

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

Barbara FRANK

**Wyznaczanie ciężarów jonowych niektórych kompleksów metodą dializy**

**Определение ионных весов некоторых комплексных соединений методом диализа**

**Die Bestimmung von Ionengewichten einiger Komplexverbindungen mit der Dialysenmethode**

DIALIZA JAKO METODA POMIAROWA

Metoda dializy jako fizyko-chemiczna metoda pomiarowa zyskała w ostatnich czasach coraz większe zastosowanie, zwłaszcza do oznaczania wielkości ciężaru jonowego substancji w roztworach wodnych i niewodnych. Metody krioskopowa, ebulioskopowa, pomiaru ciśnienia osmotycznego nie dają tych możliwości, natomiast metoda dyfuzji jest bardzo uciążliwa i wymaga specjalnych warunków:

1. Substancja dyfundująca musi być trwała tj. w ciągu kilku tygodni (czas trwania jednego pomiaru) nie może się rozkładać ani też zmieniać wielkości swojej drobiny.

2. Wymagany jest pokój termostat, albo duża przestrzeń o stałej temperaturze, w której będzie ustawiona cała aparatura, ponieważ zmiany temperatury wpływają znacznie na wyniki pomiarów.

3. Naczynie dyfuzyjne powinno stać w miejscu całkowicie pozbawionym wstrząsów. Nawarstwianie cieczy, rozpuszczalnika i roztworu dyfundującego, jak również pobieranie prób z różnych warstw dla oznaczania koncentracji musi odbywać się bardzo ostrożnie, gdyż nawet najłżejsze zakłócenia mogą doprowadzić do zmieszania się warstw.

Warunki drugi i trzeci mogą być spełnione przez zastosowanie odpowiednio skomplikowanej aparatury, natomiast warunek pierwszy stanowi w tej metodzie najpoważniejszą trudność. Jander i Schulz (1)

proponowali stosowanie cieńszych warstw dyfuzyjnych, przez co zostaje skrócona droga dyfuzji wędrujących cząstek, a tym samym czas trwania dyfuzji do kilku dni.

W celu uproszczenia aparatury i umożliwienia pracy nawet z substancjami bardzo nietrwałymi, próbowano wolną dyfuzję zastąpić dyfuzją przez łatwo przepuszczalną membranę, czyli przez tzw. dializę. Zalety tej metody są niewątpliwie duże. Przede wszystkim sam proces dyfuzji zachodzi tylko w porach membrany, a tym samym czas trwania pomiaru skraca się zależnie od wielkości drobin, trwałości roztworu i promienia porów do kilku godzin lub nawet kilkunastu minut. Aparatura prosta i dostępna, a użycie naczynia termostatu pozwala na utrzymanie stałej temperatury podczas pomiaru. Dzięki temu dializa wzbudziła duże zainteresowanie i została szczegółowo opracowana przez Brintzingera i jego współpracowników. W 1940 roku spotkała się z ostrą krytyką Jandera, twórcy konkurencyjnej metody wolnej dyfuzji. Głównym tematem polemiki obu autorów był rodzaj stosowanej membrany oraz stopień hydratacji tych jonów, które w pomiarach Brintzingera używane były jako jony porównawcze. Dlatego też zanim przejdę do opisu części doświadczalnej mojej pracy, chciałam omówić samą metodę dializy oraz wysunąć argumenty dzięki którym, moim zdaniem, można ją uznać za dobrą metodę pomiarową.

#### Prawa rządzące dializą i ich matematyczne sformułowanie

Wydaje się słusznym że Brintzinger (2) nie zastosował prawa dyfuzji Ficka (3)

$$d_m = D_a \frac{d_c}{d_x} dt \quad [1]$$

do dializy, gdyż niewiadomo w jaki sposób zachodzi dyfuzja w porach membrany, lecz ustalili eksperymentalnie przebieg procesu. Wykazał on, że przebieg dializy w czasie, ze względu na ilość mogących dyfundować jonów lub drobin przedstawia linia krzywa, której spadek, początkowo gwałtowny, przechodzi następnie w linię asymptotyczną do osi odciętych. Podobieństwo graficznego przebiegu dializy do wielu znanych zjawisk fizycznych jak np. obniżenie intensywności promieni światła przy przejściu przez ośrodek, przekształcenie substancji radioaktywnych, oziębienie ciał ogrzanych pozwala w przypadku dializy zastosować ogólne prawo, któremu podporządkowane są wszystkie zjawiska o takim przebiegu krzywej. Prawo to ma postać:

$$y_t = y_0 e^{-at} \quad [2]$$

w którym

$y_0$  — stan początkowy

$y_t$  — stan końcowy

$t$  — czas

$e$  — podstawa logarytmów naturalnych

$a$  — wielkość stała charakterystyczna dla danego procesu.

Dla dializy Brintzinger zaproponował analogiczne równanie:

$$c_t = c_0 e^{-\lambda t} \quad [3]$$

$c_0$  — koncentracja początkowa roztworu dializowanego

$c_t$  — koncentracja po czasie  $t$

$e$  — podstawa logarytmów naturalnych

$\lambda$  — stała wielkość charakterystyczna dla przebiegu dializy, zależna od warunków doświadczenia i od badanej substancji, zwana współczynnikiem dializy.

Jeżeli uwzględnić wszystkie parametry od których zależy  $\lambda$  wówczas równanie [3] przybiera postać:

$$c_t = c_0 e^{-\lambda t} F \frac{1}{S_m} \cdot \frac{1}{f(K)} \quad [4]$$

a po odpowiednim przekształceniu:

$$\lambda_T = \frac{(\log c_0 - \log c_t) S_m f(K)}{t F \log e} = \lambda_{T'} (1 + \alpha (T - T')) \quad [5]$$

$c_0$ ,  $t_t$ ,  $t$ ,  $e$  — jak wyżej

$S_m$  — grubość membrany

$F$  — powierzchnia właściwa membrany

$K$  — koncentracja obcego elektrolitu

$T$  — temperatura doświadczenia

$\alpha$  — współczynnik temperaturowy dializy

Jeżeli podczas pomiaru współczynników dializy stosuje się  $F = 1$ , zawsze taką samą membranę i taką samą koncentrację obcego elektrolitu, oraz doświadczenie przebiega w stałej, niezmiennej temperaturze, to wzór [5] przybiera uproszczoną postać:

$$\lambda = \frac{(\log c - \log c_t)}{t \log e} \quad [6]$$

Dla dyfuzji gazów Exner (4) ustalił regułę, że współczynniki dyfuzji są odwrotnie proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego z gęstości lub ciężaru drobinowego. Hüfner (5), Euler (6) a potem Öholm (7) wykazali, że jest ona słuszna nie tylko dla gazów, ale także dla wszystkich

innych substancji. Matematyczne wyrażenie tej zależności podaje równanie Riecka:

$$D\sqrt{M} = \text{konst.} \quad [7]$$

Na podstawie powyższego wzoru można przez doświadczalne zmierzenie współczynnika dyfuzji wyliczyć ciężar drobinowy. Opierając się na analogii zjawisk dyfuzji i dializy, oraz na własnych pomiarach współczynników dializy substancji organicznych Brintzinger uogólnił prawo Riecka dla wszystkich pomiarów dializy i wyraził je wzorem:

$$\lambda_1\sqrt{M} = \text{konst.} \quad [8]$$

oraz

$$\lambda_1\sqrt{M_1} = \lambda_2\sqrt{M_2} \quad [9]$$

Jeżeli zastosuje się substancję porównawczą o dokładnie znanym ciężarze drobinowym  $M_2$ , a współczynniki dializy  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  obu substancji zmierzy się w tych samych warunkach, można wyliczyć nieznaną ciężar drobinowy  $M_1$  według następującego wzoru:

$$M_1 = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^2 \cdot M_2 \quad [10]$$

#### Zależność współczynnika dializy od warunków doświadczenia

Jak wykazały doświadczenia współczynnik dializy jest wielkością względną i charakterystyczną dla danego przebiegu dializy. Wielkość jego zależy od temperatury, obcego elektrolitu, wymiarów aparatury, szybkości mieszania, od rodzaju membrany i wielkości jej powierzchni oraz od substancji dializowanej.

**Temperatura.** — Wartość współczynnika temperaturowego zmierzona przez Brintzingera (8) dla roztworów chlorków alkalicznych i ziem alkalicznych wykazuje dużą zgodność ze współczynnikami temperaturowymi przewodnictwa elektrycznego, zdolności załamania, wewnętrznego tarcia roztworów elektrolitów i wynosi podobnie jak w wymienionych zjawiskach  $\alpha = 0,022$ . W praktyce można pominąć ten współczynnik temperaturowy, jeśli przez cały czas pomiaru będzie utrzymywana stała, ściśle określona temperatura.

**Obcy elektrolit.** — Przy oznaczaniu współczynnika dializy elektrolitu nie można jako rozpuszczalnika używać czystej wody z tej prostej przyczyny, że elektrolit jest zdysocjowany na jony, a każdy jon posiada inną szybkość wędrowania. W roztworze musi zawsze panować równowaga. Sam kation lub anion przez membranę dyfundować nie może

bowiem następuje efekt przytrzymywania jednego jonu przez drugi, w wyniku czego nie będzie mierzona prawdziwa szybkość wędrowania poszczególnego jonu, lecz tylko średnia szybkość kationu i anionu.

Natomiast gdy doda się obcego elektrolitu, anion i kation będą wędrowały niezależnie od siebie. Zaznaczyć należy, że dodany elektrolit musi być „neutralny”, tzn. nie może wchodzić w reakcję z substancją dializowaną. W przypadku użycia obcego elektrolitu bez wspólnych z badaną substancją jonów, każdy kation ma do wyboru dwa aniony, a każdy anion dwa kationy, z którymi może swobodnie przez membranę dyfundować. Należy przypuszczać, że wtedy kation szybko wędrujący wybierze sobie anion szybciej wędrujący i odwrotnie, przez co szybkość dializy, a co za tym idzie, współczynnik dializy wzrośnie.

Jakich zatem elektrolitów należy używać? Przede wszystkim „neutralnych” i takich, których jony mają jak największe szybkości wędrowania. Jeżeli dializuje się związki kompleksowe, nietrwałe, wtedy wskazane jest użycie jako obcego elektrolitu substancji o wspólnym jonie. Według B r i n t z i n g e r a (8) wartość współczynnika  $\lambda$  wzrasta z rosnącą koncentracją obcego elektrolitu, aby przy pewnym, dostatecznie dużym stężeniu osiągnąć wartość stałą. Dostatecznie duże stężenie posiadają według niego roztwory 2 normalne. J a n d e r i S p a n d a u (9) badając tę samą zależność przy zmiennej koncentracji badanego i obcego elektrolitu doszli do następujących wniosków: wielkość współczynnika dializy nie zależy od koncentracji badanej substancji. Przy rosnącej koncentracji obcego elektrolitu współczynniki  $\lambda$  zmieniają swoją wartość. Tylko przy użyciu  $\text{NaNO}_3$  istnieje zakres od 0,5 n do 8 n roztworów, w którym wyrażenie  $\lambda$  z jest stałe. Przy innych badanych elektrolitach ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) wyrażenie to nie jest stałe jak również nie jest stała wielkość  $\lambda$ . Niestalość  $\lambda$  zależnie od koncentracji obcego elektrolitu nie ma znaczenia przy oznaczaniu ciężarów drobinowych według wzoru  $\lambda_1 \sqrt{M_1} = \lambda_2 \sqrt{M_2}$  ponieważ współczynniki jonu badanego i porównawczego oznaczają się przy użyciu roztworu obcego elektrolitu o tej samej koncentracji.

Przy dodaniu obcego elektrolitu wysuwa się do przedyskutowania jeszcze jeden problem, a mianowicie lepkość roztworu, która niewątpliwie dla obcego elektrolitu będzie większa niż dla czystej wody. J a n d e r i S p a n d a u (9) twierdzili, że lepkość roztworu nie pozostaje bez wpływu na szybkość dyfuzji przez membranę, podobnie jak to ma miejsce w wolnej dyfuzji. Przy wolnej dyfuzji można eliminować wpływ lepkości przez stosowanie we wszystkich wzorach wyrażenia  $D \cdot z$  ( $z$  — lepkość roztworu) i wtedy wyliczone wartości dla  $Dz \sqrt{M}$  są stałe. Problem komplikuje się nieco przy metodzie dializy, ponieważ przy użyciu membrany celofanowej i kuprofanowej zgodne wartości  $\lambda \sqrt{M}$  różnią się między sobą

przy wprowadzeniu lepkości. Przy użyciu „Cella-Filtru” i uwzględnieniu lepkości Jander i Spandau (9) otrzymali wyniki analogiczne jak przy pomiarach dyfuzji.

**Wymiary aparatury.** — Abegg i Bose (10) wykazali, że aby kation i anion mogły dyfundować niezależnie od siebie z im właściwą szybkością obcy elektrolit przy dializie musi posiadać duże stężenie zarówno w cieczy zewnętrznej jak i wewnętrznej. Objętość roztworu zewnętrznego musi być conajmniej 10-krotnie większa niż roztworu wewnętrznego. Z tego względu wymiary zbiornika cieczy zewnętrznej powinny być odpowiednio duże. Jeśli ten warunek będzie zachowany, można przyjąć, że po dializie stężenie substancji badanej w roztworze zewnętrznym będzie praktycznie równe zero.

**Szybkość mieszania.** — Przy procesie dializy ważną jest rzeczą, aby w pobliżu membrany nie dopuścić z jednej strony do zubożenia w jony dyfundujące, a z drugiej strony do wzbogacenia w te jony warstw cieczy bezpośrednio przylegających do membrany. Dokładne i szybkie mieszanie obu roztworów pozwala tego uniknąć. Jander i Spandau (9) polecają użycie motorku synchronicznego, który poruszałby mieszadła tak, aby obie ciecze były mieszane z jednakową szybkością. Obroty mieszadeł powinny być tak dobrane, aby poruszały się możliwie szybko, a równocześnie aby w cieczy nie tworzyły się wiry, gdyż te mogłyby zmienić czynną powierzchnię membrany. W pracach Brintzingera brak bliższych danych dotyczących szybkości mieszania.

**Membrana.** — Jak już wspomniano, współczynnik dializy podobnie jak i dyfuzji jest wielkością charakterystyczną dla danej substancji, ale w przeciwieństwie do tego ostatniego nie jest wielkością stałą. Jest to samo przez się zrozumiałe, gdyż w procesie wolnej dyfuzji, dyfundujące cząsteczki wędrują bez przeszkód do czystego rozpuszczalnika, a szybkość wędrowania zależy jedynie od ruchliwości cząsteczki, lepkości roztworu i od temperatury. W procesie dializy wchodzi w rachubę jeszcze jeden czynnik, a mianowicie membrana, w której porach zachodzi dyfuzja, ale jak już wspomniano do dzisiaj nie jest dokładnie znany proces dyfuzji przez pory membrany, ani też jej własności kapilarne. Prawdopodobnie szybkość dializy zależy od liczby porów przypadających na jednostkę powierzchni, kształtu i wielkości przekroju poru, od grubości membrany jak również od tego, czy pory rozmieszczone są prostopadle do powierzchni membrany. Być może, że pory membrany wywierają jeszcze jakiś wpływ, czy to natury chemicznej czy też fizyko-chemicznej (np. adsorbacja) na dyfundujące przez nią cząsteczki lub jony.

Jako pierwsze znalazły zastosowanie do dializy błony kolodionowe, otrzymywane w laboratoriach chemicznych przy pomocy specjalnej aparatury. Własności tych błon były szczegółowo opracowane przez M a n e-

golda (11), Manegolda i Bjerruma (12). Po dalszych badaniach okazało się, że zastosowanie ich jest ograniczone, ponieważ rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych. Brintzinger (13) na podstawie swoich pierwszych prac stwierdził, że nie wszystkie błony półprzepuszczalne nadają się do dializy. Na przykład papier pergaminowy specjalnie preparowany do dializy „Pergamentpapier zur Dialise C 155 : 100 Schleicher u. Schüll” (14) okazał się zbyt mało przepuszczalny i wywierał hamujące działanie na większe drobiny w wyniku czego otrzymano bardzo niskie wartości dla współczynnika dializy. Próbowano również używać sączków szklanych firmy „Schott Jena” G 5 i G 4 oraz filtrów „Northrop Zelle”. Ponieważ rozpręstrzenie porów sączka w G 4 waha się między 4,7 do 6,2  $\mu$  należało przypuszczać, że rozpuszczona substancja powinna bardzo szybko przez taki sączek dyfundować. Doświadczenie wykazało wyniki wprost przeciwne. Jako następne znalazły zastosowanie cienkie folie celofanowe i kuprofanowe znane pod nazwą „Cellophan” gatunki 600, 400, 300 produkowane przez firmę „Kelle” w Wiesbaden-Bieberich oraz „Kuprophan” gatunek 15 firmy „J. P. Bemberg, AG. Wuppertal-Elberfeld”. Dla porównania przytoczę wyniki pomiarów współczynnika dializy wykonane przez Brintzinger (13) przy użyciu wyżej wymienionych membran (Tab. 1).

Z tabeli 1 wynika, że współczynniki dializy oraz wartości K otrzymane przy użyciu szklanych sączków Jena G 4 i Northrop-Zelle G 4 są zgodne, ale bardzo małe w porównaniu z podobnymi wartościami przy

Tabela 1

rozpuszczalnik	Substancja dializowana	Ciężar drobinowy	Sączek G 4		Kuprofan		Northrop-Zelle G 4	
			$\lambda$	$K = \lambda \sqrt{M}$	$\lambda$	$K = \lambda \sqrt{M}$	$\lambda$	$K = \lambda \sqrt{M}$
woda	gliceryna	92	0,031	0,297	0,880	8,44		
	glukoza	180	0,010	0,131	0,614	8,24		
	cukier trzcinowy	342	0,007	0,129	0,440	8,14		
benzyna	azobenzen	182	0,028	0,378				
	alizaryna	240	0,024	0,372				
	fenantrochinon	208	0,026	0,375				
	o-nitrofenol	139			0,939	11,07	0,015	0,177
	m-nitrofenol	139			0,928	11,94	0,016	0,189
	p-nitrofenol	139			0,944	11,13	0,017	0,200

użyciu kuprofanu. Manegold (15) ustalił, że średni promień porów membrany „Cellophan 300” wynosi 20 Å, a średni promień porów w „Kuprophan 15” jest jeszcze mniejszy, nie dający się zmierzyć. Pory nie są jednakowo duże. Ich promienie wahają się w dość dużych granicach.

Jander i Spandau (9) opracowali warunki dializy przy użyciu membrany o dużych porach znanej pod nazwą „Celle-Filter”, wyprodukowanej przez „Membranfilter-Gesellschaft”, Göttingen. Jej średni promień porów wynosi 500 Å. Piza (16) wyznaczył dla „Celle-Filter” krzywe podziału z których wynika, że średnica jego porów waha się w granicach od 400 do 2000 Å.

W ostatnich latach ukazał się szereg prac, które miały na celu zbadanie przydatności błon wyprodukowanych ze sztucznego tworzywa do pomiarów dializy, np. z chlorku winylu (57) i polistyrolu III (58).

Substancja dializowana. — Ścisłe z rodzajem membrany wiąże się zagadnienie, jaki wpływ na wielkość współczynnika dializy wywiera substancja dializowana. Wartość współczynnika  $\lambda$  zależy w jednakowym stopniu od objętości i kształtu dyfundujących jonów i drobin, jak i od przekroju (promienia i kształtu) porów membrany.

#### Zarzuty stawiane pracom Brintzingera

Jander i Spandau (17), a potem Kiss i Ács (18) przeprowadzili szereg oznaczeń ciężarów jonowych i drobinowych, mających na celu sprawdzenie pomiarów Brintzingera. W przypadku stosowania dializy, przy użyciu błon celofanowych i kuprofanowych, wyniki obu autorów były zgodne. Przy zastosowaniu metody wolnej dyfuzji, ciężary jonowe polizwiązków wolframu, molibdenu, wanadu (9, 19) i chromu (20, 21), różniły się od ciężarów wyliczonych przez Brintzingera (22). Przy dializie z użyciem „Cella-Filtru” współczynniki dializy różniły się wprawdzie od odpowiednich współczynników dyfuzji, ale były do nich proporcjonalne. Na tej podstawie Jander i Spandau doszli do następujących wniosków: metoda dializy Brintzingera jest sama w sobie dobra, aparatura prosta i łatwa do obsłużenia, zanurzenie dializatora takie, że pozwala eliminować niepożądane uboczne zjawiska jak np. osmozę i sączenie. Głównym źródłem jej błędów jest stosowanie błon celofanowych i kuprofanowych, których pory są zbyt małe, aby dializa rozpuszczonych substancji mogła być niezahamowana. Do pomiarów dializy mogą być stosowane tylko takie błony, których pory są dostatecznie duże, a więc „Cella-Filter”. Jeżeli wprowadzić wartość lepkości, to wyrażenie  $\lambda z \sqrt{M}$  jest stałe, podobnie jak przy dyfuzji, tylko w przypadkach stoso-



wania „Cella-Filtru” jako membrany. Natomiast przy użyciu celofanu i kuprofanu prawidłowość ta nie zachodzi.

Drugim, ważnym zarzutem, przeciwko metodzie Brintzingera jest stosowanie przez niego jako porównawczych, niezhydratyzowanych, jonów  $\text{CrO}_4^{2-}$  i  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Pomiaru współczynników dyfuzji i dializy jonu  $\text{CrO}_4^{2-}$  przeprowadzone przez Jandera, Spandau (7) i Kiss, Gego (23) w różnych zakresach pH wykazały, że szybkość dializy i dyfuzji jest większa w środowisku kwaśnym tj. dla jonu  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  niż w zasadowym, w którym znajduje się niezmieniony jon  $\text{CrO}_4^{2-}$ . W środowisku silnie kwaśnym, gdzie przypuszczalnie powinny się znajdować jony  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{-2}$  współczynniki były jeszcze mniejsze. Biorąc pod uwagę ciężary jonowe  $\text{M}_{\text{CrO}_4^{2-}} = 116$  i  $\text{M}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 216$  szybciej powinien wędrować jon mniejszy. Wyżej wymienieni autorzy tego rodzaju anomalie tłumaczą jedynie różnym stopniem hydratacji tych jonów.

Zarzuty stawiane przez Jandera i Spandau (24) nie dyskwalifikują całkowicie metody dializy Brintzingera, jako metody łatwego i szybkiego oznaczania ciężaru drobinowego substancji znajdujących się w roztworze. Należy zastanowić się jak usunąć najważniejsze przeszkody, które czynią metodę dializy niepewną. Do nich należą przede wszystkim zagadnienie membrany i hydratacji.

Zastosowanie do dializy membrany o dużych porach jaką jest zalecana przez Jandera i Spandau (9), Spandau (21), Kiss i Ácsa (18) „Cella-Filter” o średnicy porów dochodzącej aż do 500 Å budzi pewne wątpliwości, czy proces zachodzący przez tak duże pory można zaliczyć do procesów dializy, czy do procesów dyfuzji. Podobne zagadnienie wypłynęło już przy metodzie Northropa i Ansona (25). Ze względu na przypuszczenie, że proces dyfuzji w tej metodzie nie tylko do porów membrany był ograniczony, jedni jak Brintzinger, Northrop i Anson zaliczają ją do metod dyfuzji, inni, jak Jander i Spandau, Bain i Liu (26) do metod dializy. Proporcjonalność współczynników dializy, otrzymanych przy użyciu „Cella-Filtru” (przy uwzględnieniu lepkości), do współczynnika dyfuzji może być wynikiem tego, że tak duże pory membrany nie stawiają żadnych przeszkód dyfundującej cząsteczce i stąd żaden godny uwagi proces w układzie kapilarnym nie zachodzi. Należy zaznaczyć, na co również zwrócili uwagę w swojej pracy Jander i Spandau (27), że wartość lepkości roztworu zmierzona w wiskozymetrze, nie jest równa, w pełnym tego słowa znaczeniu, wartości lepkości przy przechodzeniu roztworu przez pory, i stąd może wynikać nieproporcjonalność wyrażen  $\lambda_z/\bar{M}$  i  $D_z/\bar{M}$ .

Brintzinger swoje podstawowe prawo dializy  $c_t = c_0 e^{-\lambda t}$  wyprowadził doświadczalnie na podstawie pomiarów z bardzo drobno porowatą

membraną\*. Należy przypuszczać, że było tam uwzględnione hamujące działanie membrany. Nasuwa się pytanie, czy można wyprowadzić doświadczalnie na podstawie pomiarów z membranami o różnie dużych porach, zależność pomiędzy otrzymanymi wynikami i wyliczyć współczynnik proporcjonalności? J a n d e r i S p a n d a u (9, 27) próbowali to zrobić, ale wartości porównywane przez nich, uzyskane były przez różnych autorów, a więc w różnych warunkach doświadczenia. Nic więc dziwnego, że wyniki były niezgodne.

Drugi problem, moim zdaniem, dużo trudniejszy do rozwiązania, to problem hydratacji. Jak już wspomniano, do wyliczenia ciężaru drobinowego metodą dializy można stosować wzór analogiczny do wzoru Riecka:

$$\lambda_1 \sqrt{M_1} = \lambda_2 \sqrt{M_2}$$

pod warunkiem, że ciężar drobinowy substancji porównawczej jest dokładnie znany.

Jak wiadomo, każda substancja w roztworze wodnym ulega zjawisku solwatacji, którego szczególnym przypadkiem, jest hydratacja. Na temat sił wiążących cząsteczki wody z jonami istnieją różne teorie. Najsilniej zaznaczają się dwie. Pierwsza, zapoczątkowana jeszcze przez W e r n e r a (28), usiłowała wytłumaczyć hydratację teorią związków kompleksowych, druga reprezentowana przez B o r n a (29) oparta na dipolowym charakterze cząsteczek dielektryków. Teorię Borna rozwinął dalej F a j a n s (30). Na podstawie ciepła hydratacji jonów stwierdził on, że efekt hydratacji jest tym większy, im mniejszy jest promień jonu. Jednak dominujące znaczenie w tym zjawisku ma według niego ładunek elektryczny, czego dowodem jest prawie czterokrotnie wyższe ciepło hydratacji jonów dwuniz jednowartościowych. Zarówno Born jak i Fajans byli zwolennikami czysto elektrostatycznej teorii hydratacji i eliminowali istnienie jakichkolwiek sił chemicznych w tym zjawisku. Nie brak uczonych, którzy usiłowali pogodzić teorie Wernera i Borna. Do takich należeli między innymi U h l i c h (31), który na podstawie zmiany entropii przy rozpuszczaniu elektrolitu twierdził, że tworzenie się mniej lub więcej trwałych kompleksów jonów z cząsteczkami rozpuszczalnika jest wynikiem hydratacji elektrostatycznej. Pod tak dużym ciśnieniem jakie panuje w bliskim sąsiedztwie jonów, a które jest wynikiem zagęszczenia dipoli, mogą powstać stosunkowo trwałe połączenia.

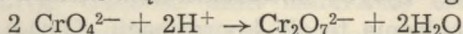
W świetle tej teorii jasne jest, dlaczego dotychczasowe pomiary stopnia hydratacji poszczególnych jonów prowadzone na różnych dro-

---

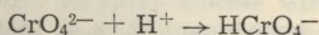
\* W literaturze brak bliższych danych. Prawdopodobnie był to papier pergaminowy, ponieważ taką membranę posługiwał się Brintzinger w swoich pierwszych pracach.

gach np. Jabłczyński (32) z pomiarów krioskopowych, Manchot (33), Glaston i Pound (34) przez wysalanie substancji, Remi (35), Uhlich i Birr (36) z ruchliwości jonów, Uhlich (31) ze zmiany entropii, Bierun (37) i Schreiner (38) potencjometrycznie itd., zdolne były jedynie do dość dokładnego uszeregowania jonów pod względem ich uwodnienia. Bezwzględne liczby hydratacji, tak bardzo różniące się między sobą, tracą znaczenie, jeżeli przyjmujemy, że działanie jonów rozciąga się na całą masę rozpuszczalnika w mniejszym lub większym stopniu. Nic więc dziwnego, że ani pomiary dializy Brintzingera (39), Kissa (18), ani dyfuzji Spandau (10) nie dały żadnych zadawalających wyników. Również nie zostało konkretnie udowodnione czy przy wędrowce przez membranę na skutek działania jakichś sił, jon pozostawia swoją powłokę hydratacyjną, czy też razem z nią wędruje.

Przyppuszczenie Jandera i Spandau (17), że jony  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  i  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$  szybciej wędrują jest częściowo uzasadnione tym, że im promień jonu większy tym mniejsza jest hydratacja. Z drugiej strony wymienione jony mają jednakowy ładunek elektryczny więc i hydratacja ich powinna być podobna. Babko (41) wysuwa inną koncepcję co do różnicy szybkości wędrowania jonu  $\text{CrO}_4^{2-}$  w środowisku alkalicznym i kwaśnym. Przyppuszcza on, że w środowisku kwaśnym nie zachodzi, jak ogólnie przyjęto, tworzenie się dwuchromianu według reakcji:



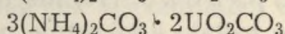
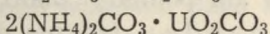
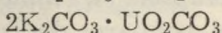
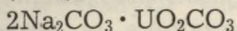
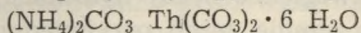
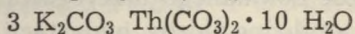
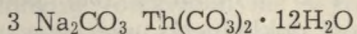
Zmianę barwy i innych własności roztworu można przepisać także powstawaniu soli kwaśnej:



W swojej pracy do oznaczania ciężarów jonowych stosowałam membranę celofanową polskiej produkcji Tomaszowskich Zakładów Włókien Sztucznych. Kierowałam się następującymi względami: „Celle-Filter” jako membrana jest niewygodna w użyciu, zawsze musi być przechowywana w wodzie co utrudnia pracę z nią i transport, jest mało rozciągliwa, przez co sposób umieszczania jej na dializatorze wymaga specjalnego, dość skomplikowanego urządzenia i wreszcie trudności ze sprowadzeniem takiej błony z Getyngi. Nasunęło mi się pytanie, czy wszystkie błony celofanowe, niezależnie od rodzaju ich produkcji, są tak drobno porowe jak „Cellophan 300”. Jony porównawcze stosowałam te same, które stosował Brintzinger. Skoro nie można oznaczyć stopnia hydratacji ani metodą dializy ani dyfuzji, oraz nie ma pewności czy jon jako zhydratyzowany przez membranę przechodzi, metoda dializy podaje wyniki względne w odniesieniu do pewnej substancji, której ciężar przyjmujemy za stały. Otrzymane przez Brintzingera ciężary drobinowe i wyprowadzone z nich wzory chemiczne w większości przypadków zgodne z ogólnie przyjętymi skłoniły mnie ostatecznie do wybrania tej metody.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Za cel mojej pracy postanowiłam sobie rozwiązanie problemu, czy sole o wzorach:



które cytuję Gmelin (42) oraz analogiczne połączenia cyrkonu są w rzeczywistości węglanami podwójnymi, czy też związkami kompleksowymi, a jeśli są związkami kompleksowymi, jak wielkie posiadają one ciężary anionowe. O połączeniach cyrkonu w literaturze znalazłam tylko wzmiankę, że węglan cyrkonu rozpuszcza się w nadmiarze alkalicznych węglanów, i muszę nadmienić, że w wypadku rozpuszczania węglanu cyrkonu w nadmiarze węglanu amonu według Lessinga (43) istnieją jony  $(\text{Zr}(\text{CO}_3)_5)^{5-}$ .

Do wyświetlenia tego zagadnienia skłonił mnie fakt, że jeżeli powyższe podwójne węglany byłyby związkami kompleksowymi, byłyby bardzo ciekawe z punktu widzenia teorii koordynacji. Grinberg (44) wspomina o istnieniu  $\text{Na}_6(\text{Th}(\text{CO}_3)_5)$ , ale zagadnienie budowy tych związków i pojemności ich grup  $\text{CO}_3^{2-}$  uważa wciąż za otwarte. Ten sam autor potwierdza istnienie liczb koordynacji 2, 3, 4, natomiast istnienie liczby koordynacji 5 i 7 kwestionuje i domaga się jeszcze ich udowodnienia. Liczby koordynacji większe od 6 spotykane są dość rzadko, a jednak zostały już potwierdzone przez takie związki jak np.  $\text{Me}_4(\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_3)_4)$ ,  $\text{Me}_4(\text{Mo}(\text{CN})_8)$  i  $\text{Mo}(\text{W}(\text{CN})_8)$ .

Innym czynnikiem, który skłonił mnie do badania kompleksów tych pierwiastków było zagadnienie poruszone przez Seaborga (45) dotyczące zmian w ostatnim okresie układu periodycznego pierwiastków. W układzie Mendelejewa tor znajdował się w podgrupie IV-tej grupy, jako ostatni analog tytanu, cyrkonu i hafnu, a uran w podgrupie grupy VI, jako analog chromu, molibdenu i wolframu. Seaborg wykazał, że takie rozmieszczenie pierwiastków jest niewłaściwe ze względu na większe ich podobieństwo do pierwiastków ziem rzadkich niż do podporządkowanych im pierwiastków odpowiednich podgrup. Mimo że tor i cyrkon występują na IV-tym stopniu wartościowości, własności ich często nie są analogiczne, a tym mniej analogiczne są własności uranu i chromowców. Dlatego też Seaborg proponuje utworzenie grupy aktynowców na wzór grupy pierwiastków ziem rzadkich, uważając, że własności toru są bardziej

podobne do własności ceru, a uranu do toru. W związku z poglądami Seaborga należałoby się spodziewać, że ewentualne kompleksy węglanowotorowe będą posiadały inny skład niż węglanowocyrykonowe.

Metoda dializy, moim zdaniem, rokowała największe możliwości postawionego przeze mnie problemu. Chcąc uzyskać kryterium porównania z oznaczeniami Brintzingera przeprowadzono też pomiary ze szczawianotoronami, szczawianouranylanami i szczawianocyrykonianami amonu ze szczawianem amonu jako obcym elektrolitem. We wstępnych badaniach, jakie przeprowadzono z błonami celofanowymi, rozporządzano błonami o następującej numeracji fabrycznej: 30, 35, 40, 60, 70. Wszystkie te błony otrzymano w 1955 roku z Tomaszawskiej Wytwórni Włókien Sztucznych. Ponieważ w roku 1937 ukazała się praca Nowatke (46) nad użytecznością do dializy błon pochodzących z tej samej wytwórni, wydawało się celowym przeprowadzić podobne pomiary z błonami wyprodukowanymi w 18 lat później. Te wstępne pomiary nie miały na celu podania dokładnej charakterystyki membrany, lecz tylko orientacyjne dane na temat ich grubości i zależnie od niej, przepuszczalności. Wykonano następujące pomiary: grubość membrany, zawartość wody w 1 cm<sup>3</sup> oraz oznaczono stałe dializy NaCl, mocznika, glukozy, cukru i współczynniki dializy K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> i K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Grubość błon zmierzono kilkoma przyrządami, a mianowicie śrubą mikrometryczną, mikroskopem, długościomierzem. Ze względu na precyzyjność przyrządu i dużą liczbę wykonanych pomiarów (około 50 dla każdej błony) przyjęto średnie wartości uzyskane przy pomocy długościomierza. Dla sprawdzenia obliczono również grubość ze wzoru (12)

$$d = \frac{G_s}{c} \frac{(G_m - G_s)}{F}$$

w którym

$G_m$  — waga błony wilgotnej, suszonej bibułą do sączenia

$G_s$  — waga błony suszonej przez 8 dni w eksykatorze nad stęż. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$F$  — powierzchnia błony

$c$  — ciężar właściwy (przyjęto jak w pracach Nowatke  $c = 1,5$ ).

Zawartość wody obliczono ze wzoru Manegolda (12):

$$W = \frac{G_m - G_s}{F \cdot d}$$

a stałą dializy:

$$\delta = \frac{3316 V_w V_z}{(V_w + V_z) F \cdot t} \left[ \log C_w^o \left( 1 - \frac{V_w}{V_w + V_z} \right) - \log \left( C_w - C_w^o \frac{V_w}{V_w + V_z} \right) \right] \quad [11]$$

- $V_w$  — objętość wewnętrznego roztworu w litrach  
 $V_z$  — objętość zewnętrznego roztworu w litrach  
 $c_w^0$  — stężenie wewnętrznego roztworu w czasie  $t = 0$  w grammolach/l  
 $c_w$  — stężenie wewnętrznego roztworu w czasie  $t$  w grammolach/l  
 $t$  — czas w minutach  
 $F$  — powierzchnia błony w  $\text{cm}^2$

Współczynnik dializy wyliczono wg wzoru:

$$\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \log e}$$

Wyniki wykonanych pomiarów zebrane są w tabeli 2.

Tabela 2

Nr błony	grubość zmierzona w cm	grubość wyliczona w cm	zawartość $\text{H}_2\text{O}$ w $\text{cm}^3$	$3 \cdot 10^3$				$\lambda$		
				0,25 m NaCl	0,5 m mocznik	0,25 m glukoza	0,25 m cukier	0,1 n $\text{K}_2\text{CrO}_4$ w $\text{H}_2\text{O}$	0,1 n $\text{K}_2\text{CrO}_4$ w 2n $\text{KNO}_3$	0,1 n $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ w 2n $\text{KNO}_3$
30	0,0020	0,0018	0,5011	20,17	20,53	5,86	3,23	0,3675	0,5858	0,3414
35	0,0024	0,0021	0,4783	15,39	19,30	5,10	3,70	—	—	—
40	0,0026	0,0031	0,4749	16,67	12,52	4,41	3,49	0,2444	0,3959	[0,2749
60	0,0039	0,0045	0,4811	11,34	10,18	3,70	2,59	0,1906	0,3505	0,1976
70	0,0042	0,0048	0,5090	10,79	10,06	2,93	2,57	—	0,2357	0,1531

Dla porównania w tabeli 3 zamieszczono wyniki niektórych pomiarów Nowatke.

Tabela 3

błona	grubość w cm	zawartość $\text{H}_2\text{O}$	stała dializy $\cdot 10^3$			
			0,25 m NaCl	0,5 m mocznik	0,25 m glukoza	0,25 m cukier
„Tomofan“ 25	0,0041	0,659	19,80	18,28	6,96	4,92
„Tomofan“ 30	0,0045	0,675	18,40	16,30	6,41	4,45
„Tomofan“ 40	0,0057	0,657	16,40	15,10	5,63	3,99
„Tomofan“ 60	0,0085	0,645	11,53	—	—	—
„Cellophan“ 300	0,0045	0,614	15,94	14,80	5,72	3,98
„Kuprophan“ 15	0,0025	0,652	30,90	28,38	13,02	9,37

Jak widać z tabeli 2, grubości błon, zmierzona i wyliczona, mniej więcej zgadzają się między sobą, a przepuszczalność maleje ze wzrostem grubości błon. Z porównania tabeli 2 i 3 wynika, że najcieńszą błoną jest nr 30 i odpowiada ona „Kuprophan 15”, natomiast najgrubsza nr 70 odpowiada „Cellophan 300” i „Tomofan 25”. Zawartość wody zmierzona dla naszych błon waha się w małych granicach, lecz jest mniejsza, niż dla „Tomofanu”, „Kuprophanu” i „Cellophanu”. Stała dializy dla NaCl i mocznika większa niż przy „Tomofanie”, a dla glukozy i cukru mniejsza. Na przykładzie  $K_2CrO_4$  widać wyraźnie, że współczynniki dializy są dużo wyższe przy użyciu jako rozpuszczalnika obcego elektrolitu niż czystej wody. Opierając się na powyższych danych uważano za stosowne przy oznaczaniu współczynników dializy kompleksowych węglanów posługiwać się tylko błonami nr 30 i 40.

**Aparatura.** — Do pomiarów współczynnika dializy posługiwano się aparaturą zbudowaną według schematu Brintzingera. Całe urządzenie składało się z okrągłego naczynia szklanego o pojemności około 5 litrów, które służyło równocześnie jako zbiornik cieczy zewnętrznej oraz jako termostat. Stała temperatura utrzymywana była za pomocą termoregulatora połączonego z czerwoną\* żarówką zamiast grzałki, oraz chłodnicy wodnej umieszczonej na dnie naczynia. Duże mieszadło, w kształcie wiatraczka, mieszało w czasie dializy ciecz w termostacie. Termostat przykryty był pokrywą drewnianą z wywierconymi otworami dla umieszczenia termometru kontaktowego, mieszadła, grzałki, chłodnicy, termometru kontrolnego i dla zawieszenia dializatora. Dializator zrobiony był ze zlewki PWO, w której obcięto dno i dolny brzeg zeszlifowano dokładnie, aby nie przecinał naciągniętej na niego membrany. Dla kontroli temperatury używano termometru o zakresie od  $+5^\circ$  do  $+50^\circ$  C, który pozwalał na odczytanie temperatury z dokładnością do  $0,1^\circ$  C.

**Roztwory i odczynniki.** — Roztwór obcego elektrolitu, który służył zarówno jako ciecz zewnętrzna, jak i rozpuszczalnik dla substancji badanej i porównawczej, nastawiano w ilości około 15 litrów. Do tego celu używano następujących roztworów: do oznaczania szczawianów prawie nasycony w temperaturze  $18^\circ$  C roztwór szczawianu amonu, do oznaczania węglanów około 2 n roztwory węglanu potasu i węglanu amonu. Tylko w przypadku kompleksowego węglanu torowopotasowego, ze względu na trudną rozpuszczalność węglanu toru, użyto 3 n  $K_2CO_3$ .

Roztwory kompleksowych węglanów otrzymano przez strącenie węglanów toru, uranylu i cyrkonu, a następnie rozpuszczenie ich w przygotowanym uprzednio 2 n roztworze odpowiednich węglanów. W analogiczny sposób przygotowano roztwory kompleksowych szczawianów. Roz-

\* Ze względu na światłoczułość szczawianu uranylu.

twory badane ze względu na kompleksowe jony były około 0,01 n do 0,05 n. Jako jony porównawcze stosowano  $\text{CrO}_4^{2-}$  dla kompleksów węglanowych i  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  dla szczawianowych.

Odczynniki użyte do roztworów były:

$\text{K}_2\text{CrO}_4$  — z preparatów Kalium chromicum „Merck” puriss.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  — z preparatów Natrium tiosulfuricum „Merck” p.a.

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  — z preparatów Acidum oxalicum crist. „J. D. Riedel E de Haën A. G.” p.a.

$\text{K}_2\text{CO}_3$  — z preparatów Kalium carbonicum „Chinoin” Budapeszt p.a.

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  — z preparatów Amonium carbonicum Veb (K) Feinchemie Eisenach (Thur.) p.a.

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  — z preparatów Amonium oxalatum Gliwice cz. — oczyszczony kilkakrotnie przez krystalizację.

Chlorek toru i azotanu uranylu o nieznanym stopniu czystości kontrolowane spektralnie na spektrografie średnim kwarcowym I. S. P. 22 nie wykazały zanieczyszczeń mogących wpłynąć na wyniki pomiarów. Azotan cyrkonu, czysty, Gliwice wykazał na tej drodze ślady hafnu, ale biorąc pod uwagę fakt, że promienie atomowe tych pierwiastków są prawie jednakowe, niewielkie ślady hafnu nie powinny wpłynąć w sposób widoczny na wielkość ciężaru jonowego kompleksowych związków cyrkonu.

Technika pomiaru. — Przed rozpoczęciem doświadczenia napełniano termostat roztworem obcego elektrolitu w ilości około 4,5 l i przez ogrzewanie lub chłodzenie, zależnie od temperatury pokoju, doprowadzano temperaturę cieczy do  $18^\circ \text{C}$ , starając się do końca doświadczenia utrzymać ją na tym poziomie bez jakichkolwiek wahań. Membranę naciągano nad dializator w następujący sposób: kwadratowy kawałek celofanu namoczony uprzednio przez 24 godziny w wodzie destylowanej umocowywano szerokim pierścieniem gumowy i obcinano końce celofanu. Górny pierścień i brzegi membrany uszczelniano kolodjum. Błona była tak naciągnięta, aby nie tworzyły się na niej żadne fałdy, a przy uderzeniu palcem wydawała dźwięk. Dobre naciągnięcie błony wymagało pewnej wprawy, zwłaszcza przy użyciu cienkich folii celofanowych bardzo podatnych na rozerwanie. Do dializatora wlewano niewielką, dowolną ilość roztworu badanego i zawieszano go w pokrywie tak, aby zaledwie dotykał powierzchni cieczy lub był w niej zanurzony najwyżej na 1 mm i pozostawiano w ciągu 20—30 minut aby osiągnąć równowagę w membranie. Jeżeli dializator zanurzony był przez krótszy czas, to współczynniki dializy pierwszego oznaczenia różniły się od następnych. Po dwudziestu minutach opróżniano dokładnie dializator i napełniano go ponownie, tym razem z biurety, ściśle określoną ilością roztworu. We wszyst-



kich pomiarach stosowano powierzchnię właściwą membrany  $F = 1$ . W niniejszej pracy używano dwóch dializatorów:

I. o powierzchni membrany równej  $31,6 \text{ cm}^2$  napełniano zawsze  $31,6 \text{ cm}^3$  badanego roztworu

II. o powierzchni membrany równej  $32,6 \text{ cm}^2$  napełniano zawsze  $32,6 \text{ cm}^3$  badanego roztworu.

Dializator z cieczą zawieszano w termostacie tak ostrożnie aby pomiędzy membranę a powierzchnię cieczy zewnętrznej nie dostał się pęcherzyk powietrza, gdyż zmniejszyłby on powierzchnię czynną membrany. Od chwili zetknięcia membrany z cieczą zewnętrzną mierzono czas trwania dializy z dokładnością do 1 sek. Natychmiast po zanurzeniu dializatora puszczano w ruch mieszkadła. Wybierano zawsze optymalny czas trwania dializy, tj. taki, aby otrzymać w danych warunkach doświadczenia jak największe wartości współczynników dializy. Przeważnie prowadzono dializy 1/2, 1 i 1 1/2 godzinne oraz 1, 2 i 3 godzinne. 1/2 minuty przed końcem pomiaru wyłączano mieszkadła i o dokładnie oznaczonym czasie przerywano dializę przez wyjęcie dializatora. Zawartość dializatora przelewano do suchej buteleczki na  $50 \text{ cm}^3$ . Pozostałe krople usuwano paskiem bibuły i ponownie napełniano dializator taką samą ilością roztworu. Następne pomiary przeprowadzano w takich samych warunkach tylko czas pomiaru był dłuższy. O ile pozwalały na to warunki dla każdego odcinka czasu przeprowadzano dwa pomiary. Było to korzystne z dwóch względów: można było porównać czy pomiary są powtarzalne, oraz pozwalało na wykonanie czterech równoległych oznaczeń koncentracji  $c_t$ . Po przeprowadzeniu wszystkich pomiarów współczynników jonu badanego, oznaczano w dokładnie tych samych warunkach doświadczenia współczynniki dla jonu porównawczego, z tą różnicą, że wystarczały tu dwa pomiary 1/2 i 1 względnie 1 i 2 godzinne.

Oznaczenie koncentracji roztworów po różnych czasach trwania dializy starano się przeprowadzić jak najszybciej aby nie dopuścić do rozłożenia, czy też zateżenia (mimo szczelnego zamknięcia) roztworów. Do oznaczenia koncentracji pobierano  $10 \text{ cm}^3$  roztworu i dlatego można było z jednego pomiaru wykonać dwa równoległe oznaczenia. Ponieważ od oznaczenia koncentracji w dużej mierze zależą wyniki pomiaru, wybierano jak najdokładniejsze, w warunkach tutejszego laboratorium, metody analityczne i pracowano na starannie skalibrowanym sprzęcie. Do obliczenia współczynników dializy i ciężarów jonowych posługiwano się wzorami:

$$\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \log e} \quad \text{i} \quad M_x = \left( \frac{\lambda}{\lambda_x} \right)^2 M$$

Oznaczenie koncentracji  $c_0$  i  $c_t$  przeprowadzono w następujący sposób: dla kompleksów ze szczawianem amonu i węglanem amonu przez odparo-

wanie odpipetowanego roztworu i wyprażenie suchej pozostałości do  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{U}_3\text{O}_8$ . W kompleksach z węglanem potasu tor oznaczano dwoma metodami: bromometrycznie z 8-oksychinoliną według H e c h t a i E h r m a n n a (47) oraz wagowo przez zniszczenie węglanów, strącenie szczawianu toru i wyprażenie go do  $\text{ThO}_2$ . Uran przez strącenie pirydyną i wyprażenie do  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Według G m e l i n a (48) nowsze badania potwierdziły, że przy prażeniu soli uranylu powstaje czysty  $\text{U}_3\text{O}_8$  a nie, jak sądzono dawniej, mieszanina  $\text{U}_3\text{O}_8$  i  $\text{U}_2\text{O}_5$ . Cyrkon w kompleksach z  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oznaczano dwoma metodami: z kwasem migdałowym (49) i z kwasem selenawym (50) i wyprażenie strąconych osadów do  $\text{ZrO}_2$ .

Koncentrację jonów porównawczych  $\text{CrO}_4^{2-}$  i  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  oznaczono jodometrycznie. Aby przekonać się, czy jon szczawianowy w jakiś sposób nie przeszkadza jodometrycznemu oznaczeniu  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , przeprowadzono miareczkowanie roztworu czystego tiosiarczanu, oraz tiosiarczanu z dodatkiem nasyconego roztworu  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Uzyskano wyniki zupełnie zgodne. Sprawdzano kilkakrotnie, czy objętość cieczy w dializatorze po przeprowadzonej dializie nie ulega zmianie. Różnica objętości przed i po dializie wynosiła 0,1 ml, co można wytłumaczyć pozostaniem kilku kropli na ściankach dializatora.

### Wyniki pomiarów

Jak już wspomniano, chcąc uzyskać kryterium porównania z oznaczeniami Brintzinger'a, przeprowadzono najpierw szereg pomiarów z kompleksowymi szczawianami toru, uranylu i cyrkonu ze szczawianem amonu jako obcym elektrolitem.

W tabeli 4 zamieszczono wszystkie wartości otrzymane z przebiegu dializy, a mianowicie:  $c_x$  — stężenie badanego roztworu po różnych czasach trwania dializy,  $\lambda_x$  — współczynnik dializy roztworu badanego wyliczony z oznaczonych stężeń,  $c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$  — stężenie roztworu porównawczego, którym był  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  oraz teoretyczny i otrzymany z doświadczenia ciężar jonowy odpowiednich anionów. Jak widać z danych liczbowych wartości  $\lambda_x$  otrzymane po różnych czasach są zgodne, co dowodzi, że substancja oznaczana znajdowała się w roztworze jako jednorodna. Większe rozbieżności obserwowano jedynie między pierwszą i drugą dializą. Prawdopodobnie czas zawieszenia dializatora przed pomiarem w celu osiągnięcia równowagi w błonie był zbyt krótki. Dla szczawianotoranu amonu przeprowadzono jedną dializę z błoną nr 60, ale jak widać z danych przytoczonych w tabeli 4 bardzo małe współczynniki dializy, a co za tym idzie bardzo wysoki ciężar jonowy potwierdziły wysuwane poprzednio przypuszczenie, że błona ta jest za gruba, aby mogła być używana do oznaczania substancji o dużych ciężarach jonowych.

Tabela 4

Dializa szczawianu toru i uranylu w nasyc. roztworze  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 

a) dializa szczawianu toru

pomiar	$c_x$	$\lambda_x$	$c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$	ciężar jonowy	
					znal.	wylicz.
I błona nr 40	$c_0 = 0,02442$	$\lambda_{1/2} = 0,1118$	$c_0 = 0,08537$		1178	1168
	$c_{1/2} = 0,02309$	$\lambda_1 = 0,1099$	$c_{1/2} = 0,07087$	$\lambda_1 = 0,3593$		
	$c_1 = 0,02188$	$\lambda_{\text{sr.}} = 0,1108$				
II błona nr 40	$c_0 = 0,05058$	$\lambda_{1/2} = 0,1062$	$c_0 = 0,17520$	$\lambda_{1/2} = 0,3620$	1348	„
	$c_{1/2} = 0,04365$	$\lambda_1 = 0,1061$	$c_{1/2} = 0,14495$	$\lambda_1 = 0,3753$		
	$c_1 = 0,04349$	$\lambda_{1^{1/2}} = 0,1003$	$c_1 = 0,08050$	$\lambda_{\text{sr.}} = 0,3686$		
	$c_{1^{1/2}} = 0,04126$	$\lambda_{1^{1/2}} = 0,1024$				
		$\lambda_{\text{sr.}} = 0,1061$				
III błona nr 60	$c_0 = 0,02362$	$\lambda_{1/2} = 0,0390$	$c_0 = 0,0856$	$\lambda_{1/2} = 0,2625$	4686	„
	$c_{1/2} = 0,02317$	$\lambda_1 = 0,0416$	$c_{1/2} = 0,0751$	$\lambda_1 = 0,2629$		
	$c_1 = 0,02266$	$\lambda_{1^{1/2}} = 0,0419$	$c_1 = 0,0658$	$\lambda_{1^{1/2}} = 0,2650$		
	$c_{1^{1/2}} = 0,02218$	$\lambda_{\text{sr.}} = 0,0408$	$c_{1^{1/2}} = 0,0575$	$\lambda_{\text{sr.}} = 0,2635$		
IV błona nr 40	$c_0 = 0,05146$	$\lambda_{1/2} = 0,1066$	$c_0 = 0,09780$	$\lambda_{1/2} = 0,3451$	1185	„
	$c_{1/2} = 0,04880$	$\lambda_1 = 0,1063$	$c_{1/2} = 0,06926$	$\lambda_1 = 0,3464$		
	$c_1 = 0,04626$	$\lambda_{\text{sr.}} = 0,1064$		$\lambda_{\text{sr.}} = 0,3457$		
b) dializa szczawianu uranylu						
I błona nr 40	$c_0 = 0,03690$	$\lambda_{1/2} = 0,1593$	$c_0 = 0,09615$	$\lambda_{1/2} = 0,3564$	566,4	534,18
	$c_{1/2} = 0,03407$	$\lambda_1 = 0,1582$	$c_{1/2} = 0,08046$	$\lambda_1 = 0,3570$		
	$c_1 = 0,03157$	$\lambda_{1^{1/2}} = 0,1574$	$c_1 = 0,06728$	$\lambda_{1^{1/2}} = 0,3553$		
	$c_{1^{1/2}} = 0,02713$	$\lambda_{\text{sr.}} = 0,1584$	$c_{1^{1/2}} = 0,05643$			
II błona nr 40	$c_0 = 0,03657$	$\lambda_{1/2} = 0,1491$	$c_0 = 0,09156$	$\lambda_{1/2} = 0,3226$	529,2	„
	$c_{1/2} = 0,03394$	$\lambda_1 = 0,1477$	$c_{1/2} = 0,07798$	$\lambda_1 = 0,3228$		
	$c_1 = 0,03155$	$\lambda_{1^{1/2}} = 0,1487$	$c_1 = 0,06630$			
	$c_{1^{1/2}} = 0,02911$	$\lambda_{\text{sr.}} = 0,1485$		$\lambda_{\text{sr.}} = 0,3227$		

Tabela 5 podaje średnie wartości współczynników dializy kompleksowych szczawianów, wyliczone z nich ciężary jonowe oraz wartości  $\lambda \sqrt{M}$  i  $\lambda z \sqrt{M}$ . Obie te wartości są zupełnie zgodne. Z porównania pomiarów

Tabela 5

badany roztwór	$\lambda_x$	$\lambda_{S_2O_3^{2-}}$	$\lambda\sqrt{M}$	$\lambda z\sqrt{M}$	ciężar znaleziony	ciężar wyliczony	przypuszczalny wzór
Szczawian toru w nasyconym roztworze (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,1063	0,3434	3,63	3,90	1167	1168	[Th <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> ] <sup>8-</sup>
Szczawian ura- nylu w nasyco- nym roztworze (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,1485	0,3227	3,43	3,69	529	534,18	[UO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>4-</sup>

Brintzinger (51) z tymi zamieszczonymi w tabeli 5 wynika, że jon szczawianowotorowy w obu wypadkach ma zgodny ciężar i odpowiada wzorowi  $(Th_2(C_2O_4)_8)^{8-}$ , natomiast dla jonu szczawianowouranylowego otrzymano ciężar  $M = 529$  co odpowiada wzorowi  $(UO_2(C_2O_4)_3)^{4-}$  a nie, jak podaje Brintzinger,  $(UO_2(C_2O_4)_2)^{2-}$  i  $M = 444$ . Według Gmelina (52) obydwie połączenia znane są w stanie stałym. Skład kompleksu zależy prawdopodobnie od stężenia rozpuszczalnika —  $(NH_4)_2C_2O_4$ . Brintzinger (51) podaje, że pracował z 2 n roztworem szczawianu amonu. Ponieważ roztworu o takim stężeniu otrzymać nie można ze względu na małą rozpuszczalność szczawianów (w 0° C można otrzymać co najwyżej 0,35 n roztwór a w 50° C 1,6 n roztwór) pracowano z roztworem nasyconym w 18° C. Pewne trudności wynikły przy otrzymywaniu szczawianu cyrkonu. Z roztworu przygotowanego przez rozpuszczenie szczawianu cyrkonu w nasyconym roztworze  $(NH_4)_2C_2O_4$  bardzo szybko wytrącał się biały, puszysty osad, który rozpuszczał się po lekkim ogrzaniu, a po ochłodzeniu do 10° C wypadał bardzo obficie. Mając to na uwadze, pomiary dializy przeprowadzono nie w temperaturze 18° jak poprzednio, lecz w 20° C. Do dializy użyto błony nr 40, a po oznaczeniu koncentracji okazało się, że nawet po 3 godzinnej dializie pozostała niezmienną. Pomiary powtórzono kilkakrotnie z błoną łatwiej przepuszczalną nr 30, lecz i w tym wypadku współczynniki dializy były bardzo małe i równały się zaledwie 0,0288, a wyliczony ciężar jonowy był nieprawdopodobnie duży. Biorąc to pod uwagę, należy przypuszczać, że w kapilarkach membrany wytrącił się osad, który je zalepił, uniemożliwiając tym samym dalszą dyfuzję, lub że jony kompleksowe cyrkonu były tak olbrzymie, że nastąpiło zahamowanie dializy (według Brintzinger'a miały one skład  $(Zr(C_2O_4)_6)^{16-}$  o ciężarze  $M = 1768$ ). Niedawno ukazała się praca (53) nad potencjometrycznym badaniem kompleksowych szczawianów cyrkonosodowych, w której stwierdzono istnienie trzech kompleksów. Skład ich

zależał od nadmiaru  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Były to:  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  i  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Przypuszczając, że kompleksy amonowe mają analogiczny skład, kompleks otrzymany przez Brintzingera miał w roztworze czterokrotnie wyższy ciężar jonowy, niż najprostszy wzór  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

W dalszym ciągu pracy przystąpiono do zasadniczych pomiarów, mianowicie współczynników dializy kompleksowych węglanów torowoamonowych i potasowych, uranyloamonowych i potasowych oraz cyrkonioamonowych i potasowych. Kompleksów sodowych wymienionych pierwiastków nie badano, opierając się na danych Brintzingera, że membrany celofanowe nie nadają się do pomiarów jeżeli w roztworze znajdują się obok jonów  $\text{Na}^+$  jony  $\text{OH}^-$ .

Tabela 6

Dializa węglanu toru

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

pomiar	$c_x$	$\lambda_x$	$c_{\text{CrO}_4^{2-}}$	$\lambda_{\text{CrO}_4^{2-}}$	ciężar jonowy	
					znal.	wylicz.
I błona nr 40	$c_0 = 0,01596$	$\lambda_{1/2} = 0,07737$	$c_0 = 0,02374$	$\lambda_{1/2} = 0,3132$	1896	1889
	$c_{1/2} = 0,01543$	$\lambda_1 = 0,07743$	$c_{1/2} = 0,02013$	$\lambda_1 = 0,3116$		
	$c_1 = 0,01478$	$\lambda_{1^{1/2}} = 0,07689$	$c_1 = 0,01736$	$\lambda_{1^{1/2}} = 0,3133$		
	$c_{1^{1/2}} = 0,01366$	$\lambda_{\text{sr.}} = 0,07730$	$c_{1^{1/2}} = 0,01470$	$\lambda_{\text{sr.}} = 0,3124$		
II błona nr 40	$c_0 = 0,01552$	$\lambda_1 = 0,08855$	$c_0 = 0,2314$	$\lambda_{1/2} = 0,3509$	1743	1889
	$c_1 = 0,01420$		$c_{1/2} = 0,1941$	$\lambda_1 = 0,3361$		
			$c_1 = 0,1653$	$\lambda_{1^{1/2}} = 0,3428$		
			$c_{1^{1/2}} = 0,1383$	$\lambda_{\text{sr.}} = 0,3432$		
b) w $2n \text{K}_2\text{CO}_3$						
I błona nr 40	$c_0 = 0,05017$	$\lambda_{1/2} = 0,08188$	$c_0 = 0,04571$	$\lambda_{1/2} = 0,2350$	945,1	944
	$c_{1/2} = 0,04810$	$\lambda_1 = 0,08250$	$c_{1/2} = 0,04072$	$\lambda_1 = 0,2344$		
	$c_1 = 0,04619$	$\lambda_{1^{1/2}} = 0,08212$	$c_1 = 0,03611$	$\lambda_{\text{sr.}} = 0,2347$		
	$c_{1^{1/2}} = 0,04425$	$\lambda_{\text{sr.}} = 0,08224$				
II błona nr 40	$c_0 = 0,05005$	$\lambda_{1/2} = 0,08520$	$c_0 = 0,01857$	$\lambda_{1/2} = 0,2440$	940,84	944
	$c_{1/2} = 0,04795$	$\lambda_1 = 0,08545$	$c_{1/2} = 0,01648$	$\lambda_1 = 0,2436$		
	$c_1 = 0,04395$	$\lambda_{1^{1/2}} = 0,08518$	$c_1 = 0,01458$	$\lambda_{\text{sr.}} = 0,2438$		
	$c_{1^{1/2}} = 0,04397$	$\lambda_{\text{sr.}} = 0,08561$				

Tabela 7  
Dializa węglanu uranylu

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

pomiar	$c_x$	$\lambda_x$	$c_{\text{C}_1\text{O}_4^{2-}}$	$\lambda_{\text{C}_1\text{O}_4^{2-}}$	ciężar jonowy	
					znal.	wylicz.
I błona nr 30	$c_0 = 0,01677$	$\lambda_1 = 0,1221$	$c_0 = 0,03004$	$\lambda_{1/2} = 0,3376$	881,8	900
	$c_1 = 0,01484$		$c_{1/2} = 0,02143$	$\lambda_1 = 0,3381$		
	$c_3 = 0,01160$	$\lambda_3 = 0,1229$ $\lambda_{\text{śr.}} = 0,1225$	$c_1 = 0,01528$	$\lambda_{\text{śr.}} = 0,3379$		
II błona nr 30	$c_0 = 0,01680$	$\lambda_1 = 0,1241$	$c_0 = 0,03004$	$\lambda_{1/2} = 0,3379$	843,8	900
	$c_1 = 0,01484$		$c_{1/2} = 0,02144$	$\lambda_1 = 0,3382$		
	$c_3 = 0,01160$	$\lambda_3 = 0,1237$ $\lambda_{\text{śr.}} = 0,1239$	$c_1 = 0,01528$	$\lambda_{\text{śr.}} = 0,3380$		

b) w  $2n$   $\text{K}_2\text{CO}_3$ 

I błona nr 40	$c_0 = 0,01973$	$\lambda_1 = 0,1248$	$c_0 = 0,03610$	$\lambda_1 = 0,3506$	876	900
	$c_1 = 0,18520$	$\lambda_2 = 0,1260$	$c_1 = 0,02542$	$\lambda_2 = 0,3460$		
	$c_2 = 0,01630$	$\lambda_3 = 0,1267$	$c_2 = 0,01808$			
	$c_3 = 0,01434$	$\lambda_{\text{śr.}} = 0,1258$		$\lambda_{\text{śr.}} = 0,3506$		
II błona nr 40	$c_0 = 0,02098$	$\lambda_1 = 0,1187$	$c_0 = 0,03606$	$\lambda_1 = 0,3488$	884	900
	$c_1 = 0,01863$	$\lambda_2 = 0,1199$	$c_1 = 0,02552$	$\lambda_2 = 0,3458$		
	$c_2 = 0,01734$	$\lambda_3 = 0,1199$	$c_2 = 0,01811$	$\lambda_3 = 0,3442$		
	$c_3 = 0,01464$	$\lambda_{\text{śr.}} = 0,1195$	$c_3 = 0,01434$	$\lambda_{\text{śr.}} = 0,3457$		

Tabela 8  
Dializa węglanu cyrkonu w  $2n$   $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

pomiar	$c_x$	$\lambda_x$	$c_{\text{C}_1\text{O}_4^{2-}}$	$\lambda_{\text{C}_1\text{O}_4^{2-}}$	ciężar jonowy	
					znal.	wylicz.
I błona nr 30	$c_0 = 0,04847$	$\lambda_1 = 0,09213$	$c_0 = 0,02899$	$\lambda_1 = 0,3431$	1567	1569
	$c_1 = 0,04422$	$\lambda_2 = 0,09480$	$c_1 = 0,02443$	$\lambda_2 = 0,3435$		
	$c_2 = 0,04011$	$\lambda_{\text{śr.}} = 0,09346$	$c_2 = 0,02059$	$\lambda_3 = 0,3436$		
			$c_3 = 0,01711$	$\lambda_{\text{śr.}} = 0,3434$		
II błona nr 30	$c_0 = 0,08860$	$\lambda_1 = 0,09584$	$c_0 = 0,02854$	$\lambda_1 = 0,3283$	1572	1569
	$c_1 = 0,08445$	$\lambda_2 = 0,08807$	$c_1 = 0,02405$	$\lambda_2 = 0,3252$		
	$c_2 = 0,08157$	$\lambda_3 = 0,08260$	$c_2 = 0,02065$	$\lambda_3 = 0,3260$		
	$c_3 = 0,07429$	$\lambda_{\text{śr.}} = 0,08870$	$c_3 = 0,01734$	$\lambda_{\text{śr.}} = 0,3264$		

Wartości stężenia roztworów, współczynników dializy i wyliczone z nich ciężary jonowe zamieszczone są w tabelach 6, 7 i 8. We wszystkich pomiarach zgodność współczynników dializy była bardzo duża, a rozbieżności wartości w krańcowych wypadkach nie przekraczały 0,0010. Największe rozbieżności współczynników obserwuje się przy dializie węglanu cyrkonioamonowego, czego powodem były trudności związane z dializowaniem związków cyrkonu. Zauważono, zarówno przy pracy z kompleksami węglanowymi, jak i szczawianowymi, że największa niezgodność między ciężarami jonowymi otrzymanymi na drodze dializy, a wyliczonymi teoretycznie była wówczas, gdy stężenie roztworu badanego różniło się znacznie od stężenia roztworu porównawczego. Średnie wielkości współczynników dializy ze wszystkich pomiarów z kompleksowymi węglanami, jak również wyliczone z nich ciężary jonowe oraz wartości wyrażenia  $\lambda \sqrt{M}$  i  $\lambda z \sqrt{M}$  podaje tabela 9.

Dla uzasadnienia słuszności podanych wzorów kompleksowych anionów podano w tej tabeli wyniki analiz niektórych kompleksów, oparte na wyliczeniu ubytku na wadze po prażeniu w odpowiedniej temperaturze, soli, które otrzymano w stanie krystalicznym z roztworów przygotowanych do dializowania.

Jak widać z tabeli 9 wartości wyrażenia  $\lambda \sqrt{M}$  i  $\lambda z \sqrt{M}$  wykazują dość dużą zgodność. Nie potrafiono jednak znaleźć wytłumaczenia, dlaczego wartość  $\lambda z \sqrt{M}$  wyliczona dla węglanu uranylu w  $2n \text{K}_2\text{CO}_3$  różni się od pozostałych. Ciężary jonowe otrzymane dla kompleksów uranylowych wskazują na istnienie jednakowych jonów, zarówno w węglanie amonu, jak i potasu i odpowiadają podwojonemu wzorowi możliwie najprostszego jonu, jaki podaje literatura —  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ . Prawdziwość wyników dializy została potwierdzona przez analizę substancji wykrystalizowanych z roztworów przygotowanych do dializy. Według danych w literaturze (54) sól kompleksowa  $2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{UO}_2\text{CO}_3$  ogrzana do  $130^\circ\text{C}$  traci na wadze 42%, a ceglasto czerwona pozostałość to czysty  $\text{UO}_3$ . Węglan uranylopotasowy (55) ogrzany do  $300^\circ\text{C}$  przechodzi w uranian potasu. Podobnie węglan torowoamonowy przez wyprażenie, zgodnie z obliczeniami teoretycznymi, traci na wadze 42,25%. Jak widać z powyższego zestawienia ubytek na wadze uzyskany przez prażenie do określonej temperatury krystalicznych substancji zgadza się zupełnie dobrze z wyliczeniami teoretycznymi i danymi w literaturze.

Dla kompleksowego węglanu toru wyliczone ciężary jonowe są również wielokrotnością prostego jonu  $(\text{Th}(\text{CO}_3)_4)^{4-}$  z tą różnicą, że w roztworze węglanu amonu ciężar jonu był czterokrotnie wyższy, a potasu dwukrotnie. Ponieważ w czasie trwania dializy węglanu torowopotasowego z  $2n \text{K}_2\text{CO}_3$ , jako rozpuszczalnikiem wytrącał się w dializatorze osad, który przylegał do membrany i zatykał pory, doświadczenie powtórzono

Tabela 9

badany roztwór	$\lambda_x$	$\lambda C_1 O_4^{2-}$	$\lambda \sqrt{M}$	$\lambda z \sqrt{M}$	ciężar wyliczony	ciężar znaleziony	przypuszczalny wzór	wyniki analiz ubytek na wadze	
								teoretyczny	praktyczny
węglan toru w 3n $K_2CO_3$	0,0856	0,2446	2,63	3,81	944	946	$[Th(CO_3)_{12}]_8^{8-}$	47,50 %	42,41 %
węglan toru w 2n $(NH_4)_2CO_3$	0,0773	0,3123	3,36	4,05	1889	1896	$[Th(CO_3)_{14}]_{16}^{16-}$		
węglan uranylu w 2n $(NH_4)_2CO_3$	0,1225	0,3457	3,63	4,38	900	881,34	$[UO_2(CO_3)_{12}]_8^{8-}$	21,82 %	23,25 %
węglan uranylu w 2n $K_2CO_3$	0,1195	0,3457	3,58	5,19	900	884	$[UO_2(CO_3)_{12}]_8^{8-}$	42,00 %	41,98 %
węglan cyrkonu w 2n $(NH_4)_2CO_3$	0,0887	0,3264	3,51	4,24	1569	1572	$[Zr(CO_3)_{14}]_{24}^{24-}$		



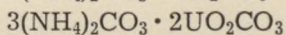
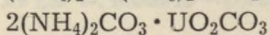
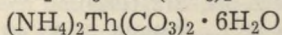
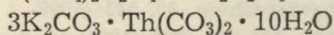
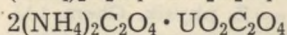
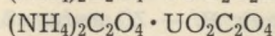
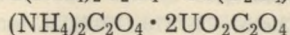
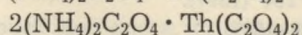
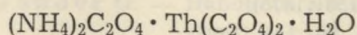
po raz drugi z  $3n$   $K_2CO_3$ . Tym razem osad nie był widoczny, ale wartości  $\lambda \sqrt{M}$  niższe od pozostałych nasuwają przypuszczenie, że dializa nie przebiegała prawidłowo. Wytrącenie się osadu w czasie dializy było spowodowane znacznie gorszą rozpuszczalnością węglań toru w węglanie potasu niż amonu. Podczas przygotowywania roztworów węglan toru rozpuścił się w  $(NH_4)_2CO_3$  w ciągu jednego dnia, a rozpuszczanie w  $K_2CO_3$  trwało kilka tygodni. W literaturze nie spotkano wzorów kompleksowych węglanów toru odpowiadających składowi:  $(NH_4)_4[Th(CO_3)_4]$  ani  $K_4[Th(CO_3)_4]$ , a analiza tego ostatniego związku, otrzymanego przez wykrystalizowanie z roztworu do dializy, potwierdziła istnienie soli o składzie podanym u Gmelina (56). Można by przypuszczać, jak już niejednokrotnie stwierdzono, że skład stałych połączeń nie odpowiada składowi grup kompleksowych w roztworze. Istnienie jonów  $[Th(CO_3)_4]^{4-}$  jest tym bardziej prawdopodobne, że są one analogiczne do jonów  $[Th(C_2O_4)_4]^{4-}$  oznaczonych na drodze dializy przez Brintzingera, a powtórzonych w niniejszej pracy, oraz cytowanych przez Gmelina szczawianowych połączeń krystalicznych o wzorach  $K [Th(C_2O_4)_4] \cdot 4H_2O$  i  $(NH_4)_4[Th(C_2O_4)_4] \cdot nH_2O$ . Należy zaznaczyć, że kompleksowe węglany toru spotykane w literaturze (56) otrzymywane były na innej drodze niż te, krystalizowane przeze mnie. Wskazaniem jest pomiary współczynników dializy tych kompleksów węglanowych toru powtórzyć przy użyciu membrany nr 30 i przy stosowaniu wyższej niż  $3n$  koncentracji  $K_2CO_3$ .

Wyliczony ze współczynników dializy ciężar jonowy dla kompleksowego węglanu amonowocyrkonowego wskazuje na istnienie w roztworze wodnym poczwórnych jonów  $[Zr(CO_3)_5]^{5-}$ , co zgadzałoby się z przypuszczeniem wysuwany przez Lessinga (43). Niestety pomiary współczynników dializy węglanu cyrkonu w  $2n$   $K_2CO_3$  nie dały żadnych wyników, ponieważ nie nastąpiła dyfuzja jonów przez membranę do czystego rozpuszczalnika, mimo że nie zauważono, ani podczas dializy, ani po dłuższym czasie (w miesiąc od chwili przygotowania roztworu) żadnych śladów osadu.

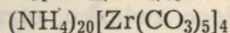
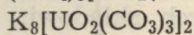
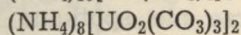
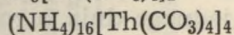
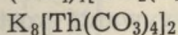
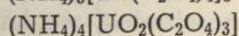
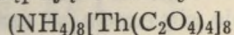
#### WNIOSKI

Otrzymane wyniki wskazują jednoznacznie na:

1) Sole, które w literaturze dotychczas były reprezentowane podwójnymi wzorami a to:



są w rzeczywistości związkami, których aniony są zbudowane kompleksowo i posiadają następujące wzory:



2) Zostało potwierdzone przypuszczenie *Lessinga* (43) co do istnienia jonu  $[\text{Zr}(\text{CO}_3)_5]^{5-}$  gdyż wyliczony ze współczynników dializy ciężar jonowy  $M = 1572$  odpowiada poczwórnemu wzorowi tego pojedynczego jonu.

3) Stwierdzono, że kompleksy węglanu toru mają inną budowę, niż analogiczne kompleksy cyrkonu, co byłoby małym przyczynkiem do potwierdzenia tezy wysuniętej przez *Seaborga*.

4) Wartości  $\lambda/\sqrt{M}$  wbrew wypowiedziom *Jandera* przy użyciu błon celofanowych są zupełnie zgodne, a nawet dla kompleksowego szczawianu toru i dla kompleksowych węglanów uranylu zupełnie identyczne.

5) Jeżeli w obliczeniach uwzględni się lepkość roztworu, to wartości  $\lambda z/\sqrt{M}$  również są zgodne. Rozrzut między nimi wynosi od 4 do 9%, tj. tyle, ile wynosił dla wyrażenia  $\lambda z$  w pomiarach *Jandera* i *Spandau* z „*Cella-Filtrem*” przy wyznaczaniu jonów chlorkowych. W pomiarach *Brintzingera* rozrzut ten wynosił do 40%.

6) Zgodność wzorów chemicznych wyprowadzonych na podstawie oznaczonych współczynników dializy oraz przeprowadzonej analizy niektórych kompleksów wykrystalizowanych z roztworów z podanymi w literaturze dowodzi, że metoda dializy i stosowane do niej błony celofanowe polskiej produkcji nadają się do tego rodzaju pomiarów.

#### LITERATURA

1. *Jander G.* i *Schulz H.* — *Kolloid — Z. Erg. Bd.* 36, 113 (1925).
2. *Brintzinger H.* — *Z. anorg. allg. Chem.* 168, 145 (1928).
3. *Fick A.* — *Pogg. Ann.* 94, 59 (1855).
4. *Exner* — *Pogg. Ann.* 155 (1875).
5. *Hüfner* — *Wied. Ann.* 60, 134 (1897).
6. *Euler* — *Wied. Ann.* 63, 273 (1897).
7. *Oholm L. W.* — *Z. physik. Chem.* 70, 378 (1910).
8. *Brintzinger H.* i *Troemer B.* — *Z. anorg. allg. Chem.* 184, 97 (1929).
9. *Jander G.* i *Spandau H.* — *Z. physik. Chem. (A)* 185, 325 (1939)
10. *Abeggi Bose* — *Z. physik. Chem.* 30, 545 (1899-).
11. *Manegold E.* — *Kolloid — Z.* 49, 372 (1929).
12. *Manegold E.* i *Bjerrum N.* — *Kolloid — Z.* 42, 97 (1927).

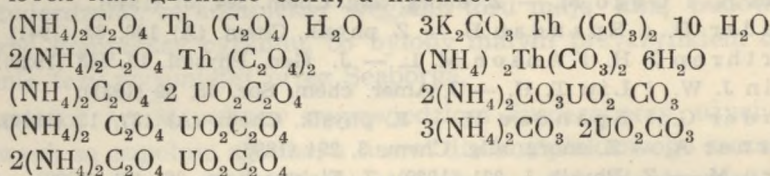
13. Brintzinger H. i Troemer B. — Z. anorg. allg. Chem. 181, 231 (1929).
14. Brintzinger H. i Brintzinger W. — Z. anorg. allg. Chem. 196, 33 (1931).
15. Manegold E. — Kolloid — Z. 78, 129 (1937).
16. Pisa M. — Kolloid — Z. 63, 139 (1933).
17. Jander G. i Spandau H. — Z. physik. Chem. (A) 185, 325 (1939); (A) 187, 13 (1940); Z. anorg. allg. Chem. 249, 65 (1942).
18. Kiss A. i Acs V. — Z. anorg. allg. Chem. 247, 190 (1941).
19. Jander G. i Jahr K. F. — Z. anorg. allg. Chem. 212 1 (1933).
20. Klages F. — Kolloid — Z. 93, 21 (1940).
21. Spandau H. — Teilchengewichtsbestimmung organischer Verbindungen mit Hilfe der Dialysenmethode.
22. Brintzinger H. i Brintzinger W. — Z. anorg. allg. Chem. 196, 55 (1931); 224, 97 (1935).
23. Kiss A. i Gego M. — Z. anorg. allg. Chem. 244, 57 (1940).
24. Jander G. i Spandau H. — Z. physik. Chem. (A) 188, 65 (1941)
25. Northrop J. H. i Anson M. L. — J. Gen. Physiol. 12, 543 (1929):
26. Bain J. W. i Liu T. H. — J. Amer. chem. Soc. 53, 59 (1931).
27. Jander G. i Spandau H. — Z. physik. Chem. (A) 187, 13 (1940).
28. Werner A. — Z. anorg. allg. Chem. 3, 294 (1893).
29. Born M. — Z. Physik I, 221 (1920); Z. Elektrochem. 26, 401 (1920).
30. Fajans K. — Naturwissenschaften 9, 729 (1921).
31. Uhlich H. — Z. Elektrochem. 36, 497 (1930).
32. Jabłczyński K. — Roczniki Chemii 1, 116 (1921); 2, 407 (1922); 12, 888 (1932).
33. Manchoł i współprac. — Z. anorg. allg. Chem. 141, 45 (1924).
34. Glaston S. i Pound H. — J. chem. Soc. 127, 2660 (1925).
35. Remi H. — Z. physik. Chem. 89, 467 (1915).
36. Uhlich H. i Birr — Z. angew. Chem. 41, 443 (1928).
37. Bjerrum N. — Z. anorg. allg. Chem. 109, 275 (1920).
38. Schreiner E. — Z. anorg. allg. Chem. 135, 333 (1924); 166, 219 (1927).
39. Brintzinger, Ratanarat — Z. anorg. allg. Chem. 222, 113 (1935); 223, 101 (1935).
40. Spandau H. — Z. Physik. Chem. (A) 192, 134 (1943).
41. Bąbko A. K. — Fiz.-chemicz. analiz komp. sojed. w roztworach.
42. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie 55, 217 (1936); 44, 334, 339 (1955).
43. Lessing R. — Z. anal. Chem. 67 344, 352 (1925/26)
44. Grinberg A. — Wstęp do chemii związków kompleksowych (1955).
45. Seaborg G. T. — Chem. u. Eng. News V (1946).
46. Nowatke W. — Roczniki Chemii 19, 134 (1939).
47. Fresenius W. i Jander G. — Handbuch der analyt. Chem. III. Bd. IV b, 359 (1950).
48. Gmelin, — Handbuch der anorg. Chemie 55, 89 (1936).
49. Kummis C, A. — Anal. Chem. 19, 376 (1947).
50. Fresenius W. i Jander G. — Handbuch der analyt. Chem. III. Bd. IV b, 210 (1950).
51. Brintzinger H. i Eckardt — Z. anorg. allg. Chem. 224, 93 (1935).
52. Gmelin — Handbuch der anorg. Chemie 55, 219 (1936).
53. Mohanty R. S. Gingham D. i inni — Current Sci. 955, 24 nr 7, 229.

54. Gmelin — Handbuch der anorg. Chemie 55, 218 (1936).  
 55. Gmelin — Handbuch der anorg. Chemie 55, 207 (1936).  
 56. Gmelin — Handbuch der anorg. Chemie 44, 335, 341 (1955).  
 57. Kiss A. i Gegö — Z. anorg. allg. Chem. 224, 57 (1940).  
 58. Meyerhoff G. — Z. Elektrochemie. Bd. 61 nr 2 (1957).

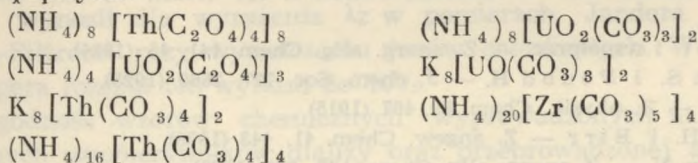
## Р Е З Ю М Е

Автор путем измерения коэффициентов диализа методом Бринцингера при применении целлофановых мембран показал что:

1. Формулы некоторых солей, которые в литературе определяются как двойные соли, а именно:



в действительности являются соединениями, которых анионы построены в виде комплексов и имеют нижеприведенные формулы:



2. Подтверждено предположение Лезинга<sup>43)</sup> о существовании иона  $[\text{Zr}(\text{CO}_3)_5]^{5-}$ , так как вычисленный из коэффициентов диализа ионный вес  $M = 1572$  отвечает четырехкратной формуле этого иона.
3. Оказалось, что комплексные соединения углекислого тория имеют строение отличающееся от аналогичных комплексов циркония, что являлось бы приложением, подтверждающим тезу выдвинутую Сиборгом.
4. Величины  $\lambda \sqrt{M}$ , полученные при применении целлофановых мембран, вопреки мнению Яндера показывали хорошее совпадение, а даже для комплексных соединений щавелевокислого тория и углекислого уранила были совершенно идентичны.
5. Если в расчетах принять во внимание вязкость раствора, то величины  $\lambda z \sqrt{M}$  также оказываются совпадающими с разницей от 4% до 9%. Такая же разница встречается в измерениях величины  $\lambda z$  для ионов хлора, в исследованиях Яндера

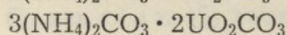
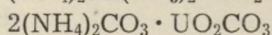
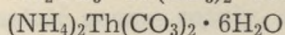
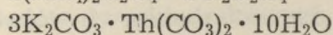
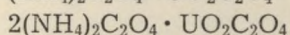
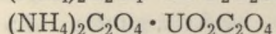
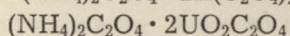
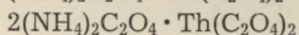
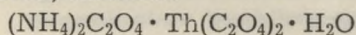
и Спандау с применением „Cella — Filtra“. В исследованиях Бринцингера она достигала 40%.

6. Совпадение химических формул, выведенных на основании определенных коэффициентов диализа, а также на основании химического анализа некоторых комплексных соединений, полученных кристаллизацией из растворов, с литературными данными, показывает, что метод диализа и применяемые целлофановые мембраны можно использовать в этого рода исследованиях.

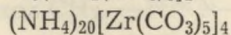
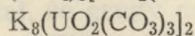
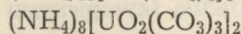
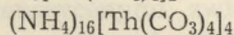
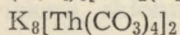
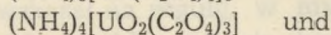
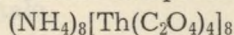
### ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasserin gelangt auf Grund der Dialysekoeffizientmessungen mit der Methode von Brintzinger bei Anwendung von Cellophanmembranen zu folgenden Schlüssen:

- 1) Salze, die bisher in der Literatur durch Formeln der Doppelverbindungen vertreten waren, nämlich:



sind in Wirklichkeit Verbindungen, deren Anione komplexartig gebaut sind und folgenden Formeln entsprechen:



- 2) Lessings (43) These betrifft des Vorhandenseins  $(\text{Zr}(\text{CO}_3)_5)^{5-}$  — Ions wurde bestätigt, denn das aus den Dialysekoeffizienten berechnete Ionengewicht  $M = 1572$  entspricht genau dem vierfachen des einzelnen Ions.

- 3) Es wurde festgestellt, dass die komplexen Thoriumcarbonate anders gebaut sind, als die ihnen analogen Zirkonkomplexe, was für einen

kleinen Beitrag zur Bestätigung der von Seaborg aufgestellten These angesehen werden darf.

4) Die  $\lambda \sqrt{M}$ -Werte sind, obwohl Jander das Gegenteil behauptet, bei Anwendung von Cellophanmembranen sehr übereinstimmend, und für komplexes Thoriumoxalat wie auch für komplexe Uranylcarbonate sogar identisch.

5) Wenn bei den Berechnungen die Zähigkeit der Lösung berücksichtigt wird, so sind die  $\lambda z \sqrt{M}$ -Werte ebenfalls übereinstimmend. Die Schwankung der Werte liegt zwischen 4 bis 9%, also ist sie dieselbe, wie für  $\lambda z$  in den Messungen von Jander und Spandau bei der Bestimmung von Chloridionen mit dem „Cella-Filter“. In den Messungen von Brintzinger schwanken die Ergebnisse bis 40%.

6) Die Übereinstimmung der chemischen Formeln, die an Hand der bestimmten Dialysekoeffizienten wie auch auf Grund der durchgeführten Analyse einiger, aus Lösungen auskristallisierter Komplexverbindungen erhalten wurden, mit den in der Literatur angeführten beweist, dass sich die Dialysenmethode und die angewandten Cellophanmembranen für derartige Messungen eignen.