by the lower ripeness of the sugar-beet demands less lime than by the higher ripeness, buť at the same time the higher optimal coagulation valne will be reached. The optimal basicity of the first saturation is therefore the higher, the riper sugar-beet is. It has been found that on this coagulation value the ration of the total nitrogen to the protein nitrogen in the original sugar-beet juice has an important influence.

Research Department of the Sugar Industry of the Food Industry at the Technical University in Bratislava.

Literatúra:

1 *J. Vašátko:* Listy cukrov. *62,* 1945/46, 163,
2. *J. Vašátko a L. Závodský:* Chem. Zvesti *4,* 136 (1950).
3. *J. Vašátko:* Listy cukrov *51,* 1932—33, 415, 423.
4. *J. Vašátko:* Listy cukrov. *25,* 1933—34, 149.
5. *J. Vašátko:* Listy cukrov *52,* 1933—34, 157.
6. *J. Vašátko:* Listy cukrov *52,* 1933—34, 165.
7. *J. Vašátko:* Listy cukrov, *52* 1933—34, 245.
8. *Vl. Staněk, J. Vondrák:* Listy cukrov, *40,* 1921—22, 97, 545.
9. *J. Dědek:* Ann. IVe Congr. Int. Techn. et, Chim, Ind, Agric, 1935, II; 154:
10. *J. Vašátko:* Listy cukrov. *56,* 1937—38, 495.
11. *H. Freundlich:* Súkromné oznámenie.
12, *H. Freundlich a A. Rosenthal:* Kolloid-Zt. *37,* 1925, 129.
13. *H. Freundlich a A. Rosenthal:* Kolloid-Zt, *40,* 1926, 19.
14. *H. Freundlich a K. Söllner:* Kolloid-Zt. *45,* 1928, 348.

K vzorcu uranylu

BLAHOSLAV STEHLÍK

Meraním osmotického a aktivitného koeficientu potvrdili R. A. Robinson, J. W. Wilson a H. S. Ayling,[1]), že dusičnan uranylu možno považovať za úplne ionizovaný na 3 ióny. Z toho síce vidno, že katión je dvojmocný, nedá sa však rozhodnúť medzi vzorcami $UO^{\cdot\cdot}$ a $U(OH)^{\cdot\cdot}_4$. L. V. Coulter, K. S. Pitzer a W. M. Latimer[2]) pri porovnávaní entropií rozmanitých katiónov označili formu $U(OH)^{\cdot\cdot}_4$ za pravdepodobnejšiu. Svoj názor podopierajú tiež pozorovaním, že pri vysušovaní $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ nad kyselinou sírovou sa neodstránia 2 kryštalové vody.

Keď nesúhlas medzi pozorovaniami Ramanovho spektra, ktoré konali jednak G. U. T. Conn a K. K. Wu[3]) a jednak B. S. Satyanaryana,[4]) vysvetlil H. W. Crandall[5]) ako vplv

tvorenia sa komplexov v koncentrovaných roztokoch, ukázal M. Kasha,[6]) že toto spektrum, ako aj spektrum fluorescenčné, ktoré pozoroval B. S. Satyanarayana,[7]) súvisí so súmerným kmitaním väzieb medzi uránom a dvoma kyslíkmi v $UO^{\cdot\cdot}_2$. Rovnako vysvetlili R. H. Betts a B. G. Harvey[8]) infračervené spektrum, ktoré pozoroval H. C. Thomas.[9]) Na lineárnu skupinu uránu s dvoma kyslíkmi ukazujú aj röntgenometrické analýzy solí uránu, o ktorých súborne referuje I. Fankuchen.[10])

H. W. Crandall[5]) použitím izotópu kyslíka 18 stopoval výmenu kyslíka medzi uranylovým iónom a vodou a podopred pravdepodobnosť kovalentne viazaného komplexu $UO^{\cdot\cdot}_2$. Ión $U(OH)^{\cdot\cdot}_4$ by mohol jestvovať iba tak, že by jedna dvojica hydroxylov bola viazaná silnejšie ako dvojica druhá.

Metóda.

J. Janok[11]) zistil na rade dvojmocných katiónov úmernosť ich trstinového čísla s druhou odmocninou iónovej váhy. Tento vzťah v úprave

$$M = k_i^* x_i^2 \qquad (1)$$

poskytuje možnosť ustáliť iónovú váhu dvojmocného katiónu M z jeho trstinového čísla x pomocou empirického koeficientu k_i^*. Tento koeficient, ktorý závisí od akosti použitého jednomocného alkoholu, uvádza tab. I pre metanol m, etanol e a butanol b.

Taubuľka I.

	M	x_m	x_e	x_b	1000× k_m^*	k_e^*	k_b^*
$Ca^{\cdot\cdot}$	40,1	15	11	9,5	178	332	444
$Mn^{\cdot\cdot}$	54,9	17		11	191	—	445
$Zn^{\cdot\cdot}$	65,4	19	14	12	181	334	445
$Sr^{\cdot\cdot}$	87,6	21	16,5	14	199	322	448
$Cd^{\cdot\cdot}$	112,4	24	19	16	195	311	440
$Ba^{\cdot\cdot}$	137,4	—	21	18	—	312	425
				stred	189	322	445

Keď uranyl má formu $UO^{\cdot\cdot}_2$, bude platiť vzťah (1), ktorý ukáže iónovú váhu 270.

Keď uranyl má formu $U(OH)^{\cdot\cdot}_4$, dajú sa očakávať dve možnosti. Prvá je tá, že vodíky nie sú kladne polárne a že bude platiť vzťah (1), ktorý ukáže iónovú váhu 306. Druhá možnosť je tá,

že vodíky sú kladne polárne a že trstinové číslo sa bude riadiť vzťahom, ktorý vyplýva z teórie vodíkového mostíka: [12])

$$x = 4(k - 1), \qquad (2)$$

kde k je koordinačné číslo.

Výsledky merania.

ukazuje tab. II, ktorá uvádza najprv koncentrácie použitých alkoholov A a ich objemový pomer v tej smesi s $m/20$ dusičnanom ura-

Tabuľka II.

m	A	A	B	x	x'	M
2	metanol	42	40	42	38	256
2	etanol	33	40	33	29	270
1/2	butanol	28	10	28	24	274
					stred	267

nylu, ktorá odpovedá priesečníku oblúkov v osmometrickom diagrame. Nájdené trstinové číslo x je súčtom trstinového čísla katiónu $x^{\cdot}$ a dvojnásobku trstinového čísla aniónu x':

$$x = x^{\cdot} + 2x'.$$

Keď NO_3' má podľa M. Lišku [13]) $x' = 2$, potom uranyl má

$$x^{\cdot} = x - 4.$$

Hodnoty $x^{\cdot}$ nevyhovujú vzťahu (2), ale riadia sa vzťahom (1), podľa ktorého sa vypočítaly hodnoty M za použitia stredných hodnôt k_i^* uvedených v tab. I. Stred nájdených hodnôt $M = 267$ súhlasí uspokojive s teoretickou hodnotou 270, ktorá prislúcha forme $UO^{\cdot\cdot}_2$. Možnosť formy $U(OH)^{\cdot\cdot}_4$ s iónovou váhou 306 sa tým súčasne vylučuje.

Diskusia.

Spomenutí autori, ktorí z merania entropie usudzovali na väčšiu pravdepodobnosť formy $U(OH)^{\cdot\cdot}_4$, pripúšťajú aj možnosť formy $UO^{\cdot\cdot}_2$ v tom prípade, že sa voda viaže k tomuto iónu pevnejšie ako napr. k $Ba^{\cdot\cdot}$ Keď molekuly hydratovej vody, ako upozornil D. D. Eley,[14]) sú pospájané vodíkovými mostíkmi na spôsob ľadu, v ktorého dutine sa ukladá ión napr. $Ba^{\cdot\cdot}$, môžeme si predstaviť, že kyslíky iónu $UO^{\cdot\cdot}_2$ sa viažu k hydratovanej vode vodíkovým mostíkom. Obrazne môžeme povedať, že ľad kryštalovej vody, ktorý ión $Ba^{\cdot\cdot}$ iba obkolesuje, k iónu $UO^{\cdot\cdot}_2$ priamo primrzáva. A toto pevnejšie spojenie iónu s hydratovou vodou má vplyv na jeho entropiu.

Súhrn.

Osmometrickou metódou sa potvrdila forma uranylového iónu $UO^{\cdot\cdot}_2$ a odmietla sa možnosť formy $U(OH)^{\cdot\cdot}_4$.

Došlo 4. mája 1950.

Ústav fyzikálnej chémie
Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave.

Summary.

B. Stehlík: *To the structure of uranyl ion.* By the osmometric method using the rush membrane the form $UO^{\cdot\cdot}_2$ is confirmed. The form $U(OH)^{\cdot\cdot}_4$ have been rejected.

Received May 4. 1950.

Institut of Physical Chemistry,
Technical University, Bratislava.

Literatúra.

1. *R. A. Robinson — J. Wilson — H. S, Ayling:* J, Amer Chem, Soc, *64,* 1469 (1942).
2. *L. V. Coulter — K. S. Pitzer — W. M, Latimer:* ibid. *62,* 2845 (1940),
14, *G, K, T, Conn — K. K. Wu:* Trans. Farad. Soc. *34,* 1483 (1938).
4. *B. S. Satyanaryana:* Proc. Ind. Acad. Sci. *15* A, 414 (1942),
5, *H, W. Crandall:* J. Chem. Phys, *17,* 602 (1949).
6. *M. Kasha:* ibid. *17,* 349 (1949).
7. *B. S, Satyanaryana:* J. Mysore Univ. *4,* 57 (1943).
8. *R, H, Betts — B. G. Harvey:* J. Chem. Phys. *16,* 1089 (1948):
9, *H, C. Thomas:* J. Amer. Chem. Soc. *66,* 1664 (1944).
10. *I, Fankuchen:* Phys. Rev. *43,* 1048 (1933).
11. *J. Janok:* Chem, zvesti *4,* (1950).
12. *B, Stehlík — A. Tkáč,* Collection *14,* 10 (1949).
13. *M. Liška:* Chem. zvesti, dosiaľ nepublikované.
14. *D. D, Eley:* Trans. Farad. Soc, *40,* 192 (1944).

Osmometrická štúdia katiónov

JÁN JANOK

Trstinovou blanou indikované molekulové slúčeniny jednomocných alkoholov s látkami, ktoré obsahujú polárne kladné vodíky, vysvetlili B. Stehlík a A. Tkáč[1]) tak, že vodíkové mostíky medzi rozpustenou látkou a kyslíkom vody sa nahradzujú vodíkovými mostíkmi medzi rozpustenou látkou a alkoholom. Pretože katióny kovov sú hydratované, dá sa očakávať, že trstinová blana