

Neue Komplexane. XXXVIII.

D,L-N-(2,3-Dihydroxypropyl)-N-karboxymethylaminoessigsäure Synthese, Studium der azidobasischen Eigenschaften, Chelatbildung mit Kationen der Erdalkalimetalle und mit zweiwertigen Kationen von Schwermetallen

J. MAJER, E. RIEČANSKÁ, Z. PIKULÍKOVÁ und M. SVIČEKOVÁ

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

Eingegangen am 26. März 1979

In der Arbeit werden die Synthese und das Studium eines Komplexans vom Monoamintyp und zwar der D,L-N-(2,3-Dihydroxypropyl)-N-karboxymethylaminoessigsäure beschrieben. Durch potentiometrisches Studium werden anhand der Titrationskurven die Stabilitätskonstanten der Chelate ML dieser Substanz mit den Kationen Mg(II) und Ca(II), weiterhin die Stabilitätskonstanten der Chelate ML und ML₂ mit den Kationen Cd(II), Co(II), Zn(II), Ni(II) und Pb(II) ermittelt. Die Stabilitätskonstante des Chelates CuL wurde durch Messen der Austauschgleichgewichtssysteme mit 2,2',2''-Triaminotriäthylamin ausgewertet. Durch elektrophoretisches Studium wurde die Chelatbildung und die Ladung der entstehenden Formen in einem breiten pH-Bereich bestätigt. Durch polarographisches Studium wurde die Komplexbildung der studierten Substanz mit dem Hg(II)-Kation ausgewertet. Es entsteht ein einziger Komplex HgL₂. Alle Messungen wurden unter einheitlichen Bedingungen $I = 0,10 \text{ M (KNO}_3\text{)}$, $t = 20^\circ\text{C}$ durchgeführt.

In this paper the preparation and study of new monoamine complexane, in particular D,L-N-(2,3-dihydroxypropyl)-N-carboxymethylaminoacetic acid is described. Stability constants of complexes ML of this compound with Mg(II) and Ca(II) ions and stability constants of complexes ML and ML₂ with Cd(II), Co(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) have been determined from the potentiometric neutralization curves. Stability constant of CuL chelate has been determined by measuring the displacement equilibrium systems with 2,2',2''-triaminotriethylamine. The chelate formation and the charge of mentioned complexes have been proved by electrophoretic analysis in the wide pH region. From the results of polarographic study the formation of HgL₂ chelate only has been confirmed. All measurements have been carried out under equal conditions $I = 0.10 \text{ M (KNO}_3\text{)}$, $t = 20^\circ\text{C}$.

В работе описывается синтез и изучение моноаминового комплексана, а именно D,L-N-(2,3-дигидроксипропил)-N-карбоксиметиламиноуксусной

einem Zweihalskolben auf eine Temperatur von ca. 70°C und gaben 40 ml Äthanol zu. 0,1 Mol des 3-Chlorpropan-1,2-diols lösten wir in 15 ml Äthanol, und diese Lösung tropften wir innerhalb von zwei Stunden aus einem Scheidetrichter in das Reaktionsgemisch unter gleichzeitigem Erwärmen unter dem Rückflußkühler auf dem Wasserbad auf eine Temperatur von 70—75°C. Schließlich wurde das Gemisch unter dem Rückflußkühler 6 Stunden lang bei Siedetemperatur des Lösungsmittelgemisches erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und unter Kühlung mit Eis mit 20%iger HCl auf einen pH-Wert von ca. 1,5 gebracht. Im Unterdruck wurde es fast bis zum Trocknen eingeeengt und die Substanz in absoluten Äthylalkohol extrahiert. Unlösliche anorganische Salze wurden heiß abfiltriert. Nach längerem Kühlen kristallisierte die DPKA als weißes pulverförmiges Produkt in 40—50%iger Ausbeute aus. Sie wurde 4mal aus 50%igem Äthylalkohol und schließlich aus heißem Wasser umkristallisiert.

Analyse der DPKA

Für $C_7H_{13}NO_6$ (207,185) berechnet: 40,58% C, 6,32% H, 6,76% N; gefunden: 40,47% C, 6,34% H, 6,70% N. Schmelztemperatur 135—136°C unter Zerfall.

Von der Reinheit des Präparates überzeugten wir uns durch potentiometrische Neutralisationstiteration mit einem Ergebnis von 99,60%. Identität und Struktur der DPKA prüften wir mittels NMR- und IR-Spektroskopie.

NMR-Spektrum

Die Spektren wurden am Spektrometer Tesla BS 487 A gemessen. Die Substanz wurde in D_2O gelöst, als inneren Standard benutzten wir tertiären Butylalkohol — OD. Die Lage der Resonanzsignale hängt im allgemeinen vom pD ab. Auf dem Spektrum wird ein Singulett mit einer relativen, vier Protonen entsprechenden Intensität beobachtet, das das Signal der Protonen beider an die Karboxylgruppe gebundenen Methylengruppen ist. Das NMR-Spektrum des alkoholischen Teiles des Moleküls kann von den Signalen der $-CH_2-$ Gruppen ausgehend interpretiert werden, die der Teil AB aus dem System ABC sind. Ihre relative Intensität ist in jedem Falle zwei Protonen äquivalent. Das Signal der Methingruppe ist ein Multipllett infolge der Interaktion mit den Methylengruppen auf beiden Seiten. Die Intensität dieses Multipletts entspricht einem Proton.

IR-Spektrum

Für die Gewinnung des infraroten Spektrums brachten wir das Muster in die Form einer KBr-Tablette. Das Spektrum wurde am Spektrophotometer Perkin—Elmer 377 aufgenommen. Das Spektrum weist eine sehr starke Absorptionsbande mit einem Maximum bei 3300 cm^{-1} auf, die der Valenzvibration der im Molekül anwesenden OH-Gruppen zugeschrieben werden kann. Eine annähernd gleich intensive Bande mit einem Maximum bei 1715 cm^{-1} ($\nu(C=O)$) entspricht der Anwesenheit der Karboxylgruppe in protonierter Form. Die vorausgesetzte Betainstruktur bestätigt deutlich die Absorptionsbande $\nu_{as}(COO^-)$ mit einem Maximum bei 1410 cm^{-1} , während die Absorptionsbande $\nu_s(COO^-)$ im Spektrum nur als Schulter der Absorptionsbande $\nu(C=O)$ mit einem Maximum bei 1635 cm^{-1} existiert. Ebenfalls wenig ausdrucksvoll ist die Absorptionsbande $\nu(NH^+)$, die im Spektrum als breite, sehr wenig intensive Bande im Bereich von 2500 cm^{-1} existiert.

Potentiometrische Messungen

Die Dissoziationskonstanten der DPKA (H_2L) studierten wir mittels potentiometrischer Neutralisationstitrationen. Mit der Technik direkter potentiometrischer Neutralisationstitrationskurven studierten wir auch die Bildung von Chelaten der DPKA mit zweiwertigen Metallkationen und die Chelatbildung mit den Kationen der Erdalkalimetalle Mg(II) und Ca(II) im Verhältnis Metall : Ligand 1 : 1. Die Chelatbildung mit der Gruppe von Schwermetallkationen Cd(II), Zn(II), Co(II), Ni(II) und Pb(II) studierten wir im Verhältnis Metall : Ligand 1 : 1 und auch 1 : 2. Die Anfangskonzentration der DPKA war bei den Titrationen $2 \cdot 10^{-3}$ M. Die Ausgangskonzentration der Nitrate der studierten Metalle war $2 \cdot 10^{-3}$ M bei den Messungen im Verhältnis Metall : Ligand 1 : 1 bzw. $1 \cdot 10^{-3}$ M bei den Messungen im Verhältnis 1 : 2. Die Titrationskurven der DPKA in Gegenwart äquimolarer Konzentrationen von untersuchten Ionen sind in Abb. 1 angeführt.

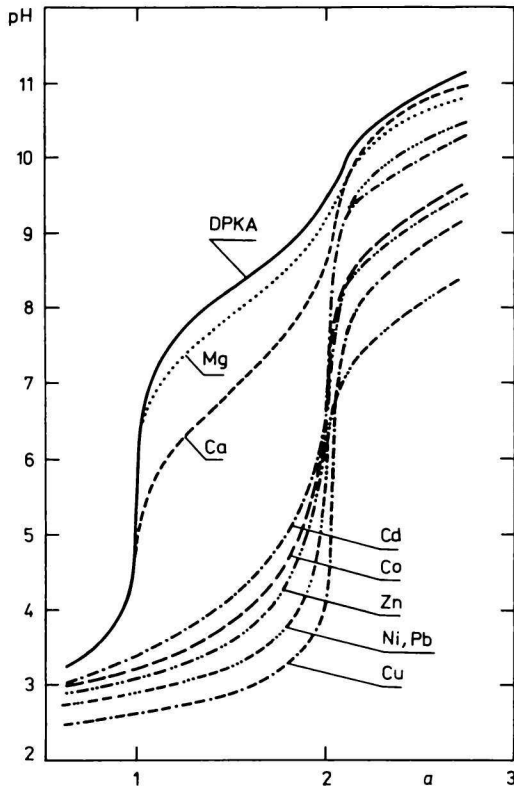


Abb. 1. Potentiometrische Neutralisationskurven der $2 \cdot 10^{-3}$ M-DPKA in freier Form und in Gegenwart äquimolarer Konzentrationen von Mg(II), Ca(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II) und Cu(II).

$a = \text{Mole NaOH/Mole DPKA}$; $I = 0,10 \text{ M (KNO}_3\text{)}$, $t = 20^\circ\text{C}$.

Die Titrationskurve der DPKA mit dem Cu(II)-Kation im Verhältnis 1 : 1 verläuft bei niedrigen pH-Werten. Deshalb benutzten wir für das Studium der Chelatbildung mit Cu(II) die Methode der Austauschreaktion mit 2,2',2''-Triaminotriäthylamin (tren) nach *Schwarzenbach* und *Freitag* [7].

Die Lösungen der Reagenzien bereiteten wir in redestilliertem, vor CO₂ geschütztem Wasser. Die Titrationsen wurden im Medium eines neutralen Elektrolyten (KNO₃) bei konstanter Ionenstärke $I = 0,10$ M und konstanter Temperatur von $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$ durchgeführt. Als Maßlösung benutzten wir 0,1 M karbonatfreies NaOH. Die Lösungen mischten wir in einem Strom reinen Stickstoffs. Die pH-Werte wurden am Gerät pHM 26 der Fa. Radiometer gemessen.

Die Meßkette wurde durch die Glaselektrode Radiometer G 202 B und eine gesättigte Kalomelektrode Radiometer K 401 gebildet.

Die Ausrechnung der Dissoziationskonstanten und der Stabilitätskonstanten der Chelate mit den Metallionen führten wir am Digitalrechner Gier nach einem von *Oravský* [8] zusammengestellten Programm durch.

Die Vertrauensintervalle der Werte der einzelnen Konstanten errechneten wir aus der Standardabweichung des Mittelwertes s_x mit Hilfe der Werte der Studentschen Charakteristik t für die Signifikanzschranke $\alpha = 0,05$.

Elektrophoretische Messungen

Das elektrophoretische Studium der Komplexe der DPKA führten wir auf Whatman 2-Papier unter Verwendung der in Arbeit [9] beschriebenen Apparatur und Arbeitsweise in einem pH-Bereich von 1,9 bis 9,4 durch. Als Grundelektrolyt benutzten wir die auf den gewünschten pH-Wert eingestellte $5 \cdot 10^{-2}$ M Lösung des geprüften Stoffs. Die Ionenstärke brachten wir auf den Wert $I = 0,10$ M (KNO₃). Im eigenen Pufferbereich regulierten wir den pH-Wert mit einer HNO₃- bzw. KOH-Lösung; außerhalb der eigenen Puffergebiete benutzten wir geeignete Puffer [10]. Die Kationen wurden in Form der $5 \cdot 10^{-2}$ M Lösungen ihrer Nitrate aufgetragen. Alle Versuche verliefen bei einer Temperatur von 20°C und einem Potentialgefälle von ca. 13 V cm^{-1} . Die relative Beweglichkeit lasen wir mit Hinblick auf die Beweglichkeit des Tetraäthylammoniumkations ($u = +1,00$) ab, korrigierten sie hinsichtlich der Elektroosmose (Standard der Elektroosmose ist Antipyrin, in sauren Lösungen Glukose).

Die Kurven der Beweglichkeit haben wir als Abhängigkeit $u = f(\text{pH})$ und gleichzeitig auch als $u = f(\text{pL})$ aufgetragen. Aus den horizontalen Bereichen der Beweglichkeitskurven bestimmten wir aus der Beziehung zwischen Beweglichkeit u und Ladung z und der Molekülmasse des wandernden Teilchens M :

$$\frac{u}{z} = a \cdot \frac{1}{\sqrt{M}} + b \quad [9]$$

den Bildungsbereich, die Ladung und Zusammensetzung der entstehenden Komplexe. Aus den absteigenden Kurvenästen ermittelten wir die annähernden Stabilitätskonstanten (Tabelle 4).

Polarographische Messungen

Die Komplexe mit dem Hg(II)-Kation studierten wir durch Prüfung der polarographischen funktionellen Abhängigkeit $E_{1/2} = f(\text{pH})$. Die für die gegebene Abhängigkeit gültigen grundlegenden und für den konkreten Fall von Dikarbonsäuren hergerichteten theoretischen Beziehungen sind in unseren früheren Arbeiten [11, 12] angeführt.

Gerätetechnik, die Art der experimentellen Durchführung der einzelnen Messungen wie auch die Art der Auswertung der Ergebnisse sind mit jenen in den Arbeiten [11, 12] beschriebenen identisch.

Die Abhängigkeit $E_{1/2} = f(\text{pH})$ realisierten wir mit Hilfe von 11 Systemen mit annähernd gleichmäßig abgestuften pH-Werten in einer Spanne von pH 4 bis 8. Wir maßen die anodischen Wellen (großer Überschuss des Liganden) im Medium einer Britton—Robinson-Pufferlösung. Die Wellen hatten diffusen Charakter. Es bestätigte sich die Reversibilität der geprüften Systeme und zwar:

— durch Übereinstimmung von $E_{1/2}$ der anodischen und kathodischen Welle bei gleichem pH;

— durch Übereinstimmung des kathodischen und anodischen Einschnitts bei der oszillopolarographischen Kurve $dE/dt = f(E)$.

Die für die Bestätigung der Reversibilität der studierten Systeme wie auch für die Ausrechnung der Stabilitätskonstanten benutzten exakten Werte $E_{1/2}$ wurden diskontinuierlich (d. h. Punkt für Punkt) gemessen. Wir benutzten die Methode dreier Elektroden im stromlosen Zustande [13]. Elektrodensystem: abgetrennte gesättigte Kalomelektrode—Quecksilbertropfenelektrode; Hilfselektrode GKE.

Tabelle 1

Experimentelle Werte der Funktion $E_{1/2} = f_1(\text{pH})$ bzw. $E_{1/2} = f_2(\log A)$ des Quecksilber(II)-Komplexes der DPKA, aus den anodischen Wellen ermittelt
 $I = 0,10 \text{ M (KNO}_3\text{)}; t = 20^\circ\text{C}$

Nr.	pH	$E_{1/2}$ mV	log A	log K_{HgL_2}
1	4,53	347	3,76	12,52
2	5,26	322	3,03	12,65
3	5,95	301	2,34	12,68
4	6,30	296	1,99	12,51
5	6,54	291	1,75	12,44
6	6,83	280	1,46	12,53
7	7,09	275	1,20	12,44
8	7,30	272	0,99	12,33
9	7,49	258	0,80	12,63
10	7,70	253	0,59	12,59
11	7,92	252	0,37	12,40

$$\log A = \log \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a2}K_{a1}} \right)$$

Die durch Auswertung der anodischen Wellen gewonnenen experimentellen Werte $E_{1/2} = f_1(\text{pH})$ bzw. $E_{1/2} = f_2(\log A)$ und die aus ihnen errechneten Werte $\log K_{\text{HgL}_2}$ sind in Tabelle 1 angeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Die studierte Substanz ist ein Komplexan, das neben dem Stickstoffatom und den Karboxylgruppen ebenfalls zwei alkoholische Hydroxyle als funktionelle Gruppen enthält. An frühere Studien über Reagenzien mit alkoholischen Gruppen im Molekül [1, 6, 10, 15—19] anknüpfend stellten wir diese Substanz durch einen neuen Syntheseweg dar.

DPKA ist ein Derivat des einfachsten Komplexans — der Iminodiessigsäure. Vom Standpunkt der azidobasischen Eigenschaften untersuchten wir die durch die Anwesenheit zweier an benachbarten Kohlenstoffatomen befindlichen Hydroxylgruppen bewirkten Veränderungen. Die DPKA ist mit der *N*-(2-Hydroxyäthyl)-iminodiessigsäure (HIDA) bzw. mit der *N*-(3-Hydroxypropyl)iminodiessigsäure (3-HIPDA) vergleichbar. Die Dissoziation des Protons aus der Karboxylgruppe verläuft unter ähnlichen Bedingungen wie bei den Stoffen HIDA bzw. 3-HIPDA, die zweifache Wirkung der Hydroxylgruppen hat aber eine Verminderung der Basizität des Stickstoffs zur Folge, was deutlich bei der zweiten Dissoziationskonstante (Tabelle 2) zum Ausdruck kommt.

Die studierte Substanz könnte als vier- bis fünf-donoriger Ligand auftreten unter der Bedingung, daß in die Koordination auch die Sauerstoffatome der alkoholischen Gruppen eingeschaltet würden. Die Koordination des Sauerstoffs der Hydroxyäthylgruppe der Substanz HIDA bei der Chelatbildung mit zweiwertigen Zentralionen bestätigten mehrere Autoren [20, 21] durch direkte Röntgenstrukturanalyse. Es kann vorausgesetzt werden, daß die DPKA wie die HIDA reagieren wird, daß also die Sauerstoffatome beider Karboxylgruppen, das Stickstoffatom und ein Sauerstoff aus der Hydroxylgruppe in die Koordination eingeschaltet

Tabelle 2

Dissoziationskonstanten der DPKA im Vergleich
mit den Werten für HIDA und 3-HIPDA

	DPKA <i>a</i>	HIDA <i>b</i>	3-HIPDA <i>c</i>
$\text{p}K_{a1}$	$2,01 \pm 0,03$	2,21	2,06
$\text{p}K_{a2}$	$8,29 \pm 0,01$	8,66	9,24

a) Diese Arbeit $I = 0,10 \text{ M}$, $t = 20^\circ\text{C}$.

b) Literatur [14] $I = 0,10 \text{ M}$, $t = 20^\circ\text{C}$.

c) Literatur [14] $I = 0,10 \text{ M}$, $t = 30^\circ\text{C}$.

werden. Diese Voraussetzung bestätigten die Ergebnisse potentiometrischer und auch elektrophoretischer Studien. Die Stabilität der Chelate mit den studierten zweiwertigen Zentralionen nähert sich den Werten für HIDA. Der Induktionseffekt der zwei Hydroxyle an den benachbarten Kohlenstoffen beeinflusste die Basizität des Stickstoffs und trat auch bei der Chelation ausdrucksvoll in Erscheinung. Die DPKA verhält sich im Vergleich mit HIDA als ein schwächerer Ligand. Die Werte der in Tabelle 3 angeführten Stabilitätskonstanten sowie auch

Tabelle 3

Stabilitätskonstanten der Chelate der DPKA mit Metallkationen
 $I = 0,10 \text{ M (KNO}_3\text{)}; t = 20^\circ\text{C}$

M(II)	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
Mg	$3,02 \pm 0,06$	—
Ca	$4,41 \pm 0,05$	—
Cd	$7,26 \pm 0,04$	$12,17 \pm 0,06$
Co	$7,70 \pm 0,05$	$11,41 \pm 0,08$
Zn	$8,11 \pm 0,04$	$11,53 \pm 0,06$
Ni	$9,09 \pm 0,05$	$13,56 \pm 0,08$
Pb	$9,02 \pm 0,05$	$12,94 \pm 0,08$
Cu	$11,31 \pm 0,04$	—
Hg	—	$12,57 \pm 0,07$

$$\log \beta_1 = \log \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}; \quad \log \beta_2 = \log \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{M}][\text{L}]^2}$$

Tabelle 4

Annähernde Werte $\log \beta_1$, graphisch aus den
 elektrophoretischen Beweglichkeitskurven bestimmt

M(II)	$\log \beta_1$
Ba	2,6
Sr	3,0
Ca	4,6
Mg	2,6
Zn	7,8
Cd	7,55
Ni	>8,0
Co	7,5
Cu	>8,0
Pb	>8,0

Mit Hinblick darauf, daß unter den studierten Aziditätsbedingungen die anodischen Wellen nicht vollständig entwickelt sind, konnte experimentell die Beweglichkeit des ML_2^{2-} (U_2) und daher $\log K_2$ nicht bestimmt werden.

die Abhängigkeit auf Abb. 2 bringen diese Tatsache zum Ausdruck.

Auf Abb. 2 sind zum Vergleich ebenfalls die entsprechenden Werte für D,L-N-(2-Hydroxyäthyl)-N-karboxymethyl- α -alanin (HKMA α), eines von uns schon früher studierten [1] Stoffs, angeführt.

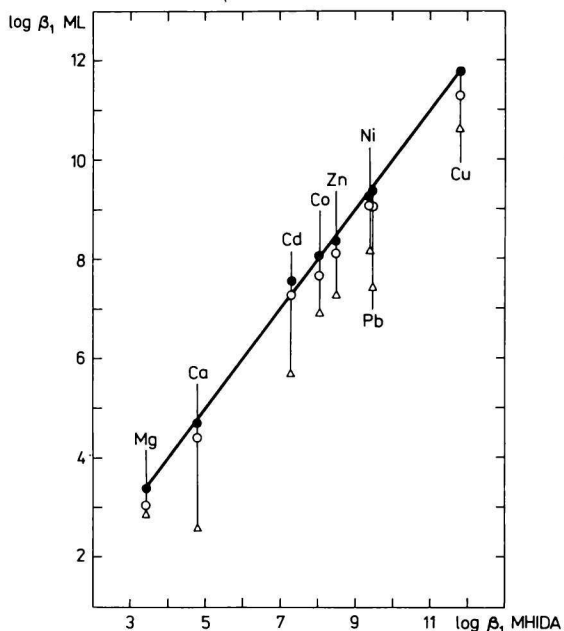


Abb. 2. Logarithmen der Stabilitätskonstanten ($\log \beta_1$) der Chelate zweiwertiger Metallkationen im Vergleich mit den entsprechenden Werten für N-(2-Hydroxyäthyl)iminodiessigsäure (HIDA) nach [14].

● HKMA α [1]; ○ DPKA; △ Iminodiessigsäure [14].

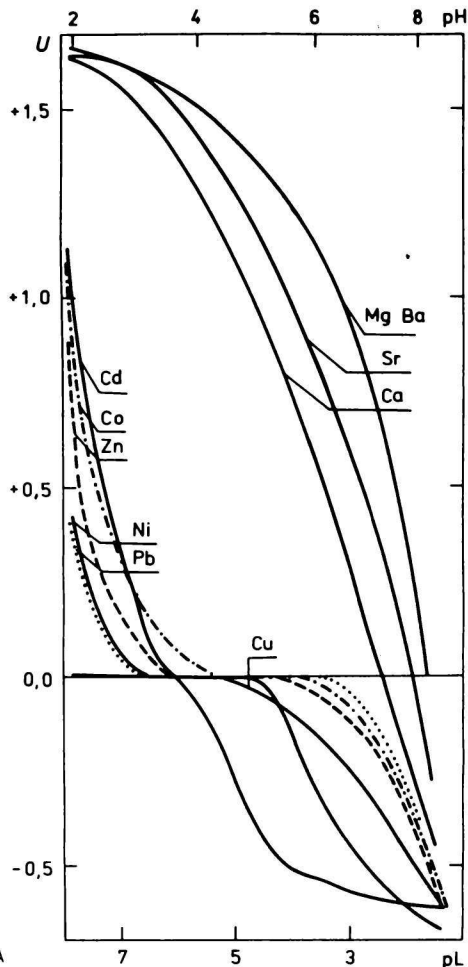


Abb. 3. Beweglichkeitskurven der Komplexe der DPKA.

$\text{pL} = -\log [L]$; u = relative elektrophoretische Beweglichkeit.

$I = 0,10 \text{ M (KNO}_3\text{)}, t = 20^\circ\text{C}.$

Bei einem Ligandenüberschuß bilden Zentralionen mit der Koordinationszahl 6 auch Komplexe vom Typ ML_2 . Die entsprechenden Werte der Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 3 angeführt.

Die Bildung von Komplexen und die Zusammensetzung der entstehenden Formen bestätigten wir auch durch elektrophoretisches Studium (Abb. 3). Die Beweglichkeitskurven für $Mg(II)$, $Ca(II)$, $Sr(II)$ und $Ba(II)$ weisen im sauren Bereich eine hohe kathodische Beweglichkeit auf, die der Beweglichkeit der freien Kationen entspricht. Im schwach sauren bis neutralen Bereich kommt es zu einem Absinken der kathodischen Beweglichkeit, was von der Bildung eines wenig stabilen Komplexes zeugt. Dies wird auch durch die Tatsache bestätigt, daß unter den gegebenen experimentellen Bedingungen auf den Kurven kein Plateau ist, das der Beweglichkeit einer einzigen Komplexform entspricht.

Die zweiwertigen Kationen $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Co(II)$ und $Ni(II)$ bilden im sauren Bereich einen elektroneutralen Komplex mit der wahrscheinlichen Zusammensetzung ML , der in einem verhältnismäßig breiten pH-Bereich stabil ist. Im neutralen Bereich wächst die anodische Beweglichkeit. Der anodische Kurvenverlauf erlaubt aber keine Schlußfolgerung darüber, ob es sich um die Bildung eines Hydroxokomplexes handelt oder — was wahrscheinlicher ist — um die Bildung des höheren Komplexes ML_2^{2-} .

Einen ähnlichen Verlauf hat auch die Kurve des Blei(II)-Chelates, wo allerdings im alkalischen Bereich mit Hinblick auf die Koordinationszahl des $Pb(II)$ und seine Affinität zum Sauerstoff das Entstehen eines negativ geladenen Hydroxokomplexes $[PbLOH]^-$ angenommen werden kann.

Im Gegensatz zu den übrigen zweiwertigen Kationen ist beim $Cd(II)$ die Bildung der ersten Komplexstufe ML unterdrückt und erscheint auf der Beweglichkeitskurve lediglich durch eine Andeutung der Welle mit der Beweglichkeit = 0 bei einem pH von ca. 3. Daran knüpft eine ausdrucksvolle anodische Welle an, die bereits im schwach sauren Bereich durch einen horizontalen Teil abgeschlossen wird. Dieser reicht bis in den alkalischen Bereich und entspricht der Bildung des stabilen Komplexes ML_2^{2-} .

Durch polarographisches Studium der Abhängigkeit $E_{1/2} = f(\log c_L)$ haben wir bewiesen, daß die DPKA bei der Interaktion mit Quecksilber(II)-Ionen Chelate im Verhältnis 1 : 2 des Typs HgL_2 bildet. Der Durchschnittswert für $\log \beta_2 = 12,52 \pm 0,07$.

Anhand des Studiums der Abhängigkeit $E_{1/2} = f(\log A)$ ermittelten wir den Existenzbereich der Quecksilber(II)-Komplexe. Der Verlauf der gegebenen Abhängigkeit (Linearität der Funktion und Wert des experimentell festgestellten Richtungskoeffizienten) bestätigen die Existenz eines einzigen Komplexes im gesamten studierten pH-Bereich (pH 4—8).

Literatur

1. Majer, J. und Riečanská, E., *Chem. Zvesti* 22, 15 (1968).
2. Riečanská, E., Majer, J., Bumbálová, A. und Kalina, M., *Chem. Zvesti* 28, 332 (1974).
3. Riečanská, E., Majer, J. und Bumbálová, A., *Chem. Zvesti* 28, 768 (1974).
4. Erdey, L., Gyimesi, J. und Meisel, T., *Acta Chim. (Budapest)* 21, 327 (1959).
5. Mighri, Z. und Rumpf, P., *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1975, 1160.
6. Špringer, V., Majer, J. und Kopecká, B., *Chem. Zvesti* 21, 481 (1967).
7. Schwarzenbach, G. und Freitag, E., *Helv. Chim. Acta* 34, 1503 (1951).
8. Oravský, V., unveröffentlichte Ergebnisse.
9. Jokl, V., *J. Chromatogr.* 14, 71 (1964).
10. Jokl, V., Majer, J., Scharf, H. und Kroll, H., *Mikrochim. Acta* 1966, 63.
11. Svičeková, M., Novák, V. und Majer, J., *Chem. Zvesti* 26, 309 (1972).
12. Novák, V., Svičeková, M., Dvořáková, E. und Majer, J., *Chem. Zvesti* 34, 73 (1980).
13. Vlček, A., *Chem. Listy* 48, 189 (1954).
14. Martell, A. E. und Smith, R. M., *Critical Stability Constants*. Plenum Press, New York 1974.
15. Jokl, V., Majer, J. und Mazáčová, M., *Chem. Zvesti* 18, 584 (1964).
16. Jokl, V. und Majer, J., *Chem. Zvesti* 19, 249 (1965).
17. Špringer, V., Karliček, R. und Majer, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 32, 774 (1967).
18. Jokl, V., Undeutsch, M. und Majer, J., *J. Chromatogr.* 26, 208 (1967).
19. Jokl, V. und Pikulíková, Z., *J. Chromatogr.* 50, 540 (1970).
20. Ananjeva, N. N., Polynova, T. N., Poraj-Košic, M. A. und Mitrofanova, N. D., *Koord. Khim.* 1, 850 (1975).
21. Poljakova, I. N., Polynova, T. N., Poraj-Košic, M. A. und Mitrofanova, N. D., *Zh. Strukt. Khim.* 17, 1131 (1976).

Übersetzt von A. Muchová