

# **Studium von Komplexbildungsgleichgewichten des Zn(II), Mg(II) und Ca(II) mit *N*-(Methylphosphon)iminodiessigsäure und Glycin-*N,N*-bis(methylphosphonsäure) mittels Kationenaustauschmethode**

Z. PIKULÍKOVÁ und A. MUCHOVÁ

*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät  
der Komenský-Universität, CS-832 32 Bratislava*

Eingegangen am 1. März 1984

Zur Publikation angenommen am 4. Oktober 1984

Es wurde der Einfluß der experimentellen Bedingungen (pH, Metallkonzentration und Ionenstärke) auf die Bestimmung von Stabilitätskonstanten mittels Kationenaustauschmethode untersucht. Am Beispiel der Mg(II)-, Ca(II)- und Zn(II)-Komplexe der *N*-(Methylphosphon)iminodiessigsäure (MPIDA) und Glycin-*N,N*-bis(methylphosphonsäure) (GDP) wurde festgestellt, daß bei Einhaltung optimaler Bedingungen die anhand dieser verhältnismäßig einfachen und schnellen Methode erzielten Ergebnisse für die analytische Praxis genügend genau sind und als Unterlage für die Errechnung von Separationsbedingungen für die Auftrennung von Kationengemischen dienen können.

The influence of experimental conditions (pH, cation concentration, ionic strength) on the determination of stability constants by the cation-exchange method has been investigated. By way of example of the Mg(II), Ca(II), and Zn(II) complexes of the *N*-(methylphosphonic)iminodiacetic (MPIDA) and glycine-*N,N*-bis(methylphosphonic) (GDP) acids it has been found that by keeping optimal conditions the results obtained by means of this relatively simple and quick method are sufficiently accurate for the analytical practice and may serve as underlying data for the calculation of necessary conditions for separation of cationic mixtures.

Проверено влияние условий эксперимента (рН, концентрация катиона, ионная сила) на определение констант устойчивости методом катионного обмена. На примере Mg(II), Ca(II) и Zn(II) комплексов *N*-(метилфосфоно)иминодиуксусной (MPIDA) и глицин-*N,N*-бис(метилфосфоновой) (GDP) кислот было найдено, что при соблюдении оптимальных условий результаты, получаемые этим относительно простым и быстрым

методом, достаточно точны для аналитической практики и могут служить основанием для расчета необходимых условий для разделения смеси катионов.

Die Anwesenheit von Komplexbildnern in der flüssigen Phase beeinflusst wesentlich das Ionenaustauschverhalten von Metallionen am Kationenaustauscher. Kriterium für die Eignung eines Reagens sind unterschiedliche Stabilitätskonstanten mit den zu trennenden Kationen. Je höher die Stabilität der Komplexe ist, umso niedriger sind die Ionenaustauschkonstanten und damit auch die Verteilungsverhältnisse. Bei der Wahl von günstigen Versuchsbedingungen für konkrete analytische Aufgaben sind daher die Stabilitätskonstanten ein guter Wegweiser. Sind daneben auch die Parameter des benutzten Ionenaustauschers bekannt, können die Trennfaktoren für Ionenpaare annähernd rechnerisch ermittelt werden.

In Umkehrung dazu können bei Einhaltung konstanter experimenteller Bedingungen durch Bestimmung der Verteilungsverhältnisse der Kationen bei An- und Abwesenheit eines komplexbildenden Reagens Angaben für die Bestimmung der Stabilität der entstehenden Komplexe gewonnen werden. Obgleich diese Problematik in Buchpublikationen beschrieben wird, haben sich praktisch nur wenige Autoren mit ihr befaßt [1—6], und es fehlen in der Literatur genauere Angaben für die Wahl der experimentellen Bedingungen. Wichtig sind vor allem eine geeignete Ligandkonzentration bzw. das Verhältnis  $c(\text{Kation})/c(\text{Ligand})$ , ein optimaler pH-Wert und die Ionenstärke.

Zwecks Untersuchung dieser Einflüsse studierten wir in der vorliegenden Arbeit mittels Kationenaustauschmethode die Komplexbildungsgleichgewichte der Ionen Ca(II), Mg(II) und Zn(II) mit von den Komplexonen abgeleiteten Stoffen, in denen die Karboxylgruppen teilweise durch Phosphongruppen ersetzt worden sind. Wir wählten die *N*-(Methylphosphon)iminodiessigsäure (MPIDA) und die Glycin-*N,N*-bis(methylphosphonsäure) (GDP).

## Experimenteller Teil

### Chemikalien und Geräte

*N*-(Methylphosphon)iminodiessigsäure (MPIDA),  $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{NO}_5\text{P}$ ,  $M_r = 227,11$ ;  
Glycin-*N,N*-bis(methylphosphonsäure) (GDP),  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_8\text{P}_2$ ,  $M_r = 263,08$ ;  
Dowex 50 WX4 (100—200 mesh; d. h. 0,150—0,075 mm, Gegenion  $\text{H}^+$ , prakt., Gesamtkapazität 5,02 mmol/g).

Stammlösungen waren:  $c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  
 $c(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{MPIDA} \text{ bzw. GDP}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

Die Synthese der Reagenzien, die Reinigung des Kationenaustauschers sowie seine Überführung in die Arbeitsform, die Bereitung der Stammlösungen und die benutzten Arbeitsgeräte wurden in früheren Arbeiten beschrieben [7, 8].

### *Herstellung der flüssigen Phasen*

Experimentelle Größen für die Errechnung der Komplexstabilitätskonstanten aus Ionenaustauschgleichgewichten sind der Verteilungskoeffizient  $d_M$  und das Verteilungsverhältnis  $D_M$  (Verteilung des Metallions aus Lösungen mit abgestuftem Überschuß des Reagens). Die Konzentration des Metallions muß zwar niedrig sein, aber noch eine genaue Bestimmung des Kations in der flüssigen Phase nach Einstellung des Ionenaustauschgleichgewichtes erlauben. Weitere experimentelle Anforderungen sind Einhaltung einer konstanten Qualität und Konzentration des Gegenions, sowie konstante Azidität.

Die Konzentration des Kations in der flüssigen Phase betrug  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , die Konzentration der studierten Reagenzien  $1 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Die Konzentration der Pufferlösungen (bei pH 7,5—8,5 Natriumdiäthylbarbiturat, pH > 8,5 Borsäure, pH 3—4 Ameisensäure, pH 4—5 Essigsäure) war  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . Es wurden Puffersysteme mit nur geringen komplexbildenden Eigenschaften gewählt, um eine Beeinflussung der studierten Komplexbildungsreaktionen auszuschalten. Die Regulierung des gewählten pH-Wertes erfolgte mit NaOH bzw. HNO<sub>3</sub>,  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Die Ionenstärke wurde mit einer Lösung von NaNO<sub>3</sub> auf den Wert  $I = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  eingestellt.

Die Bestimmung von  $d_M$  und  $D_M$  wurde bereits in [7] beschrieben. Nach Einstellung des Ionenaustauschgleichgewichtes und Trennung beider Phasen wurde in der flüssigen Phase die Metallionenkonzentration mittels Atom-Absorptions-Spektrophotometrie bestimmt.

### **Ergebnisse und Diskussion**

In der vorliegenden Arbeit wurden die experimentellen Bedingungen für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten einiger Metallionen mit zwei Komplexbildnern aus Kationenaustauschgleichgewichten untersucht. Der Zusammenhang zwischen Kationenaustauschverhalten und Komplexstabilitäten ergibt sich für den Fall, daß neutrale oder negativ geladene Komplexformen entstehen aus der Beziehung [9]

$$\log D_M \approx \log K - \log \{\beta_n\} - n \log ([L]/(\text{mol dm}^{-3})) + z \log \{Q\} - z \log ([A]/(\text{mol dm}^{-3})) \quad (1)$$

worin  $K$  = Ionenaustauschkonstante ( $\text{mol dm}^{-3}$ );

$\beta_n$  = Stabilitätskonstante der entstehenden Komplexform  $ML_n$ ;

$Q$  = Kapazität des Ionenaustauschers;

$A$  = Konzentration des Gegenions;

$z$  = Ladungszahl des Metallions.

Diese Beziehung gilt nur dann, wenn ein einziger Komplex der Zusammensetzung  $ML_n$  entsteht und  $[L]^n \beta_n \gg 1$ .

Schubert [1, 2] leitete nun unter Verwendung der Gleichgewichtskonstanten der Ionenaustausch- und Komplexbildungsreaktion und unter Berücksichtigung einiger Voraussetzungen (negative Ladung des entstehenden komplexen Teilchens, konstante Gegenionenkonzentration) eine Gleichung ab, mit deren Hilfe die Stabilitätskonstanten einkerniger Komplexe ohne großen experimentellen Aufwand errechnet werden können

$$\frac{d_M}{D_M} = 1 + [L]\beta_1 + [L]^2\beta_2 + \dots = A_{M-L} \quad (2)$$

Prinzip der Bestimmung ist also die experimentelle Ermittlung der Werte  $d_M$  und  $D_M$  am stark sauren Kationenaustauscher bei unterschiedlichen Ligandüberschüssen unter Einhaltung einer konstanten Ionenstärke in der flüssigen Phase. Aus den sich gegenseitig entsprechenden Werten  $A_{M-L}$  und  $[L]$  werden die Bruttostabilitätskonstanten nach *Leden* errechnet [10].

Die in dieser Arbeit beschriebenen Säuren sind Analoge der Nitrilotriessigsäure, in welcher eine (MPIDA) bzw. zwei Karboxylgruppen (GDP) durch eine Phosphongruppe ersetzt worden sind. Es handelt sich um eine vier- bzw. fünfwertige Säure. Bei beiden Stoffen wurde mittels Papierelektrophorese die Bildung negativ geladener Komplexe mit zwei- und dreiwertigen Kationen nachgewiesen [11]. Bei der Wahl der Kationen Ca(II), Mg(II) und Zn(II) berücksichtigten wir Ionen mit schwachem bis mittlerem Komplexbildungsvermögen, deren Komplexbildung mit den studierten Reagenzien bereits in früheren Arbeiten studiert und beschrieben wurde [11–14].

### *Einfluß des pH-Wertes auf die Bestimmung der Verteilungsverhältnisse*

Beide Reagenzien sind als schwache Säuren in Abhängigkeit von der Azidität mehr oder minder dissoziiert, so daß die Konzentration des freien, zur Komplexbildung befähigten Liganden sich sehr empfindlich mit dem pH-Wert ändert. Es wurden daher Serien von Lösungen mit konstantem Konzentrationsverhältnis Metall und Reagens ( $c_M = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $c_L / (\text{mol dm}^{-3}) = 1 \cdot 10^{-3}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$ ,  $3 \cdot 10^{-3}$  und  $4 \cdot 10^{-3}$ ), einer konstanten Ionenstärke ( $I(\text{NaNO}_3) = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ), aber unterschiedlichen pH-Werten hergestellt. Bei der Wahl der konkreten pH-Werte für die jeweiligen Systeme Kation—Reagens gingen wir von den Verteilungsverhältnissen jener Metallionen mit MPIDA und GDP aus, die in einer früheren Arbeit graphisch als Funktion  $D_M = f(\text{pH})$  wiedergegeben sind

[8]. Günstig erschien jener pH-Bereich, in welchem sich Verteilungsverhältnis und Verteilungskoeffizient deutlich unterscheiden, aber ihr Verhältnis noch keine zu geringen Werte annimmt. So bestimmten wir  $d_{Zn}$  bzw.  $D_{Zn-MPIDA}$  bei pH = 3,4; 3,8; 4,0; 4,2 und  $d_{Zn}$  bzw.  $D_{Zn-GDP}$  bei pH = 3,75; 4,0 und 4,25. Die pH-Werte der flüssigen Phasen mit Erdalkalimetallionen waren entsprechend ihren Komplexbildungseigenschaften in den schwach-alkalischen Bereich verschoben und zwar für die Bestimmung von  $d_{Ca}$  und  $D_{Ca-MPIDA}$  pH = 7,5 und 7,75 bzw.  $d_{Ca}$  und  $D_{Ca-GDP}$  pH = 7,7 und 8,0;  $d_{Mg}$  und  $D_{Mg-MPIDA}$  pH = 7,8; 8,3; 8,8 bzw.  $d_{Mg}$  und  $D_{Mg-GDP}$  pH = 7,8; 8,4; 8,8 und 9,2. Aus den Werten  $d_M$  und  $D_M$  und den sich entsprechenden Werten  $A_{M(L)}$  und  $[L]$  wurden die Stabilitätskonstanten errechnet. Bei der Ermittlung der freien Ligandkonzentration gingen wir von folgenden Dissoziationskonstanten der Säuren aus

MPIDA [15] $pK_{a1} = 2,0$ $pK_{a2} = 2,25$ $pK_{a3} = 5,57$ $pK_{a4} = 10,76$	GDP [16] $pK_{a1} = 1,73$ $pK_{a2} = 2,00$ $pK_{a3} = 5,01$ $pK_{a4} = 6,37$ $pK_{a5} = 10,80$
---	--

In der Literatur [11–14] wird für MPIDA und GDP die Entstehung von Komplexen der Zusammensetzung  $n(\text{Metall}) : n(\text{Ligand}) = 1 : 1$  beschrieben. Unter dieser Voraussetzung kann die Stabilitätskonstante aus der Beziehung

$$\beta = \frac{A - 1}{[L]} \quad (3)$$

errechnet werden [2].  $\beta$  ist in diesem Falle von  $[L]$  unabhängig, und die graphische Darstellung der Funktion  $(A - 1)/[L] = f([L])$  ist eine Gerade, die parallel zur x-Achse verläuft. Ihr Schnittpunkt mit der y-Achse ergibt den Wert für  $\beta$ .

Tabelle 1

Stabilitätskonstanten der Chelate des Mg(II), Ca(II) und Zn(II) mit MPIDA und GDP

Methode	log $\{\beta\}$					
	MPIDA			GDP		
	Mg(II)	Ca(II)	Zn(II)	Mg(II)	Ca(II)	Zn(II)
Ionenaustausch- chromatographie	6,4 ± 0,1	7,2 ± 0,2	13,2 ± 0,1	6,0 ± 0,2	7,0 ± 0,1	14,7 ± 0,2
Potentiometrie	6,28 <sup>a</sup>	7,18 <sup>a</sup>	—	5,8 <sup>c</sup>	7,00 <sup>c</sup>	13,48 <sup>d</sup>
	6,00 <sup>b</sup>	7,10 <sup>b</sup>	9,00 <sup>b</sup>			

Literatur: a) [12]; b) [11]; c) [14]; d) [13].

In Tabelle 1 sind die numerisch errechneten Werte für  $\beta$  angeführt, die aus Experimenten bei optimalen pH-Werten gewonnen wurden (Zn—MPIDA pH=3,8; Zn—GDP pH=4,0; Ca—MPIDA pH=7,5; Ca—GDP pH=8,0; Mg—MPIDA pH=8,3 und Mg—GDP pH=8,8). Die Ergebnisse sind der Durchschnitt aus vier Bestimmungen. Das Vertrauensintervall wurde aus der Variationsspanne für  $(1 - \alpha) = 0,95$  errechnet. Abb. 1, die aus experimentellen Werten [L] und den ihnen entsprechenden errechneten Werten  $\beta$  zusammengestellt ist, bestätigt die Unabhängigkeit der Werte  $\beta$  von [L] und damit auch die Bildung von Komplexen mit einem molaren Verhältnis 1 : 1.

Bei höheren bzw. niedrigeren pH-Werten sind die Komplexbildungsgleichgewichte auf die eine oder andere Seite verschoben und die erzielten experimentellen Daten sind ungenau. Als günstig erwiesen sich jene pH-Werte (bzw. Konzentrationen des freien Liganden), bei welchen sich mittlere Werte für  $A_{M-L}$  ergeben, d. h.  $A \approx 10-100$ .

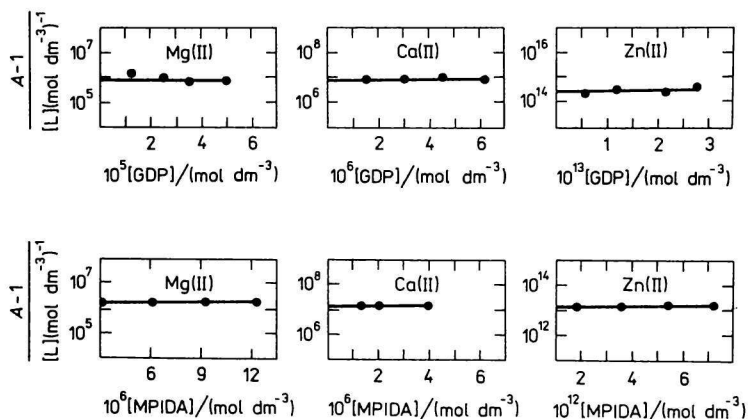


Abb. 1. Graphische Darstellung der Unabhängigkeit  $(A - 1)/[L]$  von [L].

### Einfluß der Metallionenkonzentration

Der Forderung nach einer sehr geringen Metallionenkonzentration sind mit Hinblick auf die Empfindlichkeit der benutzten analytischen Bestimmungsmethode (in unserem Falle Atom-Absorptions-Spektrophotometrie) Grenzen gesetzt. Wir überzeugten uns daher anhand eines Vergleichs der Resultate in Zn—MPIDA (pH=3,8) und Zn—GDP (pH=4,0) -Systemen bei unterschiedlichen Zn(II)-Konzentrationen ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  und  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) aber sonst gleichen

Versuchsbedingungen davon, daß eine Konzentration von  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  des Metallions ausreichend für den optimalen Verlauf der Komplexbildungsreaktion ist (Tabelle 2).

Tabelle 2

Einfluß der Metallionenkonzentration auf  $\log \{\beta\}$  der Zn(II)-Chelate  
 $c_L = 1-4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $I(\text{NaNO}_3) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $\text{pH} = 3,8$   
 (Systeme mit MPIDA);  $\text{pH} = 4,0$  (Systeme mit GDP)

Zn(II) $c/(\text{mol dm}^{-3})$	$\log \{\beta(\text{Zn-MPIDA})\}$	$\log \{\beta(\text{Zn-GDP})\}$
$1 \cdot 10^{-4}$	13,20	14,68
$2 \cdot 10^{-5}$	13,22	14,64

### Einfluß der Konzentration des Gegenions

Es wurde mit einem Kationenaustauscher in  $\text{Na}^+$ -Form gearbeitet, um einer Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration als Folge der Ionenaustauschreaktion bei Verwendung des Ionenaustauschers in  $\text{H}^+$ -Form vorzubeugen. Damit dem Reaktionsgemisch keine weiteren Kationen zugeführt werden, wurde für die Einstellung der Ionenstärke auf den Wert  $I = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  eine  $\text{NaNO}_3$ -Lösung benutzt. In einer Versuchsreihe wurde weiterhin der Einfluß der Ionenstärke auf die Werte der Stabilitätskonstanten untersucht. Unter sonst gleichen Bedingungen ( $c_{\text{Mg}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $c_L = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $\text{pH} = 8,3$  für MPIDA-Lösungen und  $\text{pH} = 7,85$  für GDP-Lösungen) führten wir die Bestimmung von  $\beta$  mit einer Serie von Lösungen mit abgestuften Werten der Ionenstärke durch und zwar:  $I(\text{NaNO}_3)/(\text{mol dm}^{-3})$ : 0,1; 0,15; 0,2 und 0,3. Durch Vergleich der Ergebnisse kamen wir zum Schluß, daß mit Zunahme der Ionenstärke die Werte für  $\beta$  nur

Tabelle 3

Einfluß der Ionenstärke auf die Bestimmung der Stabilitätskonstanten  
 $c_{\text{Mg}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $c_L = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $\text{pH} = 8,30$   
 (Systeme mit MPIDA);  $\text{pH} = 7,85$  (Systeme mit GDP)

$I(\text{NaNO}_3)$ ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	Mg-MPIDA			Mg-GDP		
	$d$	$D$	$\{\beta\}$	$d$	$D$	$\{\beta\}$
0,1	889,6	35,8	6,66	1004,0	122,0	6,43
0,15	522,0	39,5	6,30	494,0	93,1	6,40
0,2	251,5	18,2	6,31	267,0	64,9	6,07
0,3	95,1	7,5	6,35	107,4	39,1	5,82

gering abnehmen (Tabelle 3), dennoch die Erhaltung einer konstanten Ionenstärke bzw. der Gegenionenkonzentration unbedingt erforderlich ist.

Bei der Bewertung der in Tabelle 1 angegebenen Ergebnisse muß davon ausgegangen werden, daß die Ionenaustauschmethode im Vergleich mit potentiometrischen und spektrophotometrischen Messungen weniger genau ist. Dennoch sind die erzielten Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Werten für  $\beta$ , die mit jenen Methoden bestimmt wurden. Eine größere Abweichung tritt lediglich bei der Stabilitätskonstante der Zn(II)-Komplexe auf. Es ist aber wenig wahrscheinlich, daß z. B. von den bisher studierten Komplexen der MPIDA nur der Zn(II)-Komplex eine geringere Stabilität aufweist als der entsprechende NTA-Komplex. Durch Eintritt einer Phosphongruppe anstelle einer Karboxylgruppe in die NTA wird die Basizität des Stickstoffatoms aufgrund der höheren negativen Ladung der dissoziierten Phosphongruppen erhöht, und eine Folge davon sind stabilere Metallchelate [15] (Tabelle 4). Eine weitere Tatsache, die für

Tabelle 4

Gegenüberstellung der Komplexstabilitätskonstanten von Mg(II), Ca(II) und Zn(II) mit NTA, MPIDA und GDP

Metallion	log $\{\beta\}$		
	NTA	MPIDA	GDP
Ca(II)	6,33 <sup>a</sup>	7,16	6,94
Mg(II)	5,36 <sup>a</sup>	6,36	5,96
Zn(II)	10,66 <sup>b</sup>	13,16	14,68

a) Lit. [18]; b) Lit. [19].

die Richtigkeit des von uns ermittelten Wertes spricht, ist der für das Zn(II)-Chelat der *N*-(Äthylphosphon)iminodiessigsäure ermittelte Wert von  $\log \{\beta\} = 11,2$  [17].

Andererseits ist es nicht möglich, aufgrund von Informationen über die Substitution von Karboxylgruppen in der NTA durch Phosphongruppen die Werte der Stabilitätskonstanten zu extrapolieren [16]. So steigt die Stabilität der Ca(II)- und Mg(II)-Chelate von NTA  $\rightarrow$  MPIDA, nimmt aber in Richtung MPIDA  $\rightarrow$  GDP wieder ab. Als mögliche Erklärung dafür führt [16] die ziemlich große Ladung der Phosphongruppen an, die eine Annäherung durch ein einziges zweiwertiges Kation hindert.

Abschließend kann aus den vorliegenden Ergebnissen gefolgert werden, daß die Bestimmung der Stabilitätskonstanten durch Kationenaustauschmethode bei geringem Arbeitsaufwand und minimalen Ansprüchen inbezug auf Laborausüstung verhältnismäßig genaue Ergebnisse liefert, die mit Erfolg für die Errechnung von Verteilungsverhältnissen und letzten Endes geeigneter Bedingungen für die analytische Auftrennung von Gemischen benutzt werden kann.



**Literatur**

1. Schubert, J. und Richter, J. W., *J. Phys. Coll. Chem.* 52, 340 (1948).
2. Schubert, J., Rusell, E. R. und Myers, L. S., *J. Biol. Chem.* 185, 387 (1950).
3. Li, N. C., Doody, B. E. und White, J. M., *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 5859 (1957).
4. Li, N. C., Westfall, W. M., Lindenbaum, A., White, J. M. und Schubert, J., *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 5864 (1957).
5. Schubert, J., Lind, E. L., Westfall, W. M., Pflieger, R. und Li, N. C., *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 4799 (1958).
6. Galindo, G. und Zunino, H., *Talanta* 25, 447 (1978).
7. Muchová, A., Pikulíková, Z. und Majer, J., *Chem. Zvesti* 36, 97 (1982).
8. Muchová, A., Pikulíková, Z. und Majer, J., *Chem. Zvesti* 38, 781 (1984).
9. Inczédy, J., *Komplexné rovnováhy v analytickej chémii*. (Komplexgleichgewichte in der analytischen Chemie.) Alfa, Bratislava, 1974.
10. Leden, I., *Z. Phys. Chem.* 188A, 160 (1941).
11. Majer, J., Trin Van Quy und Valášková, I., *Chem. Zvesti* 34, 637 (1980).
12. Ockerbloom, N. und Martell, A. E., *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 2351 (1958).
13. Nikitina, L. V., Karmazina, L. D. und Djatlova, N. M., *Ž. Neorg. Chim.* 19, 3058 (1974).
14. Riečanská, E., unveröffentlichte Ergebnisse.
15. Schwarzenbach, G., Ackermann, H. und Ruchstuhl, P., *Helv. Chim. Acta* 32, 1175 (1949).
16. Westerbach, S., Rajan, K. S. und Martell, A. E., *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 2567 (1965).
17. Ackermann, H. und Schwarzenbach, G., *Helv. Chim. Acta* 32, 1543 (1949).
18. Bihigian, R. F. und Martell, A. E., *Progr. Rep. US At. Energy Comm. No. At(30-1) — 1823*, 1960.
19. Schwarzenbach, G. und Gut, R., *Helv. Chim. Acta* 34, 1589 (1956).

Übersetzt von A. Muchová