

STUDIUM DER KOMPLEXVERBINDUNGEN IN LÖSUNG MITTELS PAPIERELEKTROPHORESE*

I. ELEKTROPHORETISCHE BEWEGLICHKEIT UND ZUSAMMENSETZUNG DER KOMPLEXE

VLADIMÍR JOKL

*Lehrstuhl für Analytische Chemie, Pharmazeutische Fakultät der Komenský-Universität,
Bratislava (Tschechoslowakei)*

(Eingegangen den 5. Juli 1963)

Professor A. Okáč zum 60. Lebensjahre gewidmet

ALLGEMEINES

Die Papierelektrophorese der niedermolekularen Verbindungen bietet eine unmittelbare Information über das Ladungszeichen der wandernden Ionen. Deshalb wurde die Papierelektrophorese in mehreren Fällen von physikalisch-chemischem Studium der Komplexverbindungen in Lösung mit der Absicht benutzt, das Ladungszeichen des Komplexions zu bestimmen oder zu bestätigen, bzw. auch die Ladungsgrösse abzuschätzen. Es handelte sich z.B. um Quecksilber (II)-Chlorokomplexe¹, Nickel (IV)-dimethylglyoximat², Eisen (III)-Antipyrin-Komplex³, Titankomplexe der Chromotropsäure⁴, Komplexe des Formaldoxims⁵, Eisen (III)-Salicylatokomplexe⁶, Komplexe der Äthylendiaminotetraessigsäure⁷, Fluorozirkonate⁸ u.a. In meisten Fällen handelt es sich um eine isolierte Bestimmung der elektrophoretischen Beweglichkeit unter angegebenen Bedingungen. Die so gewonnene Auskunft hat ziemlich begrenzte Bedeutung und kann leicht zu irrigen Resultaten führen. Wir haben uns überzeugt, dass man bei Verfolgung vom elektrophoretischen Verhalten der Komplexe unter möglichst breitem Umfang der Versuchsbedingungen wesentlich verlässlichere und ausführlichere Informationen über ihre Zusammensetzung und Stabilität bekommen kann. Die Papierelektrophorese kann auf diese Weise als eine weitere Methode für physikalisch-chemische Analyse der Komplexe in Lösung dienen. Das gilt allerdings nur für lösliche Komplexe mit negativ geladenen Liganden, wo sich mit der Komplexbildung die Ladung des Teilchens ändert.

Am zweckmässigsten zeigt sich die Verfolgung der Beweglichkeit des Zentralions im breiten Konzentrationsbereich des Komplexbildners im Grundelektrolyt. Graphische Darstellung dieser Abhängigkeit ist die "elektrophoretische Beweglichkeitskurve" (Fig. 1). An dieser sind die waagerechten Plateaus und die sinkenden Äste sichtbar. Die Plateaus beschränken das Konzentrationsgebiet, wo im Gleichgewichtsgemisch eine bestimmte Komplexstufe (oder auch "freies", nur hydratisiertes Zentralion) bei weitem überwiegt. Die Werte der Beweglichkeit in diesen Gebieten weisen auf Zusammensetzung und Ladung des betreffenden Komplexes hin. Dieser Zusammenhang wird in dieser Mitteilung behandelt. Die sinkenden Äste der Beweglich-

* Vorläufige Mitteilung: *Česk. Farm.*, 12 (1963) 44.

keitskurve entsprechen der Koexistenz von vergleichbaren Konzentrationen von zwei oder mehreren nachfolgenden Komplexstufen; die Beweglichkeitswerte in diesem Gebiet geben Auskunft über Stabilität der sich bildenden Komplexe. Dieses Problem wird in der weiteren Mitteilung dieser Reihe besprochen.

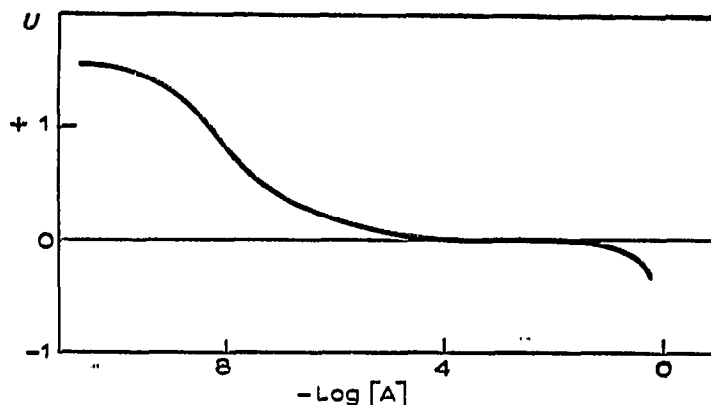


Fig. 1. Die experimentelle Beweglichkeitskurve vom Glycin-Kupfer (II)-Komplex. $c_{Cu} = 5 \cdot 10^{-2}$, $c_{Glycin} = 5 \cdot 10^{-2}$, resp. 1.0 für $[A] > 10^{-2}$; $T = 20^\circ$; $\mu = 0.1$ (KNO_3); $[A]$ = Konzentration des Glycinations; U = Beweglichkeit relativ zu $(C_2H_5)_4N^+$.

EINLEITUNG

Die Werte der elektrophoretischen Beweglichkeiten zeigen deutlich, dass sie mit der Zusammensetzung der wandernden Ionen in einer gesetzmässigen Beziehung stehen. Die Erwägungen über deren Charakter müssen unter Voraussetzung der geraden Proportionalität zwischen der Beweglichkeit in freier wässriger Lösung u_* und bei Papierelektrophorese u gemacht werden: $u = \rho \cdot u_*$ (wo ρ den Tortuositätskoeffizienten des Papiers bedeutet). Die meisten Betrachtungen gehen aus dem Gesetz von Stokes aus. Danach ergibt sich für die elektrophoretische Beweglichkeit bei einem Spannungsfälle von 1 V/cm der Wert:

$$u = \frac{z \cdot e \cdot \rho}{6\pi \eta r \cdot 300} = k \cdot \frac{z}{r} \quad (1)$$

wo z die Ladung des Ions und r seinen Halbmesser bedeutet. Die Anwendung der Gleichung stösst auf grössere Hindernisse. Es ist schwierig eindeutig und allgemein den effektiven Halbmesser von mehratomigen Ionen aus ihrer Zusammensetzung zu bestimmen. Die unregelmässige Form nimmt EDWARD⁹ in Betracht, indem er die Gleichung (1) korrigiert:

$$u = k \cdot \frac{z}{r_w} \cdot \frac{f_0}{f}$$

wo r_w den van der Waals-Radius und f/f_0 das Reibungsverhältnis für eine andere als Kugelförmige Partikel bedeutet. Für Komplexionen in Lösung ist es kaum möglich diese Grössen zu ermitteln. Die umgekehrte Proportionalität zwischen der äquivalenten Beweglichkeit u/z und der dritten Wurzel aus dem Ionenvolumen von Nucleotiden setzen MARKHAM UND SMITH¹⁰ voraus. GONICK¹¹ führt den Begriff des „effektiven Kugelvolumens“ als exponentieller Funktion der Anzahl empirisch bestimmter

Volumenelemente für einzelne Bauteile der organischen Ionen ein, um ihre Beweglichkeiten (in freier Lösung!) berechnen zu können. Die Grössen dieser Volumenelemente müssen durch empirische Konstanten korrigiert werden, welche nur für einzelne homologische Serien von Ionen gültig sind. Neuerdings korrigiert ELWORTHY¹² die an Hand von Modellen berechneten echten Ionenhalbmesser auf die Stokes-halbmesser mittels einer empirisch festgestellten Korrektion.

Die Benutzung von eindeutigeren Zahlendaten für Berechnung von Beweglichkeiten könnte der von LORENZ¹³ gefundene lineare Zusammenhang zwischen dem effektiven Halbmesser und der Anzahl der Atome des Ions ermöglichen, welcher für organische Ionen mit mehr als 5 Atomen gültig ist:

$$r = a + b \cdot N^*$$

wo N^* die Anzahl der Atome ist. Eine andere Möglichkeit hat HAIS¹⁴ angedeutet, welcher die umgekehrte Proportionalität zwischen der Beweglichkeit und dem Molekulargewicht m bei einer Reihe von Derivaten des Hydroxycumarins festgestellt hat:

$$\frac{u}{z} = k \cdot \frac{1}{m} \quad (2)$$

Diese Beziehung wurde in einigen Fällen von Komplexverbindungen benutzt^{2,4-6}.

Um grössere Anzahl von Versuchsdaten zu gewinnen, haben wir die oben angeführten Voraussetzungen bei einer Reihe von grösseren organischen und komplexen Ionen verfolgt, deren physikalische Hydratation gering ist. Wir haben keine befriedigende Korrelation zwischen der äquivalenten Beweglichkeit und der reziproken dritten Wurzel aus dem Ionenvolumen (aus krystallographischen Daten berechnet) gefunden. Eine annehmbare Korrelation gab es zwischen der Beweglichkeit und der reziproken Anzahl der Atome des Ions¹³ (die Wasserstoffatome ungeachtet), siehe Tabelle I. Bei der Verifikation der Beziehung von HAIS¹⁴ wurde festgestellt, dass sie in einem breiteren Umfang von Molekulargewichten nicht mehr den linearen Verlauf aufweist. Eine befriedigende lineare Korrelation haben wir zwischen der äquivalenten Beweglichkeit und der umgekehrten Wurzel aus dem Molekulargewicht des Ions gefunden (Tabelle I und Fig. 2).

Materialie

EXPERIMENTELLES

Die Substanzen (ausser die in Tabelle I mit^a und^b bezeichneten) wurden als 0.05 *M* wässrige Lösungen an befeuchtetes Papier aufgetragen (1-2 μ l). Die Grundelektrolyte wurden so gewählt, dass im Falle von organischen Säuren und Basen ihre vollständige Ionisation in die betreffende Stufe gesichert wurde. Im Falle von Komplexverbindungen garantierten die Konzentration des Komplexbildners und der pH-Wert der Lösung die Existenz der betreffenden Komplexstufe. Die Ionenstärke von Grundelektrolyten (ausser^a und^b) wurde durch Zusatz von KNO_3 auf den Wert $\mu = 0.1$ aufgestellt.

Arbeitsmethodik

Es wurde eine modifizierte Arbeitsweise nach PRUSÍK UND KEIL¹⁵ benutzt mit der Kühlung des Papiers durch eine isolierte Kühlplatte; die Stromzuleitungsbrücken

sind vom Elektrophoreogramm durch eine Cellophanmembrane abgetrennt, um die Dochtwirkung zu vermeiden. Die Kühlplatte wurde mittels Wasser vom Ultrathermostaten auf $20^\circ \pm 0.1^\circ$ temperiert. Die Elektrophorese verlief bei einem Spannungsgefälle von 15 V/cm etwa 1 Stunde.

Bei allen Versuchen wurde das Papier Whatman Nr. 1 benutzt, dessen Benetzungsgrad 1.2 war und sich während der Versuche nicht änderte.

Auswertung der Ergebnisse

Die Detektion wurde auf übliche Weise ausgeführt. Die Beweglichkeiten wurden als relative Werte gemessen, wobei das Tetraäthylammonium $(C_2H_5)_4N^+$ als Bezugsion diente¹⁶; seine Vorteile sind die volle Ionisation im ganzen pH-Bereich, keine Tendenz zur Komplexbildung, minimale Hydratation und keine Adsorption an das Papier. Seine Beweglichkeit wurde gleich $u = +1.00$ gestellt. Die Elektrosmose wurde mittels Antipyrin verfolgt¹⁶, in Lösungen mit $pH < 3$ mittels Glukose¹. Für die Auswertung wurde bei symmetrischen Flecken die Mitte, bei schwanzbildenden die Stelle der maximalen Intensität in Betracht genommen.

Die Beweglichkeitswerte^a (Tabelle I) wurden aus der Literatur¹⁷ durch Umrechnung auf relative Werte gewonnen. Als Grundwert der Umrechnung wurde die versuchsmässig ermittelte relative Beweglichkeit vom 3-Nitrobenzoat genommen.

Die Werte^b wurden auf dieselbe Weise nach der Abhandlung¹⁸ gewonnen (Vergleichssubstanz Piperidin).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Von den Beweglichkeitswerten in den Mitteilungen von FRANC UND WURST¹⁷ und BLAU¹⁸ wurden in die Tabelle I nur diejenigen aufgenommen, bei welchen das Migrationsmedium und ihre Ionisationskonstanten eine vollständige Ionisation sicherten. Darüber hinaus wurden die Werte der aromatischen Polynitro- und Polysulfo-verbin-

TABELLE I
DIE ÄQUIVALENTEN ELEKTROPHORETISCHEN BEWEGLICHKEITEN DER IONEN

Ion	Mol. Gew.	N*	u/z		
			exptl.	berechnet nach Gleichung	
			(3)	(4)	
3-Nitrophthalat	209.13	15	0.78 ^a	0.73	0.68
3-Nitrobenzoat	166.12	12	0.88	0.85	0.78
3,5-Dinitrobenzoat	211.12	15	0.84 ^a	0.72	0.68
2-Aminobenzoat	136.13	10	0.93 ^a	0.97	0.88
3-Aminobenzoat	136.13	10	0.87 ^a	0.97	0.88
4-Aminobenzoat	136.13	10	0.83 ^a	0.97	0.88
3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd	151.14	11	0.89 ^a	0.91	0.82
1-Naphthylamin-4-sulfonat	222.24	15	0.70 ^a	0.70	0.68
1-Naphthylamin-5-sulfonat	222.24	15	0.72 ^a	0.70	0.68
1-Naphthylamin-6-sulfonat	222.24	15	0.67 ^a	0.70	0.68
1-Naphthylamin-7-sulfonat	222.24	15	0.67 ^a	0.70	0.68
1-Naphthylamin-8-sulfonat	222.24	15	0.72 ^a	0.70	0.68
2-Naphthylamin-1-sulfonat	222.24	15	0.73 ^a	0.70	0.68

(Fortsetzung S. 455)

TABELLE I (Fortsetzung)

Ion	Mol. Gew.	N*	u/z		
			expl.	berechnet nach Gleichung (3)	(4)
2-Naphthylamin-5-sulfonat	222.24	15	0.70 ^b	0.70	0.68
2-Naphthylamin-6-sulfonat	222.24	15	0.70 ^b	0.70	0.68
2-Naphthylamin-7-sulfonat	222.24	15	0.70 ^b	0.70	0.68
1-Naphthol-4-sulfonat	222.23	15	0.76 ^b	0.70	0.68
1-Naphthol-5-sulfonat	222.23	15	0.76 ^b	0.70	0.68
2-Naphthol-6-sulfonat	222.23	15	0.74 ^b	0.70	0.68
2-Naphthol-8-sulfonat	222.23	15	0.77 ^b	0.70	0.68
2-Nitrophenolat	138.11	10	0.95 ^b	0.96	0.88
3-Nitrophenolat	138.11	10	0.86 ^b	0.96	0.88
4-Nitrophenolat	138.11	10	0.85 ^b	0.96	0.88
Benzoat	121.1	9	1.03	1.05	0.94
Salicylat	137.1	10	1.00	0.97	0.88
Phthalat	164.1	12	0.82	0.86	0.78
4-Sulfosalicylat	216.2	14	0.76	0.71	0.70
Tetramethylammonium	74.1	5	1.39	1.42	1.48
Tetraäthylammonium	130.3	9	1.00	1.00	0.94
Trimethyl-benzyl-ammonium	150.2	11	0.96	0.91	0.82
Arginin (C ₆ H ₁₅ O ₂ N ₄ ⁺)	175.20	12	0.90 ^b	0.82	0.78
n-Butylammonium	74.14	5	1.28 ^b	1.42	1.48
Diäthylammonium	74.14	5	1.40 ^b	1.42	1.48
Dimethylammonium	46.08	3	2.07 ^b	1.87	(2.28)
Äthanolamin (C ₂ H ₈ ON ⁺)	62.08	4	1.51 ^b	1.58	(1.78)
Äthylammonium	46.08	3	2.02 ^b	1.87	(2.28)
Piperidin (C ₅ H ₁₂ N ⁺)	86.15	6	1.17	1.30	1.28
n-Propylammonium	60.11	4	1.44 ^b	1.61	(1.78)
Pyrrolidin (C ₄ H ₁₀ N ⁺)	72.12	5	1.67 ^b	1.44	1.48
Methylammonium	32.07	2	2.38 ^b	2.31	(3.28)
[Cu(C ₂ O ₄) ₂] ²⁻	239.6	13	0.71	0.66	0.74
[Cu(Malon) ₂] ²⁻	267.6	15	0.56	0.61	0.68
[Cu(Sulfosal) ₂] ²⁻	495.9	29	0.36	0.37	0.48
[Co(OH ₂) ₆] ²⁺	167.0	7	0.80	0.85	1.13
[Ni(en) ₃] ²⁺	239.0	13	0.68	0.66	0.74
CoX ⁻	247.04	14	0.57	0.64	0.70
AlY ⁻	315.1	21	0.60	0.54	0.56
CoY ²⁻	347.04	21	0.49	0.50	0.56
Al-meso-DBTA ⁻	343.3	23	0.60	0.50	0.54
Co-meso-DBTA ²⁻	375.24	23	0.45	0.47	0.54
Co-DPTA ²⁻	377.24	23	0.47	0.47	0.54
Al-Chenta ⁻	369.3	25	0.60	0.48	0.52
Co-Chenta ²⁻	401.24	25	0.43	0.44	0.52
Al-DL-DBTA ⁻	343.3	23	0.60	0.50	0.54
Co-DL-DBTA ²⁻	375.24	23	0.43	0.47	0.54
[Co(Glycin) ₃] ⁻	281.1	16	0.54	0.58	0.65
[Co(Alanin) ₃] ⁻	323.1	19	0.47	0.53	0.59
[Co(Leucin) ₃] ⁻	449.3	28	0.38	0.40	0.49
[Co(Methionin) ₃] ⁻	503.6	28	0.34	0.37	0.49
[Cu(Glutamat) ₂] ²⁻	353.7	31	0.46	0.49	0.47
Variationskoeffizient				± 8.6%	± 13.5%

^a Werte nach Zit. 17; ^b Werte nach Zit. 18.

en = Äthylendiamin, H₃Y = Äthylendiamino-tetraessigsäure, H₃X = Nitrilotriessigsäure, meso-DBTA = meso-2,3-Diaminobutan-tetraessigsäure, DL-DBTA = DL-2,3-Diaminobutan-tetraessigsäure, DPTA = 2-Hydroxy-1,3-diaminopropan-tetraessigsäure, Chenta = 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure.

dungen ausgelassen; bei diesen führt die erhöhte Hydratation durch Wasserstoffbindungen nach GONICK¹¹ zur Verminderung des effektiven Halbmessers und zu anomalen Werten von Leitvermögen (und damit auch elektrophoretischer Beweglichkeit).

Die numerischen Data der Tabelle I wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate verarbeitet und führten zu empirischen Gleichungen:

$$\frac{u}{z} = 14.7 \frac{1}{\sqrt{m}} - 0.29 \quad (3)$$

berechnet auf Grund der Molekulargewichte m , oder:

$$\frac{u}{z} = 6.00 \cdot \frac{1}{N^*} + 0.28 \quad (4)$$

berechnet auf Grund der Anzahl der Atome N^* ausgenommen die Wasserstoffatome.

Bei Berechnung von Konstanten der Gleichung (4) wurden Werte der Ionen mit weniger als 5 Atomen unterlassen, aber auch so weisen die berechneten Beweglichkeiten einen ziemlich grossen Variationskoeffizienten.

Wesentlich bessere Resultate gewinnt man nach der Gleichung (3), siehe Fig. 2. Die Anwendung der Korrelation zwischen der Beweglichkeit und der umgekehrten Wurzel aus dem Molekulargewicht scheint gerechtfertigt zu sein, wenn man die

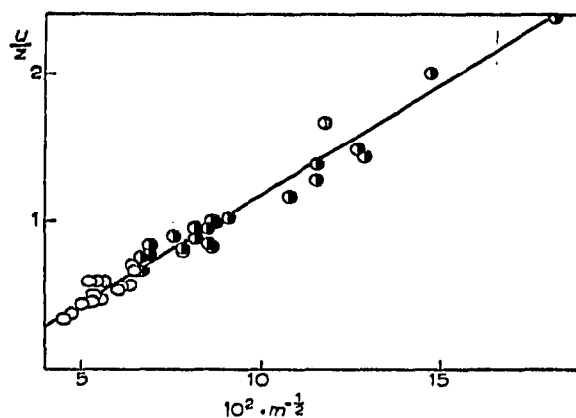


Fig. 2. Die Abhängigkeit der äquivalenten elektrophoretischen Beweglichkeit u/z von der umgekehrten Wurzel aus dem Molekulargewicht m . ● Werte der organischen Ionen; ○ Werte der komplexen Ionen; — die Gerade nach der Gleichung (3).

Elektromigration (mit Hinsicht auf das Verhältnis von Grössenordnungen der Ionen und der Assoziante von Wassermolekeln) als eine Bewegung im diskontinuierlichen Medium ansieht. Dann handelt es sich bei einzelnen Teilchen um gleichmässig beschleunigte Bewegung, deren Geschwindigkeit zwischen einzelnen Zusammenstössen unter Zurücklegung der Strecke s von 0 auf v wächst, und die durch konstante elektrische Anziehungskraft P bewirkt ist; ihre Beschleunigung ist gleich $a = v^2/2s$. Für die durchschnittliche Geschwindigkeit \bar{v} (die der Beweglichkeit proportional ist) gilt dann:

$$\bar{v} = \frac{v}{2} = \sqrt{\frac{P \cdot s}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{m}} \quad (5)$$

Die Strecke s kann man in erster Annäherung ebenfalls als konstant betrachten.

Diese Erklärung ist auch von anderer Seite her unterstützt. Der Diffusionskoeffizient ist gleich:

$$D = \frac{RT}{N \cdot 6\pi \eta r}$$

Nach Einsetzen in Gleichung (1) bekommt man (vergl. Zit. 19):

$$\frac{u}{z} = \frac{e \cdot \rho \cdot N}{300 \cdot R.T.} \cdot D = k' \cdot D \quad (6)$$

Der Diffusionskoeffizient ist unter Voraussetzung von minimaler Hydratation der Wurzel vom Molekulargewicht umgekehrt proportional²⁰, so dass man zu derselben Gleichung kommt:

$$\frac{u}{z} = k \cdot \frac{1}{\sqrt{m}}$$

Die Bestimmung der Ionengewichte nach der Dialysenmethode²¹ hat analogische Züge: umgekehrte Proportionalität der dialytischen Koeffizienten und der Wurzeln aus den Ionengewichten.

Die empirischen Konstanten der Korrelationsgleichungen (3) und (4) gelten unter benutzten Bedingungen und bei der Ionenstärke des Grundelektrolytes von $\mu = 0.1$. In mehreren Arbeiten haben wir beim Studium von Komplexen die Gleichung (3) benutzt. Die Schätzung des Molekulargewichtes ist zwar nur annähernd mit einer ziemlich grossen Streuung, sie gestattet aber in meisten Fällen unter einigen gegebenen Möglichkeiten eindeutige Entscheidung. Grosse Abweichungen kommen vor, wenn die elektrophoretische Beweglichkeit in der freien Lösung nicht proportional ist, vor allem im Falle einer stärkeren Adsorption an das Papier; dann müssen die Ergebnisse mit grösster Vorsicht beurteilt werden. Es ist weiter begreiflich, dass die grobe Korrelation den Einfluss der Struktur (Isomerie) auf die Beweglichkeiten nicht erfassen kann. Bei Komplexen mit zwar gleicher Bauart, aber verschiedenen schweren Zentralatomen, tritt der Unterschied der Molekulargewichte nicht deutlich auf, die Beweglichkeiten können fast die gleichen sein. Auch bei diesen Vorbehalten ist die empirische Gleichung (3) von praktischer Nützlichkeit und hat sich in unseren Arbeiten beim Studium von Komplexen bewährt. Sie ermöglicht aus der gemessenen Beweglichkeit an die Zusammensetzung des komplexen Ions zu schliessen; bei bekannter Zusammensetzung kann man die Oxydationsstufe des Zentralatoms beurteilen. Der besondere Vorteil der elektrophoretischen Methode ist ihr Separationsvermögen und die einfache Versuchsanordnung.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Abhängigkeit der relativen elektrophoretischen Beweglichkeit von einigen Parametern der organischen und komplexen Ionen untersucht. Die Korrelation zwischen der äquivalenten Beweglichkeit und der Wurzel aus dem Molekulargewicht der Ionen erwies sich als verhältnismässig befriedigend mit einem Streukoeffizienten von $\pm 8.6\%$. Sie kann bei der Interpretation von elektrophoretischen Beweglichkeitskurven zu Voraussetzungen über die Zusammensetzung von Kom-

plexionen, oder (bei bekannter Zusammensetzung) zur Bestimmung der Oxydationsstufe des Zentralatoms benutzt werden.

SUMMARY

The dependence of the relative electrophoretic mobility of organic and complex ions on some parameters was studied. The correlation between the equivalent mobility and the square root of the molecular weight of the ions was found to be valid with an accuracy of $\pm 8.6\%$. This correlation can be used in the interpretation of electrophoretic mobility curves for estimating the composition of complex ions or (if the composition is known) for determining the oxidation state of the central atom.

LITERATUR

- ¹ K. A. KRAUS UND G. W. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4329.
- ² A. OKÁČ UND M. ŠIMEK, *Chem. Listy*, 52 (1958) 1903.
- ³ J. ČELECHOVSKÝ UND V. KREJČÍ, *Česk. Farm.*, 6 (1957) 98.
- ⁴ L. SOMMER, *Bull. Soc. Chim. France*, (1959) 862.
- ⁵ M. BARTUŠEK UND A. OKÁČ, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 26 (1961) 2174.
- ⁶ J. TSIN-JAO, L. SOMMER UND A. OKÁČ, *Publ. Fac. Sci. Univ. J. E. Purkyně, Brno*, 420 (1961) 93.
- ⁷ K. MACEK UND R. PŘIBIL, *Chem. Listy*, 49 (1955) 367.
- ⁸ L. KOLDITZ UND A. FELTZ, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 310 (1961) 195.
- ⁹ J. T. EDWARD, *Chem. Ind. (London)*, (1956) 929.
- ¹⁰ R. MARKHAM UND J. D. SMITH, *Nature*, 168 (1951) 406.
- ¹¹ F. GONICK, *J. Phys. Chem.*, 50 (1946) 291.
- ¹² P. H. ELWORTHY, *J. Chem. Soc.*, (1963) 388.
- ¹³ R. LORENZ, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 105 (1918) 175; 111 (1920) 148; *Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit*, Voss, Leipzig, 1922, S. 79.
- ¹⁴ I. M. HAIS, *Chem. Listy*, 49 (1955) 709.
- ¹⁵ Z. PRUSÍK UND B. KEIL, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2049.
- ¹⁶ V. JOKL, *Česk. Farm.*, 6 (1957) 432.
- ¹⁷ J. FRANC UND M. WURST, *Chem. Listy*, 52 (1958) 1474.
- ¹⁸ K. BLAU, *Biochem. J.*, 80 (1961) 193.
- ¹⁹ J. T. EDWARD UND R. CRAWFORD, *J. Chromatog.*, 1 (1958) 521.
- ²⁰ G. JANDER UND H. SPANDAU, *Kurzes Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin, 1943, S. 111.
H. REMY, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 9. Ausg., II. Bd., Akad. Verlagsges., Leipzig, 1959, S. 878.
- ²¹ H. BRINTZINGER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 256 (1948) 89.