

## COMPLEXATION METALLIQUE DES IMIDES. II. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE FORMATION DES COMPLEXES DE Ag(I), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) AVEC L'HYDANTOÏNE

MARIE-JOSÉ BLAIS, OCTAVIAN ENEA ET GUY BERTHON

*Laboratoire de Chimie I, Electrochimie et Interactions, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 9 juin 1978)

### ABSTRACT

Thermodynamic values for the formation of complexes of  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ions with hydantoïn were determined at  $25^\circ\text{C}$  in aqueous medium 0.5 M  $\text{KNO}_3$ . Stability constants were calculated from pH metric measurements while corresponding standard enthalpies were deduced from direct calorimetric determinations. The results are interpreted and compared to those of succinimide complexes previously studied.

### RÉSUMÉ

Les grandeurs thermodynamiques de complexation des ions  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  avec l'hydantoïne ont été déterminées à  $25^\circ\text{C}$ , en milieu aqueux de force ionique 0,5 M en  $\text{KNO}_3$ . Les constantes de stabilité proviennent de mesures pH métriques; les enthalpies correspondantes sont déduites de mesures calorimétriques directes. L'ensemble des résultats obtenus est discuté en fonction du caractère des liaisons mises en évidence et comparé à ceux relatifs à la complexation de la succinimide.

### INTRODUCTION

Nous avons entamé dans un récent mémoire<sup>1</sup> l'étude de la complexation d'ions essentiellement issus de métaux de transition avec des coordinats de type imidique.

Après l'examen des grandeurs thermodynamiques de formation des espèces engendrées par la succinimide, nous abordons maintenant la détermination de celles des complexes des métaux Ag(I), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) avec l'hydantoïne.

## PARTIE EXPERIMENTALE

*Produits*

Les solutions métalliques ont été préparées à partir de nitrates de marque Prolabo R.P.p.a. et dosées par les méthodes complexométriques appropriées<sup>2</sup>. L'hydantoïne, de provenance Aldrich et de qualité "pour analyses", a été utilisée sans purification ultérieure. Les solutions d'acide nitrique et de potasse, d'origine Prolabo R.P.p.a., ont été systématiquement dosées avant chaque série de mesures, à partir de solutions fraîches d'hydrogénéphthalate de potassium Prolabo R.P.p.a. Le nitrate de potassium était de marque Merck pour analyses. L'eau désionisée utilisée pour la préparation des solutions était préalablement décarbonatée par barbotage d'azote U de l'air liquide, le stock de potasse étant ensuite maintenu sous cette atmosphère afin d'éviter tout contact avec le gaz carbonique.

*Appareillages et Techniques*

*Potentiométrie.* La détermination des constantes de stabilité des complexes métalliques a mis en oeuvre la technique potentiométrique avec l'ion hydrogène comme indicateur. Dans un but pratique, nous avons adoptée l'échelle de pH pour la lecture des données expérimentales.

L'appareil utilisé était un pH mètre de recherche Beckman. Les mesures de pH relatives à la cellule opposant une électrode de verre Beckman No. 41263 à une électrode à calomel No. 4970 ont bénéficié d'une précision de  $\pm 0,001$  unité pH.

La température des cellules a été maintenue constante à  $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$  par une circulation d'eau thermostatée. La force ionique, fixée à 0,5 M, était assurée par du nitrate de potassium.

La méthode expérimentale utilisée et les relations permettant la détermination des concentrations en ligand  $[A^-]$  à l'équilibre et du nombre moyen de coordination  $\bar{n}$  ont été décrites dans le mémoire précédent<sup>1</sup>.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur IRIS 45 CII au moyen d'un programme approprié<sup>3</sup>.

*Calorimétrie.* Les enthalpies de complexation ont été obtenues à partir de mesures calorimétriques directes, mettant en oeuvre un calorimètre CRMT (Setaram) dont les caractéristiques ont été communiquées antérieurement<sup>4</sup>.

La méthode expérimentale utilisée est celle décrite pour l'étude des complexes de la succinimide<sup>1</sup>.

Les paires de données  $(\overline{\Delta H}, [A^-])$  ont été exploitées sur ordinateur IRIS 45 CII au moyen du programme CALØR<sup>5</sup>.

## RÉSULTATS

La Fig. 1 montre les courbes de formation  $\{\bar{n}, p[A^-]\}$  des systèmes étudiés. Les constantes de stabilité déterminées sont rassemblées dans le Tableau I

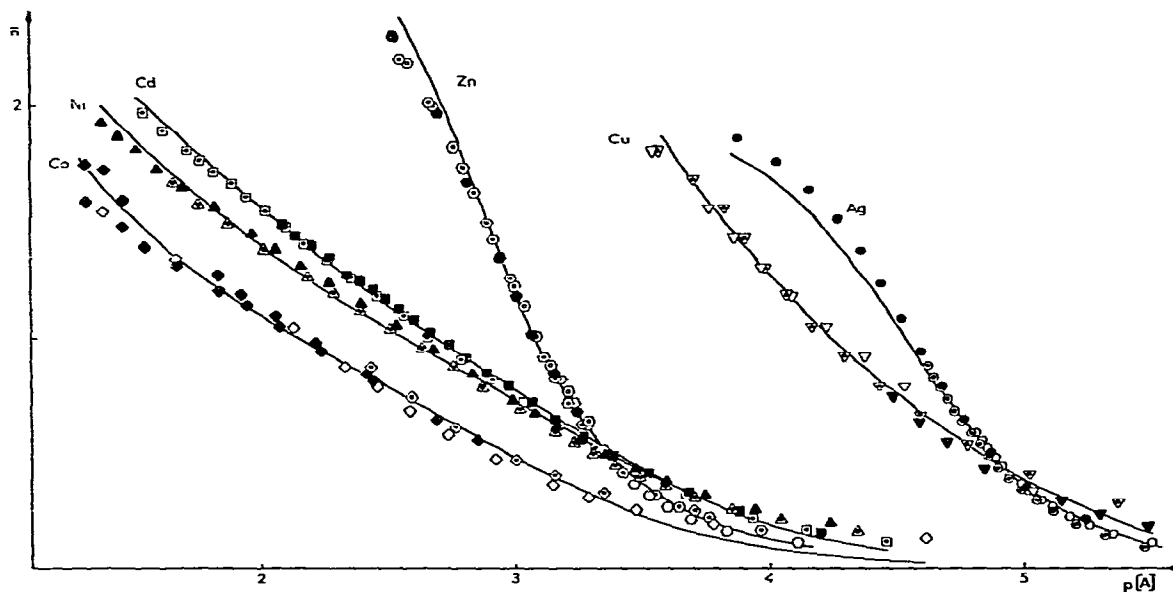


Fig. 1. Complexation des métaux par l'hydantoïne (25°C;  $\text{KNO}_3$  0,5 M). ●  $C_{\text{Ag}} = 1 \times 10^{-3}$  M, ○  $C_{\text{Ag}} = 1,5 \times 10^{-3}$  M, ⊙  $C_{\text{Ag}} = 2 \times 10^{-3}$  M,  $C_{\text{Hydantoïne}} = 4 \times 10^{-3}$  M,  $C_{\text{HNO}_3} = 1 \times 10^{-3}$  M,  $C_{\text{OH}} = 1,51 \times 10^{-2}$  M; ■  $C_{\text{Cd}} = 9,9 \times 10^{-3}$  M,  $C_{\text{Hydantoïne}} = 4 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{HNO}_3} = 4 \times 10^{-3}$  M,  $C_{\text{OH}} = 9,26 \times 10^{-2}$  M; □  $C_{\text{Cd}} = 4,95 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{Hydantoïne}} = 0,2$  M,  $C_{\text{HNO}_3} = 1 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{OH}} = 0,515$  M; ◆  $C_{\text{Co}} = 2 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{OH}} = 0,5$  M, ◇  $C_{\text{Co}} = 2 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{OH}} = 0,515$  M,  $C_{\text{Hydantoïne}} = 0,3$  M,  $C_{\text{HNO}_3} = 1 \times 10^{-2}$  M; ◊  $C_{\text{Co}} = 3 \times 10^{-2}$  M, ◊  $C_{\text{Co}} = 4 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{Hydantoïne}} = 0,3$  M,  $C_{\text{HNO}_3} = 1 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{OH}} = 0,5$  M; ▲  $C_{\text{Ni}} = 4 \times 10^{-2}$  M, △  $C_{\text{Ni}} = 5 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{Hydantoïne}} = 0,3$  M,  $C_{\text{HNO}_3} = 1 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{OH}} = 0,502$  M; ▼  $C_{\text{Cu}} = 2 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{Hydantoïne}} = 0,1$  M,  $C_{\text{HNO}_3} = 1 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{OH}} = 0,103$  M; ▽  $C_{\text{Cu}} = 2 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{Hydantoïne}} = 0,2$  M,  $C_{\text{HNO}_3} = 1 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{OH}} = 0,515$  M; ▽  $C_{\text{Cu}} = 2 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{Hydantoïne}} = 0,3$  M,  $C_{\text{HNO}_3} = 1 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{OH}} = 0,515$  M; ●  $C_{\text{Zn}} = 2 \times 10^{-2}$  M, ⊙  $C_{\text{Zn}} = 5 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{Hydantoïne}} = 0,2$  M,  $C_{\text{HNO}_3} = 1 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{OH}} = 0,515$  M; ⊙  $C_{\text{Zn}} = 3 \times 10^{-2}$  M, ⊙  $C_{\text{Zn}} = 5 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{Hydantoïne}} = 0,3$  M,  $C_{\text{HNO}_3} = 1 \times 10^{-2}$  M,  $C_{\text{OH}} = 0,515$  M.

TABLEAU 1

CONSTANTES DE STABILITÉ DES SYSTÈMES M-HYDANTOÏNE ( $\text{A}^-$ ) (25°C,  $\text{KNO}_3$  0,5 M)

Métal	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
Ag(I)	$4,42 \pm 0,03$ $4,29^a$ (6)	$9,05 \pm 0,03$ $9,20^a$ (6)	
Cd(II)	$3,33 \pm 0,02$	$5,34 \pm 0,03$	$6,45 \pm 0,19$
Co(II)	$2,93 \pm 0,04$	$4,24 \pm 0,13$	$5,16 \pm 0,95$
Ni(II)	$3,33 \pm 0,02$	$5,11 \pm 0,06$	$6,09 \pm 0,36$
Cu(II)	$4,73 \pm 0,03$	$8,36 \pm 0,10$	$11,76 \pm 0,23$
Zn(II)	$3,09 \pm 0,02$	$5,55 \pm 0,11$	$8,80 \pm 0,04$

<sup>a</sup>  $\mu = 0,1$  M  $\text{KNO}_3$ .

conjointement à celles trouvées par de précédents auteurs<sup>6</sup> à titre de comparaison. Le Tableau 2 consigne l'ensemble des résultats des mesures calorimétriques.

Les valeurs des enthalpies moyennes de formation  $\overline{\Delta H}_{\text{calc}}$ , recalculées par

TABLEAU 2

COMPLEXATION DES METAUX PAR L'HYDANTOÏNE (25°C; KNO<sub>3</sub> 0,5 M) RÉSULTATS DES MESURES CALORIMÉTRIQUES

*Système Ag-hydantoïne*

$C_{AH} \times 10^3$ (mole l <sup>-1</sup> )	$n_B \times 10^5$ (mole)	pH	$Q_c$ (cal)	$\overline{\Delta H}_{exp.}$ (Kcal mole <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (Kcal mole <sup>-1</sup> )
3,670	7,339	6,58	0,1514	2,063	2,077
3,636	7,273	6,73	0,2180	2,997	2,968
3,555	10,664	6,86	0,3834	3,595	3,589
3,555	10,664	6,86	0,3802	3,565	3,589
3,524	10,573	6,95	0,4430	4,190	4,146
3,463	10,390	7,13	0,5510	5,111	5,157
3,478	6,956	7,29	0,4967	7,140	7,096
3,419	6,838	7,51	0,5950	8,702	8,783
3,419	6,838	7,51	0,5981	8,747	8,733
3,333	6,667	8,01	0,7390	11,097	11,158
3,448	6,897	7,39	0,5452	7,905	7,892
3,361	6,723	7,82	0,7008	10,424	10,435

*Système Cd-hydantoïne*

$C_{AH} \times 10^2$ (mol l <sup>-1</sup> )	$n_B \times 10^4$ (mole)	pH	$Q_c$ (cal)	$\overline{\Delta H}_{exp.}$ (Kcal mole <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (Kcal mole <sup>-1</sup> )
2,750	9,900	7,99	2,116	2,137	2,183
2,750	9,900	7,99	2,249	2,272	2,183
3,253	9,900	8,33	2,714	2,741	2,624
3,253	9,900	8,33	2,435	2,460	2,624
4,125	9,900	8,34	2,959	2,989	3,086
4,125	9,900	8,34	3,139	3,171	3,086
5,312	9,900	8,37	3,371	3,405	3,410
6,875	9,900	8,63	4,290	4,333	4,108
6,875	9,900	8,63	3,910	3,950	4,108
9,625	9,900	8,64	4,632	4,679	4,541
9,625	9,900	8,64	4,406	4,451	4,541
3,375	9,900	8,73	3,929	3,969	3,725
3,375	9,900	8,73	3,929	3,969	3,725
5,625	9,900	8,85	4,212	4,255	4,457
5,625	9,900	8,85	4,667	4,714	4,457
12,500	9,900	9,09	5,856	5,915	5,638
12,500	9,900	9,09	5,275	5,328	5,638

*Système Co-hydantoïne*

$C_{AH} \times 10^2$ (mole l <sup>-1</sup> )	$n_B \times 10^3$ (mole)	pH	$Q_c$ (cal)	$\overline{\Delta H}_{exp.}$ (Kcal mole <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (Kcal mole <sup>-1</sup> )
28,985	2,319	5,94	0,7884	0,340	0,338
28,708	2,297	6,51	2,147	0,935	0,889
28,708	1,531	6,80	1,771	1,157	1,310
28,571	1,524	6,97	2,362	1,550	1,549
28,302	1,509	7,23	2,714	1,798	1,898
28,302	1,509	7,23	3,029	2,007	1,898
28,037	1,495	7,45	3,036	2,030	2,170
27,778	1,481	7,63	3,566	2,407	2,388
27,523	1,468	7,76	3,541	2,412	2,571
26,786	1,429	8,08	4,411	3,088	3,057
25,8621	1,379	8,34	4,434	3,215	3,559
25,000	1,333	8,54	5,890	4,417	3,963
25,000	1,333	8,54	5,244	3,933	3,963
5,000	0,500	8,17	1,105	2,211	2,046
2,500	0,500	8,06	0,8015	1,603	1,453
3,750	0,500	8,07	0,9225	1,845	1,747
1,250	0,500	7,95	0,4060	0,812	8,651
6,250	0,500	8,14	1,161	2,323	2,157

*Système Ni-hydantoïne*

$C_{AH} \times 10^2$ (mole l <sup>-1</sup> )	$n_B \times 10^3$ (mole)	pH	$Q_c$ (cal)	$\overline{\Delta H}_{exp.}$ (Kcal mole <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (Kcal mole <sup>-1</sup> )
28,846	3,077	5,71	1,754	0,570	0,559
28,571	3,047	6,07	3,169	1,040	1,018
28,302	3,019	6,32	4,800	1,590	1,428
28,037	2,991	6,52	5,891	1,970	1,782
27,778	2,963	6,71	6,273	2,117	2,120
27,523	2,963	6,88	7,398	2,520	2,418
27,273	2,909	7,04	7,732	2,658	2,711
26,786	2,857	7,36	9,851	3,448	3,299
26,549	2,832	7,49	10,109	3,570	3,588
26,087	2,783	7,73	10,955	3,937	4,130
25,862	2,759	7,83	11,616	4,211	4,375
25,424	2,712	8,02	13,036	4,807	4,802
25,424	2,712	8,02	12,645	4,663	4,802
24,590	2,623	8,29	14,693	5,602	5,437
23,809	2,540	8,50	15,068	5,933	5,832
1,875	2,500	7,96	3,137	1,255	1,236
3,750	2,500	7,99	5,922	2,369	2,126

*Système Cu-hydantoïne*

$C_{AH} \times 10^2$ (mole l <sup>-1</sup> )	$n_B \times 10^3$ (mole)	pH	$Q_c$ (cal)	$\overline{\Delta H}_{exp.}$ (Kcal mole <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (Kcal mole <sup>-1</sup> )
28,846	1,538	4,73	2,958	1,923	1,899
28,571	1,524	5,13	4,609	3,025	3,210
28,571	1,524	5,13	5,204	3,415	3,210
28,436	1,517	5,30	6,236	4,112	3,828
28,169	1,502	5,60	7,106	4,730	5,109
28,169	1,502	5,60	7,728	5,144	5,109
28,037	1,495	5,72	9,094	6,082	5,719
28,907	1,488	5,83	9,116	6,125	6,350
27,907	1,488	5,83	9,555	6,420	6,350
27,778	1,481	5,94	10,370	7,000	6,943
27,523	1,468	6,17	13,146	8,956	8,460
27,523	1,468	6,17	11,704	7,973	8,460
18,433	1,475	6,21	10,928	7,411	7,358
18,868	1,509	5,70	7,147	4,735	4,718
19,139	1,531	5,25	4,344	2,837	2,984

*Système Zn-hydantoïne*

$C_{AH} \times 10^2$ (mole l <sup>-1</sup> )	$n_B \times 10^3$ (mole)	pH	$Q_c$ (cal)	$\overline{\Delta H}_{exp.}$ (Kcal mole <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (Kcal mole <sup>-1</sup> )
28,037	3,738	6,35	4,075	1,090	1,062
28,302	2,264	6,43	3,219	1,422	1,335
28,037	2,243	6,54	3,533	1,575	1,681
27,778	2,222	6,63	4,640	2,088	2,068
27,523	2,202	6,71	5,749	2,611	2,407
27,273	2,182	6,79	5,956	2,730	2,802
25,862	3,448	6,89	10,241	2,970	2,951
26,786	2,143	6,94	8,272	3,860	3,627
25,000	3,333	7,10	13,110	3,933	3,942
26,316	2,106	7,10	8,794	4,177	4,430
18,016	1,441	7,35	7,451	5,169	4,492
25,862	2,069	7,28	10,779	5,210	5,203
8,750	0,500	7,46	1,878	3,757	3,891
3,125	0,500	7,28	0,4655	0,931	9,600
4,375	0,500	7,32	0,7495	1,499	1,517
5,625	0,500	7,38	1,080	2,160	2,274

TABLEAU 3

GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE COMPLEXATION DES SYSTEMES M-HYDANTOÏNE (A<sup>-</sup>) (25°C; KNO<sub>3</sub> 0,5 M)

	Métal						
	Ag(I)	Cd(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	H <sup>+</sup>
-ΔG <sub>1</sub> <sup>o</sup> (kcal mole <sup>-1</sup> )	6,03 ± 0,04	4,54 ± 0,03	4,00 ± 0,05	4,54 ± 0,03	6,45 ± 0,04	4,21 ± 0,03	12,41 ± 0,01
-ΔG <sub>2</sub> <sup>o</sup> (kcal mole <sup>-1</sup> )	12,34 ± 0,04	7,28 ± 0,04	5,78 ± 0,18	6,97 ± 0,08	11,40 ± 0,14	7,57 ± 0,15	
-ΔG <sub>3</sub> <sup>o</sup> (kcal mole <sup>-1</sup> )		8,80 ± 0,26	7,0 ± 1,3	8,31 ± 0,49	16,04 ± 0,31	12,00 ± 0,05	
-ΔH <sub>1</sub> <sup>o</sup> (kcal mole <sup>-1</sup> )	5,84 ± 0,06	2,66 ± 0,09	2,31 ± 0,06	2,79 ± 0,08	4,50 ± 0,18	1,97 ± 0,28	7,58 ± 0,03
-ΔH <sub>2</sub> <sup>o</sup> (kcal mole <sup>-1</sup> )	12,65 ± 0,07	4,9 ± 0,3	4,4 ± 1,0	6,9 ± 1,1	8,5 ± 1,5	4,0 ± 2,3	
-ΔH <sub>3</sub> <sup>o</sup> (kcal mole <sup>-1</sup> )		7,4 ± 1,0	7,2 ± 3,8*	7,0 ± 6,2*	13,6 ± 3,0*	6,5 ± 0,7	
ΔS <sub>1</sub> <sup>o</sup> (kcal mole <sup>-1</sup> )	0,64 ± 0,33	6,3 ± 0,4	5,7 ± 0,4	5,9 ± 0,4	6,5 ± 0,7	7,5 ± 1,0	16,2 ± 0,1
ΔS <sub>2</sub> <sup>o</sup> (kcal mole <sup>-1</sup> )	-1,0 ± 0,4	8,0 ± 1,1	4,6 ± 4	0,2 ± 4,0	9,7 ± 5,5	12 ± 8	
ΔS <sub>3</sub> <sup>o</sup> (kcal mole <sup>-1</sup> )						18,4 ± 2,5	

l'ordinateur à partir des résultats finaux, y figurent en dernière colonne de droite où elles permettent d'évaluer le degré de reproductibilité des mesures.

Les grandeurs thermodynamiques de complexation des systèmes étudiés sont rassemblées dans le Tableau 3 où sont rapportées celles de la protonation du ligand déterminées antérieurement<sup>7</sup>.

On constate à l'examen de ce tableau que la détermination des enthalpies de formation des complexes d'ordre 3 n'est qu'approximative, d'une part du fait que les quantités de chaleurs mesurées sont faibles et les termes de correction (ionisation et formation d'eau) importants, d'autre part parce que le domaine de concentrations étudié ne permet pas d'atteindre des valeurs de  $\bar{n}$  suffisamment élevées. Les grandeurs marquées d'une astérisque n'y sont donc données qu'à titre indicatif.

## DISCUSSION

Comme il en est généralement pour l'ensemble des imides<sup>1, 8</sup>, l'hydantoïne forme des complexes métalliques sous sa forme anionique, c'est à dire déprotonée. La liaison qui s'établit entre le cation métallique et l'anion de l'hydantoïne possède donc un caractère ionique plus ou moins prononcé que la part respective des termes enthalpiques et entropiques dans les enthalpies libres de complexation permet d'évaluer qualitativement.

Si l'on adopte, parmi les divers types de classifications similaires<sup>9-11</sup>, la nomenclature imagée de Pearson<sup>11</sup>, on peut résumer brièvement les tendances observables en rappelant que l'enthalpie libre de formation d'une liaison de caractère "dure-dure" sera observée à dominance entropique tandis que celle d'une liaison de type "molle-molle" a généralement un terme enthalpique prépondérant.

L'analyse des résultats du Tableau 3 suscite alors les remarques suivantes.

Le caractère "mou" de l'ion  $\text{Ag}^+$  est déterminant pour le type de liaison qu'il établit avec l'hydantoïne car, bien que cette liaison unisse deux ions, son caractère "mou" apparaît nettement à l'examen des grandeurs thermodynamiques correspondantes. Les entropies de formation des complexes sont en effet quasi-nulles, donc les enthalpies libres composées quasi-exclusivement des seules enthalpies.

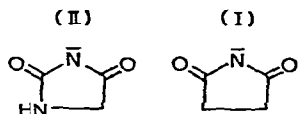
En ce qui concerne l'ensemble des autres ions, il est difficile d'attribuer à leurs liaisons avec l'hydantoïne un caractère spécifique. Cette observation semble logique pour les ions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  qui n'ont eux-mêmes pas de caractère strictement défini. Par contre, l'ion  $\text{Cd}^{2+}$  étant par nature classé "mou", on doit en conclure que c'est l'anion hydantoïne qui impose son caractère "dur" à la liaison  $\text{Cd}$ -hydantoïne (inversement au cas de la liaison  $\text{Ag}$ -hydantoïne).

Comparons maintenant ces résultats à ceux relatifs aux complexes des mêmes cations métalliques avec la succinimide (I).

D'une manière générale, les remarques faites ci-dessus sont communes aux deux ligands. Il n'existe donc pas de différence fondamentale de comportement coordinateur pour ces deux imides.



Cependant, la présence du groupement =NH supplémentaire de l'hydantoïne (II) exerce une influence décelable sur les grandeurs obtenues.



En effet, les entropies de complexation de l'hydantoïne sont dans l'ensemble moins positives que celles de la succinimide, ce qui est le signe d'une liaison à caractère ionique moins marqué.

Ceci semble logique, l'influence du second groupement =NH de l'hydantoïne se traduisant par une déstabilisation de sa forme neutre (voir constantes de protonation correspondantes) provenant de la diminution de la charge négative sur l'atome d'azote ionisé.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. J. Blais, O. Enea et G. Berthon, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 37.
- 2 G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, Methuen and Co., London, 1957.
- 3 G. Berthon et C. Luca, *Chim. Anal. (Paris)*, 52 (1970) 391.
- 4 G. Berthon et O. Enea, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 107.
- 5 G. Berthon et G. Valensi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 479.
- 6 E. Campi, G. Ostacoli et A. Vanni, *Gazz. Chim. Ital.*, 95 (1965) 796.
- 7 M. J. Blais, O. Enea et G. Berthon, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 335.
- 8 G. Olah et R. H. SCHLOSBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 90-23 (1968) 6484.
- 9 S. Ahrland, *Struct. Bonding (Berlin)*, 5 (1968), 118.
- 10 G. Schwarzenbach, *Proceedings of the Summer School on Stability Constants*, Edizioni Scuola Universitaria, Florence, 1977.
- 11 R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden Hutchinson and Ross, Stroudsburg, Pennsylvania, 1973.