

2-Methoxy-5-Nitrophenol 금속착염의 화학적 성질에 관한 연구

김 선 덕·우 세 흥·*김 명 운

서울보건전문학교 위생과, *건국대학교 농과대학

Studies on the Properties of 2-Methoxy-5-Nitrophenol Complex Salts

Sun-Duek Kim, Se-Hong Woo, *Myung-Woon Kim

Dept. of Sanitary Science, Seoul Health Junior College

**College of Agriculture, Kon-Kuk University*

Abstract

This work was carried out to investigate the chemical properties of the chelate compounds which were produced with 2-methoxy-5-nitrophenol(MNG) and metal salt such as copper nitrate and manganese nitrate. And obtained results were as in the followings.

1) The binding ratio of the chelate compounds formation were determined by using the molar ratio concentration method and their chemical structures were identified by IR-spectrum.

2) In the absorbance measuring, 2-methoxy-5-nitrophenol coordinated with manganese and copper showed the maximum absorbance at 430 m μ and 410 m μ respectively.

3) The binding ratio of chelated compounds were measured by molar ratio method and continuous variation method with spectrophotometer, which was identified as 1 : 2.

4) The conditional formation constant(log Kn value) of manganese and copper chelate compounds were 6.70, 6.75, respectively according to the equation of

$$\log \frac{AM_m MNG - A}{A - AM^n MNG} = n \log (M^n) + \log Kn$$

5) The dissociations degree of manganese and copper chelate compound were $2,300 \times 10^{-7}$, $2,346 \times 10^{-7}$ respectively according to the molar calculation method.

1. 서 론

Guajac 脂의 전유물에서 Unverdorben 이¹⁾ 발견한 guajacol(O-methoxy phenol)은 guajacol 이라는 일반 명으로 불리우게 되었고 그 후 guajacol phosphate, guajacol carbonate, guajacol glyceryl ether, guajacol

valerate, guajacodine potassium, guajacol sulfonate 등의 여러가지 유도체가 발견되었고 의학적 용도가 개발되었으며 An²⁾은 감자의 증수효과를 보고하였다. 後藤³⁾은 해태의 발아촉진에 효과가 있음을 보고하였으며 그 후 Kim⁴⁾에 의하여 guajacol 의 nitro 화합물이 연구 보고되어 세포의 자극성물질로 이용가치를 높이고, Na 염을 반응시켜 2-methoxy-5-nitrophenol sodium 염

을 만들어 미생물중 *Hansenula anomala*, *Staphylococcus aureus*와 *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*에 처리하여 그 발육촉진제로서 이용가치가 높음을 보고하였다.

그러나 2-methoxy-5-nitrophenol의 금속염으로는 Na 염만이 알려져 있을 뿐 기타 금속염에 관하여는 보고된바 없다.

Complex에 관하여는 일찌기 Tassaert(1798)에 의하여 $[CoCl_3 \cdot 6NH_3]$ 가 발견되어 착화합물의 출발을 가져왔고 금속착화합물의 성질에 관하여는 Alfred Werner(1893)의 배위설에 의하여 오늘날과 같은 발전이 있었다. 용매 속에서 배위화학의 이론에 의하면 착물생성 반응을 주로 금속이온에 대한 용매와 리간드 사이의 경쟁 반응으로 간주되므로 착화합물의 안정도는 중심 원자와 리간드 사이의 상호작용의 파라미터와 용매의 성질 곧 유전상수 편극률 및 양성자 주계 반계에 영향을 받게된다. 2-methoxy-5-nitrophenol의 금속착염과 비슷한 화합물의 chelates complex을 보면 alkylate alkaline과 Ni^{+2} 염을 반응시킨 Bis-o-hydroxy acetophenone-Nickel 착화합물이 Delepine⁹⁾(1899)과 Schiff Ann¹⁰⁾(1931)에 의해 보고되었고 Pfeiffer(1931)⁷⁾은 아연과 구리도 같은 반응을 하는 것을 보고 하였다. 그러나 2-methoxy-5-nitrophenol의 착화합물에 대한 연구는 보고된 바 없으므로 이화학적 성질을 조사하여 발효식품첨가제와 미생물 발육촉진등에 응용코자 먼저 Mn^{++} , Cu^{++} 등의 금속을 반응시켜 착화합물생성을 관찰하고 그 착염의 색, 용해성, IR-Spectrum 측정, 흡광도, 안정도상수^{8,10)}와 해리도^{10,11)}등의 이화학적 성질을 연구하여 보고하는 바이다.

II. 실험

1) 재 료

(1) 시 약

2-methoxy-5-nitrophenol. manganese nitrate. copper nitrate. carbon tetrachloride. eriochrome black T. hydroxylamine hydrochloride. ammonium chloride.

(2) 기 기

Infra-red spectrophotometer(Beckman model IR-18) pH meter(Perkin Elmer Coleman pH meter model 39) Spectrophotometer(model Hitachi 101) Ultraviolet spectrophotometer(model Hitachi 101) Magnetic stirring Hot-plate(model S-MH)

2) 방 법

(1) 금속착화합물의 형성

pH 9.3인 0.1M의 2-methoxy-5-nitrophenol-sodium 용액을 100 ml separatory funnel에 넣고 고무마개를 한 Erlenmeyer flask에 $1.0 \times 10^{-1}M$ 의 $Mn(NO_3)_2$ 와 $Cu(NO_3)_2$ 를 각각 넣고 실온에서 2-methoxy-5-nitrophenol-sodium 용액을 서서히 적하 교반하면서 반응시킨다. 이때 2-methoxy-5-nitrophenol의 착화합물을 얻게되는데 이것을 물로 수회 씻어 40°C 이하에서 건조하여 결정을 얻어 사용하였다.

(2) IR-spectrum 측정

IR-spectrum은 KBr 법^{12,13)}으로 측정하였다.

(3) 흡광도 측정

U.V.의 visible에서 측정¹⁴⁾하였다.

(4) 해리도 측정

연속변화법의 몰비법에서 해리도를 계산^{15,16)}하였으며 $1.0 \times 10^{-3}M$ 의 2-methoxy-5-nitrophenol의 농도를 변화시켜 용액의 몰조성비를 여러가지로 바꾸어서 흡광도^{18,19)}차를 파장 430 m μ 에서 망간착화합물, 410 m μ 에서 동착화합물을 측정하여 몰비의 변화도를 그래프로 그리고 그래프에서 해리도를 계산하였다.

(5) 착화합물의 안정도상수와 결합비

$Mn(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ 의 수용액의 순도를 pH 10인 buffer solution을 써서 E.D.T.A.로 직접하여 순도를 정하고 $1.0 \times 10^{-3}M$ 농도의 수용액을 각각 만들었으며 CCl_4 에 녹인 $1.0 \times 10^{-3}M$ 의 2-methoxy-5-nitrophenol을 역순으로 혼합시켜 test tube에 넣고 밀폐한 후 흔들어서 50°C 항온 수욕상에서 3시간 동안 반응시킨 다음 파장 430 m μ 에서 2-methoxy-5-nitrophenol-Manganese 착화합물을, 파장 410 m μ 에서 2-methoxy-5-nitrophenol-Copper 착화합물을 spectrophotometer에서 측정하였다.

(6) 경시 변화 및 반응속도

2-methoxy-5-nitrophenol-manganese 착화합물과 2-methoxy-5-nitrophenol-copper 착화합물을 chloroform에 녹여 spectrophotometer에서 파장 430 m μ , 410 m μ 에서 10분간격으로 경시변화를 측정하였다. 2-methoxy-5-nitrophenol $1.0 \times 10^{-3}M$ 과 $Mn(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $1.0 \times 10^{-3}M$ 를 반응시켜 파장 430 m μ 에서 망간착화합물을, 파장 410 m μ 에서 동착화합물 형성 반응속도를 실온에서 20분간격으로 spectrophotometer에서 측정하였다.

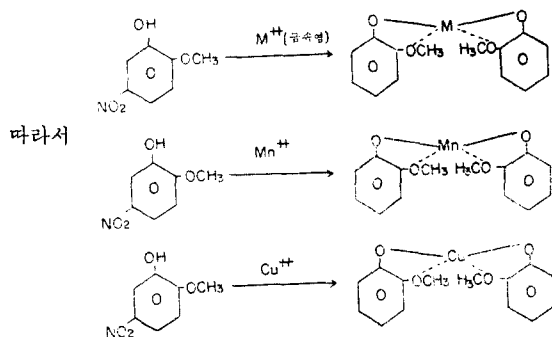
Table 1. Color and Solubility of Complex Salts

Ion	Solvent							
	Color of ppt	Carbon tetrachloride	Acetone	Ethyl alcohol	Chloroform	Benzene	Ethyl ether	Methyl acetate
Mn	Needle Yellow	slightly soluble	slightly soluble	in soluble	soluble	slightly soluble	in soluble	in soluble
Cu	Green	slightly soluble	slightly soluble	in soluble	soluble	slightly soluble	in soluble	in soluble

III. 결과 및 고찰

1) 착화합물의 형성

Mn(OH)₂ (pH 8.5~8.8), Cu(OH)₂ (pH 5.3)이 하의 pH 범위를 고려하여 즉 수산화물이 형성되지 않는 pH 범위에서 금속용액과의 반응은 다음과 같이 생각되며 금속의 종류에 따라서 각종의 화학적 물리적 성질을 가지는 착화합물이 형성되는데 2-methoxy-5-nitrophenol에 금속염을 반응시키면 그 주반응이



위와 같은 구조의 착화합물이 형성될 것이라고 생각되며 이들 착화합물의 색과 용해성은 Table 1과 같다.

2) IR-spectrum 측정

IR-spectrum을 측정한 결과 absorption band를 보면 2-methoxy-5-nitrophenol-manganese와 2-methoxy-5-nitrophenol-copper의 spectrum band에는 phenol성 OH기의 파장수가 나타나지 않고 있다. 즉 3,390cm⁻¹은 Fig. 1에서 OH기의 진동이므로 sharp하나 Fig. 2, 3에는 OH기가 아닌 착염의 진동으로 blunt하며 Fig. 1의 spectrum band에서 phenol성 OH기의 파장수가 나타나고 있으나 Fig. 2, 3에서는 phenol성 OH기의 파장수 1,410cm⁻¹에서 band가 나타나지 않고 있으며, 파장수 1,380cm⁻¹은 (cis) HC=CH band의 진동파동이다. 파장수 1,610cm⁻¹, 1,510cm⁻¹은 2-methoxy-5-nitrophenol의 benzene 핵의 진동 파동이고 2,850cm⁻¹은 methoxy기의 진동이다. 1,345cm⁻¹, 1,020cm⁻¹, 950cm⁻¹은 nitro기에 의한 진동이다. 그러므로 2-methoxy-5-nitrophenol-Mn과 2-methoxy-5-nitrophenol-Cu를 비교할 때 주원자단의 파장수가 동일하게 나

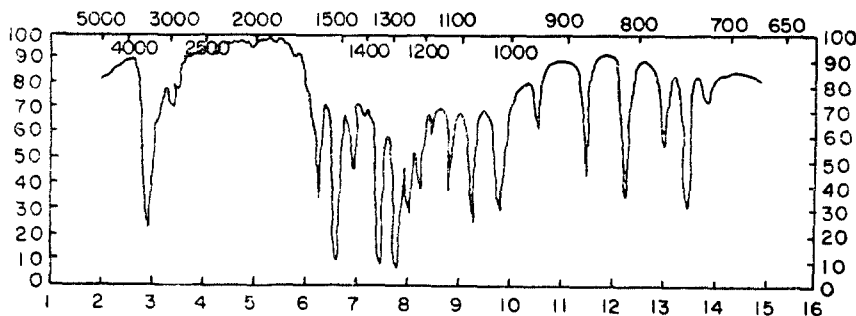


Fig. 1. IR-Spectrum of 2-Methoxy-5-Nitrophenol.

- 1,770cm⁻¹: no stretching vibration of C=O bond
- 1,410cm⁻¹: in-plane bending vibration (scissoring) of phenolic hydroxide group
- 1,080cm⁻¹: stretching vibration of 1, 2, 4 substitution product of 2-methoxy-5-nitrophenol
- 1,345cm⁻¹, 1,020cm⁻¹, 950cm⁻¹: vibration of -NO₂
- 2,850cm⁻¹: stretching vibration of -OCH₃

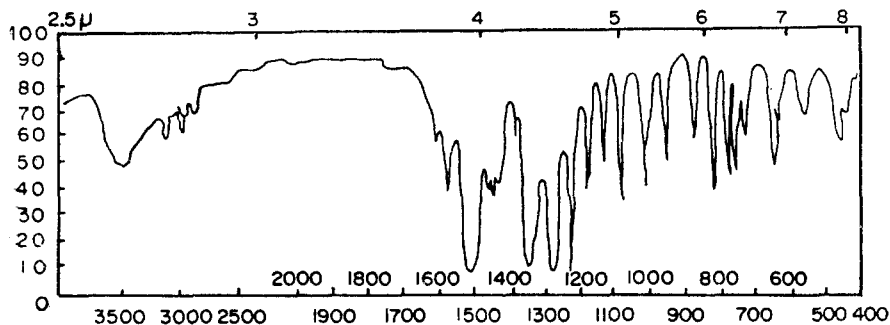


Fig. 2. IR-Spectrum of 2-Methoxy-5-Nitrophenol-Manganese Complex.

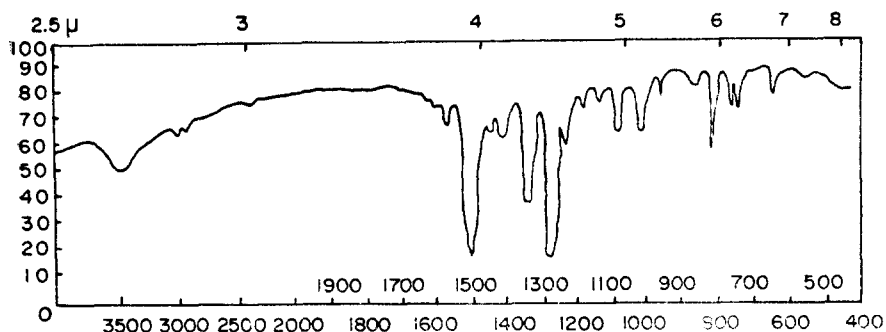


Fig. 3. IR-Spectrum of 2-Methoxy-5-Nitrophenol-Copper Complex.

- a) $1,410\text{ cm}^{-1}$: in-plane bending vibration(scissoring) of phenolic hydroxide group
- b) $1,080\text{ cm}^{-1}$: stretching vibration of 1, 2, 4 substitution of 2-methoxy-5-nitrophenol
- c) $1,345\text{ cm}^{-1}$, $1,020\text{ cm}^{-1}$, 950 cm^{-1} :vibration of $-\text{NO}_2$
- d) $2,850\text{ cm}^{-1}$: stretching vibration of $-\text{OCH}_3$

타나고 있는 것으로 보아 2-methoxy-5-nitrophenol의 금속착화합물임을 확인 할 수 있다.

3) 흡광도 측정

UV의 visible에서 측정결과 2-methoxy-5-nitrophenol(I)은 파장 $380\text{ m}\mu$ 에서 최대 흡수파장이었으며 파장 $430\text{ m}\mu$ 에서는 2-methoxy-5-nitrophenol-copper(II)이, 2-methoxy-5-nitrophenol-manganese(III)은 파장 $430\text{ m}\mu$ 에서 최대 흡수파장을 나타내므로 금속착염과의 혼합물 중에서 파장이 동일치 않은 금속착염이면 분석시약으로 2-methoxy-5-nitrophenol을 쓸 수 있는데 금속별 최대 흡수 파장은 Fig. 4와 같다.

4) 착화합물의 안정도상수와 결합비

안정도상수와 결합비는 물비에 의하여 계산하였으며 2-methoxy-5-nitrophenol(이하 HMNG 또는 MNG로 줄임)와 Mn^{++} , Cu^{++} 금속염(이하 M° 로 줄임)과의 반응은 다음과 같다.

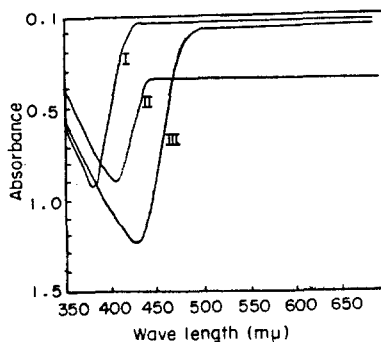
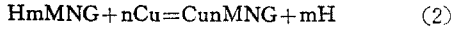
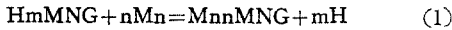


Fig. 4. UV Visible Spectrum

Absorption spectra of $[\text{MNG}]$, $[\text{MNG-Cu}]$, and $[\text{MNG-Mn}]$ (R. T. 25°C solvent CCl_4)

- I ; $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ MNG solution
- II ; $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ MNG and $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ Cu(II) solution
- III ; $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ MNG and $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ Mn(II) solution



(1), (2)식에서 보는 바와 같이 Mn, Cu는 Mn^{++} , Cu^{++} 로, H는 H^+ 로 표시하고 착화합물은 Mn-MNG , Cu-MNG 로 표시한다. 반응식에서 하전은 생략한다. 위 반응에서 평형상수 K는 $[\text{H}]^m$ 으로 나눈 값이며 Kn은 겐보기 안정도상수이다. Kn에 대한 표현식을 상용대수로 나타내면 (3)식과 같고

$$\log \frac{[\text{M}^n \text{MNG}]}{[\text{Hm MNG}]} = n \log [\text{M}^+] + \log \text{Kn} \quad (3)$$

따라서

$$\frac{[\text{M}^n \text{MNG}]}{[\text{Hm MNG}]} = \frac{\text{AHm MNG} - \text{A}}{\text{A} - \text{AM}^n \text{MNG}} \quad (4)$$

(4) 식으로 표시할 수 있으므로 (3)식과 (4)식으로부터

$$\log \frac{\text{AHm MNG} - \text{A}}{\text{A} - \text{AM}^n \text{MNG}} = n \log [\text{M}^+] + \log \text{Kn} \quad (5)$$

(5)식의 AHm MNG 는 착화합물만의 흡광도이고 A는 Hm MNG 와 $\text{M}^n \text{MNG}$ 가 혼합되어 있는 흡광도이다. (5)식을 Fig. 5, 6에서 겐합비와 절편에 의해 겐보기 안정도상수를 구할 수 있다. 먼저 AHm MNG 를 구하기 위하여 MNG를 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 되도록 CCl_4 에 녹이고 파장 430 μ 과 410 μ 에서 흡광도를 측정하고 $\text{AM}^n \text{MNG}$ 는 위와 같은 실험조건에서 금속염을 MNG 농도의 10배량 넣은 용액의 흡광도를 측정하여 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 로 변화시켜 금속염의 여러가지 농도에서 혼합용액의 흡광도를 측정하였다.

Fig. 5, 6에서 보면 n는 2에 가까우므로 Mn^{++} , Cu^{++} 와 Hm MNG 는 1:2로 반응하며 생성된 착화합물의 겐보기 안정도상수는 Mn^{++} 의 $\log \text{Kn}$ 은 6.70이고 Cu^{++} 의 $\log \text{Kn}$ 은 6.75이다.

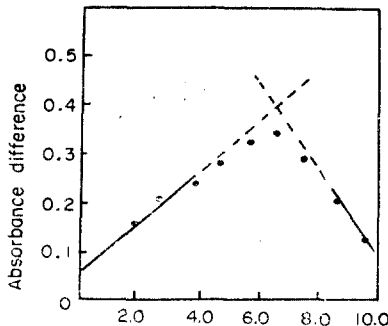


Fig. 5. Log-ratio Plots of Mn-MNG Complex at $[\text{MNG}] = 1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ and $[\text{Mn}^{++}] = 1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ (R.T. 25°C)

l; 430 μ

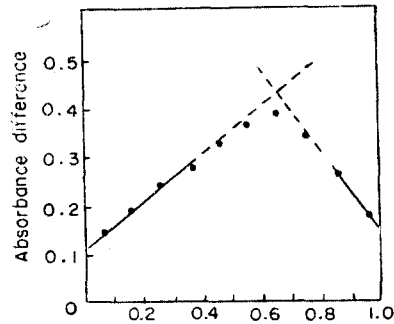


Fig. 6. Log-ratio Plots of Cu-MNG Complex at $[\text{MNG}] = 1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ and $[\text{Cu}^{++}] = 1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ (R.T. 25°C)

l; 410 μ

5) 해리도 계산

반응식 (1), (2)식으로부터 해리도를 계산할 수 있으며 이것은 Fig. 7, 8에서 금속이온(M)의 전 농도를 C라고 하고 반응이 완결되어 해리도가 무시될 정도일 때 HMNG 가 존재하면

$$[\text{M}^n \text{MNG}] = C \text{ 일 때}$$

$$[\text{M}^n \text{MNG}] = \frac{\text{A}}{\text{Am}} \cdot C \quad (6)$$

$$[\text{M}^+] = [\text{HMNG}] = C - [\text{M}^n \text{MNG}] = C \left(1 - \frac{\text{A}}{\text{Am}}\right) \quad (7)$$

로 표시된다.

$$K = \frac{[\text{M}^+][\text{HMNG}]}{[\text{M}^n \text{HMNG}]} = \frac{\left(1 - \frac{\text{A}}{\text{Am}}\right)^2 C^2}{\frac{\text{A}}{\text{Am}} \times C} =$$

$$\frac{\left(1 - \frac{\text{A}}{\text{Am}}\right)^2}{\frac{\text{A}}{\text{Am}}} \times C \quad (9)$$

따라서 몰비법에 의하여 Fig. 8, 9와 (9)식에서 해리도를 계산할 수 있다.

해리도는 Mn-MNG 는 2.300×10^{-7} 이고 Cu-MNG 는 2.346×10^{-7} 이다.

6) 경시변화 및 반응속도

경시변화는 10분 간격으로 2시간 동안 측정하였으나 2-methoxy-5-nitrophenol-manganese 착화합물과 2-methoxy-5-nitrophenol-copper 착화합물이 모두 변화 없었다. Fig. 9에서와 같이 변화없으므로 유기용매에서 안정하다. 2-methoxy-5-nitrophenol과 금속염 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 의 반응속도는 25°C에서 Fig. 10과 같이 2시간 이후부터는 반응이 종결되었으므로 50°C

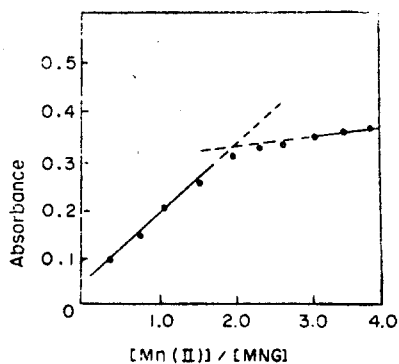


Fig. 7. Molar Ratio Plots [MNG-Mn] Complex at
 $[MNG]=1.0 \times 10^{-3}M$ and $[Mn(I)]=1.0 \times 10^{-3}M$
 (R.T. $25^{\circ}C$ solvent CCl_4)
 I ; $430 m\mu$

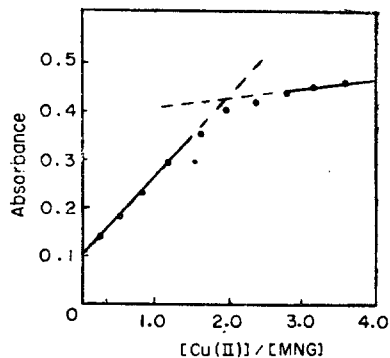


Fig. 8. Molar Ratio plots [MNG-Cu] Complex at
 $[MNG]=1.0 \times 10^{-3}M$ and $[Cu(I)]=1.0 \times 10^{-3}M$
 (R.T. $25^{\circ}C$ solvent CCl_4)
 I ; $410 m\mu$

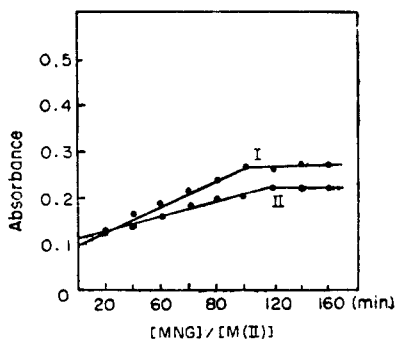


Fig. 9. Reaction Rate with Times at
 $[MNG]=1.0 \times 10^{-4}M$ and $[Cu(II)]=1.0 \times 10^{-4}M$, $[Mn(I)]=1.0 \times 10^{-4}M$
 (R.T. $25^{\circ}C$ solvent CCl_4)
 I ; [MNG-Cu] $410 m\mu$
 II ; [MNG-Mn] $430 m\mu$

항은 수욕상에서 2시간 이상 반응시켜야 한다.

IV. 결 론

2-methoxy-5-nitrophenol와 Mn^{++} , Cu^{++} 을 반응시켜 형성하는 착화합물에 대한 화학적 성질은 다음과 같다.

- 1) 2-methoxy-5-nitrophenol은 Mn^{++} , Cu^{++} 와 반응하여 금속 착염을 형성하여 용해성은 적다.
- 2) IR-spectrum 측정으로 착염 형성 구조를 확인 할 수 있다.
- 3) U.V. visible 에서 2-methoxy-5-nitrophenol-Mn 착염의 파장이 $430 m\mu$ 이었고 2-methoxy-5-nitro-

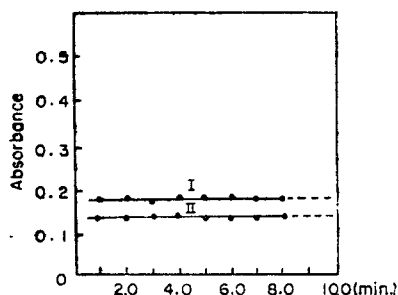


Fig. 10. Standing Time.
 (R.T. $25^{\circ}C$ solvent Cl_4)
 I ; $410 m\mu$ [MNG-Cu]
 II ; $430 m\mu$ [MNG-Mn]

phenol-Cu 의 파장은 $410 m\mu$ 에서 측정이 가능하다.

4) 2-methoxy-5-nitrophenol-Mn 착화합물의 해리도는 2.300×10^{-7} 이고 2-methoxy-5-nitrophenol-Cu 착화합물의 해리도는 2.346×10^{-7} 이다.

5) 2-methoxy-5-nitrophenol-Mn 착화합물의 결합기 안정도상수는 $\log Kn=6.70$ 이고 2-methoxy-5-nitrophenol-Cu 착화합물의 결합기 안정도상수는 $\log Kn=6.75$ 이다. Mn^{++} , Cu^{++} 금속염과 2-methoxy-5-nitrophenol의 결합비는 1 : 2이다.

6) Chloroform 에 녹여 경시변화를 보았으나 2시간 동안 변화 없으므로 착염을 형성할 때 반응속도는 Fig. 10에서와 같이 2시간 이상 소요되므로 $50^{\circ}C$ 항온 수욕상에서 2시간 이상 반응시켜야 한다.

V. 적 요

Mn⁺⁺, Cu⁺⁺ 금속염과 2-methoxy-5-nitrophenol 이 반응하여 착화합물을 형성한다. 이 착화합물을 일정한 조건하에서 분광광도법 및 이화학적 성질에 관하여 연구하였다. 연속변화법에 의하여 결합비를 구하고 IR-spectrum에서 금속착화합물의 형성구조를 설명했고 흡광도를 측정하여 2-methoxy-5-nitrophenol 과 Mn⁺⁺이 반응하여 특이하게 UV visible에서 파장 430 mμ의 흡광도를 나타냈다. 착화합물의 안정도상수와 해리도는 다음과 같다.

$$\log \frac{AHm MNG-A}{A-AM^n MNG} = n \log[M^n] + \log Kn$$

에서

Mn⁺⁺의 log Kn=6.70이고 Cu⁺⁺의 log Kn=6.75이다. 해리도는 Mn⁺⁺착화합물이 2.300×10⁻⁷이고 Cu⁺⁺착화합물이 2.346×10⁻⁷이었다. 경시변화는 chloroform에 용해된 후 spectrophotometer에서 변화가 2시간 동안 없었다. 2-methoxy-5-nitrophenol이 금속염과 반응할 때는 2시간 이상 시간이 소요되므로 50°C 항온 수 욕상에서 2시간 이상 반응시키는 것이 좋다.

참 고 문 헌

- 1) Unverdorben, *Commentary of the Japanese pharmacopoeia.*, 253, 6 ed. 1957.
- 2) An J.H.: *J. Chung-Buk College*, 69, 7, 1966.
- 3) 後藤秋男: 海苔養殖指導要報 第2報, 徳島縣水産試驗場 1960.
- 4) Kim, M.W.: "Studies on the synthesis and micro-organism growth regulatic properties of 2-methoxy-5-nitrophenol." *College of Agriculture Kon-Kuk University*, 1971.

- 5) Delepine, *Bull. Soc. Chem.*, 3, 21, 943, 1899.
- 6) Schiff. *Ann.*, 150, 193, 1869.
- 7) Pfeiffer: *Buchholz, and Bayer. J. Prakt. Chem.*, 2, 129, 163, 1931.
- 8) Fred Basolo: *Ronald Johnson, "Coordination Chemistry."* pp. 94~103, 1969.
- 9) Park, D.W. and W.H. Choi, *J.K.C.S.: Vol. 17, No. 4*, 1973.
- 10) G. Charlot and R. Ganguin: *Les Méthodesd, Analysedes Reactions en Solution, Masson Paris*, 1951.
- 11) A.E. Martell and M. Calvin: *The Chemistry of the Metal Chelate [Compounds. Prentice-Hall, New York*, 1952.
- 12) Cross, A.D.: *An introduction to practical infra-red spectroscopy, McGraw-Hill Book Co., pp. 75. ~105*, 1968.
- 13) A.D. Gross: *Introduction to Practical Infra-red Spectroscopy of Organic Compounds Book, pp. 22~57*, 1965.
- 14) S.F. Mason: "Molecular Absorption Spectra," *Quart. Revs*, 15, 287, 1961.
- 15) *Lan. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, 11, 1944.
- 16) *J.A.C.S.*, 70, 6, 48, 1948.
- 17) G. Schwazenbach and W. Biederman: *Helv. Chim. Acta.*, 31, 678, 1948. G. Schwarzenbach: "Die Komplexe triche Titration," 2nd ed; p. 29. *Ferdinand Enke verlag, Stuttgart*, 1956.
- 18) R.P. Bauman: *Absorption Spectroscopy. New York, John Wiley and Sons Inc.*, 1962.
- 19) Silverstein, R.M. and G.C. Bassler: "Spectrometric Indentification of Organic Compounds." 2nd ed.; 1951. John Wiley & Sons Inc., New York, 1967.