

OTÁZKA PLATNOSTI PEYRONOVHO A JÖRGENSENOVHO PRAVIDLA
PRE KOMPLEXNÉ ZLÚČENINY MEĎNATÉ (I)

J. GAŽO, K. SERÁTOROVÁ, M. SERÁTOR

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Z údajov fyzikálno-chemickej analýzy sústav $\text{CuCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, $\text{CuBr}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ prvý znás vyvodil hypotézu o existencii transpôsobenia v halogenomednatých komplexoch [1, 2, 3]. Zákonitosť transpôsobenia sa prejavuje predovšetkým vo vzniku *cis*-izomérov a *trans*-izomérov v závislosti od spôsobu prípravy jednotlivých látok. Práve skúmanie príčiny vzniku jednotlivých izomérov umožnilo I. I. Čerňajevovi [4] formulovať zákonitosť transpôsobenia v prípade komplexných zlúčenín platiny. Vo svojej práci sme sa zamerali na otázku, či aj pri vzniku diacidodiamátov meďnatých platí tzv. Peyronovo pravidlo [5, 6] a Jörgensenovo pravidlo [5, 7] o vzniku *cis*-izomérov a *trans*-izomérov, odvodené pre platnaté zlúčeniny.

Skúmanie sme zamerali tak, aby sme mohli zistiť:

a) či je možné pripraviť diacidodiamáty meďnaté z acidomednatých zlúčenín s homogénnou koordinačnou sférou i z amomednatých zlúčenín s homogénnou koordinačnou sférou;

b) ak aj pri meďnatých zlúčeninách uvedené reakcie prebiehajú, či v závislosti od spôsobu prípravy sa získavajú látky rovnakého stechiometrického zloženia, avšak rozdielných vlastností;

c) ak vznikajú diacidodiamáty meďnaté rovnakého zloženia a rozdielných vlastností, o akú rozdielnosť ide (izoméria, polyméria, polymorfia);

d) ak rozdiely vo vlastnostiach súvisia s izomériou, či je v skúmaných prípadoch prejav zákonitosti transpôsobenia totožný alebo rozdielny ako pri zlúčeninách platnatých, lebo je známe, že transpôsobenie nezávisí len od povahy liganda, ale aj od povahy centrálného atómu (silné transpôsobenie skupiny NO_2 pri platnatých zlúčeninách a slabé pri platičitých [8]).

Na okraj k tejto otázke treba pripomenúť, že sa už dávnejšie viacerí autori zaoberali otázkou zloženia a termickej stálosti amoniakátov rozličných meďnatých solí [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. Ani v jednej práci sa však nespomína, že by diacidodiamáty meďnaté mali dvojice izomérov alebo dvojice, ktoré sa navzájom líšia v nejakých kritériách. Okrem toho mechanizmus prípravy týchto látok nie je mnohokrát dostatočne jednoznačný, aby sa mohlo usudzo-

vať, či v prípade platnosti zákonitosti transpôsobenia aj pri zlúčeninách mednatých má vzniknúť *cis*-izomér alebo *trans*-izomér. Ako príklad uvedieme prípravu $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ zavádzaním amoniaku do sústavy $\text{CuCl}_2\text{—CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. V tejto sústave sú v rovnováhe viaceré produkty stupňovitej disociácie chlorokomplexov a teda nemožno usúdiť, v ktorom z nich prebieha substitúcia chlóru amoniakom. V práci [10] sú pritom aj niektoré nepresnosti. Napríklad sa uvádza, že pri zavádzaní amoniaku do spomínanej sústavy vzniká v prvej fáze hnedá zrazenina, čo je iba dojmom v dôsledku miešania farieb.

V tejto časti práce referujeme len o príprave diacidodiamátov mednatých a skúmame otázku, či pri vzniku týchto mednatých zlúčenín prebiehajú obdobné reakcie ako pri platnatých zlúčeninách a či vlastnosti jednotlivých diacidodiamátov mednatých závisia od spôsobu ich prípravy.

Experimentálna časť

Príprava α -formy a β -formy $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ a $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$

Použitie chemikálie

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ pss. Merck, $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ pss. Merck, ostatné chemikálie p. a. čs. výroby. Amoniak z bomby, sušený tuhým KOH . Použitý $\text{LiBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sa pripravil z Li_2CO_3 , pss. a HBr p. a. čs. výroby.

Analytické metódy stanovenia pripravených zlúčenín

Stanovenie Cu^{2+}

V pripravených diacidodiamátoch mednatých sa obsah Cu^{2+} stanovil jednak titračne (jodometricky [17]), jednak spektrálne fotometricky na prístroji SF-4 pri vlnovej dĺžke 600 $\text{m}\mu$ [18]. Jodometrické stanovenie sa použilo ako kontrolné.

Stanovenie chloridov a bromidov

V skúmaných látkach sme chloridy a bromidy stanovovali potenciometricky za použitia striebornej a kalomelovej elektródy.

Stanovenie amoniaku

Amoniak sa stanovoval spektrálne fotometricky, pričom sfarbenie roztoku bolo vyvolané Nesslerovým činidlom [18]. Extinkcia sa merala pri 410 $\text{m}\mu$ na prístroji SF-4.

Roztok, v ktorom sa obsah Cu^{2+} stanovil spektrálne fotometricky, obsah halogenidov potenciometricky a koncentrácia amoniaku spektrálne fotometricky, pripravil sa takto: navážilo sa ca 0,1 g skúmanej vzorky, ktorá sa rozpustila vo vode okyslenej niekoľkými kvapkami kyseliny dusičnej do 100 ml. Pri jodometrickom stanovení Cu^{2+} sa na zabránenie hydrolyzy roztoku použila kyselina sírová. Takto získané roztoky boli číre a slabomodrasté.

Príprava α - $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$

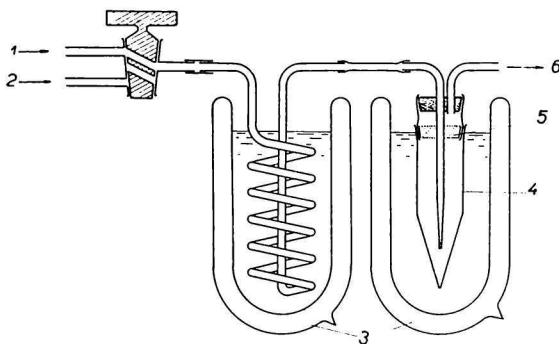
V acetónovom roztoku pripravenom rozpúšťaním $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ sa po prefiltrovaní [19] rozpúšťal chlorid lítny, a to v takom množstve, aby vznikol roztok, v ktorom je $[\text{Cl}^-] [\text{Cu}^{2+}] \approx 6 \cdot 1$ [19]. Takto pripravený roztok má intenzívne hnedú farbu. Toto

sfarbenie zapríčiňuje prítomnosť iónov $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ [19]. Do tohto roztoku sa potom veľmi opatrne za stáleho miešania privádzal plynný amoniak. Pri zavádzaní amoniaku vzniká jasnomodrá zrazenina dotiaľ, kým je roztok hnedý. Ďalším zavádzaním amoniaku zrazenina získava intenzívne modré (lazúrové) sfarbenie v dôsledku vzniku mednatých zlúčenín bohatších na amoniak. Izoloval sa prvý stupeň — jasnomodrá zrazenina, ktorá sa dekantovala a premyla acetónom. Acetón sa zo zrazeniny odstránil odsávaním vo vákuovom exsikátore a potom sušením zrazeniny pri teplote 50—60 °C.

Výsledky kvantitatívneho stanovenia ukázali, že jasnomodrá zrazenina vznikajúca zavádzaním amoniaku do acetónového roztoku iónov $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ má stechiometrické zloženie $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$. Aby sa zdôraznil spôsob prípravy, táto látka dostala označenie $\alpha\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$.

Príprava $\beta\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$

Túto látku sme pripravili na suchej ceste. Účinkom suchého plynného amoniaku na rozotretý $\alpha\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ vzniká intenzívne modrá látka, stála za obvyklých podmienok len v atmosfére NH_3 . Priebehom času táto látka postupne uvoľňuje amoniak a prechádza na látku jasnomodrého sfarbenia. Táto posledná látka je pomerne stála a ďalej sa nemení. Sám $\beta\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ sa pripravil takto: jemne rozotretý $\alpha\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ sme uložili do reakčnej banky aparatúry (obr. 1), ponorenej do chladiacej zmesi,



Obr. 1. Aparatúra na prípravu $\beta\text{-CuX}_2(\text{NH}_3)_2$.

1. prívod suchého NH_3 , 2. prívod suchého vzduchu, 3. Dewarove nádoby s chladiacou zmesou, 4. reakčná nádoba, 5. frit, 6. k výveve.

ktorá mala teplotu od -15 °C do -20 °C. Chladiacu zmes sme pripravili z tuhého CO_2 a z acetónu. Uspôsobenie aparatúry zaručilo, že presávaním NH_3 cez reakčnú nádobu preparát vril a tým dokonalejšie prichádzal do styku s privádzaným amoniakom. Nízka teplota sa zvolila preto, aby sa dosiahla homogénna amoniaková koordinačná sféra [15]. Diferenčným vážením sme zistili, že účinkom amoniaku na $\alpha\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ vzniká skutočne $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ [15]. Amoniakom sa na $\alpha\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ pôsobilo ca 20 minút. Konverziu intenzívne modrej látky zloženia $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ [11, 12] na $\beta\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ sme urýchlili zahrievaním v olejovom termostate pri 100 °C. Pripravený amoniakát sa zahrieval tak dlho, kým sa neprestal meniť.

Analýzy ukázali, že pôsobením Cl^- (z vonkajšej koordinačnej sféry) na komplexný mednatý kation s homogénnou amoniakovou vnútornou sférou vzniká tak isto zlúčenina stechiometrického zloženia $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$. Na rozlíšenie tejto látky od predchádzajúcej sme ju označili ako $\beta\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$.

Príprava α -CuBr₂(NH₃)₂

Obdobne ako α -CuCl₂(NH₃)₂ pripravil sa aj α -CuBr₂(NH₃)₂. Do acetónového roztoku dusičnanu mednatého sa po prefiltrovaní [19] pridal acetónový roztok bromidu lítneho vždy v takom množstve, aby [Br⁻] [Cu²⁺] \approx 6 l. Pri tomto pomere možno totiž očakávať (porovnaj pomery pre chlorokomplexy), že rovnováha v sústave je posunutá úplne v smere tvorby iónov [CuBr₄]²⁻. Do takéhoto roztoku sa opatrne jemným prúdom privádzal amoniak (za stáleho miešania), kým vznikala jasnozelená zrazenina. Ďalším zavádzaním amoniaku sa totiž tvorí (obdobne ako v prípade chlorokomplexov) lazúrovomodrá zrazenina — pravdepodobne [Cu(NH₃)₆]Br₂ [13, 14]. Izolovala sa jasnozelená zrazenina, ktorá sa premyla acetónom (dekantovaním a premývaním) a oddelila sa od acetónového roztoku. Zvyšky acetónu sa z látky odstránili vo vákuovom exsikátore a sušením pri teplote 50—60 °C.

Z kvantitatívneho stanovenia vyplýva, že jasnozelená zrazenina vznikajúca zavádzaním NH₃ do acetónového roztoku iónov [CuBr₄]²⁻ má stechiometrické zloženie α -CuBr₂(NH₃)₂. Dibromodiamát mednatý pripravený týmto spôsobom sme označili ako α -CuBr₂(NH₃)₂.

Príprava β -CuBr₂(NH₃)₂

Obdobne ako β -CuCl₂(NH₃)₂ aj β -CuBr₂(NH₃)₂ sme pripravili na suchej ceste. Prípravy obidvoch látok sú úplne analogické. Farba α -CuBr₂(NH₃)₂ sa dosť značne líši od farby β -CuBr₂(NH₃)₂. Farba prvého je jasnozelená, kým druhého olivovozelená.

Analýzou sa zistilo, že olivovozelená látka pripravená na suchej ceste má stechiometrické zloženie CuBr₂(NH₃)₂. Na rozlíšenie od α -CuBr₂(NH₃)₂ sme túto látku označili ako β -CuBr₂(NH₃)₂.

Príprava kryštalických dihalogenodiamátov mednatých

Po príprave práškových dichlorodiamátov a dibromodiamátov mednatých sme sa pokúsili získať ich v kryštalickom stave. Kryštály zloženia CuBr₂(NH₃)₂ papradovitého tvaru sa utvorili prekryštalovaním α -formy alebo β -formy CuBr₂(NH₃)₂ v 30 % vodnom roztoku NH₄Br. Prášky sme v tomto roztoku rozpúšťali za tepla a kryštály sme získali po ochladení. Čiernozelené kryštály po rozpráškovaní majú farbu ako β -CuBr₂(NH₃)₂ (olivovozelenú), nezávisle od toho, či sa na kryštalizáciu použila α -forma alebo β -forma CuBr₂(NH₃)₂. Rozpustením CuCl₂(NH₃)₂ v 30 % roztoku NH₄Br sa získali tak isto spomenuté kryštály CuBr₂(NH₃)₂.

Rozpustením α -formy a β -formy CuCl₂(NH₃)₂ v 20 % roztoku NH₄Cl za tepla do nasýtenia a po ochladení tohto roztoku sme získali kryštály zloženia CuCl₂(NH₃)₂ obdobného tvaru ako kryštály CuBr₂(NH₃)₂.

Ďalší pozoruhodný poznatok sa získal skúmaním stálosti kryštalického CuBr₂(NH₃)₂ pod 30 % roztokom NH₄Br. Kryštály sú na suchom vzduchu stále, avšak pod týmto roztokom dostávajú čiernozelené kryštály jasnozelenú farbu.

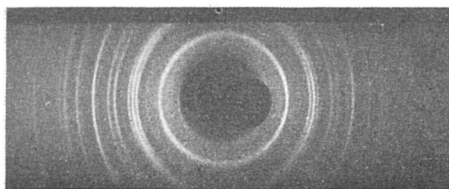
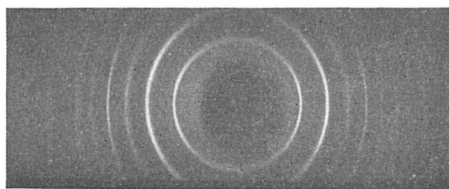
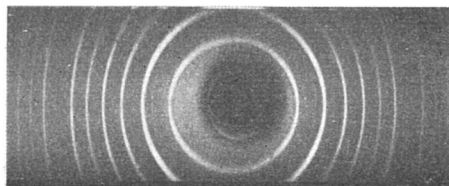
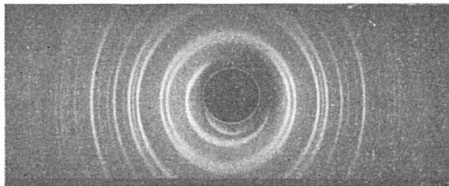
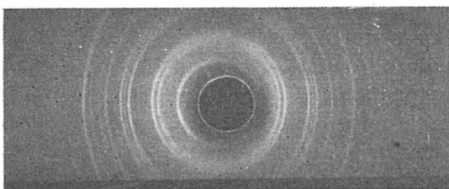
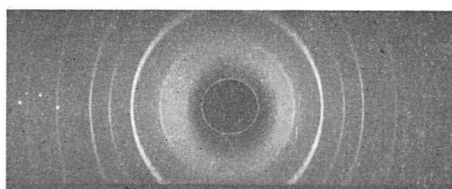
Porovnanie vlastností pripravených dichlorodiamátov a dibromodiamátov mednatých

Pre porovnanie vlastností pripravených látok sme zvolili tieto metódy: röntgenografickú, statmografickú, DTA a skúmanie chemických vlastností pripravených látok. Všetky tieto skúmania sa robili na preparátoch starých niekoľko dní.

Už rozdielna farba α -formy a β -formy CuBr₂(NH₃)₂ nasvedčuje, že vlastnosti dibromodiamátu mednatého závisia od spôsobu jeho prípravy. Ako vyplynie z ďalšieho, aj výsledky skúmania spomenutými metódami potvrdzujú, že uvedené formy dibromodia-

mátu meďnatého predstavujú dve rozličné látky. Pri α -forme a β -forme $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ sa tento rozdiel jednoznačne nepostrehol. V tomto prípade ide pravdepodobne o dve totožné látky. Iné podmienky prípravy podľa vyššie uvedených schém však nevylučujú možnosť vzniku rozličných foriem $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$.

Röntgenografické merania sa vykonali za použitia komôrky o priemere 57 mm, žiarenie CuK_α (obr. 2, 3, 4, 5, 6, 7).

Obr. 2. Debyeogram α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$.Obr. 3. Debyeogram β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$.Obr. 4. Debyeogram čiernozelených kryštálov $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$.Obr. 5. Debyeogram α - $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$.Obr. 6. Debyeogram β - $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$.Obr. 7. Debyeogram kryštalického $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$.

Statmografické merania sa vykonali na statnografe opísanom v literatúre [20, 21]. Získané statmogramy sú uvedené v jednej z našich predchádzajúcich prác [22]. V tab. 1 sú teploty, pri ktorých sa zo skúmaných látok uvoľňujú prechavé zložky. Rýchlosť vzrastu teploty pre $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ v oblasti 20—110 °C 8°/min., pri 110 °C 30 min., v oblasti 110—250 °C 4°/min. Pre $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$: v oblasti 20—110 °C 4°/min., pri 110 °C 30 min., v oblasti 110—220 °C 4°/min.

Tabuľka 1

Látka	Teplota rozkladu °C
α -CuCl ₂ (NH ₃) ₂	180
β -CuCl ₂ (NH ₃) ₂	180
kryštalický CuCl ₂ (NH ₃) ₂	180
α -CuBr ₂ (NH ₃) ₂	110
β -CuBr ₂ (NH ₃) ₂	140
čiernozelené kryštály CuBr ₂ (NH ₃) ₂	140

Merania DTA sa vykonali na prístroji opísanom v literatúre [23]. Z porovnania kriviek DTA a statmogramov sme zistili, že krivky DTA zaznamenávajú predovšetkým deje tepelného rozkladu skúmaných látok po odchode prchavých zložiek. Ide o deje prebiehajúce od ca 290 °C do 500 °C. Pri obidvoch skúmaných dvojiciach majú α -formy a β -formy rozdielne krivky DTA [22]. Na krivkách DTA sa nezaznamenáva unikanie prchavých zložiek pravdepodobne preto, lebo uvoľňovanie prchavých zložiek zo skúmaných látok prebieha pomerne pomaly (ako to bolo možné vidieť zo statmogramov [22]), čo je nevýhodné pre skúmanie metódou DTA, ako aj preto, že ide pravdepodobne o procesy s malým tepelným zafarbením.

Chemické skúmanie vlastností sledovaných látok sa obmedzilo na kvalitatívne skúmanie ich reakcií pomocou rozličných nevodných rozpúšťadiel. Použili sa tieto rozpúšťadlá, resp. ich zmesi: metylalkohol, etylalkohol, acetón, acetón—kyselina octová, acetón—HBr atď. S niektorými z týchto rozpúšťadiel α -formy a β -formy skúmaných dvojíc reagujú rozdielne. Najväčší rozdiel sa zistil pri reakcii α -CuBr₂(NH₃)₂ a β -CuBr₂(NH₃)₂ s CH₃OH. Kým β -CuBr₂(NH₃)₂, ako aj čiernozelené kryštály CuBr₂(NH₃)₂ dávajú relatívne stály zelenomodrastý roztok, z modrého roztoku vzniknutého reakciou α -Cu(NH₃)₂Br₂ s CH₃OH sa v priebehu niekoľkých dní vylučuje spočiatku šedá zrazenina a v druhej fáze tmavohnedá zrazenina. Obidve tieto zrazeniny sú zlúčeninami dvojmocej medi. Za účelom sledovania mechanizmu reakcií dibromodiamátov mednatých s metylalkoholom budú získané látky podrobené detailnej analýze. Pri reakciách skúmaných dvojíc s ostatnými rozpúšťadlami sa zistilo, že v niektorých prípadoch dávajú α -formy a β -formy v tom istom rozpúšťadle roztoky rôzne sfarbené, napr. α -forma a β -forma CuCl₂(NH₃)₂ s metylalkoholom, α -forma a β -forma CuBr₂(NH₃)₂ s acetónom. Absorpčné krivky týchto roztokov sme zmerať a uviedli v jednej z predchádzajúcich prác [22]. V uvedených prípadoch sa tieto krivky len čiastočne líšia. Pretože ide o sústavy, ktoré sa v priebehu času ustavične menia, pričom na rýchlosť týchto zmien môžu pôsobiť rozličné faktory doteraz jednoznačne nepreskúmané, nemožno z rozdielov farebných odtieňov vzniknutých roztokov úplne exaktne usudzovať, či sú α -formy a β -formy skúmaných dvojíc totožné alebo rozdielne látky.

Diskusia

Pre špecifické vlastnosti mednatých zlúčenín bolo potrebné voliť si osobitné podmienky, aby sa získali rozličné formy dichlorodiamátov a dibromodiamátov mednatých.

Je známe, že halogenoplatnaté komplexy sú nepomerne stálejšie než halogenomednaté ($K_{[\text{PtCl}_4]^{2-}} = 10^{-16}$; $K_{[\text{PtBr}_4]^{2-}} = 10^{-18}$; $K_{[\text{CuCl}_4]^{2-}} = 2,4 \cdot 10^{-6}$; $K_{[\text{CuBr}_4]^{2-}} = 5,1 \cdot 10^{-9}$ — pre vodné roztoky). Známe je ďalej aj to, že zlúčeniny typu $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2$ v zriedených vodných roztokoch hydrolyzujú [15]. Preto bolo potrebné, aby sme sa pri príprave $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2$ podľa Peyronovej schémy vyhýbali vodným sústavám. Chceli sme získať sústavy, v ktorých by z halogenomednatých iónov boli prítomné len ióny $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, resp. $[\text{CuBr}_4]^{2-}$, teda v ktorých by sa zavádzaním amoniaku substitúcia uskutočnila len v týchto komplexných iónoch (dodržiavanie Peyronovej schémy na prípravu *cis*-izoméru $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$).

Z uvedených príčin sme sa zamerali na acetónové halogenomednaté sústavy, ktoré prvý z nás skúmal vo svojich predchádzajúcich prácach [1, 2, 3, 19, 24, 25, 26, 27, 28]. Ako je známe, acetón má dielektrickú konštantu asi štyrikrát menšiu než voda. Vlastné skúmania ukázali [19], že rovnovážne konštanty halogenomednatých komplexov — konkrétne chloromednatých — sú skutočne rádovo menšie než vo vode ($K_{[\text{CuCl}_4]^{2-}} = 1,7 \cdot 10^{-9}$ — v acetóne). Ako sa zistilo, pri určitom pomere $[\text{Cl}^-]$ $[\text{Cu}^{2+}]$ [19] možno dosiahnuť stav, pri ktorom je rovnováha prakticky úplne posunutá v smere tvorby iónov $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Z analógie pre vodné roztoky sa predpokladalo, že v sústavách $\text{Cu}^{2+} - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ sa rovnováha posunie úplne v smere tvorby iónov $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ ešte pri menších pomeroch $[\text{Br}^-]$ $[\text{Cu}^{2+}]$ než v prípade chlorokomplexov. Už predtým sa zistilo [24], že hoci sa acetónové sústavy halogenomednatých komplexov v priebehu času menia (v dôsledku redukcie Cu^{2+} na Cu^+), sú relatívne stále, ak sú v nich homogénne halogenomednaté komplexy (napr. $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ [24]). Z toho vyplýva, že vedľajšie reakcie, ktoré prebiehajú v týchto sústavách, nemôžu podstatne ovplyvniť priebeh substitučného deja v komplexoch $[\text{CuX}_4]^{2-}$. Na druhej strane tieto acetónové sústavy vylučujú možnosť hydrolyzy vznikajúcich heterogénnych komplexov typu $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2$.

Prípravou $\alpha\text{-CuX}_2(\text{NH}_3)_2$ sa vyriešila jedna časť otázky prípravy $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2$ podľa schém Peyronovho a Jörgensenovho pravidla. Príprava $\beta\text{-CuX}_2(\text{NH}_3)_2$ substitúciou amoniaku chlóróm, resp. brómóm v komplexnom ióne $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ sa riešila obdobne (okrem malých rozdielov, napr. teploty adície NH_3 na $\alpha\text{-Cu}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ a premeny vyšších amozlúčenín na $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2$), ako to bolo už dávnejšie známe [11, 15, 16]. Vzhľadom na skúmanú problematiku treba k príprave $\beta\text{-CuX}_2(\text{NH}_3)_2$ uviesť ešte niekoľko poznámok. Skúmanie reakcií $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2$, resp. CuX_2 s plynným amoniakom ukázalo [11, 12, 13, 14], že pri bromide, ako aj pri chloride vznikajú vyššie amozlúčeniny, ktorých zloženie je veľmi blízke hexamozlúčeninám. Naše merania tieto poznatky potvrdili. Je pochopiteľné, že pre uvedenú príčinu nemôžeme celý mechanizmus prípravy $\beta\text{-CuX}_2(\text{NH}_3)_2$ úplne stotožňovať s prípravou *trans*- $[\text{PtX}_2(\text{NH}_3)_2]$ podľa Jörgensenovej schémy. Ak však uvážime, že aj v jednom aj v druhom

prípade ide o substitúciu homogénnej nasýtenej (amoniakovej) vnútornej sféry komplexu, možno očakávať, že vstup prvého halogénu do tejto sféry (ak aj v komplexoch mednatých existuje transpôsobenie) bude na amoniak, ktorý je k nemu v *trans*-polohe, obdobne vplývať pri amokomplexe mednatom i pri amokomplexe platnatom. Z týchto príčin možno očakávať rozdielne vlastnosti $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2$ pripravených substitúciou halogénu amoniakom v komplexe $[\text{CuX}_4]^{2-}$ a substitúciou amoniaku halogénom v komplexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Z údajov v experimentálnej časti o príprave α -formy a β -formy dichlorodiamátov a dibromodiamátov mednatých, ako aj z práve uvedených úvah môžeme teda vyvodit tento záver: $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ i $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ možno pripraviť buď substitúciou halogénu amoniakom v tetraacidokomplexnom ióne (Peyronova schéma), alebo substitúciou amoniaku halogénom v homogénnej amoniakovej vnútornej sfére komplexného mednatého kationu (Jörgensenova schéma).

Z porovnania vlastností pripravených látok možno urobiť tieto závery:

Debyeagramy α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ a rozpráškovaných čiernozelených kryštálov $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ jednoznačne ukazujú, že existujú dve rozdielne formy látky stechiometrického zloženia $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$. Ak Debyeagram pre α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ a Debyeagram pre čiernozelené kryštály $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ porovnáme s Debyeagramom pre β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$, zisťujeme, že sa posledný len málo líši od Debyeagramu získaného snímaním rozpráškovaných čiernozelených kryštálov $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ (difúznosť niektorých čiar pri β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$) a značne sa líši od Debyeagramov pre α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$. Tieto malé rozdiely pravdepodobne vznikli v dôsledku toho, že β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ je buď čiastočne znečistený nejakým produktom rozkladu bromoamomednatého komplexu s vyšším obsahom amoniaku na dibromodiamát mednatý, alebo je znečistený α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$. Technika prípravy takéto znečistenie nevylučuje. K otázke znečistenia α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ preparátom β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ treba poznamenať: Hoci zo získaných výsledkov skúmania vlastností α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ ťažko usudzovať na mieru znečistenia tejto modifikácie, predbežné pokusy ukazujú, že čistota α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ veľmi závisí od podmienok zrážania.

K otázke rozdielu α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ a β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ treba uviesť ešte toto: V prvej fáze pokusov sme $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ pripravili bez chladenia preparátu. Za týchto podmienok rozdiely α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ a β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ (najmä ich Debyeagramy) neboli také zrejme ako za podmienok, keď sme na α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ pôsobili amoniakom za súčasného chladenia. Je dosť pravdepodobné, že za prvých podmienok nevznikol preparát, v ktorom boli všetky atómy medi koordinované homogénnou amoniakovou sférou (nízka stabilita $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ pri vyššej teplote vznikajúcej v dôsledku tepelného sfarbenia reakcie $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2 + 4 \text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$), a preto mohla vznikáť zmes α - $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2$ a β - $\text{CuX}_2(\text{NH}_3)_2$. Pretože sme už poznali termickú stabilitu

skúmaných preparátov, v druhej fáze pokusov sme konverziu $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ na $\beta\text{-CuX}_2(\text{NH}_3)_2$ robili pri vyššej teplote (pri $100\text{ }^\circ\text{C}$) [22].

Röntgenografickým riešením štruktúry čiernozelených kryštálov $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ F. H a n i c [30] zistil, že majú štruktúru, v ktorej každý atóm medi je obklopený oktaedricky štyrmi atómami brómu nachádzajúcimi sa v jednej rovine a dvoma skupinami NH_3 , ktoré sú navzájom v *trans*-polohe. Brómy sú viazané na meď iónovou väzbou. Skutočnosť, že v čiernozelených kryštáloch $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ nie sú izolované molekuly, robí skúmanie vzájomných vzťahov ligandov zložitejším. V každom prípade však nevylučuje vzájomný vplyv nepriamo viazaných atómov v komplexe (ich schopnosť substituovať sa, pevnosť väzby atď.) a tým aj vplyv na mechanizmus reagovania skúmaných látok.

Z Debyeogramov pre chloroderiváty zisťujeme, že aj pri $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ existujú dve formy. Kryštalický $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ má rozdielny Debyeogram ako $\alpha\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ a nami pripravený $\beta\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ (obr. 5, 6, 7). Na rozdiel od $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ pri $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ sa pomocou Debyeogramov nezistila rozdielnosť štruktúry $\alpha\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ a $\beta\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$. Určité rozdiely zistené skúmaním inými metódami (DTA, farba získaných roztokov) nie sú také jednoznačné, aby sa mohlo usúdiť, či sa v tzv. $\beta\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ nachádza určité množstvo $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ inej štruktúry, než akú má $\alpha\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$. Z toho vyplýva, že pri chloroderivátoch nemôžeme jednoznačne usúdiť, či možno tieto látky pripraviť podľa schémy Peyronovej a Jörgensenovej tak, aby mali rozdielne vlastnosti. Analógia rozdielov $\alpha\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ s kryštalickým $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ (čiernozelené kryštály) a $\alpha\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ s kryštalickým $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ (kryštalický $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ a $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ sú izomorfné [30]) by mohla viesť k myšlienke, že sa mechanizmus prípravy jednotlivých modifikácií bromoderivátov a chloroderivátov skúmaných látok nebude líšiť, avšak že nateraz sa nezistili podmienky na prípravu čistého $\beta\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ líšiaceho sa od $\alpha\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ a totožného s kryštalickým $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$.

Z porovnania Debyeogramov pre $\alpha\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ a pre jasnozelené kryštály vzniknuté premenou z čiernozelených kryštálov $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ pod roztokom NH_4Br sme zistili, že ide o totožné Debyeogramy, čiže pod týmto roztokom ide o premenu β -formy na α -formu $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$.

Zo statmografických meraní najzaujímavejšie sú údaje o teplotách, pri ktorých sa začína uvoľňovanie prchavých zložiek, ako aj poznatok, že rozklad týchto látok nenastáva okamžite, ale má určitú dobre merateľnú kinetiku. Zo statmogramov možno vyčítať, že α -forma a β -forma $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ začínajú uvoľňovať prchavé zložky približne pri rovnakej teplote ($180\text{ }^\circ\text{C}$), kým α -forma a β -forma $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ pri rozdielnych teplotách ($110\text{ }^\circ\text{C}$ a $140\text{ }^\circ\text{C}$). To, že kryštalický $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ (čiernozelené kryštály) uvoľňuje prchavé zložky pri tej istej teplote ako $\beta\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ ($140\text{ }^\circ\text{C}$), dobre súhlasí s porovnaním De-

byegramov týchto látok. Pri porovnaní týchto údajov s údajmi pre diacidodiamáty platnaté [29] zistujeme, že tu existuje určitá zhoda:

zlúčenina	teplota rozkladu °C
<i>cis</i> -PtCl ₂ (NH ₃) ₂	228
<i>trans</i> -PtCl ₂ (NH ₃) ₂	227
<i>cis</i> -PtBr ₂ (NH ₃) ₂	214
<i>trans</i> -PtBr ₂ (NH ₃) ₂	230

Chloroderiváty uvoľňujú aj pri medi prehavé zložky pri vyššej teplote než bromoderiváty, pričom pri bromozlúčeninách α -derivát uvoľňuje prehavé zložky pri nižšej teplote než β -derivát.

Rozdiely kriviek DTA pre jednotlivé dvojice len nepriamo nasvedčujú, že α -formy a β -formy CuCl₂(NH₃)₂ a CuBr₂(NH₃)₂ sú rozdielnymi látkami.

Z reakcie α -formy a β -formy CuBr₂(NH₃)₂ s metylalkoholom jednoznačne vyplýva, že tieto dve látky majú rozdielne chemické vlastnosti.

Záver

Výsledky skúmania dokazujú nielen to, že dichlorodiamát a dibromodiamát mednatý možno pripraviť podľa schém Peyronovho a Jörgensenovho pravidla, ale aj to, že vlastnosti týchto látok závisia od spôsobu ich prípravy. Pritom pri CuBr₂(NH₃)₂ sa získavajú dibromodiamáty mednaté rozdielných vlastností, ak sa pripravujú podľa Peyronovej a Jörgensenovej schémy. V súhlase s predstavami o transpôsobení, ak sa CuBr₂(NH₃)₂ pripravuje substitúciou amoniaku v homogénnej koordinačnej amoniakovej sfére brómom, má sa získať CuBr₂(NH₃)₂ s amoniakmi v *trans*-polohe. Ako z uvedeného vidieť, takáto látka sa aj získala. Nateraz na otázku možnosti získania rozdielných foriem CuCl₂(NH₃)₂ prípravou podľa Peyronovej a Jörgensenovej schémy nemožno jednoznačne odpovedať.

Bližšie skúmanie vlastností všetkých pripravených látok, najmä zistenie ich štruktúry umožní jednoznačnejšie odpovedať na otázku, či rozdiely vo vlastnostiach vyššie uvedených diacidodiamátov mednatých existujú preto, lebo ide o izoméne látky.

Ďakujeme inž. J. Petrovičovi z Oddelenia anorganickej chémie Chemického ústavu SAV a inž. V. Kupčíkovi z Katedry mineralógie UK v Bratislave za ochotu pri vyhotovení kontrolných Debyeogramov. Osobitne ďakujeme za spoluprácu dr. J. Rosického z Katedry anorganickej chémie KU v Prahe, ktorý nám urobil statmografické merania. Nie menšia vďaka patrí inž. I. Proksovi a E. Chmulíkovej, pracovníkom Oddelenia anorganickej chémie Chemického ústavu SAV v Bratislave, za vyhotovenie kriviek DTA.

Súhrn

V rámci sledovania platnosti Peyronovho a Jörgensenovho pravidla, ako aj riešenia platnosti transpôsobenia pri komplexných zlúčeninách mednatých preskúmala sa otázka možnosti prípravy $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ a $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ substitúciou halogénu amoniakom v komplexných iónoch $[\text{CuX}_4]^{2-}$ (označené ako α) a substitúciou amoniaku halogénom v homogénnej amoniakovej vnútornej sfére komplexného mednatého kationu (označené ako β). Zistilo sa, že týmito spôsobmi možno pripraviť dichlorodiamát i dibromodiamát mednatý. Ďalej sa pripravil kryštalický $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ a $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$.

Zistilo sa, že vlastnosti $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ závisia od toho, či tieto látky boli pripravené podľa Peyronovej alebo Jörgensenovej schémy, a že kryštály získané kryštalizáciou $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ z vodného roztoku NH_4Br majú vlastnosti ako $\beta\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$. Z analógie s kryštalickým $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$, ktorému sa vyriešila štruktúra, možno zistiť, že v $\beta\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ sú amoniaky v *trans*-polohe.

Pri $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ sa tak isto zistila existencia dvoch foriem, pričom sa stanovilo, že kryštalický $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ má inú štruktúru než $\alpha\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ a $\beta\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$.

Zistilo sa, že kryštalický *trans*- $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ státím pod vodným roztokom NH_4Br sa mení na $\alpha\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$.

ВОПРОС ПРИМЕНИМОСТИ ПРАВИЛА ПЕЙРОНА И ЙОРГЕНСЕНА ДЛЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ (I)

Я. ГАЖО, К. СЕРАТОРОВА, М. СЕРАТОР

Кафедра неорганической химии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

В рамках исследования применимости правила Пейрона и Йоргенсена и решения вопроса трансвлияния у комплексных соединений двухвалентной меди изучен вопрос возможности приготовления $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ и $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ замещением галогена аммиаком в комплексных ионах $[\text{CuX}_4]^{2-}$ (означенных как α) и замещением аммиака галогеном в гомогенной аммиачной внутренней сфере комплексного катиона двухвалентной меди (означенных как β). Было определено, что этими способами возможно приготовить так dichloro-диаммин, как и dibromo-диаммин двухвалентной меди. Дальше был приготовлен кристаллический $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ и $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$.

Было определено, что свойства $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ зависят от того, были ли приготовлены по схеме Пейрона или Йоргенсена и что кристаллы получены кристаллизацией $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ из водного раствора NH_4Br имеют свойства как $\beta\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$. По аналогии с кристаллическим $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$, строение которого уже установлено, можно определить, что в $\beta\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ находятся аммиаки в *trans*-положении.

У $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ тоже обнаружилось существование двух видов, причем определено, что у кристаллического $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ другое строение как у α - и $\beta\text{-CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$.

Определено, что кристаллический *trans*- $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ стоянием под водным раствором NH_4Br переходит на $\alpha\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$.

Поступило в редакцию 4. 6. 1958 г.

FRAGE DER GÜLTIGKEIT DER PEYRONSCHEN UND JÖRGENSENSCHEN REGEL FÜR KOMPLEXE KUPFERVERBINDUNGEN (I)

J. GAŽO, K. SERÁTOROVÁ, M. SERÁTOR

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Im Rahmen der Untersuchung der Gültigkeit der Peyronschen und Jörgensenschen Regel und der Lösung der Frage der Gültigkeit der Transwirkung bei komplexen Kupferverbindungen wurde die Frage der Möglichkeit der Herstellung von $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ und $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ durch Substitution des Halogens durch Ammoniak in den komplexen Ionen $[\text{CuX}_4]^{2-}$ (bezeichnet als α) und durch Substitution des Ammoniaks durch Halogen in der homogenen Ammoniak-Innensphäre des komplexen Kupferkations (bezeichnet als β) geprüft. Dabei wurde festgestellt, dass es möglich ist, nach diesen Verfahren sowohl Diamminkupfer(II)-chlorid, als auch Diamminkupfer(II)-bromid herzustellen. Weiter wurde kristallisiertes $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ und $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ hergestellt.

Es wurde festgestellt, dass die Eigenschaften von $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ davon abhängig sind, ob diese Verbindung nach dem Peyronschen oder nach dem Jörgensenschen Schema hergestellt wurde, und dass jene Kristalle, die durch Kristallisation von $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ aus einer wässrigen NH_4Br -Lösung erhalten wurden, Eigenschaften wie das β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ aufweisen. Aus der Analogie mit kristallisiertem $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$, dessen Struktur aufgeklärt wurde, kann die Feststellung getroffen werden, dass sich im β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ die Ammoniak-ke in *trans*-Stellung befinden.

Auch bei $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ wurde die Existenz zweier Formen festgestellt, wobei konstatiert wurde, dass kristallisiertes $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ eine andere Struktur aufweist, als α und β - $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$.

Es wurde festgestellt, dass sich kristallisiertes *trans*- $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ durch Stehen unter einer wässrigen NH_4Br -Lösung zu α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ umwandelt.

In die Redaktion eingelangt den 4. 6. 1958

LITERATÚRA

1. Gažo J., *Spektrofotometrické skúmanie halogenokomplexov mednatých, kobaltnatých a železitých v acetóne*. Dizertačná práca, Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1956. —
2. Gažo J., Chem. zvesti 11, 7 (1957). — 3. Gažo J., Ž. neorg. chim. 3, 7, 1166 (1958). — 4. Čerňajev I. I., Izv. inst. platiny Akad. nauk SSSR 5, 118 (1927) — 5. Grinberg A. A., Úvod do chemie komplexních sloučenin, Praha 1954, 257. — 6. Peyrone M., Lieb. Ann. 51, 1 (1844); cit. 5, 257. — 7. Jörgensen S. M., J. prakt. Chem. 33, 489 (1886); cit. 5, 257. — 8. Čerňajev I. I., Ž. neorg. chim. 2, 475 (1957). — 9. Melor I. W., *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, London 1928, 182—210. — 10. Neumann A., Ber. 37d, 4328 (1904). —
11. Bouzat A., Compt. rend. 134, 1218 (1902); cit. 9, 182—210. — 12. Neumann A., Ber. 32, 1002 (1899). — 13. Rammelsberg C. F., Pogg. Ann. 55, 246 (1842); cit. 9, 182—210. — 14. Horn D. W., Am. Chem. J. 39, 204 (1908); cit. 9, 182—210. — 15. Ephraim F., Ber. 52, 940 (1919). — 16. Kone R., Ann. chim. phys. 29, 312 (1903); cit. 9,

182—210. — 17. Tomiček O., *Odměrná analýsa*, Praha 1949, 242. — 18. Malát M., *Kolorimetrie*, Praha 1956, 164. — 19. Gažo J., *Chem. zvesti* 10, 509 (1956). — 20. Škramovský S., *Chem. listy* 20, 251 (1932).

21. Hauptman Z., Strnad V., Škramovský S., *Sborník Pražská universita Moskevské universitě*, Praha 1955, 299. — 22. Gažo J., Serátorová K., *Výskumná zpráva za rok 1957*, Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1957. — 23. Proks I., *Chem. zvesti* 11, 107 (1957). — 24. Gažo J., *Chem. zvesti* 10, 612 (1956). — 25. Gažo J., *Chem. zvesti* 11, 107 (1957). — 26. Gažo J., *Chem. zvesti* 11, 143 (1957). — 27. Gažo J., *Chem. zvesti* 11, 244 (1957). — 28. Gažo J., Šramko T., *Chem. zvesti* 11, 633 (1957). — 29. Grinberg A. A., Pticyн V G., *Izv. inst. platiny Akad. nauk SSSR* 9, 73 (1932). — 30. Hanic F., *Acta Crystal.* 11, 610 (1958).

Došlo do redakcie 4. 6. 1958

Adresa autorov:

Inž. Ján Gažo, inž. Klára Serátorová, inž. Miroslav Serátor, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón.