

Otázka platnosti Peyronovho a Jörgensenovho pravidla pre komplexné zlúčeniny meďnaté (II)

J. GARAJ, J. GAŽO

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Prípravili sa dve látky rovnakého zloženia $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$, avšak rozdielnej štruktúry. Znovu sa potvrdilo, že medzi komplexmi Pt^{II} a Cu^{II} existujú rozdiely v otázke platnosti Peyronovho a Jörgensenovho pravidla. V práci sa uvažuje o mechanizme termického rozkladu vyšších amokomplexov rodanidu meďnatého na komplexy s nižším obsahom amoniaku.

Prípravou $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2$ (kde $\text{X} = \text{Cl}$ a Br) podľa Peyronovho a Jörgensenovho pravidla [1] a sledovaním vlastností týchto látok sa zistilo, že uvedené chlorokomplexy i bromokomplexy existujú vo dvoch rozdielnych modifikáciách. Objasnilo sa, že nejde o *cis*-izomériu a *trans*-izomériu, ale o nový typ doteraz experimentálne nezistenej izomérie, ktorej podstata v prípade $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ je v tom, že centrálny atóm Cu^{II} je obklopený molekulami amoniaku, ktoré v oboch prípadoch sú v polohe *trans*, a atómami brómu v podobe stlačenej alebo pretiahnutej tetragonálnej bipyramídy [1—5]. Skúmaním vzájomného vplyvu ligandov v meďnatých komplexoch sa zasa zistilo, že tento vplyv sa predovšetkým prejavuje v oxidačno-redukčných procesoch, prebiehajúcich v komplexoch [3]. Obe poznatky boli pohnútkou preštudovať platnosť Peyronovho a Jörgensenovho pravidla na ďalšom príklade komplexu typu $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2$.

Pri porovnávaní *trans*-aktivity jednotlivých ligandov v komplexoch platnatých s ich schopnosťou redukovať meď v komplexoch meďnatých sa zistila určitá obdoba. Dvojmocná meď sa ľahko redukuje, ak je viazaná s J^- , SCN^- , CN^- , $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ a pod. [3, 6]. Tieto atómy a atómové skupiny, ako je známe, majú tiež silnú *trans*-aktivitu. Na druhej strane sa ukazuje, že ligandy viazané na meď cez atóm dusíka stabilizujú oxidačný stupeň Cu^{II} . Molekuly amoniaku, pyridínu a ďalších ligandov, ktoré sa viažu na centrálny atóm cez dusík, majú v komplexoch Pt^{II} takisto relatívne nízku *trans*-aktivitu. A. A. Grinberg [7] vyslovil názor o priamom vzťahu medzi redukčnými vlastnosťami ligandov a ich *trans*-aktivitou.

V súvislosti s vyššie uvedeným sa ukázalo účelným preštudovať platnosť Peyronovho a Jörgensenovho pravidla pri príprave $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$.

Experimentálna časť

Chemikálie

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pss. Merck.

Vodný roztok kyseliny rodanovodíkovej sa pripravil z rodanidu draselného na katexe Wofatit [8].

Rodanid lítny sa pripravil pôsobením vodného roztoku kyseliny rodanovodíkovej na uhličitan lítny pss. čs. výroby.

Plynný amoniak sa pripravil z vodného roztoku účinkom tuhého hydroxidu draselného.

Ostatné chemikálie, ktoré sa pri syntézach použili, boli čistoty p. a. čs. výroby.

Analytické metódy na stanovenie pripravených zlúčenín

Dvojmocná meď sa stanovila elektrolyticky z prostredia kyseliny dusičnej po predchádzajúcom oddelení rodanidu a amoniaku zo sústavy týmto spôsobom: Látka sa rozpustila v roztoku amoniaku. Roztok, do ktorého sa pridalo potrebné množstvo 30 %-ného roztoku KOH, odparoval sa do úplného vytlačenia amoniaku. Vylúčená zrazenina kyslíčnika mednatého sa odfiltrovala, premyla sa a po rozpustení v HNO_3 (1 : 1) sa použila na stanovenie medi. Rodanidy sa stanovili vo filtráte po CuO a po úprave prostredia roztoku potenciometricky s AgNO_3 . Amoniak sa stanovil destilačnou metódou.

V niektorých prípadoch sa pripravené látky paralelne analyzovali na dusík, uhlík, vodík a síru elementárnou analýzou. Na kvalitatívne porovnanie pripravených látok sa použila prášková Debyeova—Scherrerova metóda.

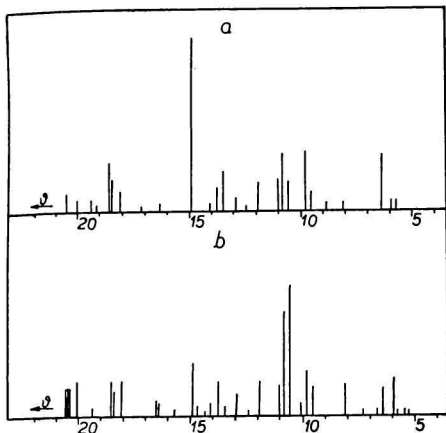
a) Príprava a vlastnosti dirodano-diamomednatého komplexu substitúciou rodanidmi v roztokoch o pomere $[\text{NH}_3] \quad [\text{Cu}^{II}] > 4 \quad 1$

V dôsledku toho, že vo vodných roztokoch sa relatívne ľahko dosahuje koordinácia atómov dvojmocnej medi štyrmi atómami dusíka v rovine, pripravovali sme $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ z vodného roztoku pri izbovej teplote. Príprava nadväzovala na staršie práce, podľa ktorých sa podarilo pripraviť komplex spomenutého zloženia [9]. Samotná syntéza sa uskutočnila takto: Do 74,9 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sa pridalo 90 ml amoniaku o $\rho = 0,907 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a sústava sa zriedila na objem asi 300 ml destilovanou vodou. Tuhé látky sa rozpustili a roztok sa prefiltraval. Do tohto roztoku sa za ustavičného miešania pridával roztok, ktorý obsahoval 182,7 g NH_4SCN asi v jednom litri vody. Vyzrážala sa objemná jemne kryštalická zrazenina jasnomodrého sfarbenia. Zrazenina sa po dvojdnovom státi roztoku odfiltrovala, premyla sa do vymiznutia reakcie na ióny SO_4^{2-} destilovanou vodou a nakoniec acetónom. Odfiltrovaná tuhá látka sa vysušila vo vákuu za studena.

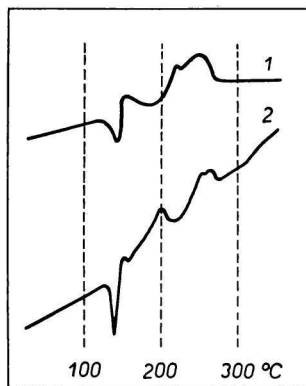
Pre $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ ($M = 213,75$)

vypočítané:	29,73 % Cu,	15,89 % NH_3 ,	54,21 % SCN;
zistené:	30,20 % Cu,	16,10 % NH_3 ,	52,71 % SCN.

Z výsledkov analýz, vyjadrených vždy aritmetickým priemerom troch stanovení, zistil sa molárny pomer $\text{Cu} \quad \text{SCN} \quad \text{NH}_3 = 1,00 : 1,90 \quad 1,95$. Röntgenová prášková snímka takto pripraveného $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ je na obr. 1a. Látka sa skúmala diferenčnou termickou analýzou, ktorej záznam je na obr. 2.



Obr. 1. Röntgenové diagramy

a) $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$;b) $\beta\text{-Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$, nasnímkované na práškovom goniometri GON II s $\text{CuK}\alpha$ žiarením.Posun ramena $1^\circ/\text{min.}$, časová konšt. 4.Obr. 2. Krivka 1 zodpovedá DTA diagramu $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$, krivka 2 $\beta\text{-Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$. DTA diagramy sa získali za rovnakých podmienok, citlivosť $1/1000$, odpor 3000Ω .

b) Príprava a vlastnosti dirodano-diamomeďnatého komplexu substitúciou rodanidov amoniakmi v roztokoch o veľkom pomere $[\text{SCN}^-] [\text{Cu}^{II}]$

Substitúcia rodanidových skupín molekulami amoniaku v roztokoch sa uskutočňovala v acetónových roztokoch, kde sa relatívne ľahšie môže posunúť rovnováha v smere tvorby rodanokomplexov meďnatých s homogénnou koordináciou Cu^{II} rodanidovými skupinami.

Samotná príprava dirodano-diamomeďnatého komplexu sa uskutočnila takto: Pripravila sa 1 M-LiSCN v acetóne (I) a 0,5 M- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ v acetóne (II). Acetónové roztoky sa schladili ponorením do Dewarovej nádoby so suchým ľadom v acetóne na -30°C . Postupným pridávaním roztoku II do roztoku I až do molárneho pomeru $\text{Cu}^{II} : \text{SCN}^- = 1 : 5$ vznikol tmavočervený roztok. Do tohto sa zaviedol prúd plynného, tuhým KOH vysušeného amoniaku. Pri zavádzaní amoniaku do červeného roztoku sa postupne vyzrážala svetlofialová zrazenina amoniakátu dusičnanu meďnatého, ktorá sa odfiltrovala. V priebehu ďalšieho privádzania amoniaku sa červené sfarbenie roztoku postupne menilo na zelené a neskôr na modré. Asi po 30 minútovom státi zeleného roztoku sa z neho vylúčila modrá práškovitá látka, ktorej zloženie sa blíži zloženiu $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$. Zhotovila sa prášková snímka tejto látky, ktorá ukázala, že ide o preparát totožný s tým, ktorý sa pripravil podľa postupu a). Týmto spôsobom z acetónového roztoku získaný produkt bol vždy znečistený najmä v dôsledku malej rozpustnosti amokomplexov dvojmojej meď, ako aj východiskových látok.

Pri príprave dirodano-diamomeďnatého komplexu podľa rovnakej schémy z vodného prostredia treba modifikovať pracovný postup s ohľadom na predchádzajúci. Musí sa podstatne zvýšiť pomer $[\text{SCN}^-] : [\text{Cu}^{II}]$, ako aj koncentrácia roztokov. Pracovali sme s roztokmi 1 M- CuSO_4 , resp. 4,5 M- NH_4SCN pri pomere $[\text{SCN}^-] [\text{Cu}^{II}] \approx 40 : 1$.

Pridávaním roztoku CuSO_4 do roztoku NH_4SCN po kvapkách vznikne roztok červeného sfarbenia, z ktorého sa po čase (alebo pridaním väčšieho množstva mednatých solí ihneď) vylúči čierna zrazenina $\text{Cu}(\text{SCN})_2$. Opatrným pridávaním amoniaku po kvapkách do červeného roztoku mení sa sfarbenie rovnakým spôsobom ako v acetónových sústavách. Červenohnedý roztok sa sfarbí do zelena. Zo zeleného roztoku sa vylúčia modré veľmi jemné kryštáliky. Podľa práškových röntgenových snímok ide o látku totožnú s $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$, ktorá sa pripravila z acetónových i vodných roztokov podľa vyššie uvedených postupov.

Pre $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ ($M = 213,75$)

vypočítané:	29,73 % Cu,	26,22 % N,	29,96 % S;
zistené:	29,54 % Cu,	25,34 % N,	30,50 % S.

c) Príprava a vlastnosti dirodano-diamomednatého komplexu pripraveného podľa Jörgensenovho pravidla v tuhom skupenstve

Pri tejto príprave sa vychádzalo z $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$. Tetramomednatý komplex sa pripravil v podobe pekne vyvinutých lazúrovomodrých kryštálikov z prostredia o veľkom nadbytku amoniaku [9, 10]. Podľa chemických analýz sa pre pripravené kryštáliky zistilo zloženie, ktorému zodpovedá molárny pomer $\text{Cu} : \text{SCN}^- : \text{NH}_3 = 1,00 : 2,01 : 3,85$. Voľným stáťím kryštálikov na vzduchu prechádza amoniak a farba látky sa mení do jasnomodra. Dlhším, asi jednotýždňovým stáťím kryštáliky prešli na prášok, ktorý sa analyzoval.

Pre $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ ($M = 213,75$)

vypočítané:	29,73 % Cu,	54,21 % SCN,	15,89 % NH_3 ;
zistené:	30,25 % Cu,	53,55 % SCN,	15,01 % NH_3 .

Zloženie zodpovedá molárnemu pomeru $\text{Cu} : \text{S} : \text{N} = 1 : 2,06 : 4,02$. Práškové röntgenové snímky potvrdili totožnosť prášku s predchádzajúcimi látkami rovnakého stechiometrického zloženia (obr. 1a).

Na tento prášok sa za teploty -30°C zavádzal plynný amoniak po dobu 40 minút. Prášok zmenil sfarbenie zo svetlomodrého na lazúrovomodré. Vznikol komplex, ktorý podľa našich pokusov i podľa iných autorov [11, 12] obsahuje Cu^{II} a NH_3 v molárnom pomere 1 : 6. Tento komplex sa nechal rozložiť stáťím na vzduchu po dobu asi 15 dní. Opäť vznikol svetlomodrý prášok farebne obdobný s predtým pripraveným $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$. Analýza potvrdila, že znovu ide o dirodano-diamomednatý komplex, v ďalšom označovaný ako $\beta\text{-Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$, ktorý však má práškový röntgenový diagram (obr. 1b) a DTA diagram (obr. 2) odlišný než predtým pripravený $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$.

Diskusia

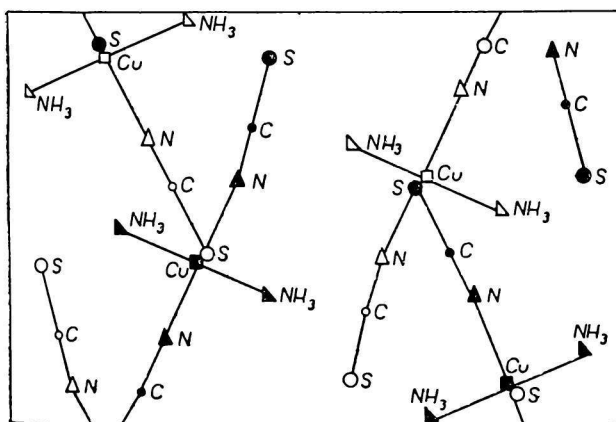
Vo vodných a ešte vo väčšej miere v acetónových roztokoch pri patričných pomeroch zložiek dvojmocná meď tvorí komplexy, v ktorých je homogénne koordinovaná s takými ligandmi, ako sú chloridové alebo rodanidové anióny [13, 14].

Substitúciou rodanidových skupín sa pripravila z vodného, ako aj z acetónového roztoku látka zloženia $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$. Z porovnania práškových röntgenových snímok týchto látok vyplýva aj totožnosť ich kryštálovej štruktúry, čo je v súhlase s predpokladom. Rozdiely medzi obidvoma látkami sú iba v čistote preparátov a vo veľkosti kryštálov. Látka pripravená z acetónového prostredia je znečistená východiskovými látkami, kým z vodného roztoku sa podarilo pripraviť jemne kryštalickú látku o vyššej čistote v dôsledku lepšej rozpustnosti východiskových, ako aj vzniknutých látok vo vode.

K látke rovnakého zloženia a rovnakých vlastností, t. j. k $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ sa došlo aj reakciou v roztokoch podľa Jörgensenovho pravidla. Z toho vyplýva, že z roztoku sa dirodano-diamomednatý komplex pripraví nezávisle od spôsobu prípravy. Ak sa predpokladá, že substitúcia amoniaku za rodanidové skupiny (alebo opačne) skutočne prebieha, môže sa zjednodušene uzavrieť, že Peyronovo a Jörgensenovo pravidlo sa v prípade syntézy dirodano-diamomednatého komplexu z roztokov nepotvrďuje. Pre exaktnosť záverov treba však uviesť, že otázka Peyronovho a Jörgensenovho pravidla súvisí s otázkou mechanizmu substituenej reakcie, kým na vznik tuhej látky z roztoku vplývajú aj iné faktory (napríklad rozpustnosť látok).

Zistilo sa, že $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ nami pripravený z roztokov má *trans*-konfiguráciu (obr. 3 a 4). Dvojmocná meď je v rovine koordinovaná štyrmi atómami dusíka, pričom dva z nich sú z rodanidových skupín. Atómy síry dopĺňajú plošnú koordináciu okolo dvojmocnej medi na pretiahnutú oktaedrickú [15] (tab. 1).

Syntézami na suchej ceste sa pripravili dve rozličné modifikácie $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$. Termickým rozkladom rodanidu tetramomednatého vznikne *trans*-izomér o rovnakej štruktúre ako pri látke pripravenej z roztokov. Ak sa však rozkladá na amoniak ešte bohatší rodano-amomednatý komplex



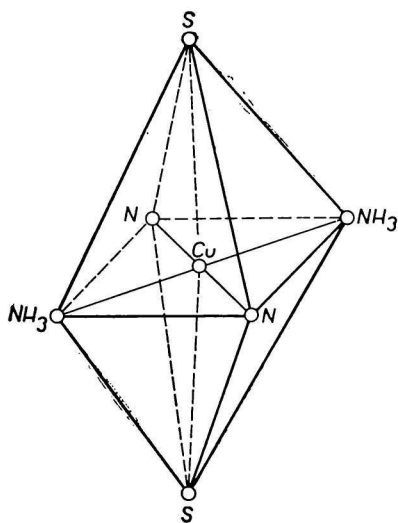
Obr. 3. Schematické znázornenie štruktúry $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ v priemete do roviny (xz). Prázdnyimi znakmi sú označené atómy, ktoré ležia vo výške $y = 1/4 b$, plné znaky zodpovedajú atómom s $y = 3/4 b$.

$\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_6$, pripravený za nízkej teploty a nadbytku amoniaku, vznikne $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ inej štruktúry než komplex rovnakého zloženia, pripravený z roztoku alebo termickým rozkladom $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$.

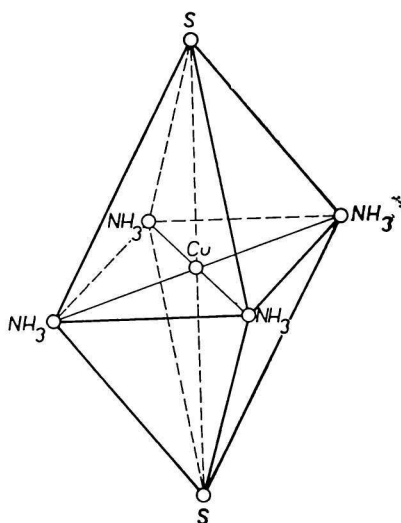
Tabuľka 1
Vzdialenosť kov—ligand v komplexoch $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ a
 $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ v Å

Cu—X	$\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$
Cu— NH_3	2,03	1,98—2,08
Cu—N	1,97—1,99	—
Cu—S	3,03	3,00

V kryštálovej štruktúre dirodano-tetramoednatého komplexu [16] je atóm medi koordinovaný štyrmi molekulami amoniaku v rovine a dvoma atómami síry, ktoré opäť dopĺňajú koordináciu dvojmocej medi na pretiahnutú oktaedrickú (obr. 5, tab. 1).



Obr. 4. Schematické znázornenie koordinácie dvojmocej medi v štruktúre $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$.



Obr. 5. Schematické znázornenie koordinácie dvojmocej medi v štruktúre $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$.

Z obr. 4 a 5 je zrejmé, že v koordinácii okolo dvojmocej medi sa pri prechode od tetramoednatého k diamoednatému komplexu nahradia len dve molekuly amoniaku dvoma atómami dusíka z rodanidových skupín.

Zavádzaním amoniaku za nízkej teploty na $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ došlo k narušeniu heterogénnej koordinačnej sféry, ktorá je v komplexoch s nižším obsahom amoniaku. Atómy síry sa nahradili molekulami amoniaku. Pri termickom rozklade, t. j. pri spiatočnej ceste vznikla štruktúra, ktorá je odlišná od východiskovej štruktúry. Je zrejmé, že aj cesta, ktorou tento termický rozklad ide, bude odlišná. Je pravdepodobné, že pri termickom rozklade vyššieho amoniakátu ide predovšetkým o substitúciu najslabšie viazaných molekúl amoniaku, ktoré ležia na dlhej koordináte. V prípade substitúcie týchto molekúl amoniaku atómami síry došlo by sa znovu k tetramoednatému komplexu, ktorého štruktúra je opísaná v [16], a potom k $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ so štruktúrou opísanou vyššie. Keďže vzniká dirodano-diamoednatý komplex s inými štruktúrnymi parametrami, možno predpokladať, že aj prechodne vzniknutý dirodano-tetramoednatý komplex, ktorý vznikol termickým rozkladom hexamokomplexu, bude sa líšiť štruktúrou od komplexu rovnakého zloženia pripraveného z roztoku, ktorého štruktúra je vyriešená [16]. Pri termickom rozklade hexamoednatého komplexu ide pravdepodobne o substitúciu amoniaku na dlhej koordináte atómami dusíka z rodanidových skupín. Atómy síry v ďalšom nahradzujú molekuly amoniaku na krátkej koordináte. Ak je tento predpoklad správny, potom by šlo v otázke koordinácie atómu medi v dvoch rozdielnych modifikáciách $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ o analógiu s $\alpha\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ a $\beta\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$.

Istotu v nadhodenej otázke mechanizmu substitúcie, ako aj typu izomérie môže dať predovšetkým experiment, t. j. vyriešenie štruktúry $\beta\text{-Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$, ktorý vznikol termickým rozkladom dirodano-hexamoednatého komplexu.

ВОПРОС ПРИМЕНИМОСТИ ПРАВИЛА ПЕЙРОНЕ И ЙЕРГЕНСЕНА ДЛЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ (II)

Я. Гарай, Я. Гаžo

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

В зависимости от метода получения изучалась возможность получить изомерные вещества общей формулы $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$. Этот комплекс образуется из растворов, в которых лиганды SCN замещаются молекулами аммиака и дальше из растворов и реакциями в твердой фазе, где лиганды аммиака замещаются на роданогруппу.

Посмотря на способ получения, из растворов всегда образуется *транс*-изомер $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$. При термическом разложении гексамокомплекса наблюдалось образование изомерного комплекса $\beta\text{-Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$. Оказалось, что в данном вопросе не существует полной аналогии между комплексами Cu^{II} и Pt^{II} .

На основе разрешенных структур $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_x$, где $x = 2,4$, в работе рассматривается механизм реакций замещения при термическом разложении амокомплексов роданида двухвалентной меди с более высоким содержанием аммиака на комплексы с меньшим содержанием аммиака.

Preložila T. Dillingerová

DIE FRAGE DER GÜLTIGKEIT DER PEYRONESCHEN
UND JÖRGENSENSCHEN REGEL FÜR DIE
KUPFER(II)-KOMPLEXVERBINDUNGEN (II)

J. Garaj, J. Gažo

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Es wurde die Möglichkeit der Darstellung von isomeren Verbindungen mit stöchiometrischer Formel $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ in Abhängigkeit vom Darstellungsverfahren untersucht. Diese Komplexverbindung entsteht sowohl aus Lösungen, in denen die SCN-Liganden durch Ammoniakmoleküle substituiert werden, als auch durch Reaktionen in der festen Phase, bei denen Ammoniak-Liganden durch Rhodanid-Gruppen ersetzt werden.

Aus Lösungen entsteht stets das *trans*-Isomer $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$, u. zw. ohne Rücksicht auf das Darstellungsverfahren. Bei thermischer Zersetzung des Hexamokomplexes wurde die Bildung des isomeren Dirhodano-kupfer(II)-Komplexes $\beta\text{-Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ beobachtet. Es hat sich herausgestellt, daß in der untersuchten Frage eine völlige Analogie zwischen den Kupfer(II)- und Platin(II)-Komplexen nicht besteht.

Es wird der Mechanismus der Substitutionsreaktionen bei thermischer Zersetzung höherer Amokomplexe des Kupfer(II)-rhodanids in Komplexe mit niedrigerem Ammoniakgehalt behandelt, u. zw. auf Grund der bestimmten Strukturen von $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_x$, wobei $x = 2,4$.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Gažo J., Serátorová K., Serátor M., *Chem. zvesti* **13**, 5 (1959).
2. Serátor M., Gažo J., *Sborník Chemickéj fakulty*, 47. Slovenská vysoká škola technická, Bratislava 1960.
3. Gažo J., *Chem. zvesti* **15**, 20 (1961).
4. Hanic F., Čakajdová I. A., *Acta Cryst.* **11**, 610 (1958).
5. Hanic F., *Acta Cryst.* **12**, 739 (1959).
6. Gažo J., Serátorová K., Serátor M., Kováčová J., *Chem. zvesti* **14**, 497 (1960).
7. Grinberg A. A., *Izv. Akad. nauk SSSR* **1943**, 350.
8. Garaj J., Nепublikované výsledky.
9. Litterscheid F. M., *Arch. Pharm.* **239**, 336 (1901).
10. Ephraim F., *Chem. Ber.* **48b**, 1770 (1919).
11. Ephraim F., *Chem. Ber.* **52**, 940 (1919).
12. Horn D. W., *Am. Chem. J.* **37**, 467 (1907).
13. Gažo J., *Chem. zvesti* **10**, 250 (1956).
14. Holba V., *Chem. zvesti* **14**, 177 (1960).
15. Garaj J., *Chem. zvesti* **17**, 488 (1963).
16. Poraj-Košic M. A., *Ž. strukt. chim.* **4**, 584 (1963).

Do redakcie došlo 10. 7. 1964

Adresa autorov:

Inž. Ján Garaj, CSc., doc. inž. Ján Gažo, CSc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.