

Výzkum komplexů uranylového iontu v koncentrovaných roztocích chloridů, chloristanů a dusičnanů*

J. ČELEDA, V. JEDINÁKOVÁ, F. ŠMIROUS

Katedra technologie jaderných paliv a radiochemie, Vysoká škola chemickotechnologická, Praha

Metodou zdánlivých molárních objemů iontů a iontoforézou na papíře byly sledovány komplexy uranylového iontu v roztocích elektrolytů o koncentraci 1 až 5 resp. 1 až 10 M-Cl⁻, 1 až 7 resp. 1 až 9 M-ClO₄⁻ a 1 až 5 resp. 1 až 10 M-NO₃⁻. Uvedenými metodami byly rozlišeny iontové asociáty a vnitřní acidokomplexy. Bylo určeno složení a celkové koordinační číslo vnitřních acidokomplexů šestimocného uranu v roztoku a odhadnuty koncentrační konstanty stability těchto komplexů i konstanty iontových asociátů.

Pro sledování acidokomplexů uranylového iontu v koncentrovaných roztocích chloridových, chloristanových a dusičnanových iontů byly použity dvě metody, a to metoda zdánlivých molárních objemů [1 — 4] a metoda iontoforézy na papíře [5, 6].

Prvá z obou metod zjišťuje pouze vznik pravých („vnitřních“, inner-sphere) komplexů. Ze změny hustoty roztoku s různou koncentrací základního elektrolytu lze určit stechiometrické složení pravého komplexu, tedy i koordinační číslo centrálního atomu. Metoda iontoforézy na papíře zjišťuje jak vnitřní komplexy tak i asociáty („vnější“ komplexy, iontové páry) ze změny pohyblivosti iontu a nerozlišuje je.

Metoda *zdánlivých molárních objemů* dovoluje určit počty všech částic (molekul, iontů), jejichž vázání do komplexu je spojeno se znatelnou změnou zdánlivého objemu komplexu v roztoku. Umožňuje proto stanovit také počet molekul vody vázaných za účasti kovalentních vazeb do první koordinační sféry komplexů, protože jak bylo zjištěno [1], mají molární objem značně odlišný (9,5 ml/mol) od molárního objemu kapalné vody (18 ml/mol) a při vzrůstající koncentraci roztoku se neodpoutávají ve shodě s Massonovým odmocninovým pravidlem (podle něhož zdánlivý objem iontů vzrůstá lineárně s odmocninou molarity elektrolytu) jako to činí molekuly vody vázané elektrostatickými silami. Proto se jakýkoli přechod molekuly vody mezi koordinační sférou centrálního iontu a okolní volnou vodou projeví znatelnou změnou hustoty roztoku při všech koncentracích od nekonečného zředění až po hypotetický „bezvodý“ stav roztoku. Podobně je možno rozpoznat vstup iontového ligandu do koordinační sféry, protože tím se změní náboj komplexu a to je spojeno se značnou změnou elektrostatického působení komplexu na okolní volnou vodu (její „elektrostrikce“), což se opět projeví ve zdánlivém objemu celého komplexu. Tento efekt je největší v nekonečně zředěném roztoku a s poklesem obsahu volné vody se zmenšuje k nule. Známe-li krystalografický poloměr centrálního iontu a koordinační objemy ligandů, můžeme na základě těchto představ [1] vypočítat teoretické křivky zdánlivých molárních objemů pro jakýkoli komplex v celém koncentračním rozmezí od nulové koncentrace (objem V_0^∞) až po hypotetický bezvodý stav (objem V_0^0). Srovnáním naměřené hodnoty zdánlivých molárních objemů v elektrolytu s těmito křivkami lze pak určit, jaké komplexy za daných podmínek v roztoku převládají [1].

* Přednáška na Radiochemické konferenci v Bratislavě 6.—10. září 1966.

Zdánlivé molární objemy jsou přímo funkcí koncentrace, odpadá proto problém aktivitních koeficientů, které se při vyšších koncentracích silně liší od jedničky. V tom je velká přednost této metody proti všem termodynamickým metodám založeným na Guldbergově—Waageově zákonu.

Na *pohyblivost* iontu v elektrostatickém poli mají vliv dva faktory, a to fyzikální (silové působení volných iontů na sebe navzájem a na okolní vodu) a chemický (asociace iontů v iontové páry, triplety atd. a tvorba komplexů). V oblasti vyšších koncentrací (nad 1 M) se ukazuje [7, 8], že vliv přímé elektrostatické interakce iontů dosahuje konstantní hodnoty, nezávislé na koncentraci, a další změna pohyblivosti je již způsobena jen hydratačními efekty, úměrnými koncentraci volné vody, a ta klesá exponenciálně s rostoucí koncentrací roztoku [7]. Pokud ion vytváří normální hydratační obal, je možno pokles vyjádřit rovnicí [5, 7, 8]:

$$u = u^0 \cdot e^{-kc}, \quad (1)$$

kde u^0 a k jsou konstanty a c je normalita roztoku; u^0 je extrapolovaná hodnota pohyblivosti iontu pro $c = 0$. Z vodivostních dat vychází [7, 8], že tato hodnota je pro ionty s normálním hydratačním obalem v daném prostředí zhruba stejná, dokonce nezávisí na velikosti jejich náboje, pouze na jeho znaménku. Konstanta k je úměrná hydratačnímu objemu iontu, který se právě uplatňuje při pohybu iontu v elektrickém poli. Objeví-li se odchylky od tohoto exponenciálního vztahu mezi pohyblivostí iontu a koncentrací základního elektrolytu, je možno je vysvětlit vznikem komplexů nebo asociátů. Vliv tvorby asociátů nebo komplexů na pohyblivost centrálního iontu je možno popsát rovnicí [9] (str. 378):

$$u = \frac{\sum_i K'_i c_L^i u_i}{\sum_i K'_i c_L^i}, \quad (2)$$

kde c_L značí koncentraci iontů uplatňujících se jako ligand. Při migraci iontů v silněji koncentrovaném roztoku základního elektrolytu ($c = c_L$), kdy se ve změně pohyblivosti u uplatňují faktory jak fyzikální tak chemický, je možno spojit obě rovnice v jednu [5]:

$$u = \frac{\sum_i K'_i c^i u_i^0}{\sum_i K'_i c^i} e^{-kc}, \quad (3)$$

kde u_i^0 je pohyblivost iontu nebo jeho komplexu či asociátu extrapolovaná na $c = 0$, K'_i je konsektivní koncentrační konstanta stability [9] (str. 18) pohybujícího se komplexu či asociátu, c je koncentrace základního elektrolytu.

Z experimentálních dat získaných použitou metodou iontoforézy na papíře je možno pouze odhadnout řád konstant asociace nebo stability vzniklých komplexů, pokud tyto konstanty jsou dostatečně veliké, aby se jejich hodnota projevila v hodnotě prvního součinitele pravé strany v rovnici (3). K odhadu je nutno znát hodnotu konstant k a u_0 . Lze je zjistit z naměřených hodnot pohyblivosti iontu, u něhož se na základě výsledků dosažených jinými metodami nepředpokládá vznik neutrální nebo záporně nabitě částice. Tvorba kladně nabitých komplexů zde nevede, protože se tím změní pohyblivost celkem nepatrně [6] (str. 19) a iontoforézou v daném uspo-

řádání nelze tuto změnu zjistit. Znamená to ovšem, že tvorbu kladně nabitých acidokomplexů nelze iontoforézou, na rozdíl od metody zdánlivých objemů, v roztoku spolehlivě prokázat. I zde, podobně jako při rozlišování vnitřních komplexů od vnějších, se obě metody vzájemně doplňují.

Experimentální část

Chemikálie

Použité chemikálie byly výrobní čistoty p. a. Voda používaná k přípravě roztoků byla vždy čerstvě převařena [2], protože uvolňující se bublinky plynů by zanášely do měření chyby. Kysličník uranový byl připraven z dusičnanu uranylového vysrážením peroxidu a jeho rozkladem při 170 °C. Byl při měření zdánlivých objemů přímo navažován do základního roztoku, kde reakcí s přítomnou volnou kyselinou poskytl příslušnou sůl. Proto jsou všechny naměřené i teoretické hodnoty zdánlivých objemů vyjadřovány pro UO_3 [1–4]. Všechny roztoky byly analyzovány titrací komplexonem. Koncentrace základních elektrolytů byla stanovena z jejich hustot.

Pracovní postup

K měření *zdánlivých molárních objemů* v roztoku byla vypracována diferenciální plováková metoda, založena na principu Mohrových vah [2, 3]. Byly zjišťovány změny vztlaku po přidání malých přídavků vzorku do základního elektrolytu. Výsledky byly vyhodnoceny způsobem popsáním v předcházejících sděleních [3, 4].

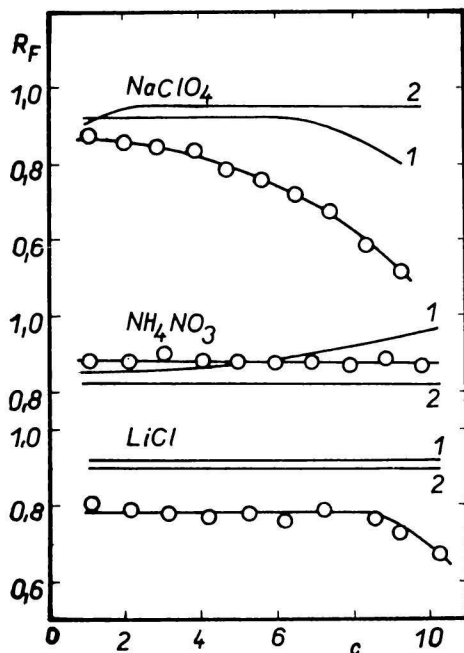
Pracovní postup použité *iontoforetické metody* je popsán v předcházející práci [5]. Jako základní elektrolyty byly použity 1 až 9 m resp. 1 až 10 m roztoky chloridu litného, chloristanu sodného a dusičnanu amonného s 0,1 molární koncentrací příslušné kyseliny. Teplota povrchu skleněných desek byla 22 ± 1 °C. Každé měření trvalo tři hodiny. Počáteční potenciál byl nastavován tak, aby po třech hodinách měření se ustálil na hodnotě $1,6 \pm 0,2$ V/cm. Získané hodnoty posunu skvrny jsou vynášeny v mm/V pro dané podmínky pokusu, tj. $t = 3$ h, délka proužku $l = 200$ mm.

Stanovení posunu nulového bodu

Posun nulového bodu byl stanovován ve všech základních elektrolytech pomocí glukosy [6] (str. 29). V dusičnanovém a chloridovém prostředí se nulový bod posouval ke katodě ($u = 0,086$ a $0,015$ mm/V za 3 h při $l = 200$ mm), v chloristanovém prostředí k anodě ($u = -0,037$ mm/V za 3 h při $l = 200$ mm). Ve všech případech je posun nulového bodu malý, což odpovídá malému vlivu koncentrace základního elektrolytu na zetapotenciál papíru.

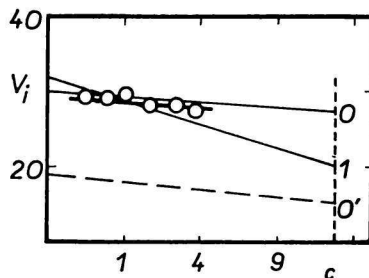
Stanovení R_F hodnot

R_F hodnoty uranylového, hořečnatého iontu a glukosy, potřebné ke korigování výsledků na sorpční působení papíru [10], byly stanovovány vzestupnou chromatografickou metodou při téže teplotě, při jaké byla měřena pohyblivost daných iontů. Získané R_F hodnoty jsou vyneseny na obr. 1.



Obr. 1. R_F hodnoty sledovaných iontů ($t = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$).

1. hořečnatý ion; 2. glukosa; O uranylový ion.



Obr. 2. Zdánlivý molární objem komplexů uranu v prostředí kyseliny chloristé (počítáno na uran přidávaný ve formě UO_3).

Teoretická křivka komplexu:

O. $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 1. $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{ClO}_4]^+$; O' $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Detekce použitých látek

Uranylový ion byl detegován amoniakálním roztokem oxinu (0,1 % v 0,05 M- NH_4OH). Hořečnatý ion byl detegován alkalickým roztokem titanové žluti (0,01 % v 0,05 M- NaOH) a glukosa alkalickým roztokem manganistanu draselného (0,05 M v 0,05 M- NaOH). Roztoky nanášených uranylových solí byly desetinomolární, hořečnatých jednomolární.

Vyhodnocování výsledků

U metody zdánlivých molárních objemů byly určeny hodnoty c_0 „bezvodých“ stavů kyseliny chlorovodíkové, dusičné a chloristé jako základních elektrolytů způsobem již dříve popsaným [2]. Zdánlivý molární objem iontů v roztoku, vyjádřený na vzorcové složení přidávané látky v suchém stavu, byl počítán podle vztahu

$$\Gamma_1 = \left[\Gamma \frac{1}{Q+q} \left(1 - \frac{M \cdot q}{m \cdot Q} + \frac{m_v}{m} \right) - \frac{m_v}{m \cdot d_v} \right] A, \quad (4)$$

kde Γ je objem plováku, Q vztlak v roztoku, q přírůstek vztlaku, M hmota roztoku ve válci, m navážka suché látky, m_v hmota vody obsažená v navážce, d_v hustota vody, A molekulová hmota přidávané látky.

Pohyblivost uranylového a hořečnatého iontu byla počítána pomocí rovnice, kterou navrhl Z. Pučar [10]:

$$\frac{u}{p} = \frac{u'}{R_F} - \frac{u'_{el}}{R_{Fel}}, \quad (5)$$

kde p je konstanta charakteristická pro použitý chromatografický papír. Protože se pokusy prováděly na stejném chromatografickém papíře (Whatman 1) stejným způsobem

a pohyblivosti hořečnatého a uranylového iontu byly mezi sebou srovnávány, nebyla tato konstanta stanovena; u' , R_F jsou naměřené pohyblivosti a zjištěné hodnoty R_F sledovaných iontů, u'_{el} , R_{Fel} jsou hodnoty glukosy, kterou byl stanoven posun nulového bodu.

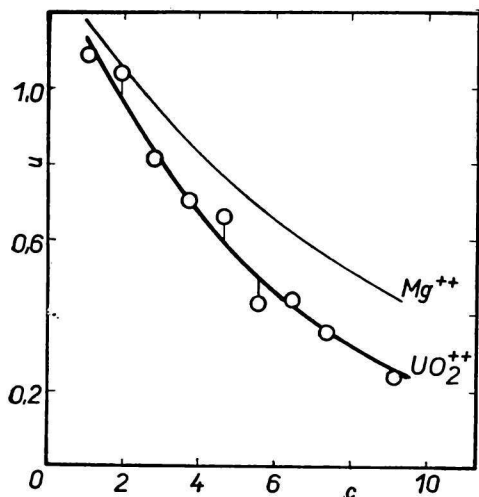
Výsledky a diskuse

Uranylový ion v chloristanovém prostředí

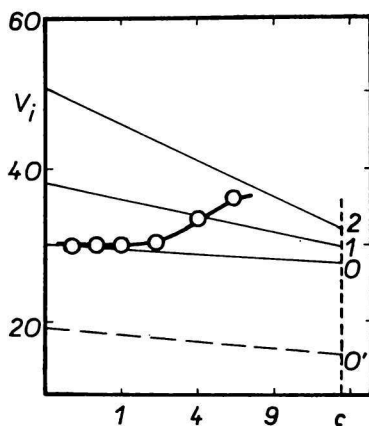
Výsledky měření zdánlivých molárních objemů ukazují, že uranylový ion existuje v roztocích kyseliny chloristé v koncentračním rozmezí 0,2 až 5,0 M- HClO_4 jako akvokomplex $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, takže v první koordinační sféře jsou vázány 4 molekuly vody. K vázání chloristanového iontu do první koordinační sféry nedochází ani při nejvyšších koncentracích kyseliny chloristé, protože jak patrně z obr. 2, teoretické křivky perchlorátokomplexů leží v oblasti nižších zdánlivých objemů než experimentální hodnoty. Získaný výsledek souhlasí se zjištěním R. H. Bettse a R. A. K. Michelsové [11], kteří spektrofotometrickou metodou nezjistili částici $\text{UO}_2\text{ClO}_4^+$ ani v prostředí 6 M- NaClO_4 .

Na základě srovnání pohyblivosti uranylového iontu s hořečnatým (obr. 3) lze předpokládat, že uranylový ion neasociuje v daném koncentračním rozmezí chloristanových iontů na elektroneutrální částici. Tvorba kladně nabitého iontového páru $\text{UO}_2^{2+} \text{ClO}_4^-$ se iontoforézou nedá zjistit.

Výsledky obou metod ukazují, že uranylový ion je i při nejvyšších koncentracích chloristanových iontů ve formě tetrakvokomplexu a ani při nejvyšších koncentracích



Obr. 3. Pohyblivost uranylového a hořečnatého iontu v prostředí chloristanu sodného (v mm/V při pokusných podmínkách $\tau = 3$ h, $l = 200$ mm, $t = 22 \pm 1$ °C).



Obr. 4. Zdánlivý molární objem komplexů uranu v prostředí kyseliny dusičné (počítáno na uran ve formě UO_3).

Teoretická křivka komplexu:

0. $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 1. $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{NO}_3]^+$;
2. $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$; O'. $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

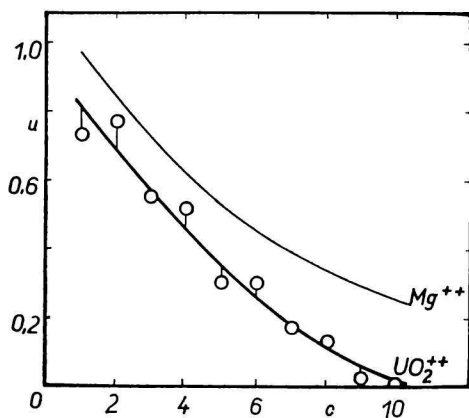
základního elektrolytu nedochází k tvorbě acidokomplexů a elektroneutrálních iontových tripleťů.

Uranýlový ion v dusičnanovém prostředí

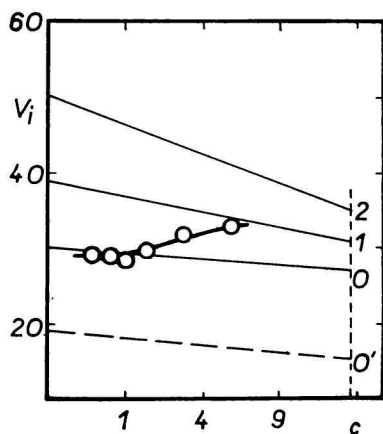
Podle výsledků měření zdánlivých objemů (obr. 4) je uranylový ion také v prostředí 0 až 1 M- HNO_3 přítomen jako ion $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Dalším zvyšováním koncentrace kyseliny dusičné dochází však k plynulému zvyšování zdánlivého molárního objemu V_i nad hodnoty odpovídající akvoiontu, což ukazuje, že se dusičnanový ligand váže do první koordinační sféry. Při koncentraci 4 M- NO_3^- převládá v roztoku komplex $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{NO}_3]^+$. Z průběhu experimentálně zjištěné závislosti V_i [ml/mol] na od-mocnině z koncentrace základního elektrolytu $[\sqrt[\text{c}]{\text{mol/l}}]$ lze soudit, že při koncentraci dusičnanových iontů nad čtyři moly jsou v roztoku přítomny již zjizitelné podíly komplexu $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$. To souhlasí s nalezenými hodnotami pohyblivosti uranylového iontu, neboť ta s rostoucí koncentrací dusičnanových iontů klesá k nule (obr. 5). Vznik nedisociovaného dusičnanu uranylu v koncentrovaných roztocích dusičnanových iontů je obecně předpokládán [12].

Ze srovnání pohyblivosti uranylového iontu s hořečnatým vyplývá, že celková koncentrační konstanta stability [9] (str. 18) dusičnanu uranylu je řádově rovna 10^{-2} . Tento její řád souhlasí s hodnotou celkové konstanty stability $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ nalezenou z měření uranylových iontů na měničích iontů [13]. Tvorba záporně nabitých komplexů nebyla zjištěna.

Srovnáním výsledků získaných oběma metodami lze prokázat, že uranylový ion je při vyšších koncentracích dusičnanových iontů vázán s dusičnanovými ionty na neutrální diakvodinitrátokomplex, který je vnitřním komplexem s celkovou koncentrační konstantou stability 10^{-2} .



Obr. 5. Pohyblivost uranylového a hořečnatého iontu v prostředí dusičnanu amonného (v mm/V při pokusných podmínkách $\tau = 3$ h, $l = 200$ mm, $t = 22 \pm 1$ °C).



Obr. 6. Zdánlivý molární objem komplexů uranu v prostředí kyseliny chlorovodíkové (počítáno na uran přidávaný ve formě UO_3).

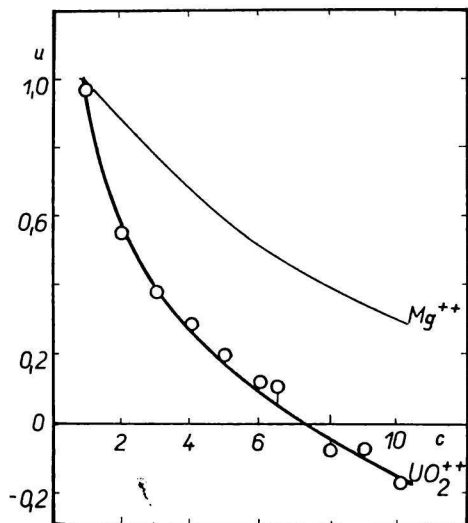
Teoretická křivka komplexu:
 0. $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 1. $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^+$;
 2. $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$; O'. $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Uranylový ion v chloridovém prostředí

V prostředí kyseliny chlorovodíkové o koncentraci menší než 1 M převládá v roztoku tetrakvodioxouranový kation, který se dalším zvyšováním koncentrace chloridových iontů mění na monochlorotriakvodioxouranový ion (obr. 6). Tato přeměna je ukončena při koncentraci chloridových iontů 5 M. Odtud byla vypočtena první konsektivní koncentrační konstanta stability, která je 0,4 mol/l. Publikovaná data uvádějí pro tuto konstantu hodnotu okolo jedné a větší [14], což je patrně způsobeno tím, že spolu s tvorbou vnitřního komplexu je zahrnuta i tvorba iontových párů. Tato vyšší hodnota, nalezená jinými metodami, nasvědčuje tomu, že s rostoucí koncentrací chloridového roztoku se nejprve začínají hydratované uranylové a chloridové ionty asociovat v iontové páry a ty pak při dalším zvyšování koncentrace přecházejí v důsledku poklesu aktivity vody v komplexy, obsahující ligand Cl^- ve vnitřní koordinační sféře.

Tento předpoklad souhlasí s nalezenými hodnotami pohyblivosti uranylového iontu (obr. 7), která s rostoucí koncentrací chloridových iontů rychle klesá, při $c = 7$ M dosahuje nuly a při ještě vyšších koncentracích základního elektrolytu již směr posunu obrací své znaménko; objevují se částice se záporným nábojem. V koncentrovaných roztocích chloridových iontů tedy vzniká jak elektroneutrální asociát tak i záporně nabitě formy. Konstanta stability elektroneutrální formy je podle [14] řádově 10^{-1} a pro formu s jedním záporným nábojem je 10^{-2} . Srovnáním zjištěných hodnot pohyblivosti uranylového iontu s hořečnatým vychází hodnota druhé konsektivní konstanty stability K'_2 (vyjádřené v koncentracích) řádově 10^{-1} a třetí konsektivní konstanty K'_3 řádově 10^{-2} . Hodnoty obou konstant souhlasí s literárními údaji.

Metoda zdánlivých molárních objemů prokazuje, že do koncentrace 5 M- Cl^- je do první koordinační sféry vázán pouze jeden chloridový ion, zatímco metoda iontoforézy na papíře již zjišťuje při téže koncentraci chloridových iontů asi 70-procentní přeměnu na elektroneutrální formu. To znamená, že druhý chloridový ion



Obr. 7. Pohyblivost uranylového a hořečnatého iontu v prostředí chloridu litného (v mm/V při pokusných podmínkách $\tau = 3$ h, $l = 200$ mm, $t = 22 \pm 1$ °C).

není vázán přímo na uran. Je pouze asociován, aniž nahradil vodu v koordinační sféře uranu, a aniž sám ztratil svůj hydratační obal. Při nejvyšších koncentracích chloridových iontů je uranylový ion asociován s dalším chloridovým iontem na záporně nabitý asociát, iontový kvadruplet, resp. triplet $\text{UO}_2\text{Cl}^+ 2\text{Cl}^-$

Závěr

Metodou zdánlivých molárních objemů bylo zjištěno, že uranylový ion váže ve všech zkoumaných prostředích v první koordinační sféře kromě obou atomů kyslíku čtyři další ligandy. V chloristanovém prostředí nedochází k tvorbě chloristanových komplexů a jak ukazuje elektroforéza, netvoří se elektroneutrální asociát. V dusičnanovém prostředí vstupují oba dusičnanové ligandy do vnitřní koordinační sféry a vzniká tak komplex $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$. Výsledky elektroforézy ukazují, že nenastává výrazná asociace dalších dusičnanových aniontů ve vnější sféře. V chloridových roztocích vzniká při koncentracích kolem 1 M- Cl^- monochlorotriakvodioxouranový vnitřní komplex, na který se ve vnější sféře asociuje druhý chloridový ion. Nad 7 M- Cl^- se tvoří v roztoku záporně nabitá částice s dalším chloridovým iontem asociovaným ve vnější koordinační sféře.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛОВОГО ИОНА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ, ПЕРХЛОРАТОВ И НИТРАТОВ

Й. Челеда, В. Единакова, Ф. Шмироус

Кафедра технологии ядерного горючего и радиохимии Химико-технологического института, Прага

Методом кажущихся молярных объемов установили, что ураниловый ион во всех исследуемых средах в первой координационной сфере связывает, кроме двух атомов кислорода, четыре других лиганда. В перхлоратной среде не происходит образование перхлоратных комплексов и, как показывает электрофорез, не образуется электрически нейтральный ассоциат. В азотнокислой среде входят обе азотнокислые группы во внутреннюю координационную сферу в качестве лигандов и образуется комплекс $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$. Из результатов электрофореза вытекает, что во внешней сфере не происходит заметной ассоциации азотнокислых ионов. В хлоридных растворах при концентрации порядка 1-м Cl^- образуется монохлоротриакводioxосурановый внутренний комплекс, к которому во внешней координационной сфере присоединяется другой хлоридный ион. При концентрации выше 7-м Cl^- образуется в растворе отрицательно заряженная частица с еще одним хлоридным ионом во внешней координационной сфере.

Перевела Т. Диллингерова

INVESTIGATION OF URANYL ION COMPLEXES IN CONCENTRATED CHLORIDE, PERCHLORATE AND NITRATE SOLUTIONS

J. Čeleda, V. Jedináková, F. Šmirous

Department of Technology of Nuclear Fuel and Radiochemistry, The Institute of Chemical Technology, Prague

By the method of apparent molar volumes the uranyl ion has been found to bond besides the two oxygen atoms in the first coordination sphere other four ligands in all media investigated. In perchlorate solutions no inner-sphere perchlorato-complexes are formed, neither there proceeds, as shown by electrophoretic measurements, any formation of electroneutral outer-sphere complexes. In nitrate solutions both nitrate ligands enter the inner coordination sphere of the uranyl ion and a complex $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ is formed. No significant association of further nitrate anions in outer sphere takes place. In chloride solutions at concentrations above 1 M-Cl^- , a monochlorotriaquodioxouranic inner-sphere complex has been found to form to which another chloride ion in outer sphere associates. At concentrations above 7 M chloride solutions a negatively charged particle with another chloride ion in outer coordination sphere is formed.

Translated by Š. Kováč

LITERATURA

1. Čeleda J., *Sborník Vysoké školy chemickotechnologické Praha. Anorganická technologie* **5**, 17 (1964).
2. Jedináková V., Čeleda J., *Sborník Vysoké školy chemickotechnologické Praha. Anorganická chemie a technologie* **B 7**, 79 (1966).
3. Čeleda J., Jedináková V., *Collection Czech. Chem. Commun.* **32**, 271 (1967).
4. Jedináková V., Čeleda J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **32**, 1679 (1967).
5. Šmirous F., Čeleda J., *Sborník Vysoké školy chemickotechnologické Praha. Anorganická chemie a technologie* **B 7**, 67 (1966).
6. Michalec Č., Kořínek J., Musil J., Růžička J., *Elektroforéza na papíře a v jiných nosičích*, 142. Nakladatelství ČSAV, Praha 1959.
7. Čeleda J., *Sborník Vysoké školy chemickotechnologické, Praha. Anorganická chemie a technologie* **B 11**, 5 (1967).
8. Šmirous F., *Kandidátská disertační práce. Vysoká škola chemickotechnologická, Praha 1964.*
9. Rossotti F. J. C., Rossotti H., *Opredelenije konstant ustojčivosti i drugich konstant ravnovesija v rastvorach*. Mir, Moskva 1965.
10. Pučar Z., *Anal. Chim. Acta* **17**, 476 (1957).
11. Betts R. H., Michels R. A. K., *J. Chem. Soc., Suppl. 2*, **1949**, 286.
12. Vdovenko V. M., *Chimija urana i transuranovych elementov*, 193. Izdatelstvo Akademii nauk, Moskva 1960.
13. Banerjee D., Tripathi K. K., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **18**, 199 (1961).
14. Sillén G. L., Martell A. E., *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*. Chemical Society, London 1964.

V revidovanej podobe 3. 7. 1967

Adresa autorů:

Doc. Ing. Jiří Čeleda, CSc., Ing. Věra Jedináková, CSc., Ing. František Šmirous, CSc., Vysoká škola chemickotechnologická, Praha 6 — Dejvice, Technická 1905.