

NITROPHENOXAZINE ALS INDIKATOREN IN ACETONITRIL I. DISSOZIATIONSKONSTANTEN VON NITROPHENOXAZINEN

Z.STRÁNSKÝ und J.ČTVERÁČKOVÁ

Institut für analytische Chemie, Palacký-Universität, Olomouc

Eingegangen am 30. April 1971

Es wurden die Dissoziationskonstanten der Nitrophenoxazine in Acetonitril ermittelt und mit den HNP-Werten in Aceton und Pyridin korreliert. Als stärkste Säure ist 1,3,7,9-Tetranitrophenoxazin (pK_1 18,9), als schwächste 1-Nitrophenoxazin (pK_1 28,4) anzusehen. Sie bedecken also im Acetonitril den Bereich zwischen Bromkresolgrün und Azoviolett. Die Indikatoren zeigen keine Neigung weder zu Homo- noch zu Heterokonjugationen.

Bei der Indikatorenwahl handelt es sich bisher in vielen Lösungsmitteln um eine empirische Angelegenheit und bei der Ausarbeitung der Titrationsbestimmung werden eher die Eigenschaften der zu titrierenden Substanz, weit weniger aber die des Indikators und Lösungsmittels in Betracht gezogen. Erst in den letzten Jahren zeigte sich das Bestreben, auch Titrations in nicht-wäßrigen Medien auf solide theoretische Grundlagen zu stellen und damit zu ermöglichen, daß die Wahl des Indikators für eine bestimmte Titration Gegenstand vorhergehender Berechnungen wurde. Der erste wichtige Schritt besteht in der Schaffung einer auf die unendlich verdünnte Lösung im gegebenen Lösungsmittel als Standardzustand bezogene Aziditätsskala, die durch das Symbol $p\alpha_H^*$ gekennzeichnet wird^{1,2}. Die Titration in solchen Lösungsmitteln wird von den Analytikern offenbar bevorzugt werden, und zwar besonders dann, wenn die Glaselektrode außerdem gegen die Aktivität des solvatisierten Protons eine reversible Reaktion zeigt. Unter die Lösungsmittel dieses Typs gehört auch das namentlich von Coetzee und Mitarbeitern sowie von Kolthoff und Mitarbeitern³⁻⁵ eingehend untersuchte Acetonitril. Kolthoff empfahl auch eine verhältnismäßig einfache Methode der Glaselektrodenrechnung⁶ und maß die Dissoziationskonstanten zahlreicher, laufend verwendeter Indikatoren in Acetonitril^{7,8}. In den Nitrophenoxazinen ist eine neue Indikatorengruppe mit sehr vorteilhaften Farbeigenschaften zu erblicken⁹. Sie verhalten sich wie sehr schwache Säuren¹⁰ und dienen zur Bestimmung einer Reihe schwacher Säuren im Medium von Aceton und Pyridin¹¹.

In dieser Mitteilung werden die Dissoziationskonstanten der Nitrophenoxazine in Acetonitril gemessen, um so die Voraussetzungen für deren Verwendung auch in diesem Lösungsmittel zu schaffen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate. Die Nitrophenoxazine wurden laboratoriumsmäßig hergestellt¹². Die zur Messung der Dissoziationskonstanten verwendeten Vorratslösungen in Acetonitril wurden in folgenden Konzentrationen hergestellt: $1,6 \cdot 10^{-4} M$ beim 1-Nitrophenoxazin, $9,0 \cdot$

$\cdot 10^{-5} \text{M}$ beim 3-Nitrophenoxazin und seinen Methylderivaten, $1,2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ beim 1,3-Dinitrophenoxazin, $6,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$ bei den übrigen Polynitroderivaten. Das analysenreine Acetonitril wurde durch Schütteln mit für die Chromatographie bei 250°C aktiviertem Aluminiumoxid von Essigsäure befreit⁵. Desweiteren wurde es entwässert und durch wiederholtes Schütteln mit CaCl_2 , wasserfreiem Magnesiumsulfat und P_2O_5 basischer Verunreinigungen entledigt. Schließlich wurde es mit P_2O_5 über eine Kolonne mit 20 theoretischen Böden destilliert, wobei die Fraktion $80-81^\circ\text{C}$ gesammelt wurde. Der Wassergehalt war kleiner als $0,01\%$ (nach Fischer).

0,1M Tetrabutylammoniumhydroxidlösung im Benzol-Methanolgemisch (10 : 1). 100 g Tetrabutylammoniumbromid in 275 ml Wasser wurden mit 275 ml 10%igem KOH versetzt und mit gesättigter Kaliumjodidlösung gefällt, bis sich ein Niederschlag bildete. Der filtrierte Niederschlag wurde mit eisgekühltem Äthanol gewaschen und aus Essigsäureäthylester rekristallisiert (Smp. $144-145^\circ\text{C}$). 40 g entstandenes Jodid wurden in 90 ml wasserfreiem Methanol gelöst und mit 22 g carbonatfreiem Silberoxid versetzt, worauf auf übliche Weise fortgeschritten wurde¹³. Schließlich wurde die Lösung durch den Anionenaustauscher Amberlite IRA 410 in OH^- -Form¹⁴ gegossen. Der Titer wurde durch Titration von Benzoesäure in Aceton potentiometrisch kontrolliert. 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäure wurde durch Sulfonierung von *p*-Dichlorbenzol mit 10%igem Oleum bei Raumtemperatur hergestellt¹⁵, sie schied sich durch Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Bezug auf 80–90%ige Schwefelsäure aus. Nach Filtrieren wurde sie aus Dioxan rekristallisiert und im Vakuum bei 80°C getrocknet (Smp. $114-115^\circ\text{C}$; Lit.⁶ $104-105^\circ\text{C}$). 1M Tetrabutylammoniumhydroxidlösung in Wasser wurde durch Schütteln einer Tetrabutylammoniumbromidlösung mit geringem Silberoxidüberschuß hergestellt. Nach negativer Reaktion von Supernatant auf Bromid wurde die Suspension bei Kohlendioxidausschluß filtriert. Desweiteren wurden Tetraäthylammoniumpikrat³, von Ammoniumpikrat befreite Pikrinsäure⁶ und Tetraäthylammonium-2,5-dichlorbenzolsulfonat hergestellt. Die spektrophotometrischen Messungen wurden mittels Spektrometers „Beckman DU“, Modell G 2400 in 1,00 cm breiten Glasküvetten bei der Temperatur von $23 \pm 1^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Potentialmessung für die Berechnung der $\text{p}a_{\text{H}}^*$ -Werte wurde mit Hilfe des pH-Meters PHK-1 (Mikrotechna, Prag) bei derselben Temperatur in einem U-Meßgefäß durchgeführt. Sein breiterer Arm diente als Meßhalbzelle für die Beckman-Glaselektrode Nr. 40495, der engere Arm als Vergleichszelle und wurde mit $0,01\text{M-AgNO}_3$ in Acetonitril gefüllt. Der Raum beider Halbzellen wurde durch eine mit $0,1\text{M}$ Tetraäthylammoniumperchloratlösung gefüllte Salzbrücke mittels Fritten von G4-Dichte geteilt. Die Silberelektrode wurde durch elektrolytisches Versilbern eines Platinplättchens aus $0,05\text{M-Ag(CN)}_2^{(-)}$ hergestellt.

Eichung der Glaselektrode. Die Eichung wurde mittels der von Kolthoff und Chantooni⁶ empfohlenen Methode durchgeführt. Es gelangten Pikrat- und 2,5-Dichlorbenzolsulfonatpuffer zur Anwendung, jedoch nur das erste System wurde aus im weiteren angeführten Gründen für die Eichung in Betracht gezogen. Die Glaselektrode wurde vor der Messung 20 Minuten in reinem Acetonitril gehalten, dann in die Pufferlösung getaucht und während 1–2 Minuten wurde der stabilisierte Potentialwert abgelesen. Die Tetraäthylammoniumpikratkonzentration bewegte sich in einer Serie von zwölf zur Eichung verwendeten Puffern in Grenzen von 10^{-3}M bis $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ und die Pikrinsäurekonzentration (HA) in Grenzen von 10^{-4}M bis 10^{-2}M . $\text{p}a_{\text{H}}^*$ wurde aus der einfachen Gleichung $\text{p}a_{\text{H}}^* = \text{p}K_{\text{a}}^* + \log(c_{\text{A}^-}/c_{\text{HA}}) + \log f_{\text{A}^-}$ berechnet, wo für die Dissoziationskonstante der Pikrinsäure⁶ der Wert $K_{\text{a}}^* 10^{-11,0}$ verwendet wurde und der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten f aus der Grenzform der Debye-Hückelschen Gleichung (für D 37,5) berechnet wurde. Mittels der gewonnenen Werte wurde die Gerade unter Zuhilfenahme der Methode der kleinsten Quadrate nach Gleichung (E in Volt) $\text{p}a_{\text{H}}^* = 13,362 - 17 \cdot 10_8 E$ durchgeleitet.

Dissoziationskonstanten der Indikatoren. Vor jeder Messungsserie (6–8 Werte für jeden Indikator) wurde die Glaselektrode auf das Potential des Pikratpuffers mit $\text{p}a_{\text{H}}^* 10,89 (+145 \text{ mV})$

eingestellt. Die Werte der gegebenen Messungsserie wurden um die fallweisen Differenzen, die ± 5 mV nicht überschritten, korrigiert. Dann wurden 5 ml Indikatorenvorratslösung einpipetiert, es wurden 10 ml Acetonitril, 0,20 ml der den Puffer in Acetonitril bildenden 0,1N Säurelösung und 0,00–0,20 ml 0,1M Tetrabutylammoniumhydroxidlösung im Benzol–Methanolgemisch (10 : 1) zugegeben, wobei als Säuren in den Pufferlösungen Benzoe- und Diäthylbarbitursäure, sowie *p*-Bromphenol und 3,5-Dimethylphenol dienten. Ein Teil der so hergestellten Probe wurde in ein potentiometrisches Gefäß eingebracht, worauf das Potential gemessen wurde. Der Rest der Probe diente für die spektrophotometrischen Messungen in geschlossenen Küvetten. Ein Schutz der Proben gegen atmosphärisches Kohlendioxid war lediglich bei Mononitrophenoxazinen erforderlich.

Die spektrophotometrische Messung wurde im Bereich der basischen Form durchgeführt. Die Lage des Maximums und der Absorptionskoeffizient der basischen Form wurden in Lösungen bestimmt, die 5 ml Indikatorvorratslösung, 10 ml Acetonitril und 0,2 ml 0,1M Lösung einer quartären Base enthielten. Die Absorbanz der reinen, sauren Indikatorenform war bei der gewählten Wellenlänge zum Großteil vernachlässigbar und wurde in analogen Lösungen gemessen, die anstelle der quartären Base 0,2 ml den Puffer bildende 0,1M Säure enthielten. Der Einfluß der Volumänderungen beim Messen in den Puffern wurde korrigiert. Demgegenüber wurde der Einfluß kleiner Mengen des eingetragenen Benzols und Methanols auf die gemessenen Werte der Potentiale und des $p\alpha_{\text{H}}^*$ vernachlässigt. Das Lambert-Beersche Gesetz für die basische Form im Konzentrationsbereich von 10^{-5} – $2 \cdot 10^{-4}$ M wurde erfüllt. Die Dissoziationskonstanten wurden aus der Gleichung $pK_1^* = p\alpha_{\text{H}}^* + \log |A_2 - A| / |A - A_1| - \log f_1$ berechnet, wo A_1 die Absorbanz der reinen sauren Indikatorenform, A_2 die Absorbanz der reinen basischen Indikatorenform und A die Absorbanz des Gemisches beider Formen beim gegebenen $p\alpha_{\text{H}}^*$, und zwar bei der gewählten Wellenlänge und gleichen analytischen Gesamtkonzentration des Indikators, bezeichnen. Aus der Gesamtheit der Werte wurde für jeden Indikator der Vertrauensintervall $\pm K_n R$ für 95% Wahrscheinlichkeitsniveau berechnet. Die ermittelten Werte sind zusammen mit den in 50%igem Äthanol gewonnenen Werten¹⁰ in Tabelle I zusammengefaßt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie bereits im experimentellen Teil angeführt wurde, sollte die Glaselektrode für zwei Puffer, den Pikrat- und 2,5-Dichlorbenzolsulfonatpuffer, geeicht werden. Für 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäure wurde der Wert der Dissoziations- und Homokonjugationskonstanten⁶ $pK_a^* - 6,23$ und $K_b^* 4 \cdot 10^2$ angegeben. Die in beiden Puffern durchgeführten Messungen ergaben jedoch bei Verwendung der zitierten Konstanten zwei Systeme von Punkten, durch die keine einzige Gerade gelegt werden konnte. Unserer Meinung nach betrifft die Differenz zwischen der Kolthoffschen und unserer Messung die Werte für die 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäure, deren Puffer demnach zur Eichung nicht herangezogen wurden, und zwar aus folgenden Gründen: Die Messung in Pikratpuffern ist besser reproduzierbar, da zwischen dem Molekül der Säure und ihrem Anion keine Homokonjugation erfolgt^{4,6}, weiter kann zur $p\alpha_{\text{H}}^*$ Berechnung die einfache Gleichung herangezogen werden, wobei sich die Gemische durch ideale Pufferung auszeichnen. Der berechnete Richtungskoeffizient der durch ein System von Punkten für den Pikratpuffer (58,45 mV/pH) durchgelegten Geraden entspricht gut der theoretischen Neigung bei 23°C.

Die 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäure läßt sich schwer reinigen, da sie in Wasser, Äthanol und Äther zu stark löslich ist. Zur Kristallisation wird Benzol oder Toluol empfohlen. Aus diesen Lösungsmitteln kann ein zwischen 102 und 105°C schmelzendes Präparat erhalten werden. Hier erwies sich Dioxan als ideales Lösungsmittel zur Kristallisation, das die Gewinnung des Produktes mit dem Schmelzpunkt 114 bis 115°C ermöglichte. Interessanterweise sinkt bei der nachfolgenden Kristallisation aus Benzol oder Toluol der Schmelzpunkt wieder sukzessive. Die hier benützte Säure war also reiner als die von Kolthoff verwendete⁶ und es wurden für sie potentiometrisch die Werte pK_a^* 6,49 und K_h^* $7,5 \cdot 10^2$ gefunden.

Die eigentliche Messung von pK_1^* verläuft im alkalischen Bereich, die Puffer einiger schwächerer Säuren sind für die Eichung vorteilhafter. Bei der Messung der Dinitrophenoxazin konstanten wurden die Diäthylbarbitursäurepuffer verwendet. Für diese Säure wurden die Werte pK_a^* 23,4 und K_h^* 40 gefunden⁸. Durch Verwendung der zitierten Homokonjugationskonstanten der Gleichung für pa_H^* und der bekannten Diäthylbarbitursäurekonzentration und deren Salze wurde nach Gleichung (1)

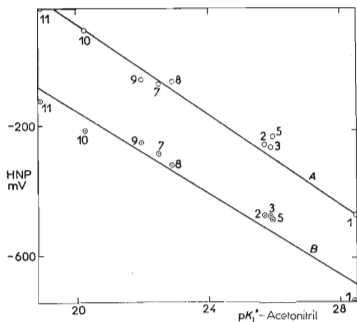


ABB. 1

Beziehung zwischen den HNP- und pK_1^* -Werten

A HNP-Aceton gegen pK_1^* -Acetonitril, B HNP-Pyridin gegen pK_1^* -Acetonitril; die Nummerierung entspricht der Tabelle I; HNP-Werte aus¹⁰ übernommen.

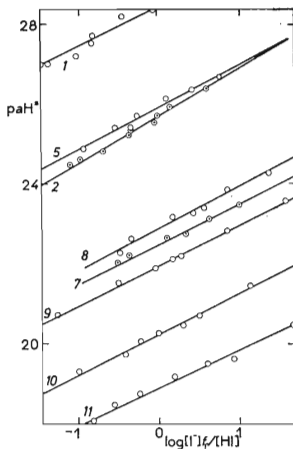


ABB. 2

Abhängigkeit des pa_H^* -Wertes vom Verhältnis der Konzentrationen der Indikatorfarbformen

Die Nummerierung entspricht der Tabelle I.

die Dissoziationskonstante der Diäthylbarbitursäure pK_a^* 23,3₇ bzw. 23,3₂ für die beim 3,7-Dinitro- bzw. 1,3-Dinitrophenoxazin durchgeführten Messungen berechnet.

$$K_a^* = (f \cdot a_H^*[c_s + c_a + K_b(c_s - c_a)]^2 \pm \sqrt{\{f \cdot a_H^* \cdot [c_s + c_a + K_b(c_s - c_a)]^2 - 4c_a c_s (f \cdot a_H^*)^2\}}) / 2c_a, \quad (I)$$

wo das Plus-Vorzeichen vor der Wurzel für $c_s > c_a$, das Minus-Vorzeichen für $c_a > c_s$ gelten und c_s bzw. c_a die Konzentration des Salzes, bzw. der Säure bezeichnen. Die sehr gute Übereinstimmung beider Werte mit den Literaturangaben bestätigt die Berechtigung, sich der Eichgeraden zu bedienen.

Die bei den Dissoziationskonstanten der Nitrophenoxazine bestehende Reihenfolge entspricht den Erwartungen und steht ungefähr in Übereinstimmung mit der in 50%igem Äthanol, Aceton und Pyridin gemessenen Reihenfolge¹⁰. Markant abweichende Änderungen in der Säurestärke zwischen 50%igem Äthanol und Acetonitril zeigen sich beim 1,7-Dimethyl-3-nitrophenoxazin und 1,3,9-Trinitrophenoxazin, bei denen Änderung in der Reihenfolge eintritt. Das besondere Aziditätsanwachsen bei den Dimethylderivaten des 3-Nitrophenoxazins in 50% igem Äthanol, das mit Hyperkonjugation erklärt wurde¹⁰, ist in Acetonitril nicht ausgeprägt. Gemeinsam mit der "normalen" Reihenfolge des 1,3,9-Trinitroderivats in Acetonitril wird ein weit größerer Einfluß der spezifischen Solvatationseffekte im amphiprotiden Lösungsmittel, wie dies beim 50%igen Äthanol der Fall ist, angedeutet. Auch wenn bei der untersuchten Indikatorengruppe keine lineare Korrelation der Dissoziationskonstanten oder der ihnen entsprechenden Werte zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln¹⁰ erwartet werden kann, wird die Säurestärke von ähnlichem Struktur- und gleichem Ladungstyp, doch nur in Lösungsmitteln mit ähnlichem Charakter ähnlich beeinflusst. Daher korrelieren die in Acetonitril gemessenen Werte verhältnismäßig gut mit den Werten der in Aceton¹⁰ gemessenen Potentiale der halben Neutralisierung (HNP). Dies steht in Übereinstimmung mit dem polaren aprotiden Charakter beider Lösungsmittel. Verhältnismäßig gut korreliert pK_I^* auch mit den HNP-Werten im Pyridin (Abb. 1).

Desweiteren ist auch erwähnenswert, daß die Differenzen zwischen in den 50%igem Äthanol und den in Acetonitril gefundenen pK_I -Werten ähnlich sind und die gleiche Tendenz bei steigender Anzahl der Nitrogruppen wie die zwischen dem pK_a -Wert in Wasser und in Acetonitril beim Nitrophenol zeigen und auf die Ähnlichkeit beider Modelle hinweisen (Tab. II). Offensichtlich sinken die Differenzen in beiden Fällen mit steigender Zahl der Nitrogruppen, und zwar in Übereinstimmung mit dem Grad, in dem die Stabilisierung des Anions durch die Resonanzmesomerie wächst, die sich stärker im Lösungsmittel des „weicheren Typs“ mit größeren Dispersionskräften äußert. Eine präzisere quantitative Analyse kann nicht durchgeführt werden, die Werte in beiden amphiprotiden Lösungsmitteln sind nicht konsistent, und zwar mit Rücksicht darauf, daß in die Unterschiede auch die Werte der Null-Aktivitäts-

TABELLE I
Dissoziationskonstanten der Nitrophenoxazine

Nr.	Substituiertes Phenoxazin	pK_1^* -Acetonitril	$\lambda_{\text{gem.}}$ nm	Säure im Puffer	$pK_{1-50\%}$ iges Methanol ^a
1	1-NO ₂	28,4 ₃ ± 0,18	620	3,5-Dimethylphenol	14,7
2	3-NO ₂	25,70 ± 0,09	610	<i>p</i> -Bromphenol	12,27
3	1-CH ₃ , 3-NO ₃	25,8 ₉ ± 0,07	610	<i>p</i> -Bromphenol	12,46
4	9-CH ₃ , 3-NO ₂	—	—	—	12,50
5	1,7(CH ₃) ₂ , 3-NO ₂	25,9 ₁ ± 0,08	610	<i>p</i> -Bromphenol	12,16
6	1,9-(CH ₃) ₂ , 3-NO ₂	—	—	—	12,06
7	1,3(NO ₂) ₂	22,4 ₈ ± 0,08	620	Diäthylbarbitursäure	11,17
8	3,7-(NO ₂) ₂	22,8 ₈ ± 0,08	710	Diäthylbarbitursäure	11,26
9	1,3,9-(NO ₂) ₃	21,9 ₅ ± 0,07	610	Benzoessäure	11,82
10	1,3,7-(NO ₂) ₃	20,2 ₃ ± 0,12	645	Benzoessäure	9,60
11	1,3,7,9-(NO ₂) ₄	18,8 ₈ ± 0,18	635	Benzoessäure	9,38

^a Werte aus Ref.¹⁰ übernommen.

TABELLE II
Differenzen zwischen den pK -Werten im protoaktiven Lösungsmittel und in Acetonitril

Verbindung	$pK_a^{\text{H}_2\text{O}}$	$pK_a^{50\% \text{Äthanol}}$	$pK_a^* \text{Acetonitril}$	Δp_a^K
1-Nitrophenoxazin	—	14,7	28,4	13,7
2-Nitrophenol	7,23 ^a	—	22,0	14,8
3-Nitrophenoxazin	—	12,3	25,7	13,4
4-Nitrophenol	7,15	—	20,7	13,5 ^a , 13,6 ^b
1,3-Dinitrophenoxazin	—	11,2	22,5	11,3
2,4-Dinitrophenol	4,11 ^a ; 4,0 ^b	—	16,0	11,9 ^a ; 12,0 ^b
1,3,7,9-Tetranitrophenoxazin	—	9,4	18,9	9,5
2,4,6-Trinitrophenol	0,71 ^a ; 0,35 ^b	—	11,0	10,3 ^a ; 10,7 ^b

^a Ref.⁴; ^b Ref.⁸.

koeffizienten und das Diffusionspotential zwischen dem 50%igen Äthanol und dem Wasser einbezogen sind.

Schließlich kann angeführt werden, daß bei den untersuchten Indikatoren unter Benützung niedriger Konzentrationen keine Heterokonjugation mit den Pufferkomponenten erfolgte. Sie wurde einerseits bei Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes auch in Gegenwart der Pufferkomponenten spektrophotometrisch nachgewiesen, wobei die Heterokonjugate unterschiedliche Lagen der Maxima von den reinen Indikatorenformen aufweisen, andererseits ergibt sich dies aus Abb. 2. Auf dieser

Abbildung ist die Abhängigkeit bei der Mehrzahl der Indikatoren geradlinig und zeigt bis auf 3-Nitrophenoxazin, wo eine mäßige Heterokonjugation zwischen dem Indikatorenanion und dem *p*-Bromphenol eintreten kann, eine einheitliche Neigung.

Abschließend sprechen wir Prof. Dr. H. Musso, Universität Marburg, für die Überlassung von Proben der Methylderivate des 3-Nitrophenoxazins unseren verbindlichsten Dank aus.

LITERATUR

1. Štráfelda F., Vozňáková Z.: Chem. listy 61, 451 (1967).
2. Bates R. G. im Buch: Coetzee J. F., Ritchie C. D.: *Solute-Solvent Interaction*, S. 83. Dekker, New York—London 1969.
3. Coetzee J. F., Padmanabhan G. R.: J. Phys. Chem. 66, 1708 (1962).
4. Coetzee J. F., Padmanabhan G. R.: J. Phys. Chem. 69, 3193 (1965).
5. Kolthoff I. M., Bruckenstein S., Chantooni M. K. Jr.: J. Am. Chem. Soc. 83, 3927 (1961).
6. Kolthoff I. M., Chantooni M. K. Jr.: J. Am. Chem. Soc. 87, 4428 (1965).
7. Kolthoff I. M., Bhowmik S., Chantooni M. K. Jr.: Proc. Natl. Acad. Sci. 56, 1370 (1966).
8. Kolthoff I. M., Chantooni M. K. Jr., Bhowmik S.: Anal. Chem. 39, 315 (1967).
9. Stránský Z., Grúz J.: diese Zeitschrift 34, 3732 (1969).
10. Stránský Z.: Acta Univ. Palackianae Olomucensis, im Druck.
11. Stránský Z., Grúz J.: Chem. zvesti, im Druck.
12. Grúz J., Stránský Z.: Acta Univ. Palackianae Olomucensis 27, 321 (1968).
13. Kucharský J., Šafařík L.: *Titrace v nevodných prostředích*, S. 82. Herausgegeben von SNTL, Prag 1961.
14. Cundiff R. H., Markunas P. C.: Anal. Chem. 30, 1450 (1958).
15. Crowell J. H., Raiford L. C.: J. Am. Chem. Soc. 42, 145 (1920).

Übersetzt von K. Grundfest.