

Polyhydroxysäuren als Komplexbildner

1. Mitt.: Schleimsäure

Von

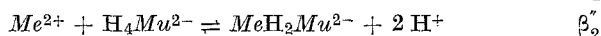
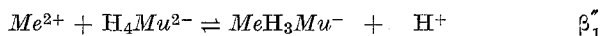
E. Bottari

Istituto di chimica analitica dell'Università, Napoli, Italien

Mit 3 Abbildungen

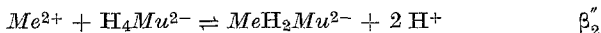
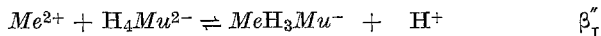
(Eingegangen am 31. Juli 1967)

Die Reaktion von Schleimsäure (H_6Mu) mit Kobalt(II)- und Nickel(II)-ionen wurde in 1,0 *m*- $Na^+(NO_3^-)$ -ionalem Milieu bei 25° C mit Hilfe von Glaselektroden untersucht. Die e.m.f. Daten im Gebiet $8 \leq -\log [H^+] \leq 10$ werden nach folgenden Gleichungen



gedeutet, mit Gleichgewichtskonstanten $\log \beta_1'' = -9,36$; $-9,34$; $\log \beta_2'' = -18,11$; $-18,08$; für Co(II) bzw. Ni(II).

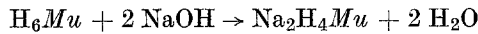
The reaction of mucic acid (H_6Mu) with Cobalt(II) and Nickel(II) ions has been studied in 1.0 *M*- $Na^+(NO_3^-)$ ionic medium at 25° C using a glass electrode. The e.m.f. data in the range $8 \leq -\log [H^+] \leq 10$ are explained by assuming



with equilibrium constants $\log \beta_1'' = -9,36$; $-9,34$; $\log \beta_2'' = -18,11$; $-18,08$ for Co(II) and Ni(II) resp.

Es ist schon lange bekannt, daß mehrwertige Alkohole und Polyhydroxysäuren in alkalischen Lösungen mit Schwermetallionen starke Komplexe bilden können. So bilden Schwermetallionen keinen Niederschlag, wenn man zu ihren Lösungen, in Gegenwart von Glycerin oder Weinsäure, Lauge hinzufügt.

Verglichen mit der Reaktion



fanden wir aber nicht nur einen Sprung, der auf gleichzeitiges Freiwerden von 2 Protonen hinwies, sondern es wurden zwei getrennte Stufen fest-

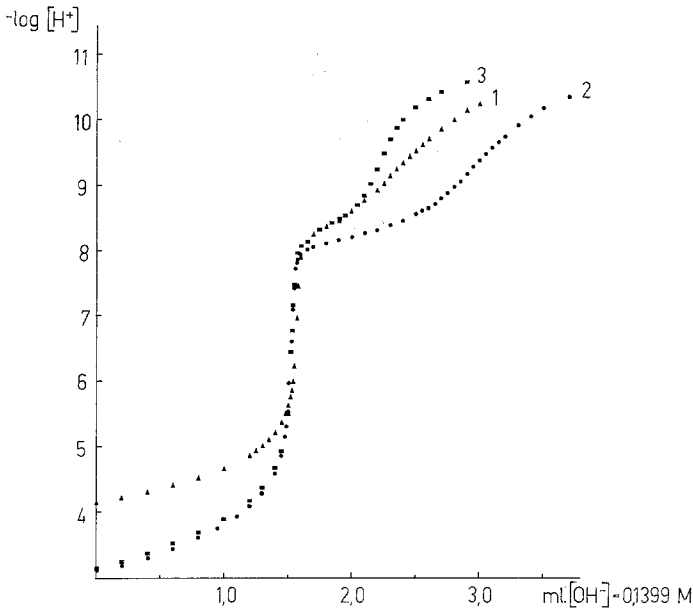


Abb. 1. Kurve: $V_0 = 100 \text{ ml}$ ($[\text{Me}^{2+}]_t = 0,58 \text{ mM}$; $[\text{H}^+]_t = 2,19 \text{ mM}$;
 $[\text{H}_4\text{Mu}^{2-}]_t = 5,00 \text{ mM}$; $[\text{Na}^+]_t = 1,00 \text{ M}$)

Kurve 2: $V_0 = 100 \text{ ml}$ ($[\text{Me}^{2+}]_t = 1,02 \text{ mM}$; $[\text{H}_6\text{Mu}]_t = 1,07 \text{ mM}$;
 $[\text{Na}^+]_t = 1,00 \text{ M}$)

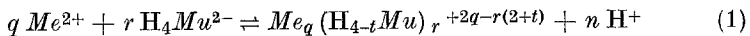
Kurve 3: $V_0 = 100 \text{ ml}$ ($[\text{Me}^{2+}]_t = 0,50 \text{ mM}$; $[\text{H}_6\text{Mu}]_t = 1,07 \text{ mM}$;
 $[\text{Na}^+]_t = 1,00 \text{ M}$)

Alle diese Lösungen wurden mit 0,1399 M-NaOH titriert;
 $[\text{Me}^{2+}]_t = [\text{Ni}^{2+}]_t$ oder $[\text{Co}^{2+}]_t$.

Um \bar{n} zu erhalten, wurden diese Punkte nicht benutzt.

gestellt. Ferner fanden wir, daß die Distanz zwischen diesen beiden Stufen nur von der Metallionenkonzentration abhängig ist und von der Konzentration der Schleimsäure nicht beeinflußt wird (Abb. 1).

Die Reaktion, in allgemeiner Form geschrieben:



H_4Mu^{2-} steht an Stelle von H_6Mu , da bei $\text{pH} = 7$ die Schleimsäure vollständig als H_4Mu^{2-} vorliegt (vgl. Bestimmung der Aciditätskonstanten).

Eine Analyse von Abb. 1 zeigt, daß bei verschiedener H_4Mu^{2-} -Konzentration und konstanter Me^{2+} -Konzentration dieselbe freie H^+ -Konzentration gemessen wird ($n = 2q$). Das heißt, in Formel (1) ist $r = 1$.

Da wir durch eine Titration der Säure allein keine Werte für die Dissoziation der alkoholischen OH-Gruppen erhalten können, haben wir keine Möglichkeit, die Konstante $\beta_{q,n}$

$$\beta_{q,n} = \frac{[Me_q(H_{4-n}Mu)^{2q-(2+n)}]}{[Me^{2+}]^q [H_{4-n}Mu^{-(2+n)}]} \quad (2)$$

zu ermitteln. Wir können lediglich die Konstante für die Reaktion (1) finden. Das heißt, wir können mit Hilfe von pH-Titrationen die scheinbare Konstante $\beta'_{q,n}$

$$\beta'_{q,n} = \frac{[Me_q(H_{4-n}Mu)^{2q-(2+n)}][H^+]^{2q}}{[Me^{2+}]^q [H_4Mu^{2-}]} \quad (3)$$

berechnen. Dabei messen wir $-\log [H^+]$ und benützen den folgenden Ausdruck, um den Wert für $\beta'_{q,n}$ zu erhalten:

$$[H^+]_t = [H^+] + \sum 2q \beta'_{q,n} [Me^{2+}]^q [H_4Mu^{2-}] [H^+]^{-2q}. \quad (4)$$

Es sei $\bar{n} [Me^{2+}]_t = [H^+] - [H^+]_t$,

dann folgt:

$$[Me^{2+}]_t \bar{n} = [H^+] - [H^+]_t = \sum 2q \beta'_{q,n} [Me^{2+}]^q [H_4Mu^{2-}] [H^+]^{-2q}. \quad (5)$$

Die durch die Komplexbildung freiwerdende Menge $[H^+]$ ist unabhängig von $[H_4Mu^{2-}]$. Das hat den Vorteil, daß wir $[H_4Mu^{2-}] \gg [Me^{2+}]$ ansetzen können, womit wir ohne großen Fehler die Konzentration von H_4Mu^{2-} als konstant betrachten können.

Dann folgt:

$$\beta''_{q,n} = \frac{[Me_q H_{4-n} Mu^{2q-(2+n)}][H^+]^{2q}}{[Me^{2+}]^q}. \quad (6)$$

Die Berechnung von $\beta''_{q,n}$, die wir mit Hilfe von (6) vornehmen, führt zur folgenden Vereinfachung des Ausdruckes (5):

$$\bar{n} [Me^{2+}]_t = [H^+] - [H^+]_t \sum 2q \beta''_{q,n} [Me^{2+}]^q [H^+]^{-2q}, \quad (7)$$

womit die keiner direkten Bestimmung zugängliche Größe $[H_4Mu^{2-}]$ eliminiert ist.

Bei den durchgeführten Titrationen arbeiteten wir mit folgenden Lösungen:

$$[Me^{2+}] = 0,50; 1,00; 2,00 \text{ mm und } [H_4Mu^{2-}] = 50,0; 100,0 \text{ mm.}$$

Im Verlauf einer Titration wurden diese Größen konstant gehalten. Für obige Werte wurde der Komplexbildungsgrad berechnet und die

Ergebnisse in Abb. 2 a und 2 b aufgetragen (Komplexbildungsgrad n versus $-\log [\text{H}^+]$).

Die Analyse dieser Darstellung zeigt, daß alle Punkte der verschiedenen Metall- bzw. Ligand-Konzentrationen in einer Kurve zusammenfallen.

Das bedeutet, daß in Gl. (1) $q = 1$ ist. Daraus folgt, daß $2q = 2$ ist, was auch aus den Abb. 2 a und 2 b ersichtlich ist, wo wir für \bar{n} den

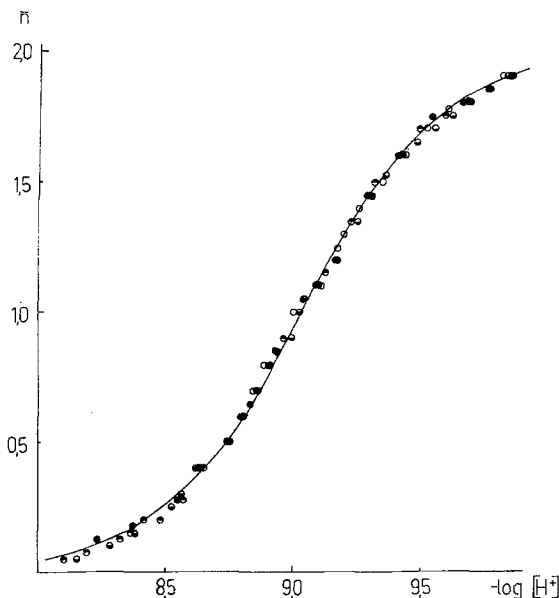
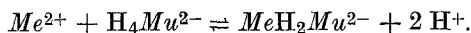


Abb. 2a; Legende s. bei Abb. 2b

Höchstwert 2 erhalten. Es bestätigt sich, daß $r = 1$ ist. Das Gleichgewicht von (1) kann nun vereinfacht wie folgt geschrieben werden:



Für den Komplexbildungsgrad \bar{n} folgt dann:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1'' [\text{H}^+]^{-1} + 2 \beta_2'' [\text{H}^+]^{-2}}{1 + \beta_1'' [\text{H}^+]^{-1} + \beta_2'' [\text{H}^+]^{-2}},$$

wobei $\beta_1'' = \beta_1' [\text{H}_4\text{Mu}^{2-}]$ und $\beta_2'' = \beta_2' [\text{H}_4\text{Mu}^{2-}]$ ist.

Wir vergleichen nun die experimentell gefundenen Punkte mit einer theoretischen Kurve nach *Sillén*⁵.

⁵ L. G. Sillén, Acta Chem. Scand. 10, 186 (1956).

Wir benützen die Funktion

$$\bar{n} = \frac{Ra + 2a^2}{1 + Ra + a^2}, \text{ wobei } R = \beta_1'' \beta_2''^{-1/2} \text{ und } a = [\text{H}^+]^{-1} \beta_2''^{1/2} \text{ ist.}$$

Für Nickel und Kobalt ergibt sich für $R = 0,5$ die beste Übereinstimmung zwischen experimentell festgelegten und theoretisch voraus-

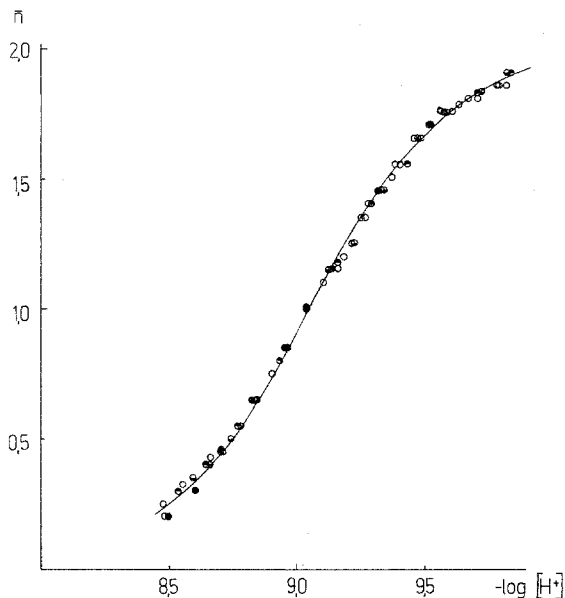


Abb. 2b

Abb. 2. Komplexbildungsgrad der Systeme:

2 a) $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_4\text{Mu}^{2-}$; 2 b) $\text{Co}^{2+} - \text{H}_4\text{Mu}^{2-}$

● $[\text{Me}^{2+}]_t = 2,00 \text{ mM}$; $[\text{H}_4\text{Mu}^{2-}]_t = 100,0 \text{ mM}$;

● $[\text{Me}^{2+}]_t = 1,00 \text{ mM}$; $[\text{H}_4\text{Mu}^{3-}]_t = 100,0 \text{ mM}$;

○ $[\text{Me}^{2+}]_t = 0,50 \text{ mM}$; $[\text{H}_4\text{Mu}^{2-}]_t = 100,0 \text{ mM}$;

● $[\text{Me}^{2+}]_t = 0,50 \text{ mM}$; $[\text{H}_4\text{Mu}^{2-}]_t = 50,0 \text{ mM}$

gesagten Werten. Wir lesen für den Wert $a = 0$ den $-\log [\text{H}^+]$ ab und berechnen daraus den Wert für β_2'' .

Nach dieser Methode finden wir folgende Werte:

für Kobalt: $\log \beta_1'' = -9,36 \pm 0,10$; $\log \beta_2'' = -18,11 \pm 0,10$

für Nickel: $\log \beta_1'' = -9,34 \pm 0,10$; $\log \beta_2'' = -18,08 \pm 0,10$.

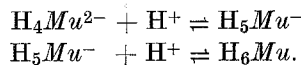
2. Komplexe im sauren Gebiet ($-\log [H^+] \leq 4$) ($Me^{2+} + H_4Mu^{2-} \rightleftharpoons MeH_4Mu$)

Wir untersuchten, ob Schleimsäure auch im sauren Gebiet Komplexe bilde. Die potentiometrische Methode gab keine genauen Werte; als Grund nehmen wir die geringe Löslichkeit der Schleimsäure an, die auftretenden Komplexe scheinen sehr schwach zu sein. Wir fanden, daß sich Schleimsäure in Gegenwart von hohen Nickel- oder Kobaltkonzentrationen etwas besser löste, was zeigt, daß auch im sauren Gebiet ($2 \leq -\log [H^+] \leq 4$) Komplexbildung auftritt. Wir kamen zum Schluß, daß diese Komplexe sehr schwach sind, daß die Komplexe von Nickel etwas stärker sind als jene von Kobalt, und daß für Nickel $\log k \cong 2$ beträgt.

Dies kann dahin gedeutet werden, daß das Kation an die Carbonsäuregruppe gebunden ist, zumal man für Essigsäure ähnliche Konstanten findet. Auf exaktere Versuche in dieser Richtung wurde verzichtet.

Bestimmung der Aciditätskonstanten der Schleimsäure

Zur Bestimmung dieser Konstanten wurde Schleimsäure von bestimmter Konzentration mit Natronlauge potentiometrisch titriert. Die erhaltenen Titrationskurven liefern uns die Werte der Konstanten der folgenden Gleichgewichte:



Die Analyse der potentiometrischen Kurven ergab in keiner Weise einen Hinweis, daß auch eine alkoholische OH-Gruppe dissoziiert. Somit können nur K_1 und K_2 berechnet werden, die wir wie folgt definieren:

$$K_1 = \frac{[H_5Mu^-]}{[H^+][H_4Mu^{2-}]} \quad (8); \quad K_1K_2 = \frac{[H_6Mu]}{[H^+]^2[H_4Mu^{2-}]} \quad (9)$$

Die beiden Werte unterscheiden sich nicht stark voneinander. Um genaue Werte zu erhalten, wurde die Konzentration so groß wie möglich gewählt. Wir strebten hohe \bar{p} -Werte an, Werte, die auf jeden Fall höher als 1 lagen. Mit Hilfe einer numerischen Methode (s. Tab. 1 a und 1 b) fanden wir für die gesuchten Größen folgende Werte.

$$\log K_1 = 3,63 \pm 0,07; \quad \log K_1K_2 = 6,71 \pm 0,07.$$

Es handelt sich um Mittelwerte, und mit ihnen gelangten wir zur Kurve von Abb. 3 (\bar{p} versus $-\log [H^+]$).

Nach der Methode von *Sillén*⁵, wo folgende Relationen gelten,

$$\bar{p} = \frac{Ra + 2a^2}{1 + Ra + a^2} \quad R = K_1(K_1K_2)^{-\frac{1}{2}}, \quad a = [H^+](K_1K_2)^{\frac{1}{2}},$$

ergaben sich folgende Werte:

$$\log K_1 = 3,63 \pm 0,07; \quad \log K_1 K_2 = 6,74 \pm 0,07.$$

Tabelle 1 a

\bar{p}_1	\bar{p}_2	$[\text{H}^+]_1$	$[\text{H}^+]_2$	$K_1 \times 10^{-3}$	$\log K_1$
0,985	0,980	$4,276 \times 10^{-4}$	$4,012 \times 10^{-4}$	4,58	3,66
0,954	0,625	$4,046 \times 10^{-4}$	$2,090 \times 10^{-4}$	4,04	3,61
0,930	0,589	$3,673 \times 10^{-4}$	$1,910 \times 10^{-4}$	3,70	3,57
0,919	0,543	$3,802 \times 10^{-4}$	$1,742 \times 10^{-4}$	3,99	3,60
0,886	0,510	$3,556 \times 10^{-4}$	$1,581 \times 10^{-4}$	4,15	3,62
0,852	0,461	$3,320 \times 10^{-4}$	$1,413 \times 10^{-4}$	3,96	3,60
0,818	0,424	$3,100 \times 10^{-4}$	$1,265 \times 10^{-4}$	3,97	3,60
0,784	0,387	$2,884 \times 10^{-4}$	$1,125 \times 10^{-4}$	4,08	3,61
0,750	0,350	$2,680 \times 10^{-4}$	$0,984 \times 10^{-4}$	4,17	3,62
0,700	0,314	$2,460 \times 10^{-4}$	$0,851 \times 10^{-4}$	4,35	3,64
0,670	0,266	$2,280 \times 10^{-4}$	$0,726 \times 10^{-4}$	4,09	3,61
0,625	0,229	$2,090 \times 10^{-4}$	$0,602 \times 10^{-4}$	4,30	3,63
0,589	0,191	$1,910 \times 10^{-4}$	$0,489 \times 10^{-4}$	4,28	3,63
0,868	0,068	$3,252 \times 10^{-4}$	$2,124 \times 10^{-4}$	3,65	3,56
0,742	0,138	$2,495 \times 10^{-4}$	$2,597 \times 10^{-4}$	3,74	3,57
0,678	0,207	$2,163 \times 10^{-4}$	$5,248 \times 10^{-4}$	4,25	3,63
0,613	0,276	$1,863 \times 10^{-4}$	$7,000 \times 10^{-4}$	4,31	3,64
0,546	0,344	$1,585 \times 10^{-4}$	$8,911 \times 10^{-4}$	4,42	3,65
0,480	0,412	$1,333 \times 10^{-4}$	$1,102 \times 10^{-4}$	4,59	3,66
0,868	0,102	$3,258 \times 10^{-4}$	$2,838 \times 10^{-4}$	4,55	3,66
0,805	0,138	$2,858 \times 10^{-4}$	$3,597 \times 10^{-4}$	4,04	3,61
0,678	0,276	$2,163 \times 10^{-4}$	$7,000 \times 10^{-4}$	4,44	3,65
0,153	0,096	$0,378 \times 10^{-4}$	$0,221 \times 10^{-4}$	4,77	3,68
0,134	0,077	$0,324 \times 10^{-4}$	$0,169 \times 10^{-4}$	4,73	3,67
0,115	0,069	$0,274 \times 10^{-4}$	$0,151 \times 10^{-4}$	4,68	3,67

$$\log K_{1(\text{Mittelwert})} = 3,63 \pm 0,07$$

Tabelle 1 b

\bar{p}_1	\bar{p}_2	$[\text{H}^+]_1$	$[\text{H}^+]_2$	$K_1 K_2 \times 10^{-6}$	$\log K_1 K_2$
1,450	1,250	$9,550 \times 10^{-4}$	$6,810 \times 10^{-4}$	4,49	6,65
1,400	1,200	$8,710 \times 10^{-4}$	$6,210 \times 10^{-4}$	4,76	6,68
1,350	1,150	$7,960 \times 10^{-4}$	$5,624 \times 10^{-4}$	5,13	6,71
1,300	1,090	$7,330 \times 10^{-4}$	$5,081 \times 10^{-4}$	5,26	6,72
1,431	1,270	$9,640 \times 10^{-4}$	$6,950 \times 10^{-4}$	5,68	6,75
1,404	1,238	$9,270 \times 10^{-4}$	$6,745 \times 10^{-4}$	4,99	6,70
1,378	1,207	$8,750 \times 10^{-4}$	$6,398 \times 10^{-4}$	4,95	6,69
1,349	1,176	$8,337 \times 10^{-4}$	$6,040 \times 10^{-4}$	5,15	6,71
1,323	1,156	$7,926 \times 10^{-4}$	$5,741 \times 10^{-4}$	5,39	6,73
1,294	1,116	$7,517 \times 10^{-4}$	$5,383 \times 10^{-4}$	5,25	6,72
1,040	1,082	$4,550 \times 10^{-4}$	$5,117 \times 10^{-4}$	6,04	6,78
1,052	1,019	$4,809 \times 10^{-4}$	$4,550 \times 10^{-4}$	5,13	6,71

$$\log K_1 K_{2(\text{Mittelwert})} = 6,71 \pm 0,07$$

Khromenkov und *Zvyagintsev*⁶ sind die einzigen Autoren, von denen eine Arbeit über die Aciditätskonstanten vorliegt. Die englische Übersetzung macht nur geringe Angaben. Die Titrationskurven zeigen ebenfalls einen Sprung bei $-\log [\text{H}^+] = 7$, aber für die Konstanten machen sie andere Angaben. Die angeführte Dissoziationskonstante K_1 entspricht unserer ersten Bildungskonstanten K_1 . Der für K_2 angegebene Wert entspricht unserem K_1K_2 -Wert, doch handelt es sich wahrscheinlich um den Wert K_1K_2 , ein Irrtum, der sich möglicherweise in den Druck eingeschlichen hat.

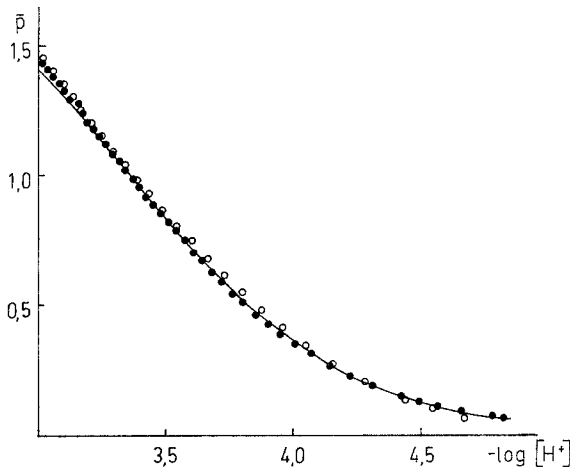


Abb. 3. Protonierungsgrad der Schleimsäure
 ○ $[\text{H}_6\text{Mu}]_t = 3,51 \text{ mM}$; ● $[\text{H}_6\text{Mu}]_t = 3,06 \text{ mM}$

Es ist uns nicht bekannt, in welchem Milieu und bei welcher ionalen Stärke die Autoren arbeiteten, doch können die auftretenden Abweichungen, die sich zwischen ihren und unsern Arbeiten ergaben, von solchen Faktoren herrühren.

Apparat und Messungen

Die Messungen wurden mit einem Potentiometer Radiometer Copenhagen pH₄ und mit Hilfe von Beckman B1u Glas-Elektroden durchgeführt. Die Meßkette hatte folgende Anordnung:

Glas-Elektrode | Meßprobe Lösung || NaNO_3 1 m | NaCl 1 m | Hg_2Cl_2 | Hg
 1 m in $[\text{Na}^+]$

Die Eichung dieser Meßkette erfolgte nach *Anderegg*⁷.

⁶ L. G. *Khromenkov* und O. E. *Zvyagintsev* (Englische Übersetzung). J. Neorg. Chim. **6**, 2663 (1961); Chem. Abstr. **56**, 13778 (1962).

⁷ G. *Anderegg*, Helv. Chim. Acta **44**, 1673, (1961).

Wie schon angeführt, wurden die Messungen bei einer Na^+ -Konzentration von 1,0 *m* vorgenommen. Als Natriumsalz wurde Natriumnitrat verwendet. Die Temperatur betrug immer 25° C.

Diskussion

Nach den Werten der Konstanten zu schließen, handelt es sich um äußerst schwache Komplexe. Erinnern wir uns aber daran, daß diese Werte nicht die Komplexbildungskonstanten angeben, und daß wir für die richtigen *pK*-Werte dieser Komplexe die Dissoziationskonstanten der alkoholischen Gruppen kennen müssen. Letztere Angaben besitzen wir aber nicht. Wir wissen nur, daß die *pK*-Werte höher als 12—13 sind, da wir sie durch Titration mit Natronlauge nicht erfassen konnten. Andererseits aber sind wir nicht auf die Aciditätskonstanten der beiden Säuregruppen K_1 und K_1K_2 angewiesen, da im alkalischen Gebiet, wo wir arbeiteten, alle Schleimsäure als H_4Mu^{2-} vorlag.

Für die Komplexbildung von Schleimsäure mit Ni^{2+} und Co^{2+} möchten wir zwei mögliche Reaktionsmechanismen zur Diskussion stellen.

a) Der zuerst gebildete MeH_4Mu -Komplex nimmt zwei zusätzliche OH^- -Ionen auf und reagiert nach folgender Gleichung:



b) Die alkoholischen Gruppen geben zwei Protonen ab, um den Komplex zu stabilisieren:



Wir haben keine exakten Hinweise für das Vorherrschen einer dieser beiden Möglichkeiten. Da aber Reaktionen der zweiten Art für stabile Komplexbildungen bekannt sind, geben wir dieser den Vorzug.

Beck, *Csiszar* und *Szarvas*⁸ fanden aus den Drehwerten der Weinsäure in 5—8*m*-NaOH folgende Werte:

$$K_3 = 1,45 \times 10^{-14} \text{ und } K_4 = 3,23 \times 10^{-16}.$$

Nicht exakt, aber der Größenordnung nach, werden diese Konstanten auch für die OH -Gruppen der Schleimsäure gelten. Setzen wir $K_3 \cong 10^{-14}$ und für $K_3K_4 \cong 10^{-30}$ ein, erhalten wir folgende Werte:

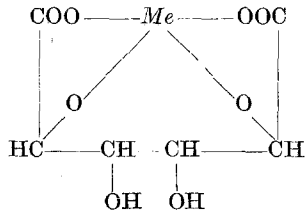
$$\beta_1 \cong 10^5 \text{ und } \beta_2 \cong 10^{12}.$$

Dies erklärt, weshalb aus Lösungen vom $\text{pH} \geq 7$, die zu gleichen Teilen Metallionen und Schleimsäure enthalten, kein Niederschlag ausfällt.

Es gibt also starke Chelatringe. Wie *Mehltretter*⁹ nehmen wir an, daß die Struktur der Schleimsäure-Komplexe wie folgt aussieht:

⁸ *M. T. Beck*, *B. Csiszar* und *P. Szarvas*, *Nature* **188**, 846 (1960).

⁹ *C. L. Mehltretter*, *B. H. Alexander* und *C. E. Rist*, *Ind. Engng. Chem.* **45**, 2782 (1953).



Mit der Struktur von *Dequidt* und *Delecroix*² können wir uns aus folgenden Gründen nicht einverstanden erklären:

1. Nach *E. Fischer*¹ zeigen die beiden mittleren OH-Gruppen der Schleimsäure in die eine, die beiden äußeren Gruppen in die entgegengesetzte Richtung. Drei aufeinanderfolgende OH-Gruppen können deshalb aus sterischen Gründen kaum als Liganden dienen.

2. Nach *Schwarzenbach*¹⁰ erfolgt eine aufeinanderfolgende Koordination, wie wir sie hier vorfinden würden, sehr selten.

Wir halten also an der oben gezeigten Struktur fest. Sie erklärt auch, daß β_1 und β_2 verschiedene Werte zeigen. Der Komplex $\text{MeH}_2\text{Mu}^{2-}$ ist stärker als MeH_3Mu^- , weil zwei Chelatringe auftreten.

Schleimsäure kann also als „Sequestring Agent“ gezählt werden.

Der Autor dankt Herrn Prof. *A. Liberti* und Herrn Prof. *L. Ciavatta* für ihre Hilfe und die zahlreichen Anregungen, die er bei gemeinsamen Diskussionen empfangen durfte.

¹⁰ *G. Schwarzenbach*, Accad. naz. Lincei-Conferenza (IV corso estivo di chimica) 406 (1961).