

NIKELNATÉ KOMPLEXY S TIOMOČOVINOU (I)

TIBOR ŠRAMKO

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave

Doteraz poznáme len malý počet nikelnatých komplexných zlúčenín s tiomočovinou (skrátene tu) ako ligandom. Zlúčeninu zloženia $\text{Ni}_2\text{Cl}_4\text{tu}_7$ ako prví opísali A. Rosenheim a V. J. Meyer [1]. Pripravili aj zlúčeniny zloženia $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{tu}_5$ a $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{tu}_2$. M. Nardelli a spolupracovníci [2] pripravili rad zlúčenín typu $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{tu}_4$, kde $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Hg}$ a Pb . Štruktúru zlúčeniny $[\text{NiCl}_2\text{tu}_4]$ [3] a $[\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{tu}_2]$ [4] opísali M. Nardelli a spolupracovníci.

Komplexné zlúčeniny s tiomočovinou sú známe aj pri ostatných prvkoch VIII. skupiny periodickej sústavy [5—10]. Najčastejšie sa opisujú odpovedajúce chloridy.

Maximálny počet koordinujúcich molekúl tiomočoviny v doteraz známych zlúčeninách príslušných prvkov je uvedený v prehľade:

Fe^{II}	4	Co^{II}	4	Ni^{II}	4
Ru^{III}	?	Rh^{III}	6	Pd^{II}	4
Os^{IV}	6	Ir^{III}	6	Pt^{II}	4

Prvky VIII. skupiny periodickej sústavy tvoria s tiomočovinou stále komplexné zlúčeniny len v nižšom oxydačnom stave. Napríklad pokusy o prípravu zlúčeniny Ir^{IV} s tiomočovinou boli v dôsledku redukcie $\text{Ir}^{\text{IV}} - \text{Ir}^{\text{III}}$ neúspešné [9].

Pretože väčšina komplexných zlúčenín Pt^{II} a Pd^{II} má maximálne koordinované číslo 4, možno očakávať, že aj zlúčeniny s tiomočovinou budú mať koordináčné číslo 4.

Pre komplexné zlúčeniny železa, kobaltu a niklu s oxydačným číslom II koordináčné číslo 4 už nie je typické, ale prevláda koordináčné číslo 6.

Dá sa očakávať, že voľbou vhodného rozpúšťadla a koncentrácie reagujúcich látok sa vytvoria podmienky aj pre prípravu hexakoordinovaných železnatých, kobaltnatých a nikelnatých komplexov s tiomočovinou.

Cieľom tejto práce bolo predovšetkým zistiť podmienky pre prípravu komplexných zlúčenín typu NiX_2tu_6 (X — jednomocný aniónový ligand) a pripraviť niektoré nové komplexné zlúčeniny nikelnaté s tiomočovinou ako ligandom.

Experimentálna časť

Použité chemikálie

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ pss., $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ p. a., $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ pss., NaJ pss., $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ purum. Použitý $\text{LiBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sa pripravil z Li_2CO_3 pss. a HBr p. a. NiBr_2 sa pripravil dehydra-

táciou $\text{NiBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ pri 140°C [11]. $\text{NiBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sa pripravil z $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ pss. a HBr p. a. $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ sa pripravil z $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ pss. a HClO_4 p. a. Všetky použité chemikálie boli čs. výroby.

Analytické metódy stanovenia pripravených zlúčenín a roztokov

Obsah niklu sa stanovil komplexometrickou titráciou [12].

Bromidy sa stanovili potenciometricky po predchádzajúcom alkaliikom oxydačnom tavení zlúčeniny so zmesou $\text{KNO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$ (1:2) [13], resp. so zmesou NaOH a $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{O}_2$ (1:1) [14].

Tiomočovina sa stanovila jodometrickou titráciou [15].

Celkový dusík sa stanovil Dumasovou metódou [16].

Príprava zlúčenín

Príprava $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{tu}_6$ (I)

Postup 1:

V 100 ml acetónu sa rozpustilo 10 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a 15,71 g tiomočoviny (molárny pomer Ni:tu = 1:6). Ku koncu rozpúšťania tiomočoviny sa vylučuje jemne kryštalická zrazenina (Ia).

Druhý podiel sa získal kryštalizáciou z filtrátu (Ib), ktorý sa zahusťoval nad bezvodým CaCl_2 v exsikátore.

Obidva produkty sa premyli acetónom a sušili sa v sušiarňi pri 80°C .

Postup 2:

V 10 ml H_2O sa rozpustilo 10 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Pridalo sa 5,03 g tiomočoviny (molárny pomer Ni:tu = 1:1,92), ktorá sa rozpúšťala len postupne za súčasného vylučovania zrazeniny (Ic). Po jednej hodine miešania sa zrazenina odsala.

Druhý podiel sa získal kryštalizáciou z filtrátu (Id). Roztok sa zahusťoval pozvoľným odparovaním pri laboratórnej teplote.

Obidva produkty sa premyli 96% etylalkoholom a sušili sa v sušiarňi pri 80°C .

Analýza

vypočítané pre $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{tu}_6$	tu = 71,42 %	Ni = 9,18 %	N = 30,66 %
zistené (Ia)	tu = 71,00 %	Ni = 9,16 %	
zistené (Ib)	tu = 71,40 %	Ni = 9,20 %	N = 30,12 %
zistené (Ic)	tu = 72,06 %	Ni = 8,88 %	
zistené (Id)	tu = 70,50 %	Ni = 9,18 %	

Pomer zložiek v zlúčenine	tu	Ni	N
teoreticky	6	1	14
zistený (Ia)	5,97	1	
zistený (Ib)	5,99	1	13,72
zistený (Ic)	6,26	1	
zistený (Id)	5,92	1	

Príprava $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\text{tu}_6$ (II)

Postup:

V 10 ml H_2O sa rozpustilo 10 g $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Pridalo sa 4,9 g tiomočoviny (molárny pomer Ni:tu = 1:2), ktorá sa rozpúšťala len postupne za súčasného vylučovania zrazeniny (IIa). Roztok so zrazeninou sa zahrial, zrazenina sa pritom rozpustila a roztok sa filtroval. Zrazenina vylúčená ochladením za ustavičného miešania sa premyla 96% etylalkoholom a sušila sa v sušiarňi pri 80°C .

Druhý podiel sa získal kryštalizáciou z filtrátu (*IIB*). Roztok sa koncentroval voľným odparovaním na vzduchu. Po premytí 96% etylalkoholom sa sušil v exsikatore nad bezvodým CaCl_2 .

Analýza

vypočítané pre $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{tu}_6$	tu = 63,94 %	Ni = 8,22 %	N = 23,67 %
zistené (<i>IIA</i>)	tu = 65,94 %	Ni = 7,45 %	N = 23,61 %
zistené (<i>IIB</i>)	tu = 64,58 %	Ni = 8,00 %	

Pomer zložiek v zlúčenine	tu	Ni	N
teoreticky	6	1	12
zistený (<i>IIa</i>)	6,82	1	13,28
zistený (<i>IIB</i>)	6,23	1	

Príprava $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{tu}_6$ (*III*)

Postup:

V 50 ml acetónu sa rozpustilo 5 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 7,4 g $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Za stáleho miešania sa do roztoku pridalo 7,86 g tiomočoviny. Asi po 5 minútach sa začala vylučovať zrazenina. Po opätovnom pridaní 3,96 g tiomočoviny sa vylúčil ďalší podiel zrazeniny (molárny pomer Ni:tu:Br = 1:9:3,5). Zrazenina sa po premytí acetónom sušila v sušiarňi pri 80 °C.

Analýza

vypočítané pre $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{tu}_6$	tu = 67,84 %	Ni = 8,69 %	Br = 23,67 %
zistené (<i>III</i>)	tu = 67,59 %	Ni = 8,58 %	Br = 22,44 %

Pomer zložiek v zlúčenine	tu	Ni	Br
teoreticky	6	1	2
zistený (<i>III</i>)	6,07	1	1,92

Príprava $\text{NiBrNO}_3 \cdot 6\text{tu}_6$ (*IV*)

Postup:

V 100 ml acetónu sa rozpustilo 5 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 2,12 g $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Za stáleho miešania sa do roztoku pridalo ešte 7,86 g tiomočoviny (molárny pomer Ni:tu:Br:NO₃ = 1:6:1:2). Postupne sa vylúčilo trocha zrazeniny, ktorá sa oddelila filtráciou. Filtrát sa zahusťoval v exsikatore nad bezvodým CaCl_2 . Kryštály (*IV*) sa premyli acetónom a sušili sa v sušiarňi pri 80 °C.

Analýza

vypočítané pre $\text{NiBrNO}_3 \cdot 6\text{tu}_6$	tu = 69,48 %	Ni = 8,93 %	Br = 12,16 %
zistené (<i>IV</i>)	tu = 68,90 %	Ni = 8,87 %	Br = 11,71 %

Pomer zložiek v zlúčenine	tu	Ni	Br
teoreticky	6	1	1
zistený (<i>IV</i>)	5,99	1	0,97

Príprava $\text{NiBrNO}_3 \cdot 4\text{tu}_6$ (*V*)

Postup 1:

Do 100 ml ~0,3 M roztoku dusičnanu nikelnatého v acetóne sa pridal bromid lítny v podobe ~0,5 M acetónového roztoku a 9,17 g tiomočoviny (molárny pomer Ni:tu:Br:NO₃ = 1:4:2:2). Roztok sa koncentroval v exsikatore nad bezvodým CaCl_2 . Spočiatku vykryštalovali vo veľmi malom množstve žlté, pekne vyvinuté kryštály

ortorombickej symetrie. Pri druhej kryštalizácii sa v podobe jemného prášku vylúčila červenohnedá látka (*Va*), ktorá sa premyla acetómom a sušila sa nad bezvodým CaCl_2 .

Postup 2:

V 100 ml acetónu sa rozpustilo 2,91 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 2,19 g NiBr_2 a 6,09 g tiomočoviny (molárny pomer Ni:tu:Br:NO₃ = 1:4:1:1). Roztok sa koncentroval ako pri postupe 1. Látka (*Vb*) sa premyla acetómom a sušila sa nad bezvodým CaCl_2 .

Analýza

vypočítané pre $\text{NiBrNO}_3\text{tu}_4$	tu = 60,28 %	Ni = 11,62 %	Br = 15,82 %	
zistené (<i>Va</i>)	tu = 59,55 %	Ni = 11,68 %	Br = 15,66 %	
zistené (<i>Vb</i>)	tu = 58,98 %	Ni = 11,74 %	Br = 15,82 %	
vypočítané pre $\text{NiBrNO}_3\text{tu}_4$	C = 9,51 %	S = 25,34 %	N = 24,97 %	H = 3,20 %
zistené (<i>Va</i>)	C = 9,91 %	S = 25,33 %	N = 25,50 %	H = 3,34 %
			N = 25,07 %	

Pomer zložiek v zlúčenine	tu	Ni	Br	N
teoreticky	4	1	1	9
zistený (<i>Va</i>)	3,94	1	0,98	9,00
zistený (<i>Vb</i>)	3,88	1	0,99	

Príprava NiBr_2tu_5 (*VI*)

Postup:

5 g NiBr_2 sa za ustavičného miešania rozpúšťalo v 50 ml acetónu. Do suspenzie NiBr_2 v acetóne sa pridalo 10,46 g tiomočoviny (molárny pomer Ni:tu = 1:6). Po ca jednoodhodinovom miešaní sa zrazenina odsala a premyla acetómom. Zrazenina nebola homogénna. Miestami bolo vidieť kryštály nerozpustnej tiomočoviny. Za účelom prečistenia sa zrazenina suspendovala v teplom acetóne. Produkt (*VI*) sa po premytí acetómom sušil v exsikatore nad bezvodým CaCl_2 .

Analýza

vypočítané pre NiBr_2tu_5	tu = 63,52 %	Ni = 9,80 %	Br = 26,68 %
zistené (<i>VI</i>)	tu = 62,43 %	Ni = 9,87 %	Br = 26,25 %

Pomer zložiek v zlúčenine	tu	Ni	Br
teoreticky	5	1	2
zistený (<i>VI</i>)	4,88	1	1,94

Príprava $\text{Ni}_2\text{Br}_4\text{tu}_7$ (*VII*)

Postup:

V 50 ml acetónu sa rozpustilo 6,96 g tiomočoviny. Po pridaní 5 g NiBr_2 sa po ca jednoodhodinovom miešaní vylúčená zrazenina odsala (molárny pomer Ni:tu = 1:4). Vylúčená zrazenina mala zelenú farbu. Po sušení nad bezvodým CaCl_2 v exsikatore sa farba látky zmenila na svetlohnedú. Analýza látky sušenej nad bezvodým CaCl_2 (*VIIa*) a pri 80 °C v sušiarňi je prakticky zhodná (*VIIb*).

Analýza

vypočítané pre $\text{Ni}_2\text{Br}_4\text{tu}_7$	tu = 54,97 %	Ni = 12,10 %	Br = 32,93 %
zistené (<i>VIIa</i>)	tu = 54,72 %	Ni = 11,86 %	
zistené (<i>VIIb</i>)	tu = 54,78 %	Ni = 11,84 %	Br = 33,20 %

Pomer zložiek v zlúčenine	tu	Ni	Br
teoreticky	7	2	4
zistený	7,13	2	4,12

Diskusia

Podmienky prípravy NiX_2tu_6 (kde $\text{X} = \text{NO}_3^-$ a ClO_4^-) z vodného roztoku poukazujú jednak na nevyhnutnosť dostatočne vysokej koncentrácie reagujúcich zložiek, jednak na dôležitosť vhodného vzájomného pomeru reagujúcich zložiek. Tento pomer, ako sa ukazuje, nesmie vo vodnom prostredí prekročiť molárny pomer $\text{tu}:\text{Ni} = 2:1$. Pri vyššom pomere tiomočoviny vylučuje sa z roztoku pri prvej kryštalizácii súčasne značná časť tiomočoviny. Údaje A. Rosenheima a V. J. Meyera [1] o príprave komplexu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{tu}_5$ sa našimi pokusmi nepotvrdili. Obdobne vedený pokus poukazuje skôr na zlúčeninu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{tu}_4$. Získaná jemne kryštalická látka však nie je homogénna.

Možnosť prípravy komplexných zlúčenín typu NiX_2tu_6 z vodného roztoku poukazuje na značnú pevnosť väzby $\text{Ni}-\text{SC}(\text{NH}_2)_2$. Skutočnosť, že sa z vodného roztoku dusičnanu nikelnatého, resp. chloristanu nikelnatého s tiomočovinou v molárnom pomere 1:2 vylučuje zlúčenina typu NiX_2tu_6 , svedčí o najmenej rozpustnosti uvedených látok (I a II) v danom systéme. Obidve látky sa pri rozpúšťaní v čistej vode hydrolyzujú, a preto nie je možné udať ich rozpustnosť vo vode.

Príprava $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{tu}_6$ v acetónovom prostredí vedie k podstatne lepším výsledkom.

Ostatné látky zloženia NiBr_2tu_6 , $\text{NiBrNO}_3\text{tu}_6$, $\text{NiBrNO}_3\text{tu}_4$, NiBr_2tu_5 a $\text{Ni}_2\text{Br}_4\text{tu}_7$ sa pripravili z acetónového roztoku. Treba zdôrazniť, že reakčné podmienky, ako je koncentrácia, pomer zložiek a teplota, majú pri ich syntéze mimoriadne dôležitú úlohu.

Z teoretického aspektu sú veľmi zaujímavé zlúčeniny typu NiA_4X_2^0 , resp. NiA_4XY^0 , kde A je neutrálna molekula a X, resp. Y jednomocný anión. Podobné zlúčeniny niklu^(II) opísali napríklad pre $\text{A} = \text{py}$ a $\text{en}/2$, X, resp. Y = Cl, Br, J, NO_2 , NCS. A. V. Babajevová a Čžan Šou-Gan [17, 18]. Riešenie štruktúry zlúčenín typu NiA_4X_2 M. A. Poraj-Košicom ukázalo, že nikel má v týchto zlúčeninách koordinačné číslo 6 s negatívnymi ligandmi v polohe *trans*.

Doteraz uvažované negatívne ligandy (Cl^- , Br^- , J^- , NO_2^- , NCS^-) patria medzi tzv. typické komplexotvorné ligandy. O ióne NO_3^- ako ligande je v literatúre len málo údajov. V spojitosti s atómom niklu obdobné zlúčeniny neboli doteraz opísané. Štruktúru zlúčeniny $\text{NiBrNO}_3\text{tu}_4$ a ďalších rieši J. Maďar (predbežné výsledky v tlači).

V diamagnetickej zlúčenine $[\text{Ni}(\text{diarzín})_3](\text{ClO}_4)_2$ predpokladá R. S. Nyholm [19] hybridizáciu D^2SP^3 s excitáciou dvoch elektrónov *3d* atómu niklu do orbitu *5s*. Či v prípade zlúčenín NiX_2tu_6 (kde $\text{X} = \text{NO}_3$, ClO_4 , Br) ide o podobnú väzbu, môže rozhodnúť až meranie magnetických momentov týchto zlúčenín.

Zlúčeniny zloženia $\text{Ni}_2\text{Br}_4\text{tu}_7$ a NiBr_2tu_5 , obdobné zlúčeninám $\text{Ni}_2\text{Cl}_4\text{tu}_7$ a $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{tu}_5$, ktoré opísali A. Rosenheim a V. J. Meyer [1], patria k málo sa vyskytujúcim typom zlúčenín.

Tabuľka 1

Označenie	Zloženie	Farba, kryštalografická sústava	B. t. °C
<i>I</i>	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{tu}_6$	zelenkasté monoklinické kryštály	168
<i>II</i>	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\text{tu}_6$	žltozelené tetragonálne kryštály	173
<i>III</i>	NiBr_2tu_6	zelenožltý prášok	180
<i>IV</i>	$\text{NiBrNO}_3\text{tu}_6$	žltozelené kryštály	171
<i>V</i>	$\text{NiBrNO}_3\text{tu}_4$	červenohnedé ortorombické kryštály	169
<i>VI</i>	NiBr_2tu_5	žltý prášok	170,5
<i>VII</i>	$\text{Ni}_2\text{Br}_4\text{tu}_7$	svetlohnedý prášok	183,5

V tab. 1 je uvedená farba, kryštalografická sústava a bod topenia látok *I—VII*. Body topenia nie sú korigované.

Ďakujem doc. O. Liškovi z Katedry organickej technológie SVŠT v Bratislave za stanovenie dusíka a inž. K. Benčeovi, pracovníkovi Ústavu hygieny práce a chorôb z povolania v Bratislave, za stanovenie bodu topenia.

Súhrn

Z vodného a acetónového prostredia sa pripravili nové nikelnaté komplexné zlúčeniny s tiomochovinou ako ligandom zloženia: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{tu}_6$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\text{tu}_6$, NiBr_2tu_6 , $\text{NiBrNO}_3\text{tu}_6$, $\text{NiBrNO}_3\text{tu}_4$, NiBr_2tu_5 a $\text{Ni}_2\text{Br}_4\text{tu}_7$.

КОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ С ТИОМОЧЕВИНОЙ (I)

ТИБОР ШРАМКО

Кафедра неорганической химии Словацкой высшей технической школы
в Bratislave

Выводы

Из водной и ацетоновой среды приготовились новые комплексные соединения двухвалентного никеля с тиомочевинной (tu) как лигандом состава: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{tu}_6$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\text{tu}_6$, NiBr_2tu_6 , $\text{NiBrNO}_3\text{tu}_6$, $\text{NiBrNO}_3\text{tu}_4$, NiBr_2tu_5 , $\text{Ni}_2\text{Br}_4\text{tu}_7$.

Поступило в редакцию 19. 12. 1960 г.

NICKELKOMPLEXE MIT THIOHARNSTOFF (I)

TIBOR ŠRAMKO

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Aus wässrigem und aus Aceton-Medium wurden neue komplexe Nickelverbindungen mit Thioharnstoff (Tu) als Liganden der Verbindung hergestellt, u. zw.: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{Tu}_6$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\text{Tu}_6$, NiBr_2Tu_6 , $\text{NiBrNO}_3\text{Tu}_6$, $\text{NiBrNO}_3\text{Tu}_4$, NiBr_2Tu_5 , $\text{Ni}_2\text{Br}_4\text{Tu}_7$.

In die Redaktion eingelangt den 19. 12. 1960

LITERATÚRA

1. Rosenheim A., Meyer V. J., Z. anorg. Chem. 49, 13 (1906). — 2. Nardelli M., Cavalca L., Braibanti A., Gazz. chim. ital. 86, 867 (1956). — 3. Cavalca L., Nardelli M., Braibanti A., Gazz. chim. ital. 86, 942 (1956). — 4. Nardelli M., Braibanti A., Fava G., Gazz. chim. ital. 87, 1209 (1957). — 5. Wöhler M., Metz L., Z. anorg. allgem. Chem. 138, 368 (1924). — 6. Lebedinskij V. V., Volkov V. S., Izv. In-ta platiny Akad. nauk SSSR 12, 79 (1935). — 7. Kurnakov N. S., O složnych metalličeskich osnovanijach, Petrohrad 1893. — 8. Čugajev L., Bull. soc. chim. France 23, 377 (1918). — 9. Gmelins Handbuch, Osmium, 56. — 10. Lebedinskij V. V., Šapiro E. S., Kasatkina N. P., Izv. In-ta platiny Akad. nauk SSSR 12, 93 (1935).
11. Katelaar I. A. A., Z. Krist. 88, 26 (1934). — 12. Čúta F., Analytická chemie odměrná, Praha 1956, 356. — 13. Hillebrand W. F., Lundell G. E. F., Applied Inorganic Analysis, London 1953; Gillebrand V. F., Lendel G. E., Praktičeskoje rukovodstvo po neorganičeskomu analizu, Moskva 1957, 849. — 14. Prístavka D., Sborník Chemickéj fakulty SVŠT, Bratislava 1960 (v tlači). — 15. Škramovský S., Čas. čes. lékárnictva 21, 1 (1908). — 16. Jureček M., Organická analyza, Praha 1950, 116. — 17. Babajevová A. V., Čžan Šou-Gan, Ž. neorg. chim. 5, 2167 (1960). — 18. Babajevová A. V., Čžan Šou-Gan., Ž. neorg. chim. 5, 2174 (1960). — 19. Nyholm R. S., Uspechi chim. 25, 329 (1956).

Do redakcie došlo 19. 12. 1960

Adresa autora:

Inž. Tibor Šramko, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.