

# JANINA CHOJNACKA

(1914–1977)

Chemik nieorganik



Janina Chojnacka, córka Franciszki i Jerzego Kuźmy, urodziła się 22 czerwca 1914 roku w Krakowie. Po ukończeniu szkoły powszechnej i państwowego gimnazjum im. Królowej Wandy w Krakowie rozpoczęła w październiku 1933 roku studia na Wydziale Filozoficznym Uniwersytetu Jagiellońskiego (kierunek chemia), które ukończyła w 1938 roku, uzyskując stopień magistra filozofii w zakresie chemii. Po wyjściu za mąż (18 marca 1939 roku) za Józefa Chojnackiego, późniejszego profesora Uniwersytetu Jagiellońskiego, przeniosła się wraz z mężem do Lwowa, gdzie mąż otrzymał posadę starszego asystenta na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Jana Kazimierza. Tam zastała ich wojna w 1939 roku i tam też spędziła lata okupacji do 1944 roku. Po opuszczeniu Lwowa w 1944 roku państwo Chojnacy powrócili na stałe do Krakowa. Cały okres wojny nie pracowała zawodowo i jak wiele osób z jej pokolenia musiała nadrabiać blisko sześć lat straconych pod względem zawodowym.

W czerwcu 1945 roku została przyjęta do Zakładu Chemii Farmaceutycznej Uniwersytetu Jagiellońskiego w charakterze starszego asystenta. W listopadzie tego samego roku, na skutek redukcji etatów, straciła pracę. Mimo to pozostała nadal w Zakładzie w charakterze wolontariuszki, pełniąc obowiązki asystenta. Od 1 stycznia 1946 roku objęła kierownictwo Laboratorium Chemiczno-Analitycznego Okręgowej Izby Aptekarskiej w Krakowie mieszczącym się przy Zakładzie Chemii Farmaceutycznej UJ, gdzie pracowała aż do marca 1947 roku. W międzyczasie, z dniem 1 września 1946 roku ponownie uzyskała etat starszego asystenta. W związku z reorganizacją uczelni i utworzeniem Akademii Medycznej została przeniesiona wraz z Zakładem Chemii Farmaceutycznej do Akademii Medycznej, gdzie na stanowisku starszego asystenta pracowała do 31 sierpnia 1954 roku.

1 listopada 1954 roku rozpoczęła ponownie pracę w Uniwersytecie Jagiellońskim, w Zakładzie Chemii Nieorganicznej UJ, gdzie zajmowała kolejno stanowiska: starszego asystenta (1954–1957), adiunkta (1957–1965), starszego wykładowcy (1965–1970) i docenta (1970–1977). Doktoryzowała się w 1961 roku, zaś stopień doktora habilitowanego uzyskała w 1970 roku. Zmarła w dniu 13 listopada 1977 roku, dwa lata po śmierci ukochanego męża prof. dr Józefa Chojnackiego, z którego nagłym odejściem nigdy nie potrafiła się pogodzić. Spoczywa na cmentarzu Rakowickim.

## Sylwetka naukowa

W karierze naukowej doc. dr hab. Janiny Chojnackiej, tak dramatycznie przerywanej wydarzeniami losowymi, można wyróżnić trzy okresy. Pierwszy to okres przedwojenny, gdy pod koniec studiów rozpoczęła pracę pod kierunkiem profesora chemii organicznej Karola Dziewońskiego (1876–1943), zajmując się kondensacją fenyloacetanilidu z karbodifenyloimidem. Wyniki te zostały zamieszczone w dwóch publikacjach (K. Dziewoński, W. Dymek) z zaznaczeniem współautorstwa Janiny Kuźmy.

Drugi okres to powrót po okresie wojennym do pracy naukowej w Zakładzie Chemii Farmaceutycznej najpierw Uniwersytetu Jagiellońskiego, a następnie Akademii Medycznej kierowanym przez prof. dr. A. Kocwę. Tutaj, pomimo przerw w pracy na uczelni, prowadziła praktycznie zupełnie samodzielne badania nad analizą grupy związ-

ków pirazolonowych mających zastosowanie w lecznictwie. W pracach tych stosowała nowoczesne na owe czasy metody badawcze, takie jak chromatografia, fotokolorymetria i potencjometria. Z tego zakresu opublikowała trzy prace.

Najbardziej twórczy był trzeci okres, gdy rozpoczęła pracę w Zakładzie Chemii Nieorganicznej UJ kierowanym przez prof. dr. Wiktora Jakóba (1986–1971). Tutaj w czerwcu 1961 roku uzyskała stopień doktora nauk przyrodniczych za pracę pt. *Badania nad izopolikwasami molibdenu* (promotor: prof. dr Wiktor Jakób), zaś w 1970 roku uzyskała stopień doktora habilitowanego za pracę pt. *Studia nad anionową polimeryzacją oksykwasów Mo(VI) i W(VI)*. Jej dorobek naukowy z tego okresu obejmuje szesnaście publikacji. Najwcześniejsze z nich dotyczyły badań polarograficznych i potencjometrycznych izopolikwasów molibdenu. Badania te doprowadziły do opracowania nowej metody nazwanej „elektromigracją izomatrycową”, polegającej na wykorzystaniu elektromigracji jonów znaczonych za pomocą radioizotopów, do badania równowag w roztworze i do pomiaru ruchliwości jonów. Dzięki tej metodzie można było określić monomeryczne i polimeryczne formy obecne w roztworach izopolikwasów molibdenu(VI) i wolframu(VI) w różnych warunkach pH i przy różnych stężeniach reagentów. Badania te zostały później poszerzone o syntezę odpowiednich faz stałych oraz o rentgenograficzne określenie struktury izopolimolibdenianów i izopoliwolframianów z kationami organicznymi. Przy badaniach tych nawiązała współpracę z Instytutem Fizyki Jądrowej w Krakowie oraz z Zakładem Krytalografii i Krytalofizyki UJ. W roku 1965 prowadziła badania na Uniwersytecie w Cluj (Rumunia), współpracując z Profesorem R. Ripan, wybitną specjalistką w dziedzinie chemii koordynacyjnej i polimerów nieorganicznych. Odwiedziła również Uniwersytet w Bratysławie (1963), w Jenie (1969), Kijowie (1971) i Moskwie (1973). Za działalność naukową otrzymała w 1974 roku nagrodę rektora UJ.

## Działalność dydaktyczna i organizacyjna

Doc. dr hab. Janina Chojnacka była znakomitym nauczycielem akademickim i bardzo poważnie traktowała swoje obowiązki dydaktyczne. Przez cały okres pracy w Zakładzie Chemii Nieorganicznej była kierownikiem laboratorium z analizy jakościowej, a następnie z chemii ogólnej i nieorganicznej dla studentów I i II roku chemii, dbając nie tylko o właściwy tok studiów i modernizację zajęć, ale także o punktualność, porządek i dyscyplinę. Jest ona współautorem skryptu *Ćwiczenia z chemii ogólnej i nieorganicznej*, Kraków 1970, który został później wydany w postaci podręcznika akademickiego *Ćwiczenia z chemii ogólnej i nieorganicznej*, Część 1 i 2, Warszawa 1974. Była głównym organizatorem przedstawionego tam nowatorskiego programu ćwiczeń, co wiązało się z całkowitą reorganizacją pracowni studenckiej oraz przygotowaniem nowych testów sprawdzających wiedzę studentów. Jej wykład z analizy chemicznej cieszył się dużym zainteresowaniem studentów. Była również opiekunem kilkunastu prac magisterskich i promotorem jednej pracy doktorskiej. Aktywnie uczestniczyła w pracach Krakowskiego Oddziału Polskiego Towarzystwa Chemicznego i w latach sześćdziesiątych przyczyniła się wraz ze swym mężem do rozwoju życia naukowego środowiska chemików krakowskich.

## Charakterystyka osobowości

Doc. dr hab. Janina Chojnacka była osobą o wielkich zaletach charakteru, niezwykle prawą, sprawiedliwą i bezkompromisową. Stanowiła wzór rzetelności naukowej i odpowiedzialności za wszystkie powierzone jej zadania. Te cechy charakteru nie ułatwiały jej życia i kariery naukowej w Polsce Ludowej. Cieszyła się natomiast ogromnym autorytetem zarówno ze strony kolegów i przełożonych, jak i młodszych współpracowników i studentów.

## Bibliografia

Doc. Janina Chojnacka jest autorem lub współautorem około trzydziestu publikacji naukowych.

Do najważniejszych prac J. Chojnackiej można zaliczyć:

1. J. Chojnacka, *Wpływ pH roztworu na ruchliwość jonów izopolikwasów molibdenu*, Roczniki Chemii, 37, 1963, s. 259.
2. J. Chojnacka, *Protonation of the Molybdate Ion in Nitric and Perchloric Acid Solutions*, Roczniki Chemii, 39, 1965, s. 161.
3. J. Chojnacka, *Mobility of the Tungstates and Their Polymerization*, Roczniki Chemii, 41, 1967, s. 859.
4. J. Chojnacka, *Application of Isomatrix Electromigration to the Investigation of the Condensation of  $WO_4^{2-}$  Ions*, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 1971, s. 1345.
5. J. Chojnacka i M. Madejska, *Slow Reactions of Molybdates in Acidic Medium and Formation of Fibrous and Laminar Polymers*, Roczniki Chemii, 46, 1972, s. 553.
6. J. Chojnacka, *The  $WO_4^-$  Ion Protonation Constants Determination*, Roczniki Chemii, 47, 1973, s. 1359.
7. J. Chojnacka and E. Hodorowicz, *Studies on Potassium Paratungstate*, Roczniki Chemii, 49, 1975, s. 29.
8. J. Chojnacka, E. Hodorowicz and S. Sagnowski, *Studies on Water Bonding in Potassium Paradodecatungstate*, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1976, s. 1811.
9. J. Chojnacka, E. Hodorowicz and K. Stadnicka, *Analytical and Crystal Data for the Reaction Product of  $WO_4^-$  with an Organic Base*, Roczniki Chemii, 51, 1977, s. 1593.
10. J. Chojnacka, E. Hodorowicz, *Polytungstates with the Organic Cation – I. Synthesis and Chemical Properties of Sodium-Tetramethylammonium Decatungstate*, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1981, s. 3175.

Opracowano na podstawie:

1. Dokumenty udostępnione przez Archiwum UJ.
2. Relacja ustna siostry, Pani Zofii Brablec.
3. Wspomnienia własne.

### PROTONATION OF THE MOLYBDATE ION IN NITRIC AND PERCHLORIC ACID SOLUTIONS

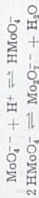
by Janina CHOJNACKA

Department of Inorganic Chemistry, Jagiellonian University, Kraków

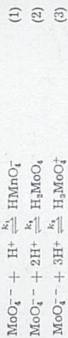
Metoda elektromigracji oznaczono kumulatywne stężenie równowagi trzypoziomej protonacji jonu  $MoO_4^{2-}$  w roztworach  $HNO_3$  i  $HClO_4$ .  
Означили кумулятивное содержание равновесной трехпозиционной иона  $MoO_4^{2-}$  в  $HNO_3$  и  $HClO_4$  методом электромиграции.

Cumulative equilibrium constants of the three-stage protonation of molybdate ions in  $HNO_3$  and  $HClO_4$  were determined by the method of electromigration.

The formation of  $Mo(VI)$ -isopolyacids depends on the pH and on the concentration of molybdate ions present in the solution. Two simultaneous processes may occur here: the first seems to consist in protonation of molybdate ions and the second — depending on the concentration of molybdate ions — in their condensation. As a simplest example of such reactions we can write:



The previous paper<sup>1</sup> dealt with the protonation of molybdate ions in highly diluted solutions, i.e. in conditions in which the process of condensation can hardly occur. By use of the theory proposed in this paper concerning the migration of  $Mo(VI)$ -ions in diluted solutions and on the basis of experimental values obtained by the electromigration method the relative equilibrium constants  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  of the protonation of the molybdate ion have been determined:



The results discussed in paper<sup>1</sup> were obtained in the case of solutions acidified with acetic acid. In the light of the results of polarographic investigations it was assumed that the same constants would be obtained in the case of solutions acidified with  $HNO_3$  and  $HClO_4$ . In spite of the fact that neither of the acids,  $HNO_3$  and  $HClO_4$ , is considered able to form complexes, the polarographic measurements<sup>2</sup> carried out in acidified solutions indicate that the influence exerted by these acids is different in each case.

### APPLICATION OF ISOMATRIX ELECTROMIGRATION TO THE INVESTIGATION OF THE CONDENSATION OF $WO_4^{2-}$ -IONS

JANINA CHOJNACKA

Department of Inorganic Chemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland

(First received 16 January 1970; in revised form 1 July 1970)

**Abstract**—The aggregates formed on acidification of alkali tungstate solutions were studied by the new method of isomatrix electromigration with  $^{187}W$ . The relation of the mobility of the anions to their condensation is discussed. In solutions of pH < 6.5, equilibrium is established very slowly. Evidence of two forms of paratungstates and three forms of metatungstates with 6, 12 and 24 atoms of tungsten in the polyions is given. There is also a polydispersed form of  $\beta$ -metatungstate. For pH < 4 a process of depolymerization occurs. Reasons for the disagreement in the data on polytungstates are discussed.

#### INTRODUCTION

THE CONDENSATION processes of the  $WO_4^{2-}$  ion in solution, the formation conditions of the isopolytungstates and their structure, are very poorly characterized in spite of numerous papers [1, 2].

To study this problem a new method of isomatrix electromigration is used. It consists in a modification of the electromigration process in such a way as to enable one to explore the mobilities of different complex species without affecting the migration of any component and without disturbing the equilibrium between the polyions of the same type of the filter paper strips forming the matrix. In the preceding electromigration and pH measurements the mobility of the solution had the same value and the pH was the same. In the present method the solution studied, the only difference being that the latter is also labelled with  $^{187}W$ . Under these conditions any region of the filter matrix is constant in composition and identical with that of the sample labelled with isotope. Hence the chemical equilibria of the polyions are undisturbed although the labelled species are and become separated. Isotopic exchange is the only process which may disturb to a large extent the picture of the distribution. In the case of tungstates no signs of isotopic exchange were observed.

Studies of sodium tungstate solutions at concentrations of 0.01 M, 0.02 M and 0.05 M and pH range from 11 to 2.2 were carried out at a determined pH after 1, 24, 240 hr and sometimes after 4 and 6 weeks. The electromigration analyses were carried out applying Durum's technique [3] modified by the use of a hydraulic press.

1. D. L. Kepert, *Progress in Inorganic Chemistry* Vol. 4, p. 199, Albert Cotton, (1962).
2. O. Glemser, W. Holzner, W. Hölbe and E. Schwarzman, *Z. Naturf.* **20b**, 725 (1965).
3. J. Durum, *Electromigration and Paper Chromatography and Paper Electro-phoresis* p. 510, New York (1958).

Strony tytułowe publikacji Janiny Chojnackiej pt. *Protonation of the molybdate ion in nitric and perchloric acid solutions* („Roczniki Chemii” 39, 1965, s. 161) oraz *Application of isomatrix electromigration to the investigation of the condensation of  $WO_4^{2-}$  ions* („J. Inorg. Nucl. Chem.” 33, 1971, s. 1345)

### THE $WO_4^{2-}$ ION PROTONATION CONSTANT DETERMINATION

by Janina CHOJNACKA

Department of Inorganic Chemistry, Jagiellonian University, Kraków

Wyznaczenie stałej protonowania jonów wolframanowego przez pomiar względnych ilości jonów wolframanowych metodą izometrycznej elektromigracji z użyciem izotopu  $^{182}W$ .

Определение константы протонации иона  $WO_4^{2-}$  на основании изменения относительных количеств изотопов  $^{182}W$  электрометрической электромиграции с азотсодом ион.

Protonation constant of  $WO_4^{2-}$  ion was determined by the measurement of relative amounts of isotopes during the method of isometric electromigration with  $^{182}W$  isotope.

Introduction of hydrogen ions to a solution of orthotungstates leads to protonation of  $WO_4^{2-}$  ion similarly as in the case of  $MoO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $VO_4^{3-}$  and  $VO_4^{2-}$  ions. As Schwa z e n b a c h<sup>1</sup> has shown<sup>2</sup> protonation of tungstate ions leads to the formation of polytungstates, which in turn produces the slow condensation reactions<sup>3,4</sup> leading to formation of solvates.

In one of my previous dealing mainly with condensation processes of  $WO_4^{2-}$  ion in solutions<sup>5</sup>, the equilibrium constant  $k_1$  of the reaction:

$WO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HWO_4^-$  was estimated from measurements of relative mobility of ions. This estimation was done independently.

In the present paper an attempt has been undertaken to determine the protonation constant basing on 150 experimental data and the results confronted in two ways: 1) by measurements of relative amount of monomers and calculation of the degree of their protonation, 2) by measurement of relative mobility of monomeric ions.

#### EXPERIMENTAL

The method of isometric electromigration with  $^{182}W$  isotope was used<sup>6,7</sup>. It makes possible the determination of relative mobility of monomers and dimers of the monomer. The measurements were carried out for a series of sodium tungstate solutions of initial concentrations of  $C = 0.5$  m, 0.025 m, 0.0125 m and at the value of  $Z = 2$  and  $Z = 1$  at different concentrations of tungsten  $C_T$ . Their pH value was determined on the first and 24th concentration of  $C_T$  and 2000 sec after the preparation of the solutions (for  $Z \geq 0.05$  after the addition of  $HNO_3$ ). The measurements were carried out with a relatively narrow pH range 7.8–6.6. For each

\*  $Z$  is the amount of  $H^+$  g-ions per 1 W g-atom.

### STUDIES ON WATER BONDING IN POTASSIUM PARADODECATUNGSTATE

JANINA CHOJNACKA and EWA HODOROWICZ  
Department of Inorganic Chemistry, Jagiellonian University,  
ul. Kasprowicza 44, 30-348 Kraków, Poland

and

STANISLAW SAGNOWSKI  
Institute of Nuclear Physics, ul. Radzikowskiego 152, 31-042 Kraków, Poland

(Received 18 April 1975)

Abstract—Water molecules of crystalline potassium paratungstate B by means of IR and NMR spectroscopy indicate the presence of two different  $OH_2^+$  groups. One is coordinated to the metal and the formula of the polytungstate is  $K_{10}W_{12}O_{42}(H_2O)_2(OH)_2(OH_2)_2(H_2O)_2$ .

#### INTRODUCTION

Potassium polytungstates<sup>1</sup> obtained by us has been defined as paratungstate of stoichiometric formula  $K_8(O_2)W_{12}O_{42}(OH)_2(OH_2)_2$ . Thermogravimetric and spectroscopic studies have shown that water contained in the polytungstate is coordinated to the metal. The thermal analysis curves exhibit endothermal effects at temperatures of 110, 185, 315 and 390°C, the first 3 of which are due to the loss of water molecules as a result of structural transformation. The salt was therefore dehydrated by heating the sample to constant mass at a temperature of 390°C. The first 3 endothermic effects were lost and the sample was cooled to 330°C–340°C. On the diffractograms (1) during the dehydration of the first 3 endotherms (to 370°C) no change in the general structure is observed, a diffraction pattern different from the initial one indicating that the sample becomes amorphous. The structure of the sample after the 3rd endotherm is transformed into a monoclinic one.

Taking into consideration measurements it can be assumed that in the paratungstate under study 6 moles of water occur as water of crystallization, the remaining 3 fibrous vibrations two of the water molecules (II and III) are coordinated to the metal in the form of coordinated moles of  $H_2O$  or  $OH$  ions. The formula of potassium paratungstate should be then  $K_{10}W_{12}O_{42}(OH)_2(OH_2)_2(H_2O)_2$ . The structure of potassium paratungstate group is not known. The structure of  $WO_4^{2-}$  group are the structural elements in the potassium paratungstate obtained, a spectroscopic examination of the IR region and a nuclear magnetic resonance study have been carried out.

#### EXPERIMENTAL

For polytungstate synthesis the method described by the IR spectra were taken in KBr at 30°C and in liquid within the range 400–4000  $cm^{-1}$  on a double-beam IR spectrophotometer. Dehydration was performed at temperatures of 185, 315 and 390°C and the products obtained were treated with liquid  $D_2O$ . NMR spectra were recorded for a polycrystalline sample in the temperature range 90 to –220°C on a broad line spectrometer

operating with a heterodyne-type magnetic field at a frequency of 170.13 MHz.

#### RESULTS AND DISCUSSION

The IR spectra obtained are presented in Fig. 1. The bands at 446, 490, 625, 726, 845, 890 and 940  $cm^{-1}$  can be ascribed to oscillations of metal-oxygen groups (I–4).

Dehydration of the paratungstate at 390°C, as observed on the thermal analysis curves, leads to the formation of a band in the IR spectra at 1655  $cm^{-1}$ . On dehydration this band is split at 165°C into 2 components at 1615 and 1655  $cm^{-1}$ , the latter being weaker and completely disappearing at 190°C. The observed splitting of the band at 1655  $cm^{-1}$  is due to the presence of two different structure of 2 types of water of crystallization, which is in accordance with the results of thermogravimetric analysis (1) in the temperature range 110–390°C. The band at 1615  $cm^{-1}$  is attributed to the coordinated moles of  $H_2O$  or  $OH$  ions, which disappear with dehydration and disappearing at a temperature of 320°C. The typical broadened shape of the band indicates the presence of the hydrogen bond. The band at 1655  $cm^{-1}$  is attributed to the coordinated moles of  $H_2O$  or  $OH$  ions. The typical broadened shape of the band indicates the presence of the hydrogen bond. The band at 1655  $cm^{-1}$  is attributed to the coordinated moles of  $H_2O$  or  $OH$  ions, which disappear with dehydration and disappearing at a temperature of 320°C. The typical broadened shape of the band indicates the presence of the hydrogen bond. The band at 1655  $cm^{-1}$  is attributed to the coordinated moles of  $H_2O$  or  $OH$  ions, which disappear with dehydration and disappearing at a temperature of 320°C. The typical broadened shape of the band indicates the presence of the hydrogen bond.

Previous investigations of potassium paratungstate<sup>2</sup> and these authors attribute the formula  $(W_{12}O_{42})_n^{2-}$  and  $[HO_2W_2O_7]_n^{2-}$  respectively to the coordinated anion.

Figure 2 presents the first derivatives of the resonance bands of the  $OH_2^+$  groups. The observed change of shape and width of the bands indicates the occurrence of molecular motions in the crystalline lattice. For instance a narrow central line in the derivative of the  $OH_2^+$  band indicates the presence of the molecules of water rotating isotropically or even performing translational motion. The water component of the

Strona tytułowa publikacji J. Chojnackiej pt. *The  $WO_4^{2-}$  ion protonation*, opublikowanej w „Rocznikach Chemii” (1973) oraz strona tytułowa publikacji J. Chojnackiej, E. Hodorowicz i S. Sagnowskiego pt. *Studies on water bonding in potassium paratungstate* („J. Inorg. Nucl. Chem.” 38, 1976, s. 1811)