

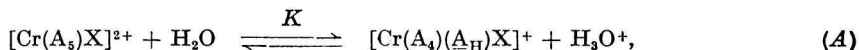
## Štúdium kinetiky substitučných reakcií chromitých komplexov (IV)\* O akvatácii rodano-pentamochromitých a tetrarodano-dianilínchromitanových iónov

V. HOLBA, P. ŠEVČÍK

*Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského,  
Bratislava*

Rýchlosť akvatácie rodano-pentamochromitých iónov sa vyšetrovala v prostredí o koncentracii vodíkových iónov v rozmedzí  $10^{-2}$  až  $10^{-3}$  M. Zistilo sa, že pre pozorovanú rýchlostnú konštantu platí pri  $70^\circ\text{C}$ :  $k_{\text{poz}}(\text{min}^{-1}) = 2,53 \cdot 10^{-3} + 1,02 \cdot 10^{-6}/[\text{H}^+]$ . V prípade tetrarodano-dianilínchromitanových iónov pozorovaná rýchlostná konštantá nezávisí od pH v rozmedzí 1—4. Priebeh akvatácie rodano-pentamochromitých iónov sa skúmal aj v zmesiach voda—metanol, voda—acetón a voda—dioxán. Prídavok nevodného rozpúšťadla mal za následok zníženie reakčnej rýchlosti.

Štúdium vplyvu vodíkových iónov na akvatáciu komplexov prechodných kovov už dávnejšie stojí v popredí záujmu. Pozoruhodné sú najmä prípady, keď má komplexný ión v koordinačnej sfére ligandy, ktoré môžu oddisociovat protón. Vtedy dochádza spravidla k poklesu reakčnej rýchlosti s koncentraciou vodíkových iónov [1—4]. Táto skutočnosť sa vysvetľuje tak, že komplexný ión s koordinačne viazanou molekulou, ktorá má oddisociovateľný protón, vstupuje do acidobázickej rovnováhy podľa schémy



kde A značí molekulu s oddisociovateľným protónom,  $\text{A}_{\text{II}}$  molekulu s oddisociovaným protónom a X je aniónový ligand. Produkt kyslej disociácie komplexného iónu v zmysle Brönstedovej teórie kyselín a zásad je zásadou, konjugovanou s pôvodným komplexným iónom. Ako vyplýva z mnohých doterajších meraní, konjugovaná zásada je reaktívnejšia než pôvodný komplexný ión. Zvýšenie reaktivity sa vysvetľuje znížením kladného náboja komplexu, ako aj  $\pi$  väzbou typu ligand—kov, ktorá môže vznikáť v konjugovanej zásade [5] (str. 132). Prídavok kyseliny do reakčnej zmesi posunie rovnováhu (A) doľava, čím sa zníži koncentrácia reaktívnej konjugovanej zásady a tým aj reakčná rýchlosť. Viacerí autori sa zaoberali aj vyšetrovaním vplyvu nevodného rozpúšťadla na kinetiku akvatácie komplexov prechodných kovov [6—8]. Niektoré kinetické údaje o akvatácii rodano-pentamochromitých iónov možno nájsť v práci [9].

Účelom našej práce bolo nazhromaždiť ďalší experimentálny materiál a prispieť tak k vyriešeniu otázky o type mechanizmu akvatácie chromitých komplexov.

\* III. časť: *Chem. zvesti* 19, 441 (1965).

## Experimentálna časť a výsledky

Dusičnan rodano-pentamochromitý a tetra-rodano-dianilínchromitan amónny sa pripravili spôsobom opísaným v [10, 11].

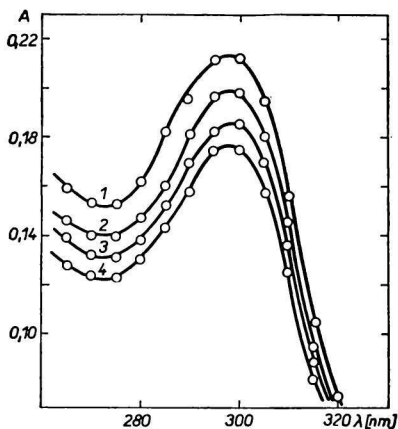
### Analýza

$[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$  vypočítané: 16,29 % Cr, zistené: 16,3 % Cr;  
 $[\text{Cr}(\text{SCN})_4 \text{ an}_2]\text{NH}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  vypočítané: 10,08 % Cr, zistené: 10,1 % Cr.

Absorpčné spektrá sa merali na univerzálnom spektrofotometri Zeiss Jena, pH roztokov sa meralo kompenzačným pH-metrom PHK-1. Použité chemikálie boli čistoty p. a., ťažká voda bola obchodný preparát (ÚVVVR Praha) o obsahu  $\text{D}_2\text{O}$  99,8 %. Pri meraní sa postupovalo tak, že sa z termostatu odoberali vzorky, ochladili sa na izbovú teplotu a stanovil sa v nich obsah voľného rodanidu fotometricky ako rodanoželezitanový komplex. V prípade rodano-pentamochromitého komplexu sa reakcia okrem toho sledovala meraním absorpcie pri 300 nm, ktorá sa v priebehu reakcie zákonite menila (obr. 1). Rýchlostná konštanta sa vypočítala pomocou rovnice

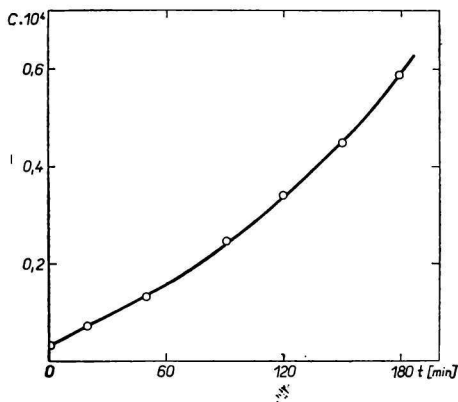
$$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty}, \quad (1)$$

kde  $A_0$  je absorpcia na začiatku reakcie,  $A_\infty$  je absorpcia, prislúchajúca akvo-pentamochromitému iónu pri 300 nm hneď po príprave jeho roztoku. Pri sledovaní priebehu reakcie sa postupovalo dvojakým spôsobom. Jednak sa zvolila taká koncentrácia kom-



Obr. 1. Závislosť absorpcie od času. Koncentrácia  $[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$   $10^{-4}$  M, teplota 70 °C, hrúbka kvety 0,496 cm.

1. ihneď po príprave roztoku; 2. 40 minút po príprave roztoku; 3. 80 minút po príprave roztoku; 4. 120 minút po príprave roztoku.



Obr. 2. Závislosť koncentrácie voľných rodanidových iónov od času. Koncentrácia  $[\text{Cr}(\text{SCN})_4 \text{ an}_2]\text{NH}_4$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, teplota 70 °C.

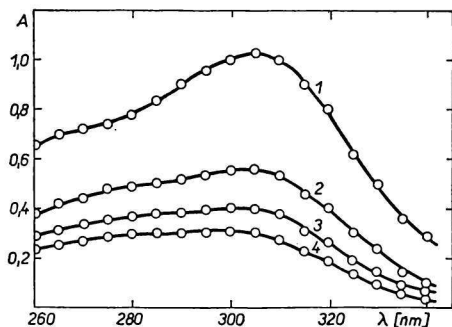
plexu, aby sa uvoľnený rodanid mohol fotometricky stanoviť až do približne 60 % priebehu reakcie, jednak sa pri zvýšenej východiskovej koncentrácii komplexu sledovala reakcia týmto spôsobom iba do 2,5 % priebehu. V prvom prípade sa hodnota rýchlostnej konštanty zistila pomocou vzťahu analogického rovnici (1), v druhom prípade sa použil vzťah platný pre počiatočnú rýchlosť reakcie

$$\frac{\Delta[\text{SCN}^-]}{\Delta t} = k[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5^{2+}] \quad (2)$$

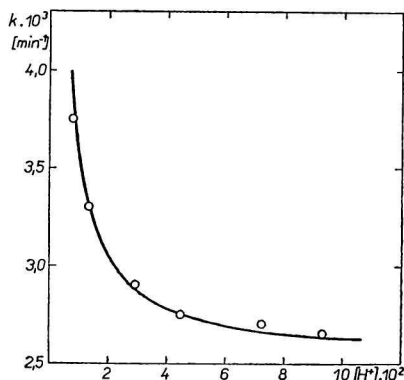
Hranaté zátvorky v tomto vzťahu, ako aj v ostatných matematických vzťahoch značia molárnu koncentráciu komplexu.

Výsledky získané obidvoma spôsobmi sa zhodovali v medziach experimentálnych chýb. V prípade tetrarodano-dianilínchromitanového iónu sa hodnoty rýchlostných konštant zisťovali len metódou počiatočných rýchlostí, pretože s ohľadom na následné reakcie nebolo možné použiť rovnicu (1), pričom priebeh koncentrácie voľných rodanidových iónov s časom mal charakter znázornený na obr. 2. Súčasne s prírastkom koncentrácie voľného rodanidu klesala absorbancia roztoku komplexu v okolí 300 nm (obr. 3).

Závislosť pozorovanej rýchlostnej konštanty od koncentrácie vodíkových iónov sa v prípade akvatácie rodano-pentamochromitých iónov vyšetrovala v rozmedzí pH 2,03 až 3,12, ktoré sa nastavovalo pomocou Brittonových—Robinsonových tlmivých roztokov. Aby sa zistilo, či na rýchlosť akvatácie nemá vplyv niektorá zložka tlmivého roztoku, sledoval sa aj jej priebeh v prostredí samotnej kyseliny dusičnej o rovnakom pH, ako mal tlmivý roztok. Zhoda nameraných rýchlostných konštant v obidvoch prípadoch bola uspokojivá. Iónová sila roztokov sa na konštantnej hodnote  $\mu = 0,01$  udržiavala prídavkom príslušného množstva chloristanu sodného. Okrem toho sa zistilo, že v rozmedzí  $\mu = 1,5 \cdot 10^{-3}$  až  $6 \cdot 10^{-2}$  nemá iónová sila merateľný vplyv na rýchlosť akvatácie. Ako



Obr. 3. Závislosť absorbancie od času. Koncentrácia  $[\text{Cr}(\text{SCN})_4 \text{ an}_2]\text{NH}_4$   $2 \cdot 10^{-3}$  M, teplota 70 °C, hrúbka kvety 0,496 cm. 1. ihneď po príprave roztoku; 2. 50 minút po príprave roztoku; 3. 90 minút po príprave roztoku; 4. 130 minút po príprave roztoku.

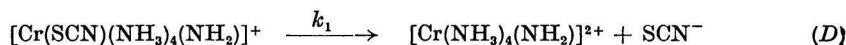
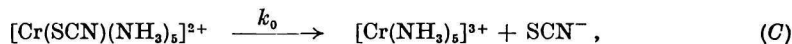


Obr. 4. Závislosť pozorovanej rýchlostnej konštanty od koncentrácie vodíkových iónov pre akvatáciu  $[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ . Teplota 70 °C. Body vyjadrujú experimentálne hodnoty, priebeh krivky sa vypočítal metódou najmenších štvorcov.

vidieť na obr. 4, pozorovaná rýchlostná konštanta závisí od koncentrácie vodíkových iónov hyperbolicky. Pre túto závislosť platí rovnica

$$k_{\text{poz}} = a + \frac{b}{[\text{H}^+]} \quad (3)$$

Podľa tohto vzťahu musí byť závislosť pozorovanej rýchlostnej konštanty od prevrátenej hodnoty koncentrácie vodíkových iónov lineárna, čo sa potvrdilo (obr. 5). Metódou najmenších štvorcov sa pre konštanty  $a$  a  $b$  zistili pri 70 °C hodnoty:  $a = 2,53 \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 1,02 \cdot 10^{-6}$ . Rovnica (3) je v súlade s reakčnou schémou, podľa ktorej sa rodanidové ióny uvoľňujú z komplexných rodano-pentamochromitých iónov a z konjugovanej zásady, ktorá vzniká rovnováhou typu (A):



Potom pre reakčnú rýchlosť platí:

$$\frac{d[\text{SCN}^-]}{dt} = k_0[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5]^{2+} + k_1[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)]^+ \quad (4)$$

Ak za koncentráciu konjugovanej zásady dosadíme do vzťahu (4) výraz z rovnováhy (B), dostaneme pre reakčnú rýchlosť po úprave:

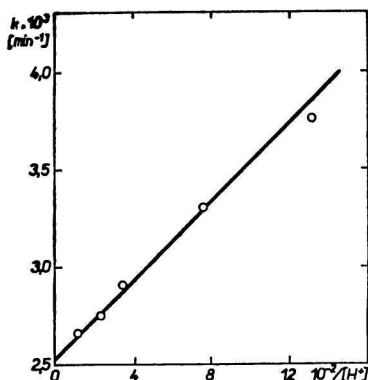
$$\frac{d[\text{SCN}^-]}{dt} = \left( k_0 + \frac{k_1 K}{[\text{H}^+]} \right) [\text{Cr}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5]^{2+}, \quad (5)$$

čiže pre pozorovanú rýchlostnú konštantu platí:

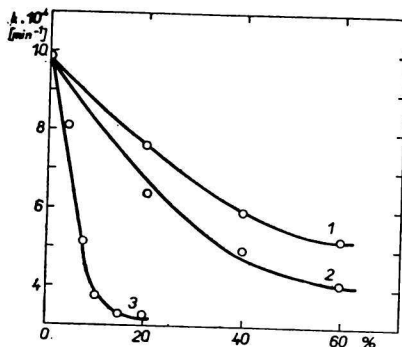
$$k_{\text{poz}} = k_0 + \frac{k_1'}{[\text{H}^+]}, \quad (6)$$

Kde  $k_1' = k_1 K$ . Porovnaním s rovnicou (3) vyplýva:  $a = k_0$ ,  $b = k_1 K$ . O tom, že na reakčnú rýchlosť má vplyv acidobázická rovnováha (B), svedčí aj výsledok pokusu, pri ktorom sa merala rýchlosť akvatácie v ťažkej vode ako rozpúšťadla. Po príprave reakčnej zmesi bol obsah  $\text{D}_2\text{O}$  99 %. V takomto prostredí sa namerala hodnota pozorovanej rýchlostnej konštanty o 10 % nižšia než v  $\text{H}_2\text{O}$  za tých istých podmienok. Relatívna chyba merania bola v uvedených prípadoch 2,5 %. Toto zistenie súhlasí so skutočnosťou, že v ťažkej vode ako rozpúšťadla sú slabé elektrolyty menej disociované než v obyčajnej vode [12, 13], v dôsledku čoho sa rovnováha (B) posunie v neprospech konjugovanej zásady. Pretože konjugovaná zásada je reaktívnejšia než pôvodný komplexný ión, má tento posun za následok spomalenie reakcie. V prípade tetarodano-dianilínchromitanového iónu sa zistilo, že hodnota pozorovanej rýchlostnej konštanty nezávisí od pH v rozmedzí 1–4.

Ďalej sa skúmala závislosť rýchlosti akvatácie rodano-pentamochromitých iónov od koncentrácie nevodného rozpúšťadla. Ako sa zistilo, prídavok metylalkoholu, acetónu a dioxánu do reakčnej zmesi spôsobuje zníženie hodnoty pozorovanej rýchlostnej konštanty (obr. 6). Pokles reakčnej rýchlosti je najväčší pri dioxáne, najmenší pri metylalkohole.



Obr. 5. Závislosť pozorovanej rýchlostnej konštanty od prevrátenej hodnoty koncentrácie vodíkových iónov pre akvatáciu  $[Cr(SCN)(NH_3)_5]^{2+}$ .



Obr. 6. Závislosť pozorovanej rýchlostnej konštanty akvatácie  $[Cr(SCN)(NH_3)_5]^{2+}$  od koncentrácie nevodného rozpúšťadla (% obj.).

1. závislosť od koncentrácie metylalkoholu, teplota 50 °C; 2. závislosť od koncentrácie acetónu, teplota 50 °C; 3. závislosť od koncentrácie dioxánu, teplota 60 °C.

## Diskusia

Reakčná schéma vyjadrená rovnicami (C) a (D) uspokojivo vysvetľuje nameranú závislosť rýchlostnej konštanty akvatácie rodano-pentamochromitých iónov od koncentrácie vodíkových iónov. Podobne ťažká voda ako rozpúšťadlo má očakávaný vplyv na rýchlosť reakcie. Rozdiel v hodnotách  $k_0$  a  $k'_1$  je približne rovnakého poriadku ako v prípade komplexov s koordinačne viazanou vodou [5] (str. 132). Komplexy s koordinačne viazaným amoniakom majú však podstatne nižšie hodnoty konštant kyslej disociácie než komplexy s koordinačne viazanou vodou [5] (str. 386), ktoré nie sú spravidla prístupné priamemu meraniu. Ak sa pre disociáciu amoniaku koordinačne viazaného na chromitý ión prijme za orientačnú hodnotu  $pK$  14, vychádza pre pravú rýchlostnú konštantu  $k_1$  hodnota  $10^8$ . Naproti tomu pre komplexy kobaltu s koordinačne viazanou vodou, kde sa pozorovala podobná závislosť reakčnej rýchlosti od koncentrácie vodíkových iónov, vychádza pre pravú rýchlostnú konštantu reakcie konjugovanej zásady hodnota oveľa nižšia [14]. Vysokú reaktivitu amidokomplexu nemožno vysvetliť len z elektrostatického hľadiska. Prítomnosť amidoskupiny v koordinačnej sfére komplexu má síce za následok zníženie kladného náboja komplexu, čím sa zvýši pravdepodobnosť odštiepenia rodanidového iónu disociačným mechanizmom, avšak na základe výskumov reakcií podobných komplexov môže zníženie náboja spôsobiť zvýšenie hodnoty

pozorovanej rýchlostnej konštanty asi na stonásobok [5] (str. 132). Vysvetlenie treba hľadať v možnosti vzniku  $\pi$  väzby typu ligand—kov. Toto vysvetlenie navrhli F. Basolo a R. G. Pearson v súvislosti so zásaditou hydrolyzou kobaltitých komplexov [5] (str. 132). Neprítomnosť závislosti pozorovanej rýchlostnej konštanty od koncentrácie vodíkových iónov v prípade tetra-rodano-dianilínchromitanových iónov vo vyšetrovanom rozsahu pH treba preto tiež vysvetľovať nielen na základe rozdielu nábojov obidvoch komplexných iónov, ale aj na základe rozdielnych vlastností amoniaku a anilínu. Anilín je slabšou zásadou než amoniak. Rozdiel v bazicite, ako je známe, je zapríčinený tým, že voľný elektrónový pár na dusíku anilínu je v rezonancii s  $\pi$  elektrónovým systémom benzénového jadra. Z tých istých dôvodov sa voľný elektrónový pár amidoskupiny koordinačne viazaného anilínu, ktorá vzniká jeho kyslou disociáciou, nemôže zúčastniť na vytváraní  $\pi$  väzby, čiže vysoko reaktívny medziprodukt nevzniká.

Vplyv nevodného rozpúšťadla na rýchlosť reakcie môže byť dvojaký. Ak by vyšetrovaná reakcia prebiehala mechanizmom  $S_N2$ , došlo by prídavkom nevodného rozpúšťadla k spomaleniu reakcie v dôsledku zníženia koncentrácie vody ako substituujúceho činidla. V takom prípade by mal byť podiel pozorovanej rýchlostnej konštanty a koncentrácie vody konštantný, čo sa však nepozorovalo (tab. 1). V prípade mechanizmu  $S_N1$  zníži nevodné rozpúšťadlo reakčnú rýchlosť preto, lebo sa jeho prídavkom zníži dielektrická konštantá roztoku, čím vzniknú menej priaznivé podmienky pre oddisociovanie rodanidového iónu. Z nameraných hodnôt vyplýva, že o veľkosti vplyvu nevodného rozpúšťadla rozhoduje predovšetkým jeho dielektrická konštantá. Dielektrické konštanty použitých nevodných rozpúšťadiel klesajú v poradí

Tabuľka 1

Hodnota koeficienta  $10^4 \frac{k_{poz}}{[H_2O]}$  v závislosti od koncentrácie nevodného rozpúšťadla

Látka	Koncentrácia (% obj.)	$10^4 \frac{k_{poz}}{[H_2O]}$
metylalkohol	20	15
	40	19
	60	23
acetón	20	7,9
	40	8,3
	60	10,0
dioxán	5	15
	10	7,7
	20	6,6

$\epsilon_{\text{metanol}} > \epsilon_{\text{acetón}} > \epsilon_{\text{dioxán}}$  a v tom istom poradí klesajú aj hodnoty pozorovaných rýchlostných konštánt v príslušných vodno-nevodných zmesiach. Obzvlášť veľký je vplyv dioxánu, ktorého dielektrická konštanta ( $\epsilon = 3$ ) je podstatne menšia než dielektrická konštanta metanolu ( $\epsilon = 31,2$ ), resp. acetónu ( $\epsilon = 21,5$ ), čo sa prejaví aj v tom, že podiel  $k_{\text{poz}}/[\text{H}_2\text{O}]$  v prípade dioxánu s koncentráciou tohto rozpúšťadla klesá, pretože hodnota  $k_{\text{poz}}$  klesá s koncentráciou dioxánu rýchlejšie než koncentrácia vody v zmesi voda—dioxán. Na základe týchto skutočností sa javí mechanizmus  $S_N1$  pri akvatácii rodano-pentamochromitých iónov pravdepodobnejší než mechanizmus  $S_N2$ .

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ  
ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА (IV)  
АКВАТАЦИЯ РОДАНО-ПЕНТАММОХРОМИСТЫХ  
И ТЕТРАРОДАНО-ДИАНИЛИНХРОМИСТОКИСЛЫХ ИОНОВ

В. Гольба, П. Шевчик

Кафедра физической химии Естественного факультета Университета им. Коменского,  
Братислава

Изучалась кинетика акватации родано-пентаммохромистых ионов в среде с концентрацией водородных ионов в интервале  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  м. Нашли, что при  $70^\circ$  наблюдаемая константа скорости равна  $k_{\text{набл.}}[\text{мин}^{-1}] = 2,53 \cdot 10^{-3} + 1,02 \cdot 10^{-6}/[\text{H}^+]$ .

Если в качестве растворителя применить тяжелую воду, то скорость реакции уменьшается. В случае тетрародано-дианилинхромистокислых ионов нашли, что наблюдаемая константа скорости реакции не зависит от  $pH$  в интервале 1—4. Исследовалась также акватация родано-пентаммохромистых ионов в смесях вода—метанол, вода—ацетон, вода—диоксан. Прибавление неводного растворителя вызывало уменьшение скорости реакции. Максимальное понижение наблюдалось в случае диоксана, который из всех использованных растворителей имеет наименьшую диэлектрическую постоянную. Эти факты говорят о том, что механизм  $S_N1$  для акватации родано-пентаммохромистых ионов более вероятен, чем механизм  $S_N2$ .

*Preložila T. Dillingeroová*

STUDIUM DER KINETIK DER SUBSTITUTIONSREAKTIONEN VON  
CHROM(III)-KOMPLEXEN (IV)  
ZUR AQUOTISIERUNG DER RHODANO-PENTAMOCHROM(III)- UND  
TETRARHODANO-DIANILINCHROMAT-IONEN

V. Holba, P. Ševčík

Lehrstuhl für physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
an der Komenský-Universität, Bratislava

Es wurde die Kinetik der Aquotisierung der Rhodano-pentamochrom(III)-Ionen im Milieu mit einer Wasserstoffionenkonzentration im Bereich  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  м untersucht.

Es konnte festgestellt werden, daß für die beobachtete Geschwindigkeitskonstante der Aquotisierung die Beziehung

$$k_{\text{beob.}}[\text{min}^{-1}] = 2,53 \cdot 10^{-3} + 1,02 \cdot 10^{-6}/[\text{H}^+]$$

gilt.

Bei Verwendung von schwerem Wasser als Lösungsmittel vermindert sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Im Falle von Tetrarhodano-dianilinchromat-Ionen wurde festgestellt, daß die beobachtete Geschwindigkeitskonstante im pH-Bereich von 1—4 vom pH unabhängig ist. Der Verlauf der Aquotisierung von Rhodano-pentamochrom(III)-Ionen wurde ebenfalls in folgenden Gemischen untersucht: Wasser—Methanol, Wasser—Aceton und Wasser—Dioxan. Zugabe eines nichtwässerigen Lösungsmittels hatte eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Im Falle des Dioxans, das unter den verwendeten Lösungsmitteln die niedrigste Dielektrizitätskonstante aufweist, wurde die größte Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Die festgestellten Tatsachen deuten darauf, daß für die Aquotisierung der Rhodano-pentamochrom(III)-Ionen der Mechanismus  $S_N1$  von höherer Wahrscheinlichkeit als der Mechanismus  $S_N2$  ist.

Preložil M. Liška

#### LITERATÚRA

1. Stranks D. R. v knihe *Modern Coordination Chemistry* (Editors J. Lewis, R. G. Wilkins), 115. Interscience Publishers, New York 1960.
2. Merideth C. W., Mathews W. D., Orlemann E. F., *Inorg. Chem.* **3**, 320 (1964).
3. Holba V., Dillinger M., Skoršepa C., *Collection Czech. Chem. Commun.* **30**, 1331 (1965).
4. Holba V., Dillinger M., Čunderlíková G., *Chem. zvesti* **18**, 823 (1964).
5. Basolo F., Pearson R. G., *Mechanisms of Inorganic Reactions*. J. Wiley, New York 1958.
6. Adamson A. W., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3183 (1958).
7. Vasiljeva V. N., Jacimirskij K. B., *Ž. neorg. chim.* **7**, 2520 (1962).
8. Watkins K. O., Jones M. M., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 469 (1964).
9. Adamson A. W., Wilkins R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3379 (1954).
10. Werner A., v Halban J., *Ber.* **39**, 2668 (1906).
11. Brauer G., *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*. Enke Verlag, Stuttgart 1954; ruský preklad *Rukovodstvo po preparativnoj neorganičeskoj chemii*, 632. Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskva 1956.
12. Roginskij S. Z., *Teoretičeskije osnovy izotopnych metodov izučeniija chimičeskich reakcij*, 362. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1956.
13. Adamson A. W., Basolo F., *Acta Chem. Scand.* **9**, 1261 (1955).
14. Basolo F., Bergmann J. G., Meeker R. J., Pearson R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2676 (1956).

Do redakcie došlo 11. 6. 1965

Adresa autorov:

Prom. chem. Vladislav Holba, CSc., prom. chem. Peter Ševčík, Katedra fyzikálnej chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.