beziehungen wie im Falle der ersten zwei Konzentrationsverhältnisse. Dieses Verhältnis war vorteilhaft für die Auswertung der EDDM-Komplexe, bei welchen sich die Systeme mit „tren“ bei äquimolarem Verhältnis der Bestandteile wie auch die einfachen Titrationskurven in einigen Fällen wegen des Entstehens unlöslicher Verbindungen im geprüften pH-Bereich nicht gut auswerten ließen. Die zur Ausrechnung benutzten Stabilitätskonstanten der $Cu(II)$ -chelate von EDDM, EDDG wurden ebenfalls mittels „tren“-Methode ausgewertet, mit Werten für EDDM $\log K_{CuL} = 16,05 \pm 0,05$ und für EDDG $\log K_{CuL} = 15,15 \pm 0,02$. Für EDDS wurde der Wert $\log K_{CuL} = 18,80$ [2] und für $\log K_{Cu \text{ tren}} = 19,1$ [9] benutzt. Die Dissoziationskonstanten $H_3 \text{ tren}$ wurden aus der Arbeit [7] übernommen.

Elektrophoretische Messungen

Die Elektrophorese der Komplexe wurde auf Papier Whatman Nr. 2 durchgeführt. Versuchsanordnung und -bedingungen waren die gleichen wie in den Arbeiten [10, 11]. Grundlektrolyten waren Lösungen von EDDM, EDDS und EDDG in $2 \cdot 10^{-2}$ M bzw. $2 \cdot 10^{-3}$ M Konzentration (unterhalb pH 4,5), mit HNO_3 bzw. NaOH auf den gewünsch-

ten pH-Wert gebracht. In pH-Bereichen von geringer eigener Pufferkapazität der Reagenzien waren sie mit geeigneten Puffersystemen ergänzt. Die Lösungen waren auf die Ionenstärke 0,1 (KNO_3) eingestellt. Die Kationen der Lanthanoide wurden in Form von Lösungen der 1:1-Komplexe mit der jeweils geprüften Säure, deren pH-Wert annähernd 7 betrug, aufgetragen. Die Detektion wurde mit einer Lösung von Alizarin vorgenommen. Als Standard der relativen elektrophoretischen Beweglichkeit wurde Tetraäthylammoniumjodid benutzt, mit einer Korrektur der Elektrosmose auf Antipyrin.

Aus der relativen elektrophoretischen Beweglichkeit U in den waagerechten Teilen der Kurven $U = f(\text{pH})$ wurde die Zusammensetzung bzw. die Ladung der Komplexeileichen ausgewertet, aufgrund der Beziehung zwischen U , der Ladung Z und dem Molekulargewicht des Komplexes M : $U/Z = 14,7 \cdot 1/M^{-1/2} - 0,29$ nach [10].

Isolierung des Lanthan(III)-Salzes der EDDM: $\text{H}_6\text{La}_2\text{L}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Arbeitsvorschrift

$\text{H}_6\text{La}_2\text{L}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ isolierten wir durch Mischen der annähernd 0,05 M Lösungen von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ und des Dikaliumsalzes der EDDM im Verhältnis 2:3. Dabei bewährte es sich, das Reagens der Lösung des Metallions zuzugeben. Nach dem Abfiltrieren wurde der Niederschlag zunächst mit Wasser, das mit HCl auf den pH-Wert 3–4 angesäuert wurde und schließlich mit Äthanol gewaschen. Über P_2O_5 bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wies es bei der Elementaranalyse einen Gehalt der Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_{24}\text{La}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($M = 1208,5$) entsprechend auf.

Berechnet: 23,83% C, 4,08% H, 6,95% N, 22,98% La.

Gefunden: 23,31% C, 4,07% H, 6,85% N, 22,80% La.

Ergebnisse und Diskussion

Durch Interpretation der Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit bestimmten wir den Bildungsbereich der einzelnen Komplexe. Die Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit in Abhängigkeit vom pH (Abb. 1) haben bei EDDM mit der gesamten Gruppe der Lanthanoide im wesentlichen einen übereinstimmenden Verlauf mit zwei gut abgetrennten Wellen. Der kathodische Abschnitt endet im sauren Bereich mit einer Beweglichkeit = 0 und bestätigt die Bildung elektroneutraler Hydrogenkomplexe. Mit steigendem pH-Wert wächst die anodische Beweglichkeit steil an und endet im neutralen bis alkalischen Bereich mit einem breiten Plateau mit einer Beweglichkeit von ungefähr $-1,2$, was dem theoretischen Wert der Ladung des Komplexes des Zentralatoms mit zwei Molekülen des Reagenses ML_2^{5-} entspricht. Auf den elektrophoretischen Kurven trat aber bei EDDM nicht die Bildung der Komplexe ML^- in Erscheinung, was mit dem engen pH-Bereich, in welchem sich Komplexe ML^- bilden, zusammenhängt und welcher durch die Bildung stabiler Hydrogenkomplexe und der Komplexe ML_2^{5-} abgegrenzt wird.

Bei EDDS haben die Beweglichkeitskurven einen unterschiedlichen Verlauf. Der für U im anodischen Plateau festgestellte Wert weist eindeutig auf die Bildung des 1:1-Komplexes hin (theoretischer Wert U für Komplex ML^- ist annähernd $-0,4$), der bei niedrigen Lanthanoiden in einem breiten pH-Bereich stabil ist. Mit wachsender Atomzahl verkürzt sich der Existenzbereich dieses Komplexes, wobei ein weiteres anodisches Plateau um $U = -1,2$ dem Komplex ML_2^{5-} entspricht und nur bei den letzten Gliedern vom Ho bis zum Lu gut entwickelt ist.

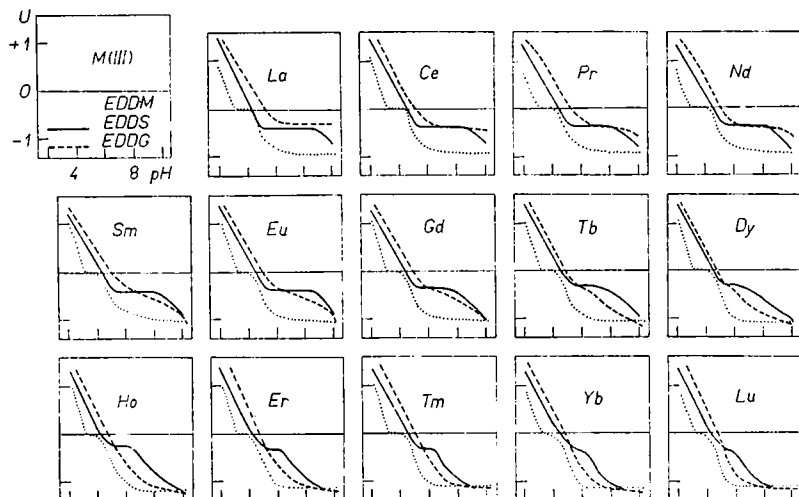


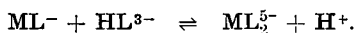
Abb. 1. Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit der Lanthanoidkomplexe in Abhängigkeit vom pH-Wert. Konzentration der Komplexane im Grundelektrolyten $c_L = 2 \cdot 10^{-2}$ M bzw. $c_L = 2 \cdot 10^{-3}$ M (unterhalb pH 4,5).

Auch bei EDDG kann ähnlich wie bei EDDS die Bildung stabiler Hydrogenkomplexe nicht beobachtet werden. Die niedrigsten Lanthanoide La–Nd bilden im gesamten studierten pH-Bereich nur den Komplex ML^- . Die Verschiebung der Komplexbildung in den alkalischen Bereich weist auf seine verhältnismäßig geringe Stabilität hin. Bei weiteren Lanthanoiden Sm–Dy ist das Plateau im Bereich der Beweglichkeit des Komplexes ML^- nur mäßig angedeutet, wobei die anodische Beweglichkeit mit dem pH-Wert weiter wächst. Bei Ho–Lu ist im pH-Bereich 7–9 ein breites Plateau ausgebildet. Theoretisch könnte die in diesem Bereich gemessene Beweglichkeit dem Dihydroxokomplex oder der Koordination eines zweiten Moleküls des Reagens entsprechen. In Analogie zu den zwei vorangegangenen Säuren sowie auch aufgrund der Auswertung der potentiometrischen Kurven neigen wir zur zweiten Möglichkeit, zur Bildung der Komplexe ML_2^{5-} .

Die Bildung der Komplexe ML und ML_2 wurde auch durch den Verlauf und durch Auswerten der Neutralisationskurven bestätigt. Die Neutralisationskurven des La und Ho mit EDDS sind auf Abb. 2. Bei den Kurven mit halber Konzentration des Metallions entspricht der erste Pufferbereich der Bildung von ML^- ,



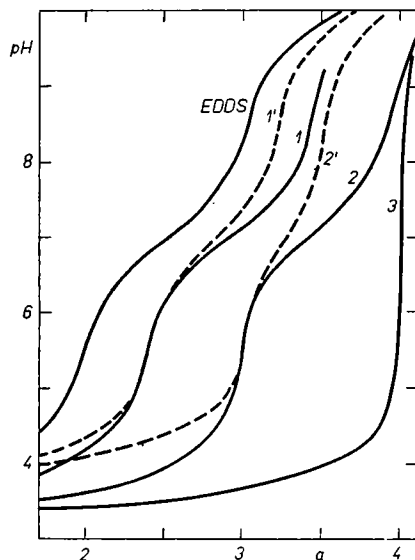
im weiteren Pufferbereich von den Werten $\alpha = 3-4$ an dissoziiert H_2L^{2-} in HL^{3-} , und es erfolgt die Bildung von ML_2^{5-}



Für den Fall, daß sich der Komplex ML_2^{5-} nicht bildet, wie das z. B. beim La ist, verläuft nur die Dissoziation H_2L^{2-} in einem pH-Bereich, der für die letzteren zwei Dissoziationskonstanten der Säure charakteristisch ist.

Abb. 2. Neutralisationskurven der $1 \cdot 10^{-3}$ M-EDDS allein und bei Anwesenheit von La(III) und Lu(III) bei verschiedenem Verhältnis der Konzentrationen $c_M : c_L$.

$c_M : c_L = 0,2 : 1$ (1. Lu, 1'. La); $0,5 : 1$ (2. Lu, 2'. La); $1 : 1$ (3. Lu).
 $a = \text{Mol NaOH/Mol EDDS}$.



Die Stabilitätskonstanten der Komplexe K_{ML} und K_{ML_2} ermittelten wir aus den potentiometrischen Neutralisationskurven, und bei EDDM und EDDS gewannen wir die Konstanten auch mittels Austauschmethode mit „tren“ zwecks Vergleich und genauere Bestimmung der Ergebnisse. Da die mit beiden Methoden ermittelten Ergebnisse sich um nicht mehr als $\pm 0,15 \log K$ unterscheiden, führen wir in Tabelle 1 nur die resultierenden Durchschnittswerte an. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bewegt sich im Falle der $\log K_{ML}$ um $\pm 0,05$, bei $\log K_{ML_2}$ um $\pm (0,05-0,1) \log K$.

Tabelle 1

Stabilitätskonstanten ($t = 20^\circ\text{C}$, $I = 0,10$)

M(III)	$\log K_{ML}$				$\log K_{ML_2}$			
	EDDM	EDDS	EDDG	EDDA* [12]	EDDM	EDDS	EDDG	EDDA* [12]
La	10,98	12,07	6,81	7,04	4,65			4,73
Ce	11,58	12,81	7,49	7,48	4,50			4,92
Pr	12,00	13,23	7,71	7,84	4,23			5,27
Nd	12,27	13,41	7,94	8,06	4,15			5,63
Sm	12,58	13,77	8,30	8,28	4,21			6,07
Eu	12,69	13,83	8,48	8,38	4,38		3,7	6,35
Gd	12,58	13,67	8,61	8,13	4,58	< 4,0	3,8	6,08
Tb	12,53	13,72	8,88	8,18	4,84	< 4,0	4,0	6,52
Dy	12,54	13,75	9,06	8,31	5,12	< 4,0	4,5	6,78
Ho	12,53	13,75	9,24	8,42	5,32	4,53	4,7	7,00
Er	12,45	13,76	9,37	8,59	5,64	5,06	5,36	7,45
Tm	12,40	14,00	9,59	8,75	5,88	5,35	5,95	7,64
Yb	12,46	14,11	9,82	8,93	6,22	5,78	6,46	7,92
Lu	12,45	14,15	10,00	9,09	6,46	5,97	6,52	8,48

* $t = 25^\circ\text{C}$, $I = 0,10$.

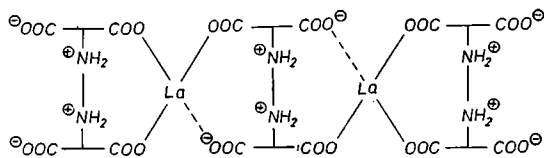
Bei EDDG wie auch bei EDDS waren die Konstanten K_{ML_2} nur im Falle der letzten vier Lanthanoide gut auswertbar, während bei Eu, Gd, Tb, Dy und Ho, bei denen sich Komplexe vom Typ ML_2 erst bei höheren pH-Werten bilden, auch die Bildung von Hydroxokomplexen das Gleichgewicht beeinflussen kann, wodurch die Genauigkeit der Auswertung von K_{ML_2} herabgesetzt war. Bei den niedrigsten Lanthanoiden bilden sich praktisch keine Komplexe vom Typ ML_2 , bzw. ihre Stabilität ist sehr gering ($\log K_{ML_2} < 3$).

Es kann also zusammenfassend festgestellt werden, daß bei allen geprüften Komplexen sich mit den Ionen der Lanthanoide Komplexe im Verhältnis $M : L = 1 : 1$ bilden und im Überschuß des Reagenses für EDDM Komplexe des Typs ML_2 charakteristisch sind, die sich im neutralen Bereich zu bilden beginnen. Bei EDDS und EDDG ist die Bildung von Komplexen ML_2 nur für schwerere Lanthanoide charakteristisch, und mit abnehmender Atomzahl verringert sich plötzlich ihre Bildungstendenz. Dieses unterschiedliche Verhalten der niedrigeren und höheren Lanthanoide bei EDDS und EDDG kann mit der Beteiligung auch einer weiter entfernten Karboxylgruppe im Falle der niedrigeren Lanthanoide erklärt werden, was bedeuten würde, daß in der Gruppe der Lanthanoide bei der Chelatbildung in Abhängigkeit vom Charakter des Liganden verschiedene Komplextypen auftreten können, bzw. niedrigere und höhere Lanthanoide können verschiedene Koordinationszahlen haben.

Eindeutige Schlüsse über die Zahl der sich an der Chelatbildung beteiligenden Donator-Atome bzw. über die Beteiligung der einzelnen Karboxyl- und $-NH$ -Gruppen sind aufgrund der Werte der Stabilitätskonstanten nicht möglich. Es kann aber aufgrund von Vergleichen mit der Stabilität ähnlicher chelatbildender Reagenzien eine teilweise Beurteilung vorgenommen werden. Die studierten Säuren können als von der Äthylendiamin- N,N' -diessigsäure (EDDA) abgeleitete Derivate betrachtet werden. Wenn wir die Komplexe mit diesem Grundtyp der Komplexe vergleichen, der maximal ein vierzähliger Ligand sein kann und andererseits die Komplexe mit denen der EDTA wegen der gleichen Anzahl möglicher Donatorgruppen vergleichen, sehen wir gegenüber der EDTA ein Absinken der Stabilitätskonstanten. Die Stabilität sinkt in der Reihenfolge $EDDS > EDDM > EDDG$, wobei allerdings erst die Komplexe der EDDG auf gleichem Niveau wie die vierzählige EDDA sind. Es ist interessant, daß die EDDM, die wegen sterischer Behinderungen wahrscheinlich als vierzähliges Reagens auftritt, was auch durch die bereitwillige Bildung von höheren Komplexen ML_2 zum Ausdruck kommt, bis um drei $\log K_{ML}$ -Einheiten stabilere Komplexe gibt als EDDA und EDDG, und auch der Verlauf der Abhängigkeit $\log K_{ML}$ als Funktion der Atomzahl der Lanthanoide ist unterschiedlich. Die erhöhte Stabilität der EDDM-Komplexe wird mit einem größeren kovalenten Anteil der Bindungen [5] in Zusammenhang gebracht. Ein weiterer Grund hierfür kann auch die unterschiedliche Struktur der Komplexe beider Reagenzien sein, wobei es sich bei der EDDM um eine Koordination handeln könnte, bei welcher eine Karboxylgruppe einer Aminogruppe vorgezogen wird. Was die Bildung von ML_2 -Komplexen betrifft, kann aufgrund der gleichen Stabilität vorausgesetzt werden, daß bei allen drei studierten Komplexen ein weiteres Molekül mit einer gleichen Anzahl von Donatorgruppen koordiniert wird, wahrscheinlich maximal dreizählig aufgrund der niedrigeren Werte als bei EDDA.

Wie schon erwähnt, zeichnet sich in dieser Reihe von Säuren EDDM durch die Bildung schwer löslicher Verbindungen im schwach sauren Bereich aus, von welchen im Falle von La die Verbindung $H_6La_2L_3 \cdot 8H_2O$ isoliert wurde. Da im sauren Milieu

EDDM die Struktur eines Zwitterions hat, setzen wir voraus, daß es sich um eine Verbindung vom Typ eines Salzes handelt mit der wahrscheinlichen Struktur



Schema 1

in welcher alle $-\text{NH}$ -Gruppen protoniert sind. Unlösliche Verbindungen ähnlichen Types $\text{H}_2\text{M(II)L} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ waren bei EDDM auch für zweiwertige Kationen [3, 13] isoliert worden.

Literatur

1. Majer, J., Špringer, V. und Kopecká, B., *Chem. Zvesti* **20**, 414 (1966).
2. Majer, J., Jokl, V., Dvořáková, E. und Jurčová, M., *Chem. Zvesti* **22**, 415 (1968).
3. Dvořáková, E., Struhár, M., Majer, J. und Kabelíková, L., *Chem. Zvesti* **27**, 313 (1973).
4. Babič, V. A. und Gorelov, J. P., *Zh. Anal. Khim.* **26**, 1832 (1971).
5. Gorelov, J. P. und Babič, V. A., *Zh. Neorg. Khim.* **17**, 641 (1972).
6. Dvořáková, E. und Majer, J., *Chem. Zvesti* **20**, 233 (1966).
7. Schwarzenbach, G. und Freitag, E., *Helv. Chim. Acta* **34**, 1492 (1951).
8. Anderegg, G., *Helv. Chim. Acta* **43**, 825 (1960).
9. Schwarzenbach, G., Gut, R. und Anderegg, G., *Helv. Chim. Acta* **37**, 937 (1954).
10. Jokl, V., *J. Chromatogr.* **14**, 71 (1964).
11. Jokl, V., Majer, J. und Mazáčová, M., *Chem. Zvesti* **18**, 584 (1964).
12. Thompson, L. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 1083 (1962).
13. Mashihara, M., Takeshi, A. und Murase, J., *Bull. Chem. Soc. Jap.* **46**, 844 (1973).

Übersetzt von A. Muchová