

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Barbara FRANK

Wyznaczanie ciężarów jonowych niektórych kompleksów metodą
dializy (II)

Определение ионных весов некоторых комплексных соединений
методом диализа (II)

Die Bestimmung von Ionengewichten einiger Komplexverbindungen
mit der Dialysenmethode (II)

Węglany toru, cyrkonu, ceru (IV) oraz uranylu rozpuszczają się w węglanach alkalicznych, tworząc związki kompleksowe. Dotychczasowe badania tych związków ograniczały się jedynie do wydzielenia ich z roztworu i ustalenia składu stechiometrycznego na drodze klasycznej analizy ilościowej.

Rosenheim (1) wydzielił połączenia toru z węglanem sodu, potasu i amonu i ustalił dla nich następujące wzory chemiczne: $3 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Th}(\text{CO}_3)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $3 \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Th}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{Th}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Berzelius (2), Aloy (3) i Braun (4) niezależnie od siebie otrzymali kompleksy węglanowe uranylu o ogólnym wzorze $2 \text{MCO}_3 \cdot \text{UO}_2\text{CO}_3$, w którym $\text{M} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Na}$.

Lortie (5) otrzymał izomorficzną z podwójnym węglanem torowosodowym sól ceru czterododatniego $3 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Ce}(\text{CO}_3)_2$, ale sole takie z potasem i amonem nie zostały dotychczas wydzielone w stanie stałym. Także Lessingowi (6) nie udało się wydzielić z roztworu węglanowych połączeń cyrkonu.

Kompleksowe węglany wymienionych pierwiastków są ciekawe z punktu widzenia teorii koordynacji, gdyż jak wynika z ich wzorów posiadają rzadką liczbę koordynacji: 5. Również ze względu na postulat Seaborga (7), dotyczący zmian w ostatnim okresie układu periodycz-

nego pierwiastków, należy się spodziewać, że kompleksy węglanowe toru będą miały analogiczny skład jak odpowiednie kompleksy ceru (IV), lecz inny niż cyrkonu.

Skład kompleksów w stanie stałym i w roztworze może być różny. Jest on uwarunkowany energią wiązania jonu centralnego z addendem jak również dodatkową energią sieci krystalicznej.

W poprzedniej pracy (8) zastosowano do oznaczania składu kompleksów metodę dializy. Z wyznaczonych doświadczalnie współczynników dializy wyliczono ciężary jonowe kompleksów węglanowych toru, cyrkonu i uranylu przy zastosowaniu węglanu potasu i amonu jako „obcego” elektrolitu. Obecnie uzupełniono te badania przez wyznaczenie ciężarów jonowych kompleksów węglanowych czterododatniego ceru. Uzyskane tą metodą wyniki usiłowano potwierdzić elektroforezą, badaniami optycznymi i pomiarami amperometrycznymi.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Wyznaczanie ciężaru jonowego kompleksowych węglanów ceru (IV)

Roztwory kompleksowego węglanu ceru (IV) stosowane do wyznaczenia współczynników dializy przygotowano w następujący sposób. Stężony roztwór azotanu cerowoamonowego wkraplało powoli do 2 n roztworu węglanu amonu. Powstający przejściowo osad rozpuszczał się natychmiast. Drugi roztwór przygotowano przez strącenie osadu z azotanu cerowoamonowego za pomocą 3 n roztworu K_2CO_3 , odsączenie go, przemycie alkoholem i następnie rozpuszczenie w nadmiarze 3 n K_2CO_3 . Oba roztwory ze względu na cer (IV) były około $2 \cdot 10^{-2}$ molarne.

Cieczą zewnętrzną, w której zachodziła dializa, był odpowiednio 2 n $(NH_4)_2CO_3$ lub 3 n K_2CO_3 . Jako roztwór porównawczy służył K_2CrO_4 rozpuszczony również w 2 n $(NH_4)_2CO_3$ lub 3 n K_2CO_3 o stężeniu około $2 \cdot 10^{-2}$ mola/litr. Roztwory jonów porównawczych dializowano w dokładnie takich samych warunkach doświadczenia jak roztwory jonów badanych. Wyznaczanie współczynników dializy przeprowadzono w dializatorze typu Brinzingera. Schemat tego dializatora jak też metodykę pomiaru opisano dokładnie w poprzedniej pracy (8).

Przy wszystkich pomiarach stosowano powierzchnię właściwą dializatora $F = 1$, objętość dializowanej cieczy 24 ml, objętość cieczy zewnętrznej 4500 ml, temperaturę pomiaru $18^\circ C$. Obie ciecze, badana i zewnętrzna, były mieszane przez cały czas trwania pomiaru. Jako membranę użyto błonę celofanową „tomofan 30”. Pomiar prowadzono dla jonu cerowowęglanowego w węglanie amonu 6 razy, a mianowicie 2 razy

przez 1/2, 1 i 1 1/2 godziną dializę, dla jonu cerowowęglowego w węglanie potasu 2 razy przez 3-godziną dializę. Współczynniki dializy wyliczono ze wzoru:

$$\lambda = \frac{\log C_o - \log C_t}{t \log e}$$

stężenie C_o i C_t jonu badanego oznaczono objętościowo przez miareczkowanie ceru (IV) siarczanem żelazawym w środowisku kwaśnym od kwasu siarkowego wobec ferroiny jako wskaźnika. Stężenie jonu porównawczego CrO_4^{2-} oznaczono jodometrycznie.

Wyniki oznaczeń podane są w tab. 1.

Tab. 1. Dializa węglanu ceru (IV)

| Pomiar | c_x | λ_x | $c_{\text{CrO}_4^{2-}}$ | $\lambda_{\text{CrO}_4^{2-}}$ | Ciężar jonowy | |
|-------------------|--|--|--|--|---------------|---------|
| | | | | | znal. | wylicz. |
| a) I błona 30 | $c_0 = 0,0236$ $c_{1/2} = 0,0228$ $c_1 = 0,0221$ $c_{1 1/2} = 0,0214$ | $\lambda_{1/2} = 0,0627$ $\lambda_1 = 0,0618$ $\lambda_{1 1/2} = 0,0627$ $\lambda_{\text{sr}} = 0,0624$ | $c_0 = 0,0155$ $c_{1/2} = 0,0132$ $c_1 = 0,0113$ $c_{1 1/2} = 0,0093$ | $\lambda_{1/2} = 0,3155$ $\lambda_1 = 0,3191$ $\lambda_{1 1/2} = 0,3172$ $\lambda_{\text{sr}} = 0,3173$ | 3002 | 3040 |
| a) II błona 30 | $c_0 = 0,0234$ $c_{1/2} = 0,0227$ $c_1 = 0,0219$ $c_{1 1/2} = 0,0212$ | $\lambda_{1/2} = 0,0650$ $\lambda_1 = 0,0657$ $\lambda_{1 1/2} = 0,0659$ $\lambda_{\text{sr}} = 0,0658$ | $c_0 = 0,0155$ $c_{1/2} = 0,0130$ $c_1 = 0,0111$ | $\lambda_{1/2} = 0,3370$ $\lambda_1 = 0,3350$ $\lambda_{\text{sr}} = 0,3360$ | 3023 | 3040 |
| b) I błona 30 | $c_0 = 0,0173$ $c_3 = 0,0150$ | $\lambda_3 = 0,0484$ | $c_0 = 0,0167$ $c_1 = 0,0128$ | $\lambda_1 = 0,2480$ | 3041 | 3040 |
| b) II błona 30 | $c_0 = 0,0173$ $c_3 = 0,0149$ | $\lambda_3 = 0,0490$ | $c_0 = 0,0167$ $c_1 = 0,0130$ | $\lambda_1 = 0,2390$ | 2988 | 3040 |

a) w 2n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ b) w 3n K_2CO_3

W pierwszej kolumnie pionowej umieszczony jest numer pomiaru, w drugiej stężenie jonu badanego C_x , w trzeciej współczynniki dializy jonu badanego λ_x , w czwartej stężenie jonu porównawczego $C_{\text{CrO}_4^{2-}}$ i odpowiednio w piątej wyliczone dla tegoż jonu współczynniki dializy $\lambda_{\text{CrO}_4^{2-}}$. W ostatniej kolumnie podano wyliczony teoretycznie ciężar badanego jonu i ciężar wyliczony ze wzoru:

$$\lambda_x \sqrt{M_x} = \lambda_{\text{CrO}_4^{2-}} \sqrt{M_{\text{CrO}_4^{2-}}}$$

w którym za ciężar jonu porównawczego przyjęto $M_{\text{CrO}_4^{2-}} = 116$.

W pomiarach a) I i a) II zgodność współczynników dializy była bardzo duża, co dowodzi, że kompleksowy węglan cerowoamonowy występuje w roztworze w podanych warunkach jako substancja jednorodna.

Tab. 2. Średnie wartości uzyskane z pomiarów dializy dla połączeń węglanowych

| Badany roztwór | λ_x | $\lambda_{CrO_4^{2-}}$ | $\lambda\sqrt{M}$ | $\lambda_z\sqrt{M}$ | Cięż. znal. | Cięż. wyl. | Przypuszczalny wzór |
|------------------------------------|-------------|------------------------|-------------------|---------------------|-------------|------------|-------------------------|
| Węglan toru w 3n K_2CO_3 | 0,0856 | 0,2446 | 2,63 | 3,81 | 944 | 945 | $[Th(CO_3)_4]_2^{8-}$ |
| Węglan toru w 2n $(NH_4)_2CO_3$ | 0,0773 | 0,3123 | 3,36 | 4,05 | 1896 | 1889 | $[Th(CO_3)_4]_4^{16-}$ |
| Węglan uranylu w 2n K_2CO_3 | 0,1195 | 0,3457 | 3,58 | 5,19 | 884 | 900 | $[UO_2(CO_3)_2]_2^{8-}$ |
| Węglan uranylu w 2n $(NH_4)_2CO_3$ | 0,1225 | 0,3457 | 3,63 | 4,38 | 882 | 900 | $[UO_2(CO_3)_2]_2^{8-}$ |
| Węglan cyrkonu w 2n $(NH_4)_2CO_3$ | 0,0887 | 0,3264 | 3,51 | 4,24 | 1572 | 1569 | $[Zr(CO_3)_5]_4^{24-}$ |
| Węglan ceru w 3n K_2CO_3 | 0,0658 | 0,3360 | 3,62 | — | 3023 | 3040 | $[Ce(CO_3)_4]_8^{32-}$ |
| Węglan ceru w 2n $(NH_4)_2CO_3$ | 0,0490 | 0,2490 | 3,55 | — | 2988 | 3040 | $[Ce(CO_3)_4]_8^{32-}$ |

Tab. 2 podaje dla porównania średnie wartości współczynników dializy uzyskanych dla połączeń węglanowych toru, cyrkonu, uranylu i ceru (IV) z węglanem amonu i potasu jak również wyliczone z nich ciężary jonowe oraz wartości wyrażenia $\lambda\sqrt{M}$ i $\lambda_z\sqrt{M}$, w którym λ oznacza lepkość roztworu. Jak widać z danych tab. 2 wartości dwóch ostatnich wyrażen wykazują dużą zgodność.

W porównaniu z innymi kompleksowymi węglanami zaskakująco wysokie okazały się ciężary jonowe, wyliczone dla połączeń ceru czterododatniego. Jednakowe ciężary jonowe, wyliczone dla anionów w obu roztworach węglanów, odpowiadają większemu ciężarowi niż można by wyliczyć dla prostego jonu $[Ce(CO_3)_4]^{4-}$. Na prawidłowy przebieg dializy wskazują wartości $\lambda\sqrt{M}$ zgodne z analogicznymi wartościami wyliczonymi dla innych połączeń węglanowych. Nasunęło się przypuszczenie, czy nie zachodzi utlenienie membrany cerem i chyba stąd pochodzą błędne wyniki oznaczeń ilościowych. W celu sprawdzenia, czy taki proces miał miejsce, mociono membranę w badanym roztworze przez 3 godziny (najdłuższy czas trwania dializy). Fotometryczne porównanie gęstości optycznej roztworów przed i po moczeniu membrany nie wykazało żadnego osłabienia zabarwienia roztworu, tzn. że Ce^{++++} nie zredukował się.

2. Badanie połączeń węglanowych metodą elektroforezy

Przyłączenie do czterododatnich jonów centralnych więcej niż dwóch grup CO_3^{2-} jako addendów wskazuje, że utworzone jony posiadają ładunek ujemny. W celu potwierdzenia tego przypuszczenia przeprowadzono oznaczenia kierunku wędrowania jonów w roztworze.

Pasek bibuły chromatograficznej zwilżony elektrolitem zawieszony był na dwóch podpórkach, a równocześnie środkowa jego część umieszczona była między dwoma płytkami szklanymi w ten sposób, że tylko w punktach podparcia bibuła dotykała szkła. Równocześnie, aby zapobiec wyschnięciu paska w środkowej jego części, na dolną płytkę dawano kilka kropli elektrolitu. Podczas pomiaru końce paska zanurzone były w wanienkach wypełnionych elektrolitem. Jako elektrolit stosowano 0,1 n roztwór węglanu amonu lub potasu, odpowiednio do tego, jakie połączenie badano. Elektroforezie poddawano te same roztwory węglanów, które poprzednio były dializowane. Pośrodku paska dawano kroplę badanego roztworu. Stosowano elektrody węglowe, a przyłożone napięcie wynosiło 10 V cm^{-1} . Czas trwania elektroforezy był różny, zależnie od szybkości poruszania się badanego jonu. Jony węglanouranylewe posuwały się szybko, pozostałe bardzo wolno. Ponieważ zabarwienie jonów uranylewych i cerowych w rozcieńczonych roztworach było bardzo słabe, we wszystkich przypadkach stosowano wywoływanie przesuniętej „plamki” przy pomocy charakterystycznych barwnych reakcji. Jon cerowy wywoływano amoniakalnym roztworem wody utlenionej. Tor z 8-oksychinoliną w obecności amoniaku i po ogrzaniu tworzył brunatne zabarwienie, uranyl z kwasem octowym i żelazocjankiem potasu czerwobrunatne, a cyrkon z alkoholowym roztworem alizaryny od czerwobrunatnego do ciemnofioletowego. We wszystkich przypadkach stwierdzono przesuwanie się jonów w kierunku elektrody dodatniej. Wskazuje to, że w badanych roztworach tworzą się tylko jednorodne kompleksy anionowe.

3. Próby amperometrycznego oznaczenia składu kompleksów węglowych toru i uranylu

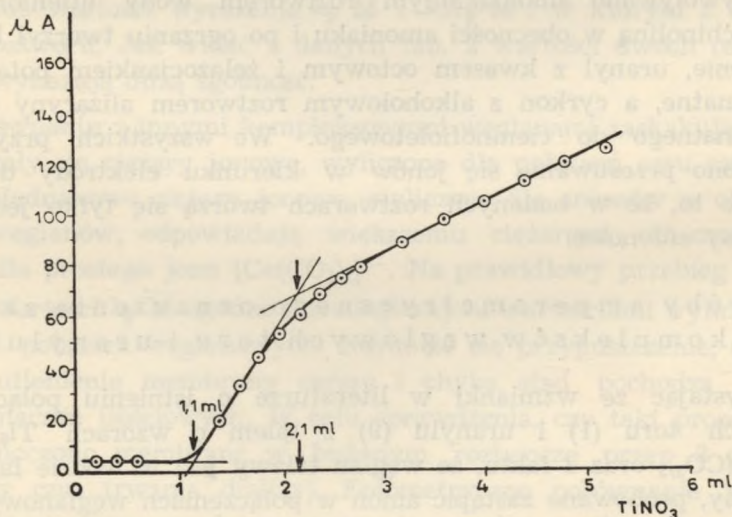
Korzystając ze wzmianki w literaturze o istnieniu połączeń węglanowych toru (1) i uranylu (9) z talem o wzorach $\text{Tl}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_3$ i $\text{Tl}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ oraz z faktu, że węglan talawy jest w wodzie łatwo rozpuszczalny, próbowano zastąpić amon w połączeniach węglanowych toru i uranylu talem, a przebieg reakcji śledzić amperometrycznie. Przeprowadzono amperometryczne miareczkowanie kompleksów węglanowych

toru azotanem talu przy przyłożonym napięciu od 0,6 do 0,8 V oraz analogicznych kompleksów uranylu przy 0,6 do 1V. Przeprowadzono również odwrotne miareczkowanie, tj. azotan talu miareczkowano roztworem odpowiedniego kompleksu węglanowego.

Do pomiarów stosowano „Multiflex — Galwanometer” firmy Lange o czułości $1,210^{-8}$ A, woltomierz o dokładności 0,05 V. Jako elektrody służyły kalomelowa nasycona z kluczem elektrolitycznym napełnionym

Tab. 3. Miareczkowanie amperometryczne 7 ml 0,0026 m $(\text{NH}_4)_4\text{Th}(\text{CO}_3)_4$ za pomocą 0,0834 m TiNO_3 w 2n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

| ml TiNO_3 | mA | ml TiNO_3 | mA | ml TiNO_3 | mA |
|-----------------------|----|-----------------------|-----|-----------------------|-----|
| 0,00 | 4 | 2,80 | 80 | 5,00 | 122 |
| 0,25 | 4 | 3,00 | 85 | 5,20 | 125 |
| 0,60 | 4 | 3,20 | 89 | 5,40 | 128 |
| 1,00 | 4 | 3,40 | 94 | 5,60 | 131 |
| 1,40 | 19 | 3,60 | 97 | 5,80 | 134 |
| 1,60 | 32 | 3,80 | 101 | 6,00 | 137 |
| 1,80 | 44 | 4,00 | 105 | 6,20 | 139 |
| 2,00 | 53 | 4,20 | 109 | 6,40 | 141 |
| 2,20 | 61 | 4,40 | 113 | 6,60 | 143 |
| 2,40 | 69 | 4,60 | 117 | 6,80 | 146 |
| 2,60 | 75 | 4,80 | 120 | 7,00 | 148 |



Ryc. 1. Miareczkowanie amperometryczne 7 ml 0,0026 m $(\text{NH}_4)_4\text{Th}(\text{CO}_3)_4$ za pomocą 0,0834 m TiNO_3 w 2n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

agarem z nasyconym KNO_3 i wirująca mikroelektroda platynowa. Do miareczkowania użyto następujące roztwory: 0,0264 m roztwór kompleksu węglanowego toru, 0,0202 m roztwór uranylu i 0,0834 m TlNO_3 w 2 n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Najlepsze wyniki uzyskano dla toru i uranylu, gdy przyłożone napięcie wynosiło 0,7 V. Przy wyższym napięciu elektroda bardzo szybko pokrywała się warstwą wydzielonego metalu. Pomiaru amperometrycznego miareczkowania kompleksu toru azotanem talawym podane są w tab. 3, a graficznie ilustruje je ryc. 1.

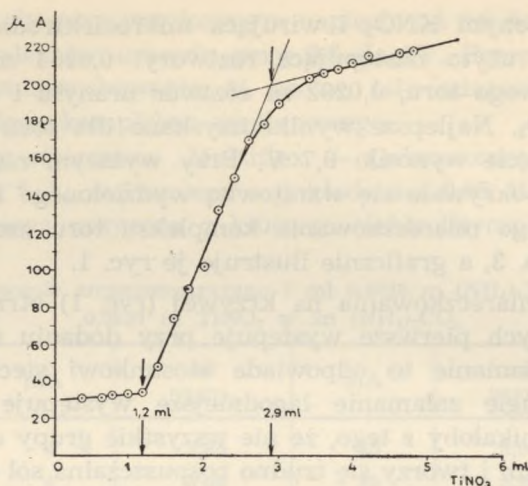
W wyniku miareczkowania na krzywej (ryc. 1) otrzymano dwa załamania, z których pierwsze występuje przy dodaniu około 1 ml roztworu talu. Załamanie to odpowiada stosunkowi stechiometrycznemu 2 Th : 1 Tl. Drugie załamanie łagodniejsze występuje przy stosunku 1 Th : 1 Tl. Wynikałoby z tego, że nie wszystkie grupy amonowe zostają podstawione talem i tworzy się trudno rozpuszczalna sól talawoamonowa, która rozpuszcza się przy nadmiarze jonów Tl^+ , tworząc łatwiej rozpuszczalną sól o większej zawartości talu.

Pomiary amperometrycznego oznaczenia kompleksu węglanowego uranylu azotanem talu podaje tab. 4 i ryc. 2.

Na krzywej (ryc. 2) otrzymano dwa załamania: pierwsze przy stosunku stechiometrycznym uranylu do talu, jak 2 : 1, drugie 1 : 1,25, a więc i w tym przypadku tylko część grup amonowych została zastąpiona talem. Wyniki można interpretować w identyczny sposób jak przy torze. Miareczkowanie odwrotne, tj. talu roztworami odpowiednich połączeń węglanowych nie dało żadnych godnych uwagi wyników.

Tab. 4. Miareczkowanie amperometryczne 9,8 ml 0,0020 m $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ za pomocą 0,0834 m TlNO_3 w 2 n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

| ml TlNO_3 | mA | ml TlNO_3 | mA | ml TlNO_3 | mA |
|-----------------------|-----|-----------------------|-----|-----------------------|-----|
| 0,00 | 21 | 2,40 | 150 | 5,00 | 224 |
| 0,20 | 35 | 2,60 | 170 | 5,20 | 226 |
| 0,40 | 31 | 2,80 | 179 | 5,40 | 227 |
| 0,60 | 31 | 3,00 | 190 | 5,70 | 231 |
| 0,80 | 33 | 3,20 | 198 | 5,80 | 232 |
| 1,00 | 33 | 3,40 | 204 | 6,00 | 235 |
| 1,20 | 34 | 3,60 | 206 | 6,20 | 237 |
| 1,40 | 48 | 3,80 | 206 | 6,40 | 239 |
| 1,60 | 74 | 4,00 | 212 | 6,60 | 241 |
| 1,80 | 90 | 4,20 | 214 | 6,80 | 245 |
| 2,00 | 102 | 4,60 | 217 | 7,00 | 246 |
| 2,20 | 132 | 4,80 | 218 | 7,20 | 247 |



Ryc. 2. Miareczkowanie amperometryczne 9,8 ml 0,0020 m $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$ za pomocą 0,0834 m $TiNO_3$ w 2n $(NH_4)_2CO_3$

W przypadku pozostałych połączeń węglanowych reakcje strącenia przebiegały zbyt wolno, aby można było przeprowadzić miareczkowanie amperometryczne.

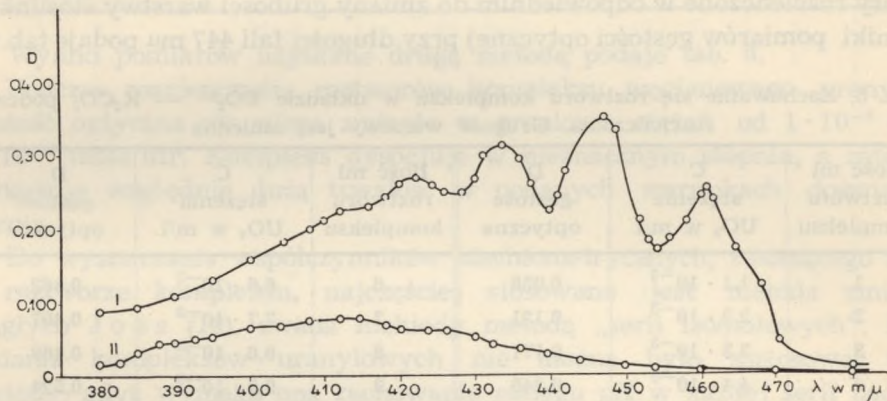
Stosunek talu do toru lub uranylu, uzyskany w miareczkowaniach amperometrycznych, tak dalece odbiegł od teoretycznego stosunku talu do tych pierwiastków, przy całkowitym zastąpieniu amonu, że zrezygnowano z analizy składu powstałych osadów.

4. Badania optyczne kompleksów węglanowych uranylu i ceru

Jasnozielona barwa rozcieńczonych słabo kwaśnych roztworów azotanu uranylu, po dodaniu jonów węglanowych aż do rozpuszczenia powstałego osadu, ulega wyraźnemu pogłębieniu, przyjmując przy tym odcień zielonożółty. Także słabo żółty roztwór azotanu cerowoamonoowego pod wpływem nadmiaru jonów węglanowych wykazuje znaczne wzmocnienie barwy w stosunku do roztworu pierwotnego. Już te wstępne obserwacje nasuwają przypuszczenie, że zmiana barwy jest następstwem utworzenia jednego lub więcej kompleksów w roztworze. Wprawdzie zgodność współczynników dializy po różnych czasach trwania pomiaru dowodzi niezbicie, że w roztworze istnieje tylko jeden kompleks, ale roztwory dializowane zawierały bardzo duży nadmiar jonów węglanowych w stosunku do jonów centralnych. Nasunęło się pytanie, czy w roztworze istnieje jedna czy więcej grup kompleksowych zależnie od ilości dodanego węglanu. Odpowiedzi na to pytanie jak również potwier-

dzienia stechiometrycznego składu grup kompleksowych, ustalonych metodą dializy, szukano na drodze badań spektrofotometrycznych.

Wszystkie pomiary przeprowadzono na spektrofotometrze typu „Uvispek” firmy Hilger przy użyciu kiuwet szklanych. Wyznaczono krzywą absorpcji w zależności od długości fali w celu ustalenia maksimum absorpcji dla roztworu azotanu uranylu i dla roztworu połączenia węglanowego uranylu z węglanem potasu. Graficzny przebieg tej krzywej przedstawia ryc. 3.



Ryc. 3. Widma absorpcji dla 0,0113 m $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ w 2n K_2CO_3 (krzywa I), 0,0113 m $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ w H_2O (krzywa II), długość fali = λ

Maksimum absorpcji azotanu uranylu (tak jak podają w literaturze) występuje przy długości fali 413 m μ , a dla roztworu kompleksu węglanowego, jak widać z wykresu, przy 447 m μ . Badając roztwory o jednakowym stężeniu, tj. $1,1 \cdot 10^{-2}$ mola/litr, ustalono, że absorpcja światła przez azotan uranylu przy długości fali 447 m μ jest tak mała, że można ją zupełnie zaniedbać. W dalszych badaniach wyznaczono maksimum na krzywej absorpcji dla roztworów uranylowych z węglanem potasu i amonu zawierających stechiometryczną ilość i nadmiar jonów CO_3^{2-} .

6 ml 0,5 m roztworu $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ zadano roztworem K_2CO_3 aż do rozpuszczenia osadu i dopełniono wodą do objętości 25 ml. Drugi roztwór zawierał nadmiar węglanu przy zachowaniu tego samego stężenia uranylu i tej samej ogólnej objętości. Analogiczne roztwory przygotowano z węglanem amonu. Do pomiarów użyto kiuwet o grubości warstwy 2 cm. Jako roztwór porównawczy stosowano wodę. Uzyskane w tych warunkach wartości gęstości optycznej w zależności od długości fali były identyczne dla wszystkich czterech roztworów i graficznie można krzywą absorpcji zilustrować tym samym wykresem przedstawionym na ryc. 3 (krzywa I).

Jednakowy przebieg krzywej absorpcji wskazuje na istnienie w roz-

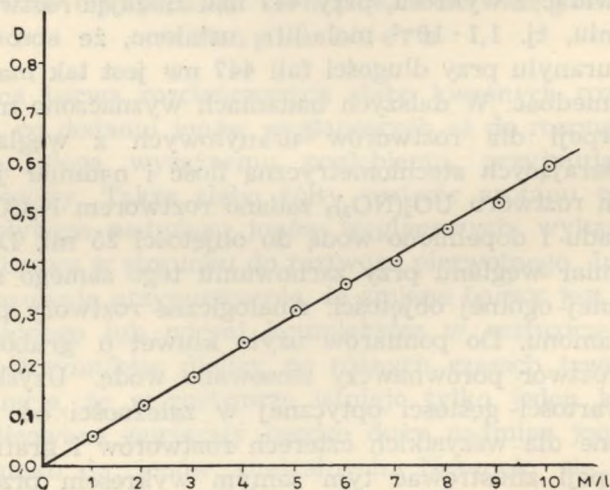
tworze jednego tylko kompleksu, którego skład jest niezależny od rodzaju dodanego węglanu ani od jego ilości, jeżeli był dodany co najmniej w ilości stechiometrycznej. Opierając się na tym stwierdzeniu w dalszej części pracy badano tylko kompleks z K_2CO_3 .

Dla ustalenia stopnia trwałości roztworu zbadano zachowanie się kompleksu podczas rozcieńczania. Pomiary prowadzono dwoma metodami: 1) grubość warstwy zawsze ta sama, rozcieńczenie dowolne przy zachowaniu stałej objętości = 10 ml; 2) grubość warstwy zmienna, roztwory rozcieńczone w odpowiednim do zmiany grubości warstwy stosunku. Wyniki pomiarów gęstości optycznej przy długości fali 447 m μ podaje tab. 5.

Tab. 5. Zachowanie się roztworu kompleksu w układzie $UO_2^{2+} - K_2CO_3$ podczas rozcieńczenia. Grubość warstwy jest zmienna

| Ilość ml roztworu kompleksu | C stężenie UO_2 w m/l | D gęstość optyczna | Ilość ml roztworu kompleksu | C stężenia UO_2 w m/l | D gęstość optyczna |
|-----------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------------|-------------------------|--------------------|
| 1 | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | 0,058 | 6 | $6,6 \cdot 10^{-3}$ | 0,362 |
| 2 | $2,2 \cdot 10^{-3}$ | 0,121 | 7 | $7,7 \cdot 10^{-3}$ | 0,407 |
| 3 | $3,3 \cdot 10^{-3}$ | 0,171 | 8 | $8,8 \cdot 10^{-3}$ | 0,468 |
| 4 | $4,4 \cdot 10^{-3}$ | 0,245 | 9 | $9,9 \cdot 10^{-3}$ | 0,524 |
| 5 | $5,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,309 | 10 | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | 0,603 |

Jeżeli zamieszczone w tab. 5 wartości gęstości optycznej przedstawimy graficznie w zależności od zmieniających się stężeń, uzyskamy linię prostą (ryc. 4).



Ryc. 4. Zależności gęstości optycznej od rozcieńczenia dla roztworu $UO_2(NO_3)_2$ w K_2CO_3 , długość fali = 447 m μ

Tab. 6. Zachowanie się roztworu kompleksu w układzie $\text{UO}_2^{2+} - \text{K}_2\text{CO}_3$ podczas rozcieńczania. Grubość warstwy jest zmienna

| | | | | | |
|---------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Stężenie UO_2 w m/l | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | $7,1 \cdot 10^{-3}$ | $4,4 \cdot 10^{-3}$ | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | $6,9 \cdot 10^{-4}$ |
| Grubość warstwy w cm | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 1 | 2 |
| Gęstość optyczna | 0,030 | 0,040 | 0,034 | 0,030 | 0,034 |

Wyniki pomiarów uzyskane drugą metodą podaje tab. 6.

Podczas rozcieńczania roztworów kompleksu węglanowego uranylu gęstość optyczna nie ulega zmianie w granicach stężeń od $1 \cdot 10^{-2}$ do $9 \cdot 10^{-4}$ mola/litr. Kompleks dysocjuje w nieznacznym stopniu, a zatem wykazuje względnie dużą trwałość w podanych warunkach doświadczenia.

Do wyznaczenia współczynników stechiometrycznych, tworzącego się w roztworze kompleksu, najczęściej stosowana jest metoda zmian ciągłych Joba (10), zwana niekiedy metodą „serii izomolowych”. Do badania kompleksów uranylowych nie można było zastosować tej metody, gdyż wymaga ona zachowania stałego pH w każdej serii badanych roztworów. Stałą wartość pH utrzymuje się przez dodatek odpowiedniego buforu. Uranyl jest jodem silnie kompleksotwórczym i tworzy trwałe kompleksy ze wszystkimi anionami stosowanymi do sporządzania mieszanin buforowych (winiany, octany, borany i inne). W dalszych badaniach stosowano więc metodę Yoe'a (11) „nieizomolowych serii”, tj. serię roztworów ze stałym stężeniem jonu uranylowego i zmiennym stężeniem jonu węglanowego.

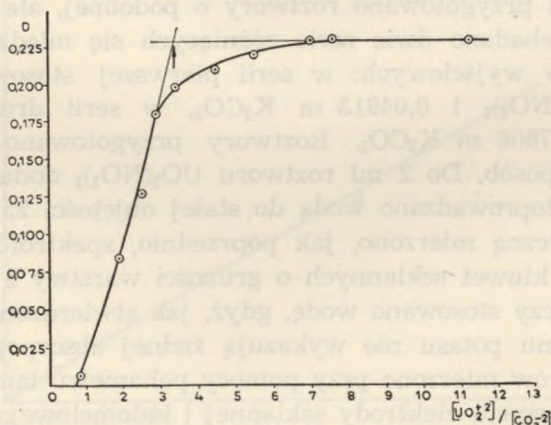
Do tego celu przygotowano roztwory o podobnej, ale nieidentycznej molarności. Przebadano dwie serie różniących się między sobą stężeniem roztworów wyjściowych: w serii pierwszej stosowano roztwory 0,04723 m $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ i 0,04913 m K_2CO_3 , w serii drugiej 0,07338 m $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ i 0,07608 m K_2CO_3 . Roztwory przygotowano dla obu serii w jednakowy sposób. Do 2 ml roztworu $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ dodawano zmienne ilości K_2CO_3 i doprowadzano wodą do stałej objętości 25 ml.

Gęstość optyczną mierzono, jak poprzednio, spektrofotometrem Hilgera, używając kiuwet szklanych o grubości warstwy 2 cm. Jako roztwór porównawczy stosowano wodę, gdyż, jak stwierdzono, rozcieńczone roztwory węglanu potasu nie wykazują żadnej absorpcji. pH poszczególnych roztworów mierzono przy pomocy pehametru lampowego pH — meter 22, przy użyciu elektrody szklanej i kalomelowej nasyconej jako elektrody odniesienia. Wyniki uzyskane przy badaniu pierwszej serii roztworów podane są w tab. 7.

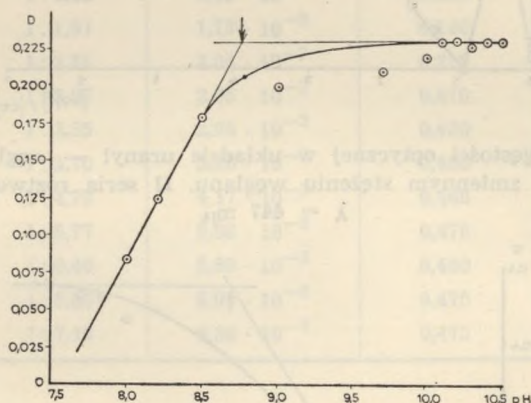
Tab. 7. Gęstość optyczna serii I roztworów o zmiennym stężeniu jonów węglanowych i stałym stężeniu jonów uranylowych

| Nr dośw. | Stosunek $UO_2 : CO_3$ w m/l | Stężenie CO_3^{2-} w m/l | D gęstość optyczna | pH roztworu |
|----------|------------------------------|----------------------------|--------------------|-------------|
| 1 | 1:0 | — | 0,034 | 3,4 |
| 2 | 1:0,83 | $3,14 \cdot 10^{-3}$ | 0,006 | 7,4 |
| 3 | 1:1,88 | $7,07 \cdot 10^{-3}$ | 0,084 | 8,0 |
| 4 | 1:2,39 | $9,04 \cdot 10^{-3}$ | 0,126 | 8,2 |
| 5 | 1:2,91 | $1,10 \cdot 10^{-2}$ | 0,180 | 8,5 |
| 6 | 1:3,43 | $1,29 \cdot 10^{-2}$ | 0,199 | 9,0 |
| 3 | 1:4,47 | $1,69 \cdot 10^{-2}$ | 0,211 | 9,7 |
| 8 | 1:5,51 | $2,08 \cdot 10^{-2}$ | 0,220 | 10,0 |
| 9 | 1:7,01 | $2,67 \cdot 10^{-2}$ | 0,230 | 10,1 |
| 10 | 1:7,59 | $2,87 \cdot 10^{-2}$ | 0,230 | 10,2 |
| 11 | 1:8,63 | $3,26 \cdot 10^{-2}$ | 0,226 | 10,3 |
| 12 | 1:9,67 | $3,65 \cdot 10^{-2}$ | 0,230 | 10,4 |
| 13 | 1:10,19 | $3,85 \cdot 10^{-2}$ | 0,230 | 10,4 |
| 14 | 1:10,71 | $4,05 \cdot 10^{-2}$ | 0,230 | 10,4 |
| 15 | 1:11,23 | $4,24 \cdot 10^{-2}$ | 0,230 | 10,5 |

Ze względu na to, że w roztworze kompleksu uranylu nie następuje zmiana barwy, lecz tylko jej pogłębienie w miarę dodawania coraz to większych ilości węglanu potasu, pomiary gęstości optycznej prowadzono tylko przy jednej długości fali $\lambda = 447 \text{ m}\mu$, odpowiadającej maksimum absorpcji kompleksów uranylowych (ryc. 3). Zależność gęstości optycznej od stosunku molowego $UO_2 : CO_3$ przedstawia graficznie ryc. 5.

Ryc. 5. Zmiana gęstości optycznej w układzie uranyl-węglan, przy stałym stężeniu uranylu i zmiennym stężeniu węglanu. Seria I roztworów, długość fali $\lambda = 447 \text{ m}\mu$.

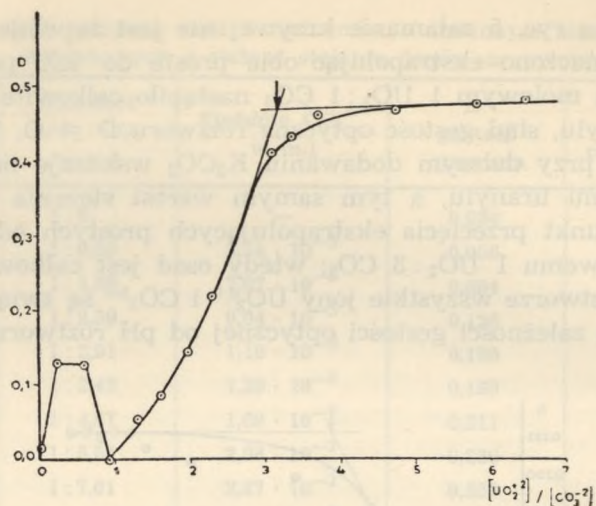
Jak widać z ryc. 5 załamanie krzywej nie jest zupełnie ostre. Skład kompleksu oznaczono ekstrapolując obie proste do ich przecięcia się. Przy stosunku molowym 1 UO_2 : 1 CO_3 nastąpiło całkowite strącenie się węglanu uranylu, stąd gęstość optyczna roztworu $D = 0$. Wzrost gęstości optycznej przy dalszym dodawaniu K_2CO_3 wskazuje na rozpuszczanie się węglanu uranylu, a tym samym wzrost stężenia powstającego kompleksu. Punkt przecięcia ekstrapolujących prostych odpowiada stosunkowi molowemu 1 UO_2 : 3 CO_3 ; wtedy osad jest całkowicie rozpuszczony, a w roztworze wszystkie jony UO_2^{2+} i CO_3^{2-} są związane w kompleks. Wykres zależności gęstości optycznej od pH roztworu przedstawia ryc. 6.



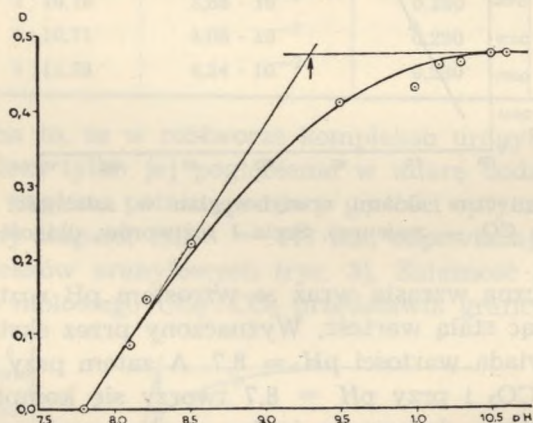
Ryc. 6. Gęstość optyczna układu uranyl-węglan w zależności od pH roztworu (stężenie UO_2 stałe, CO_3 — zmienne). Seria I roztworów, długość fali $\lambda = 447 \text{ m}\mu$

Gęstość optyczna wzrasta wraz ze wzrostem pH roztworu, aby przy $\text{pH} = 10$ osiągnąć stałą wartość. Wyznaczony przez ekstrapolację punkt przecięcia odpowiada wartości $\text{pH} = 8,7$. A zatem przy stosunku molowym 1 UO_2 : 3 CO_3 i przy $\text{pH} = 8,7$ tworzy się kompleks o składzie $\text{K}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. Dalsze dodawanie jonów węglanowych ani też zwiększanie pH nie powoduje tworzenia się innego kompleksu, czego dowodem jest poziomy odcinek krzywej na ryc. 5 i 6.

Przyczyną niezupełnie ostrego przecięcia się dwóch prostych jest zwykle dość duża dysocjacja kompleksu. Wprawdzie we wstępnych badaniach przy rozcieńczaniu kompleks wykazywał znaczną trwałość, ale mogła ona być sztucznie zwiększona przez nadmiar jednego składnika. Aby przekonać się, czy metoda „nieizomolowych serii” może być stosowana do wyznaczania współczynników stechiometrycznych danego kompleksu, przebadano drugą serię roztworów o stężeniu dwukrotnie większym. Wyniki pomiarów gęstości optycznej i pH zmierzone dla serii roztworów podaje tab. 8, a graficznie ilustrują ryc. 7 i 8.



Ryc. 7. Zmiana gęstości optycznej w układzie uranyl — węglan przy stałym stężeniu uranylu i zmiennym stężeniu węglanu. II seria roztworów, długość fali $\lambda = 447 \text{ m}\mu$



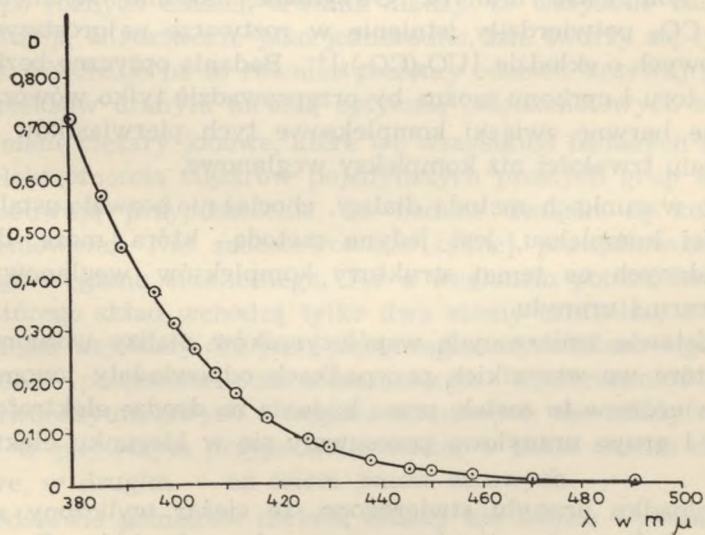
Ryc. 8. Gęstość optyczna układu uranyl-węglan w zależności od pH roztworu (stężenie UO_2 stałe, CO_3 zmienne). Seria II roztworów, długość fali $\lambda = 447 \text{ m}\mu$

Z porównania ryc. 5, 6, 7 i 8 widać, że proste przecinają się zawsze przy tych samych stosunkach molowych. Nie obserwuje się przy roztworach bardziej rozcieńczonych żadnego przesunięcia punktu przecięcia w prawo, co miałyby miejsce w przypadku kompleksów, których dysocjacja znacznie wzrasta z rozcieńczeniem.

Tą metodą nie można było wyznaczyć współczynników stechiometrycznych reakcji powstawania kompleksów węglanowych ceru (IV), ponieważ maksimum absorpcji tegoż kompleksu nie leży w widzialnym zakresie widma. Brak lampy wodorowej uniemożliwił pomiar gęstości

Tab. 8. Gęstość optyczna II serii roztworów o zmiennym stężeniu jonów węglanowych i stałym stężeniu jonów uranylowych

| Nr dośw. | Stosunek $UO_2 : CO_3$ w m/l | Stężenie CO_3^{2-} w m/l | D gęstość optyczna | pH roztworu |
|----------|------------------------------|----------------------------|--------------------|-------------|
| 1 | 1 : 0,24 | $2,13 \cdot 10^{-3}$ | 0,128 | 4,2 |
| 2 | 1 : 0,59 | $5,17 \cdot 10^{-3}$ | 0,128 | 4,6 |
| 3 | 1 : 0,93 | $8,22 \cdot 10^{-3}$ | 0,000 | 7,8 |
| 4 | 1 : 1,28 | $1,12 \cdot 10^{-2}$ | 0,055 | 8,4 |
| 5 | 1 : 1,62 | $1,43 \cdot 10^{-2}$ | 0,085 | 8,1 |
| 6 | 1 : 1,97 | $1,73 \cdot 10^{-2}$ | 0,146 | 8,2 |
| 7 | 1 : 2,31 | $2,04 \cdot 10^{-2}$ | 0,222 | 8,5 |
| 8 | 1 : 3,07 | $2,65 \cdot 10^{-2}$ | 0,410 | 9,5 |
| 9 | 1 : 3,35 | $2,95 \cdot 10^{-2}$ | 0,430 | 10,0 |
| 10 | 1 : 3,70 | $3,25 \cdot 10^{-2}$ | 0,460 | 10,1 |
| 11 | 1 : 4,73 | $4,17 \cdot 10^{-2}$ | 0,465 | 10,3 |
| 12 | 1 : 5,77 | $5,08 \cdot 10^{-2}$ | 0,476 | 10,5 |
| 13 | 1 : 6,46 | $5,69 \cdot 10^{-2}$ | 0,480 | 10,5 |
| 14 | 1 : 6,80 | $5,99 \cdot 10^{-2}$ | 0,475 | 10,5 |
| 15 | 1 : 7,15 | $6,30 \cdot 10^{-2}$ | 0,475 | 10,6 |

Ryc. 9. Widmo absorpcji dla roztworu $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ w K_2CO_3

optycznej w ultrafiolecie. Ograniczono się tylko do sprawdzenia, czy kompleksy utworzone z węglanem potasu i amonu, podobnie jak w przypadku uranylu, są jednakowe czy też różne. Przygotowano dwa roztwory o jednakowym stężeniu ceru (IV), przy czym jeden roztwór sporządzono z 2 n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i z azotanu cerowoamonowego, drugi z tegoż azotanu i z 3 n K_2CO_3 . Zmierzone gęstości optyczne obu roztworów w zależności od długości fali były jednakowe dla obu roztworów. Krzywą absorpcji kompleksów węglanowych ceru (IV) przedstawiono na ryc. 9.

Identyczne wartości gęstości optycznych pozwalają wysnuć wniosek, że cer czterododatni tworzy kompleksy o jednakowym składzie niezależnie od tego, czy grupa węglanowocerowa jest związana z amonem czy też z potasem.

WNIOSKI

W toku badań kompleksów węglanowych toru, cyrkonu, ceru (IV) i uranylu stwierdzono, że ze względu na trudność otrzymania ich w stanie stałym, skład tych kompleksów można ustalić na drodze pomiarów fizykochemicznych w roztworze.

Pomiary polarograficzne w tym przypadku zawiodły, ponieważ badane pierwiastki, albo wcale nie dają fali polarograficznej, albo dają bardzo niewyraźną, jak na przykład cer czterododatni.

Amperometryczne miareczkowanie solami talu nie dało spodziewanych rezultatów, gdyż utworzyły się sole talwoamonowe.

Badania optyczne dały zadowalające wyniki tylko w przypadku barwnego kompleksu uranylu. Otrzymane stosunki stechiometryczne 1 UO_2 : 3 CO_3 potwierdziły istnienie w roztworze najprostszyc jonów kompleksowych o składzie $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Badania optyczne bezbarwnych węglanów toru i cyrkonu można by przeprowadzić tylko wówczas, gdyby były znane barwne związki kompleksowe tych pierwiastków o mniejszym stopniu trwałości niż kompleksy węglanowe.

W tych warunkach metoda dializy, chociaż nie pozwala ustalić stopnia nietrwałości kompleksu, jest jedyną metodą, która może dostarczyć pewnych danych na temat struktury kompleksów węglanowych toru, cyrkonu, ceru i uranylu.

Na podstawie zmierzonych współczynników dializy ustalono ciężary jonowe, które we wszystkich przypadkach odpowiadały jonom zespolonym. Potwierdzone to zostało przez badania na drodze elektroforezy. Jony metali i grupa uranylowa przesuwały się w kierunku elektrody dodatniej.

W przypadku uranylu stwierdzono, że ciężar wyliczony ze współczynników dializy odpowiadał wzorowi połączenia, który Berzelius (2) ustalił na drodze analizy. W roztworach uranylu, tak z węglanem

potasu, jak i amonu, otrzymano taki sam ciężar jonowy, który odpowiadał podwojonemu ciężarowi prostego jonu węglanodwuoksyuranowego o wzorze $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.

Uzyskane przy pomiarach dializy ciężary jonu czterowęglanotoranowego z węglanem amonu są dwukrotnie większe niż ciężar pojedynczego jonu $[\text{Th}(\text{CO}_3)_4]^{4-}$, a z węglanem potasu czterokrotnie. Stwierdzono tu niezgodność ze wzorem $[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ wyprowadzonym przez Rosenheima (1) na podstawie analizy połączenia wydzielonego z roztworu.

Dla kompleksów ceru (IV) nie można porównać wyników analizy, ponieważ w postaci krystalicznej otrzymano tylko sól sodową (5) $\text{Na}_6\text{Ce}(\text{CO}_3)_5$. Na podstawie istniejącej analogii pomiędzy solami sodowymi toru i ceru (IV) należy przypuszczać, że skład odpowiednich soli potasu i amonu w stanie stałym powinien być jednakowy. Pomiar dializy przeczą jakoby w roztworze miały istnieć jony $[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ lub $[\text{Ce}(\text{CO}_3)_3]^{2-}$. Zarówno z węglanem potasu, jak i amonu otrzymano ciężary, które są wielokrotnością prostego jonu czterowęglanoceranowego $[\text{Ce}(\text{CO}_3)_4]^{4-}$. Widmo absorpcyjne potwierdziło jednakowy skład tych kompleksów. Dializa połączeń węglanowych cyrkonu była szczególnie utrudniona ze względu na specyficzne własności tego pierwiastka, a zwłaszcza dużą skłonność do hydrolizy. Niemniej jednak otrzymany ciężar jonowy potwierdził wysuwane przez Lessinga (6) przypuszczenie o istnieniu jonów $[\text{Zr}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$.

Stwierdzono na podstawie zgodności współczynników dializy otrzymanych po różnych czasach trwania dializy, że wszystkie badane kompleksy istnieją w roztworze jako jednorodny, tzn. tworzy się tylko jeden kompleks. Wskazuje na to również poziomy odcinek krzywej przy badaniu kompleksów uranylu metodą optyczną „nieizomolowych serii”.

Otrzymane ciężary jonowe, które we wszystkich badanych roztworach były wielokrotnością ciężarów pojedynczych prostych grup kompleksowych, nasuwają przypuszczenie, że badane związki są kompleksami wielordzeniowymi. Nie zaobserwowano żadnej prawidłowości zależności od użytego węglanu alkalicznego. Tor z węglanem potasu tworzy związek, w którego skład wchodzi tylko dwa atomy centralne, a z amonem cztery. Ciężar uzyskany dla jonu pięciowęglanocytrkonianowego wskazuje na istnienie połączenia czterordzeniowego. Wielordzeniowość jonów węglanodwuoksyuranowych i węglanoceranowych nie zależy od użytego węglanu. W pierwszym przypadku wchodzi w skład anionu dwie grupy uranylowe, w drugim — aż osiem jonów cerowych.

Na podstawie pomiarów metodą dializy nie można wysunąć żadnych wniosków co do przestrzennej struktury kompleksów wielordzeniowych. Rolę mostków, tj. grup wiążących atomy centralne, spełniają prawdo-

podobnie grupy węglanowe o własnościach chelatujących. Ponieważ w węglanach alkalicznych, wskutek hydrolizy znajdowały się jony wodorotlenowe, istniała możliwość wbudowania w kompleks takich grup spełniających rolę mostków. Dwie grupy ołowe powinny zastąpić dwie grupy węglanowe, a zatem różnica ciężaru dla dwurdzeniowego kompleksu powinna wynosić 96, dla czterordzeniowego 344, a dla ośmiorrdzeniowego 688. Tak dużej różnicy pomiędzy wartościami ciężarów wyliczonymi ze współczynników dializy a teoretycznymi nie uzyskano przy żadnym pomiarze.

PIŚMIENNICTWO

1. Rosenheim R., Samter V., Davidsohn J.: Z. anorg. Ch. **35**, 435, (1903).
2. Berzelius: Pogg. Ann., **1**, 369, 1842).
3. Aloy J.: Recherches sur l'Uranium et ses Composés, Thèse Toulouse **21**, 35 (1901).
4. Braun J.: Diessert, Berlin 1896, 8.
5. Lortie L.: Chem. Zentr. **I**, 1257 (1931).
6. Lessing R.: Z. anal. Ch., **67**, 344, (1925/26).
7. Seaborg C., T. Chem. Eng. News, **23**, 2190 (1945).
8. Frank B.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin sectio AA, **XI**, 47 (1956).
9. Mayer R. J.: Z. anorg. Ch. **41**, 103 (1904).
10. Job P.: Ann. Chim. **9**, 113 (1928).
11. Yoe J., Jones A.: Ind. eng. Chem. anal. Edit. **16**, 111 (1944).

РЕЗЮМЕ

В ранее опубликованной работе даны коэффициенты диализа и ионные веса комплексных соединений углекислого тория, циркония и уранила, определенных в присутствии углекислого калия и аммония как постороннего электролита. В данной работе приведены коэффициенты диализа и ионный вес углекислых комплексов церия (IV).

Во всех проведенных измерениях наблюдалось хорошее совпадение найденных коэффициентов диализа.

Произведение λ/\bar{M} вычисленное для церия обнаруживает большое сходство со средней величиной $\lambda/\bar{M} = 3,58$ полученный в I части этой работы.

Ионные веса во всех случаях были многократностью весов простых комплексных групп.

Полученные результаты диализа были проверены с помощью других физико-химических методов анализа.

Используя электрофорез оказалось, что четырехвалентные ме-

таллы и ион уранила входят в состав аниона. Спектрофотометрические измерения показали, что в растворе уранила независимо от концентрации избытка CO_3^{2-} , один ион UO_2 связывает три иона CO_3^{2-} .

Полярографические и амперометрические исследования в тех условиях не привели к ожидаемым результатам.

Во время амперометрического титрования раствором углекислого таллия, образуются нерастворимые аммиачные соли таллия.

ZUSAMMENFASSUNG

In einer früheren Arbeit wurden die Dialysenkoeffizienten der Karbonatverbindungen vom Thorium, Zirkonium und Uranyl bei Anwendung von K_2CO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ als fremdes Elektrolyt bestimmt und die Ionengewichte dieser Komplexe berechnet. Nur wurden die Untersuchungen ergänzt durch die Bestimmung der Dialysenkoeffizienten und der Ionengewichte von komplexen Ceriumcarbonaten. Bei allen Messungen war die Übereinstimmung der Dialysenkoeffizienten sehr Mittelwert — $\lambda/\bar{M} = 3,58$, der im ersten Teil meiner Arbeit erhalten gut und die für Cerium berechneten λ/\bar{M} . Werte näherten sich dem wurde.

Die erhalten Ionengewichte der einfachen Komplexgruppen darstellen, liessen vermuten, dass beim Überschuss an alkalischem Karbonat die untersuchten Verbindungen vielkernige Komplexe sind, in denen die Funktion der Chelatgruppen die CO_3 -Gruppen ausüben.

Die mit der Dialysenmethode erhaltenen Ergebnisse wurden mit anderen Methoden bestätigt.

Auf Grund der Elektrophorese wurde festgestellt, dass die untersuchten vierwertigen Metalle und das Uranyl einen Bestandteil der Anionen bilden.

Durch optische Untersuchungen wurde bewiesen, dass in der Lösung eine UO_2 -Gruppe mit drei CO_3^{2-} -Gruppen verbunden ist, unabhängig davon, ob man K_2CO_3 oder $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in stochiometrischer Menge oder im Überschuss hinzufügt.

Polarographische Untersuchungen versagten, da die untersuchten Elemente entweder keine oder eine sehr undeutliche polarographische Kurve lieferten.

Amperometrische Messungen gaben auch nicht die erwarteten Ergebnisse. Beim Titrieren mit Thalliumkarbonat bildeten sich unlösliche Ammoniumthallium(I)-Salze.

