

УДК 541.13 : 546.791

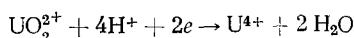
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УРАНА НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р. Ш. Еникеев, С. И. Хан и [М. Т. Козловский]

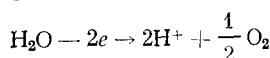
В водных растворах на ртутном электроде шестивалентный уран восстанавливается до четырехвалентного или трехвалентного состояний, а в некоторых случаях даже до металла. Число наблюдаемых стадий катодного процесса, а также конечная валентная форма урана зависят от состава раствора, в частности, от присутствия комплексообразователей и pH среды. Как аналитический метод полярография урана в настоящее время находит ограниченное применение.

Библиография — 131 наименование.

Первые работы, посвященные электролизу водных растворов солей урана с ртутным катодом, были опубликованы в 1880 г.¹⁻². В этих и последующих работах³⁻⁹, выполненных в 1901—1919 г., показано, что при электролизе водных растворов хлоридов, сульфатов, нитратов, ацетатов и карбонатов шестивалентного урана амальгама урана не образуется, так как на ртутном катоде в зависимости от начального pH выпадают осадки гидроокисей четырехвалентного или шестивалентного урана из-за подщелачивания растворов во время электролиза (в отсутствие в растворе сильных комплексообразователей шестивалентный уран выпадает в осадок при pH>4,5, а четырехвалентный — при pH>3,5¹⁰⁻¹³). Действительно, на катоде восстановление шестивалентного урана происходит с участием ионов водорода по схеме^{10, 14}:



а в анодном процессе на тот же расход электричества образуется меньшее количество ионов водорода:



В присутствии же окисляющихся на аноде ионов, например хлоридов или ацетатов, подщелачивание растворов происходит в большей мере. По этой причине в настоящее время широко распространено мнение, что при электролизе водных растворов восстановление урана на ртутном катоде до металла не происходит^{10-12, 15-18} [потенциал системы: U³⁺/U_{мет.} = = -1,8 в (н. в. э.)¹⁹]. Более того, в аналитической практике электролиз с ртутным катодом известен как метод очистки урана от примесей других металлов^{10, 14, 20-24}.

В 1901 г. опубликовано сообщение о получении амальгамы урана электролизом с ртутным катодом солянокислого раствора четырехвалентного урана²⁵. В доказательство этого автор приводит пирофорность остатка после вакуумной отгонки ртути. Однако, по литературным данным, пирофорными свойствами обладает не только металлический уран, но также некоторые его окислы^{7, 26, 27}. Более поздние, специальные исследования^{28, 29} не подтвердили сообщение²⁵.

Электролитическое получение амальгамы урана из водных растворов, по сообщению²⁹, возможно только при выполнении определенных условий, а именно: высокой кислотности электролита (более 2 N H₂SO₄), высокой катодной плотности тока (более 6 a/cm²) и интенсивном охлаждении раствора. В указанных условиях за 4 часа образуется ~1 мл амальгамной пасты, содержащей 0,5 г металлического урана (3,3 вес. %), твердую фазу которой можно отделять от жидкой на стеклянном фильтре.

По сообщению этих же исследователей^{29, 30}, шестивалентный уран можно восстанавливать до металла не только электролизом с ртутным катодом, но и цементацией амальгамами цинка и олова, что противоречит ряду литературных данных, согласно которым цинк и его амальгама могут восстанавливать шестивалентный уран только до трехвалентного, а амальгама олова только до четырехвалентного состояния^{10, 14, 23, 31–33}.

В случаях электролиза растворов соединений шести- и четырехвалентного урана при умеренных плотностях тока (менее 0,5 a/cm²) на ртутном катоде уран может восстанавливаться предельно до трехвалентного состояния²⁸.

Амальгаму урана с содержанием ~0,016 вес. %, по сообщению³⁴, можно получать цементацией шестивалентного урана амальгамой натрия (0,13 вес. %) из ацетатных растворов с pH 4.

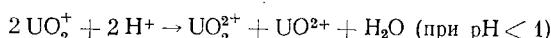
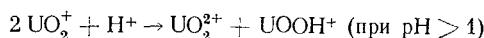
При электролизе водных растворов шестивалентного урана с твердыми катодами (Pt, Al, Ta, Nb, Cu, Pb и др.) происходит образование катодных кристаллических осадков^{2, 9, 35–45}: UO₂ или UF₄ (при электролизе фторидных растворов), что находит применение для приготовления препаратов урана при определении его изотопного состава α-спектрометрическим методом. Частичная или полная замена воды органическими растворителями несколько улучшает физические свойства этих осадков (плотность, равномерность распределения по поверхности катода), не меняя, однако, их состав^{2, 9, 10, 46–49}. Сообщение⁴⁸ о возможности восстановления урана до металла на твердом катоде в безводном спиртовом растворе не подтвердилось²⁷.

Таким образом, при электролизе водных и неводных растворов восстановление урана до металла на твердых катодах не происходит. Возможность же восстановления урана до металла на ртутном катоде обусловлена тем, что уран с ртутью образует интерметаллические соединения¹¹, что сдвигает потенциал системы: U³⁺/U_{мет.} в сторону менее отрицательных величин. Образованию амальгамы урана способствует также высокое перенапряжение разряда ионов водорода на ртутном электроде.

Как было показано выше, основной целью работ, посвященных изучению электролиза растворов различных соединений урана, являлось нахождение предельной степени его восстановления и, в частности, выявление возможности электролитического получения амальгамы урана. Кинетика же ступенчатого перехода урана из высших валентных состояний в низшие, как правило, не изучалась. В связи с этим для исследования электрохимического поведения урана на ртутном электроде определенный интерес представляет материал, полученный полярографическим методом.

Первые работы по полярографии шестивалентного урана были опубликованы в 1925 и 1928 г.^{50–52}. В них указано, что в солянокислых растворах с pH 1–2 на ртутном капельном электроде (р. к. э.) происходит многоступенчатое восстановление шестивалентного урана до трехвалентного состояния. Начиная с 1945 г., в печати появился ряд работ, посвященных систематическому исследованию полярографического поведения урана. Необходимо отметить, что большинство этих работ вы-

полнялось для расширения аналитического применения полярографии^{10, 23} и лишь в относительно небольшом их числе^{53–62} закономерности электрохимического поведения урана на ртутном электроде являлись основной целью исследования. В частности, в этих работах показано, что восстановление шестивалентного урана на р. к. э. является многоступенчатым процессом, который существенно зависит от состава раствора. В кислых растворах шестивалентного урана, не содержащих комплексообразователей, например в хлоридных или перхлоратных, наблюдаются две основные волны^{53–69} (см. рис. 1). Первая волна в области потенциалов от $-0,12$ до $-0,28$ в по нас. к. э., по общему мнению исследователей, отвечает обратимому восстановлению шестивалентного урана до пятивалентного состояния. При увеличении кислотности раствора выше $0,1 N$ потенциал полуволны первой стадии восстановления шестивалентного урана сдвигается в сторону отрицательных величин⁵³, а высота этой волны при постоянной концентрации шестивалентного урана возрастает. Это явление объясняется следующим образом⁵³. Пятивалентный уран, образующийся в результате электродной реакции, диспропорционирует в зависимости от кислотности раствора по следующим схемам^{53–69}:



С увеличением кислотности раствора скорость диспропорционирования пятивалентного урана возрастает, что, в свою очередь, повышает скорость регенерации шестивалентного урана и, следовательно, высоту первой волны. Это подтверждается уменьшением высоты первой волны

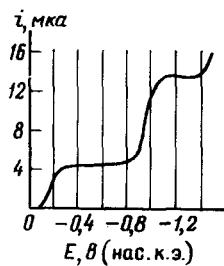


Рис. 1

Рис. 1. Полярограмма восстановления шестивалентного урана в растворе $10^{-3} M \text{ UO}_2\text{Cl}_2 + 0,03 M \text{ HCl} + 0,1 M \text{ KCl}$ и $2 \cdot 10^{-4} \%$ тимола⁵⁵

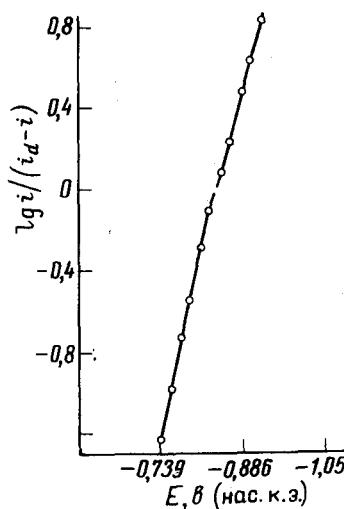


Рис. 2

Рис. 2. Анализ второй волны восстановления шестивалентного урана в растворе $10^{-3} M \text{ UO}_2(\text{ClO}_4)_2 + 0,1 M \text{ HClO}_4$ ⁵⁹

восстановления шестивалентного урана при введении в раствор четырехвалентного урана, в присутствии которого скорость диспропорционирования пятивалентного урана снижается⁵³. В случае же введения в раствор осадителей и комплексообразователей четырехвалентного урана высота этой волны увеличивается за счет ускорения реакции диспропорционирования пятивалентного урана⁶⁰. При кислотности раствора выше $5 N$ эта волна становится необратимой⁶⁰ из-за отщепления атомов кислорода от уранил-иона в объеме раствора⁷⁰. Необходимо отметить, что пропорциональность высоты первой волны концентрации шестива-

лентного урана выполняется только в интервале кислотности $0,01—0,1\text{ N}$, а при большей кислотности высота этой волны возрастает в большей мере, чем концентрация шестивалентного урана^{53—55}. Таким образом, конечным продуктом электродной реакции, отвечающей первой основной волне, может быть или четырехвалентный уран, или смесь четырехвалентного и пятивалентного урана (литературный материал по этому вопросу неоднозначен).

В водных хлоридных и перхлоратных растворах шестивалентного урана вторая основная волна, наблюдаемая в области потенциалов от $-0,7$ до $-1,2\text{ v}$ по нас. к. э., по мнению ряда исследователей^{53—67}, соответствует предполагаемому ими предельно возможному восстановлению урана до трехвалентного состояния. Необходимо отметить, что природа второй волны шестивалентного урана общепринятого объяснения не имеет, так как этой волне соответствует восстановление урана, валентное состояние которого однозначно не определено. Так, ряд исследователей^{53, 61} считают, что эта волна соответствует восстановлению пятивалентного урана до трехвалентного состояния, другие авторы^{56, 57} объясняют ее восстановлением смеси ионов пятивалентного и четырехвалентного урана до трехвалентного состояния. Некоторые исследователи⁵⁹ считают, что в сильнокислой среде ($>0,1\text{ N}$) из-за высокой скорости диспропорционирования пятивалентного урана вторая основная волна отвечает восстановлению только четырехвалентного урана до трехвалентного состояния. На графике с координатами: $E - \lg \frac{i}{i_d - i}$, соответствую-

щем указанной волне, наблюдается излом линии⁵³ или даже ее разрыв⁵⁹, что указывает на сложный характер электродного процесса, отвечающего данной волне (см. рис. 2). Высота второй волны при кислотности раствора около $0,1\text{ N}$ равна высоте первой волны; при повышении же кислотности сверх указанной величины высота второй волны увеличивается и в 6 N HCl достигает удвоенной высоты первой волны, которая, как это указывалось выше, тоже несколько возрастает⁶⁰. Увеличение высот обеих волн шестивалентного урана с повышением кислотности раствора можно объяснить тем, что они отвечают не только восстановлению урана, но и каталитическому разряду ионов водорода. Необходимо отметить, что для однозначного объяснения природы второй волны, а также первой, необходим материал, характеризующий кинетику диспропорционирования пятивалентного урана. Однако литературный материал по данному вопросу не отвечает указанному требованию (наиболее надежным методом исследования этой реакции в настоящее время является сама полярография шестивалентного урана^{71, 72}).

В растворах, не содержащих комплексообразователей, в интервале $\text{pH } 2—3,5$ вторая волна шестивалентного урана разделяется на две ступени с потенциалами полуволн, равными $-0,85$ и $-1,15\text{ v}$ по нас. к. э.^{55, 57, 59, 61}. В литературе нет общепринятого объяснения причин этого явления. Например, авторы^{55, 57} объясняют его следующим образом. При высоких pH на ртутном катоде часть шестивалентного урана или продуктов его восстановления образуют электрохимически индифферентные осадки, что исключает возможность количественного восстановления урана до конечного для водных растворов трехвалентного состояния. В растворах же с $\text{pH } 2—3,5$ эти осадки растворяются. Замедленность данного процесса обусловливает высокую кинетическую задержку восстановления урана, входящего в состав указанных осадков, что вызывает появление дополнительной ступени у второй волны. Однако растворение осадков урана в растворах с $\text{pH } 2—3,5$ исключает возможность их образования, вследствие чего вышеуказанное объяснение причин разде-

ления второй волны урана является необоснованным. Причина разделения второй волны шестивалентного урана на две ступени, по нашему мнению, следующая. Область рН, в которой наблюдается это явление, совпадает с тем интервалом рН, в котором по ряду сообщений^{64–67} наиболее устойчив пятивалентный уран. По некоторым данным⁷³, в этой области рН скорость диспропорционирования снижается настолько, что концентрация пятивалентного урана в растворе может достигать $10^{-3} M$. Поэтому в области рН 2–3,5 реакция диспропорционирования не успевает полностью переводить пятивалентный уран в шести- и четырехвалентное состояния. Оставшаяся же часть пятивалентного урана восстанавливается при потенциалах, имеющих промежуточные значения между потенциалами восстановления шестивалентного и четырехвалентного урана⁷⁴ и это восстановление проявляется как отдельная стадия.

Дополнительный материал о природе второй волны шестивалентного урана дают результаты некоторых исследований по поляграфии четырехвалентного урана. В частности, верхняя ступень второй волны шестивалентного урана совпадает по потенциалу полуволны с катодной волной четырехвалентного урана^{54, 57, 59}. Это подтверждает выдвинутое выше предположение, что в интервале рН 2–3,5 на первой стадии нет количественного восстановления шестивалентного урана до четырехвалентного, благодаря чему в области потенциалов второй волны, отвечающей восстановлению урана до трехвалентного состояния, появляется дополнительная волна, отвечающая восстановлению пятивалентного урана до четырехвалентного состояния.

Как указывалось выше, предельной степенью восстановления шестивалентного урана в водных растворах на ртутном электроде, по общему мнению ряда исследователей^{50–56, 59–69}, является трехвалентное состояние. Однако, по сообщению⁵⁷, в 0,1 M HCl, наряду с вышеупомянутыми двумя основными волнами шестивалентного урана, наблюдалась третья волна с потенциалом полуволны, равным примерно $-1,60 \text{ в}$ по нас. к. э., отвечающая, по мнению автора, восстановлению трехвалентного урана до металла. Эта волна⁵⁷ в значительной мере маскируется волной водорода⁵⁷ и в последующем не была воспроизведена даже в специальных исследованиях⁶².

Таким образом, в водных кислых растворах, не содержащих комплексообразователей, на ртутном электроде шестивалентный уран в области потенциалов от $-0,12$ до $-0,28 \text{ в}$ по нас. к. э. восстанавливается до пятивалентного состояния и далее вследствие высокой скорости диспропорционирования переходит в четырехвалентное состояние. При потенциалах от $-0,65$ до $-1,2 \text{ в}$ по нас. к. э. четырехвалентный уран восстанавливается до трехвалентного состояния. В растворах с рН 2–3,5 из-за снижения скорости диспропорционирования восстановление пятивалентного урана частично протекает как отдельная стадия при потенциалах, близких к потенциальному восстановления четырехвалентного урана.

Частичная замена воды органическими растворителями не оказывает существенного влияния на электрохимическое поведение урана на ртутном электроде. В частности, как и в случае водных растворов, шестивалентный уран восстанавливается до конечного трехвалентного состояния в две основные стадии^{75–86}.

Электрохимическое поведение урана на ртутном электроде в водных растворах, содержащих комплексообразователи, отличается от поведения в хлоридных и перхлоратных растворах. Так, в зависимости от прочности комплексов, прежде всего расширяется область рН, в которой возможно поляграфирование урана. Кроме того, происходит изменение в самом характере его поляграмм.

В тех случаях, когда в растворе присутствуют слабые комплексообразователи, например сульфат-ионы (шестивалентный уран образует с ними комплекс состава²³: $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ с $K_{\text{пест}} = 1,4 \cdot 10^{-3}$), максимальные величины pH, при которых возможно полярографирование урана, достигают 6–7; основные же закономерности поведения урана на ртутном электроде сохраняются^{57, 61, 87–91}. В частности, в сульфатных растворах, как и в хлоридных и перхлоратных, наблюдаются две основные волны, последняя из которых отвечает восстановлению урана до трехвалентного состояния^{57, 61, 87–91} (см. рис. 3). По сравнению с хлоридными и перхлоратными растворами разделение второй волны шестивалентного урана на две ступени в сульфатных растворах наблюдается в более широкой области pH 0–7⁸⁹ (в хлоридных и перхлоратных растворах — в интервале pH 2–3,5). С увеличением кислотности от 0,01 до 1,0 N (при постоянной концентрации шестивалентного урана) высота первой волны увеличивается, а высота нижней ступени второй волны уменьшается, при этом их сумма остается постоянной⁸⁸. Причиной разделения второй волны на две ступени в сульфатных растворах, по мнению ряда авторов^{61, 88, 89}, является низкая скорость диспропорционирования пятивалентного урана из-за его комплексообразования, т. е. нижняя ступень второй волны отвечает восстановлению пятивалентного урана, а верхняя — восстановлению четырехвалентного до конечного трехвалентного состояния.

В растворах других слабых комплексообразователей, например, в ацетатных, для шестивалентного урана известны комплексы состава: $[\text{UO}_2\text{Ac}]^+$, $[\text{UO}_2\text{Ac}_2]$ и $[\text{UO}_2\text{Ac}_3]^-$ с $K_{\text{пест}}$, равными $2,3 \cdot 10^{-3}$, $2,2 \cdot 10^{-5}$ и $5,7 \cdot 10^{-7}$ соответственно²³; электрохимическое поведение шестивалентного урана в них существенно не отличается от его поведения в сульфатных растворах. Так, в ацетатных растворах шестивалентного урана, как и в растворах его простых солей, наблюдаются две основные волны. Первая волна, по мнению ряда исследователей^{54, 55, 92–96}, в области pH 2,5–6, изученной ими, отвечает одноэлектронному обратимому восстановлению шестивалентного урана до пятивалентного состояния. Вторая же волна отвечает необратимому восстановлению пятивалентного урана до трехвалентного состояния^{92–96}. Необходимо отметить, что несколько повышенная прочность ацетатных комплексов урана по сравнению с сульфатными подавляет реакцию диспропорционирования пятивалентного урана в такой степени, что полярографическая картина не осложняется частичным переходом урана в четырехвалентное состояние на первой стадии восстановления шестивалентного урана. Вторая волна, как и в случае растворов простых солей шестивалентного урана, разделяется на две ступени при pH 3^{55, 93} или при pH 5^{94, 95}. С увеличением концентрации ацетат-ионов от 0,004 до 0,2 M (при концентрации урана, равной 10^{-3} M) потенциал полуволны первой стадии восстановления шестивалентного урана сдвигается от $-0,18$ до $-0,40$ в по нас. к. э. без заметного изменения высоты волны⁹⁴. В этих же условиях общая высота второй волны, наблюдавшейся при потенциалах около -1 в по нас. к. э., снижается до величины, не поддающейся регистрации⁹⁴. Ряд исследователей объясняют разделение второй волны шестивалентного урана на две ступени

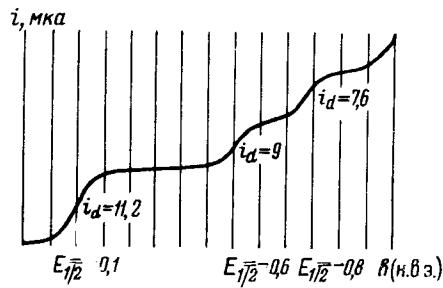


Рис. 3. Полярограмма восстановления шестивалентного урана в растворе $1,9 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2\text{SO}_4 + 0,025$ N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1$ N Na_2SO_4 ⁶¹

замедлением в ацетатных растворах реакции диспропорционирования пятивалентного урана из-за связывания его в ацетатные комплексы^{93, 94}. С этим объяснением трудно согласиться. Действительно, независимость высоты первой волны от концентрации ацетат-ионов указывает на то, что реакция диспропорционирования пятивалентного урана в этих растворах протекает медленно и, следовательно, вторая волна отвечает восстановлению пятивалентного урана. Причиной разделения второй волны шестивалентного урана на две ступени по нашему мнению, является большое различие в составах, а также в прочности ацетатных комплексов пяти- и четырехвалентного урана (для пятивалентного урана предполагается комплекс состава: $[UO_2Ac]$ с $K_{\text{нест.}} = 2,6 \cdot 10^{-2}$, а для четырехвалентного урана установлен комплекс состава⁹³: $[UOAc_2]$ с $K_{\text{нест.}} = 2,4 \cdot 10^{-6}$). Т. е. при высоких концентрациях ацетат-ионов реакция восстановления пятивалентного урана до четырехвалентного состояния выделяется в отдельную стадию общего электродного процесса, отвечающего восстановлению пятивалентного урана до трехвалентного состояния. Уменьшение же общей высоты второй волны шестивалентного урана с ростом концентрации ацетат-ионов можно объяснить образованием отрицательно заряженных ацетатных комплексов пятивалентного урана, которые восстанавливаются на отрицательно заряженной поверхности ртутного электрода с высокой кинетической задержкой.

Таким образом, в присутствии слабых комплексообразователей электрохимическое поведение шестивалентного урана на ртутном электроде существенно не отличается от поведения в растворах его простых солей. В присутствии же сильных комплексообразователей электрохимическое поведение урана резко отличается от случая растворов его простых солей или растворов, содержащих слабые комплексообразователи. При этом на электрохимическое поведение урана большое влияние оказывает различие в прочности комплексов урана, находящегося в разных валентных состояниях. Например, в карбонатных растворах шестивалентного урана ($\text{pH} > 10$) из-за малой прочности карбонатного комплекса четырехвалентного урана (состав которого точно не установлен^{23, 97}), и, вероятно, пятивалентного урана наблюдается только одна волна в области потенциалов от —0,9 до 1,20 по нас. к. э., отвечающая, по мнению ряда исследователей^{55, 97—106}, восстановлению шестивалентного урана до пятивалентного, который в результате реакции диспропорционирования переходит в конечное в этих условиях четырехвалентное состояние.

В области $\text{pH} 8—10$ в карбонатных растворах наблюдается еще одна слабо выраженная волна^{97, 103—105}, которая, по объяснению указанных авторов, обусловлена тем, что часть пятивалентного урана из-за образования его гидроокиси не участвует в реакции диспропорционирования и восстанавливается до предельно возможного в этих условиях четырехвалентного состояния при более отрицательных потенциалах (от —1,2 до —1,4 по нас. к. э.). Отсутствие этой волны в карбонатных растворах при $\text{pH} > 10$ некоторые авторы^{104, 105} объясняют высокой скоростью образования осадка двуокиси урана, что в свою очередь ускоряет диспропорционирование пятивалентного урана. Определенный интерес в связи с вышеуказанным представляют исследования электролиза карбонатных растворов шестивалентного урана с ртутным макрокатодом. В частности, после электролиза этих растворов с $\text{pH} 8—10$ в них, кроме шестивалентного урана, был обнаружен уран четырехвалентный как в растворах, так и в виде осадка двуокиси урана^{104, 105}. При этом, по сообщению¹⁰⁴, в растворах присутствует в заметных количествах пятивалентный уран, что сомнительно ввиду высокой скорости диспропорционирования последнего.

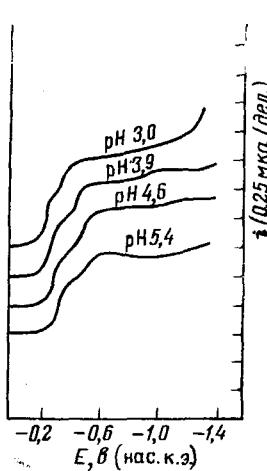
С этилендиаминетрауксусной кислотой (ЭДТА) уран, находящийся в различных валентных состояниях, образует комплексы, значительно отличающиеся по прочности. Однако в растворах ЭДТА, в отличие от карбонатных, более прочны комплексы шестивалентного, а четырехвалентного урана^{107–109}. Материал по полярографии шестивалентного урана в растворах ЭДТА неоднозначен. Так, по некоторым данным^{95, 110–113}, полученным методом классической полярографии, в растворах, содержащих ЭДТА, наблюдается только одна волна. Потенциал полуволны этого процесса не зависит от концентраций шестивалентного урана и ЭДТА, но при изменении pH от 3 до 7 сдвигается от –0,35 до –0,45 в по нас. к. э.^{112, 113}. Высота этой волны при pH 3–5 пропорциональна концентрации шестивалентного урана. Однако с увеличением pH при постоянной концентрации шестивалентного урана она уменьшается и при pH>7 сливается с волной фона¹¹². Причиной этого эффекта является снижение концентрации шестивалентного урана за счет его выпадения в осадок (в растворах ЭДТА с pH>7,5 шестивалентный уран количественно осаждается в виде диураната^{107–109, 112, 113}).

По другим данным¹¹³, полученным осциллополярографическим методом, в этих же растворах при высоких скоростях наложения потенциала наблюдаются два катодных пика, отвечающих одноэлектронным процессам. По этим же данным при относительно низких скоростях наложения потенциала с увеличением pH наблюдается снижение высоты первого пика, что, по мнению указанных авторов, обусловлено ограниченной скоростью диспропорционирования пятивалентного урана. Как отмечают эти авторы, в растворах четырехвалентного урана в присутствии ЭДТА катодные пики не наблюдаются.

Несмотря на некоторую неоднозначность материала по полярографии урана в растворах ЭДТА, из него, по нашему мнению, можно сделать вывод, что в этих растворах из-за большой прочности комплекса четырехвалентного урана скорость диспропорционирования пятивалентного урана велика и по этой причине конечным продуктом даже первой стадии восстановления шестивалентного урана является не только пятивалентный, но и четырехвалентный уран.

Определенный интерес представляет выявление причин отсутствия волны, отвечающей восстановлению четырехвалентного урана в растворах шести- или четырехвалентного урана, содержащих ЭДТА. Одной из возможных причин этого может быть высокая кинетическая задержка восстановления четырехвалентного урана, обусловленная образованием его отрицательно заряженного комплекса с ЭДТА. В указанном комплексе, по данным авторов^{112, 113}, отношение четырехвалентного урана к ЭДТА U^{IV}:ЭДТА=1:1. Это означает, что четырехвалентный уран в этот комплекс должен входить в ионной форме UO²⁺. Более того, по предположению других исследователей^{107–109}, в зависимости от pH и избытка ЭДТА четырехвалентный уран входит в комплексы в различных ионных формах и при этом молярное отношение ЭДТА к урану в этих комплексах может превышать 1. Причиной отсутствия волны восстановления четырехвалентного урана может быть также высокий отрицательный потенциал пары: U^{IV}/U^{III}, обусловленный тем, что комплекс четырехвалентного урана с ЭДТА значительно прочнее соответствующего комплекса трехвалентного урана. Отсутствие однозначного материала по составу комплексов четырехвалентного урана с ЭДТА, а также материала по прочности возможных комплексов трехвалентного урана с ЭДТА не позволяет в настоящее время сделать однозначный вывод по этому вопросу.

В растворах, содержащих комплексообразователи, которые связывают уран в прочные соединения во всех его валентных состояниях, электрохимическое поведение урана резко отличается от всех вышеуказанных случаев. Например, с цитрат-ионами шестивалентный уран образует комплекс¹¹⁴: $[UO_2\text{cit}]^-$ с $K_{\text{шест.}} = 2 \cdot 10^{-9}$, а четырехвалентный уран по данным ряда авторов¹¹⁵⁻¹¹⁶ образует соединения, в которых отношение цитрат-ионов к урану меняется от единицы до двух.



На полярограммах восстановления шестивалентного урана в цитратных растворах, как и в случае растворов его простых солей, наблюдаются две основные волны^{63, 117} (см. рис. 4). Так, при pH около 2 соответствующие им потенциалы полуволны равны $-0,21$ и $-0,90$ в по нас. к. э.¹¹⁷. В области pH 3—5 первая волна разделяется на две ступени¹¹⁷ (в хлоридных и перхлоратных растворах из-за торможения реакции диспропорционирования пятивалентного урана двухступенчатой является вторая волна). По мнению авторов¹¹⁷, причиной разделения первой волны является торможение диспропорционирования пятивалентного урана, вызванное реакцией его комплексообразования с цитрат-ионами, вследствие чего восстановление пятивалентного урана до четырехвалентного состояния протекает в виде самостоятельной стадии. При увеличении pH цитратного раствора от 3 до 5 потенциалы полуволн этих двух ступеней первой волны сдвигаются в сторону отрицательных значений примерно на 30 и 20 мв соответственно (до полного их слияния);

Рис. 4. Полярограмма восстановления шестивалентного урана в растворе $2 \cdot 10^{-4} M UO_2(\text{NO}_3)_3 + 0,1 M H_3\text{Cit} + 0,1 M KCl + 2,6 \cdot 10^{-4} \%$ желатина¹¹⁷.

сумма же их высот при этом сохраняется¹¹⁷. Таким образом, первая волна шестивалентного урана в цитратных растворах отвечает его восстановлению до четырехвалентного состояния.

При увеличении pH цитратного раствора от 3 до 5 вторая волна понижается до ее полного слияния с волной фона¹¹⁷. Указанные авторы признают, что природа второй волны неопределенна, так как, по их данным, в цитратных растворах четырехвалентного урана в указанных условиях никакие волны не наблюдаются¹¹⁷. Это несоответствие, по нашему мнению, обусловлено большой разницей между составом цитратного комплекса четырехвалентного урана, приготовленного смешиванием его простой соли с комплексообразователем, и составом цитратного комплекса четырехвалентного урана, получающегося за счет быстрой электродной реакции из цитратного комплекса шестивалентного урана. Т. е. в случае полярографирования цитратного раствора шестивалентного урана за счет электродного процесса, отвечающего первой волне, образуется промежуточная форма цитратного комплекса четырехвалентного урана, которая в процессе снятия полярограммы не успевает переходить в конечное, электрохимически пассивное состояние.

Таким образом, в цитратных растворах шестивалентный уран восстанавливается в две стадии до трехвалентного состояния. В области pH 3—5 первая стадия восстановления шестивалентного урана до четырехвалентного состояния протекает в две ступени.

Дополнительный материал по электрохимическому поведению урана на ртутном электроде дают исследования, выполненные методами осциллографической и циклической полярографии, а также исследования электрохимического окисления урана, находящегося в низших ва-

лентных состояниях, на ртутном и платиновом электродах. В частности, результаты этих исследований показывают, что на р. к. э. в зависимости от состава растворов и их pH происходит двух- или трехступенчатое восстановление шестивалентного урана до трехвалентного состояния; при этом потенциалы катодных пиков находятся в тех областях потенциалов, в которых наблюдаются соответствующие им волны на классических полярограммах восстановления шестивалентного урана^{113, 118–125}. Однако, если в случае классической полярографии восстановление пятивалентного урана в отдельную стадию происходит только в растворах определенного состава, то в случае осциллополярографических исследований эта стадия восстановления урана наблюдается при повышении скорости наложения потенциала на р. к. э.^{118–125}.

На р. к. э. наряду с восстановлением высших валентных форм урана происходит необратимое окисление его низших валентных форм (на осциллополярограммах наблюдаются анодные пики, которые значительно ниже соответствующих им катодных пиков и сдвинуты относительно последних в сторону положительных потенциалов)^{121, 125}. Необходимо отметить, что относительно малые высоты анодных пиков по сравнению с катодными могут быть обусловлены не только необратимостью анодных процессов, но также диффузией из приэлектродного слоя в раствор части восстановленного урана, получающейся при катодной поляризации электрода. К тому же, как было показано выше, на ртутном электроде восстановление урана должно сопровождаться каталитическим разрывом ионов водорода, увеличивающим высоты катодных пиков.

Материал полярографических исследований по анодному окислению урана, находящегося в четырехвалентном состоянии, неоднозначен. Так, по данным авторов^{59, 125, 126}, окисление четырехвалентного урана происходит не только на платиновом, но и на ртутном электроде, а по сообщению⁵⁷ окисление четырехвалентного урана не наблюдается даже на платиновом электроде при потенциалах, достигающих +0,45 в по нас. к. э.

Необходимо отметить, что в настоящее время из экспериментального материала по осциллополярографии урана еще не получены количественные характеристики процессов восстановления и окисления урана на ртутном электроде. Причиной этого является несовершенство теоретической обработки указанного экспериментального материала. Например, в случаях исследования процессов восстановления шестивалентного урана¹²⁰ и окисления его низших валентных форм^{119, 121} с целью количественного описания этих процессов (т. е. для вычисления коэффициентов диффузии, энергий активации, коэффициентов переноса) для обработки экспериментального материала привлекается теория, разработанная для другого случая^{127–129}. Действительно, указанная теория рассматривает электродные процессы веществ, диффундирующих из раствора к поверхности электрода (а не наоборот, как в случае окисления низших валентных форм урана, получающихся на электроде при его непродолжительной катодной поляризации в растворе шестивалентного урана^{119, 121}). К тому же эта теория не предусматривает возможность диспропорционирования продуктов восстановления исследуемых веществ.

По сообщениям^{130, 131} наблюдалась волна окисления амальгамы урана до четырехвалентного урана. Однако, результаты этого исследования, а также их объяснение не являются достаточно убедительными, так как указанная волна наблюдается в 1N H₂SO₄ при потенциалах —1,42¹³⁰ или —1,52¹³¹ в по нас. к. э. (за волной водорода), т. е. более отрицательных, чем те потенциалы, при которых происходит обратимое восстановление четырехвалентного урана до трехвалентного состояния^{53–55, 59, 61}.

Более того, по сообщению³⁴ при контакте с водными растворами амальгама урана окисляется до отчетливо наблюдаемого трехвалентного урана.

Как уже указывалось, высота первой волны восстановления шестивалентного урана в хлоридных и перхлоратных растворах, наблюдаемая в области потенциалов от —0,1 до —0,25 в по нас. к. э., пропорциональна его концентрации в интервале 10^{-5} — 10^{-3} M при кислотности 0,01—0,1 N. В некоторых случаях это может находить аналитическое применение. Однако узкий интервал кислотности, в котором возможно полярографическое определение урана в растворах его простых солей, создает ряд неудобств. В присутствии даже слабых комплексообразователей, например, сульфат-ионов, интервал допустимой кислотности анализируемого раствора расширяется до 0,01—2,5 N^{10, 23}. Применение более сильных комплексообразователей позволяет выполнять определение урана в нейтральных и даже щелочных растворах²³. Сложная зависимость высоты второй волны восстановления шестивалентного урана от состава раствора исключает возможность ее использования в аналитических целях. Известные методы полярографического определения урана требуют предварительного отделения ряда примесей, восстанавливавшихся при потенциалах первой волны шестивалентного урана. Поэтому указанные методы определения урана в большинстве случаев не могут конкурировать с другими известными методами, например со спектрофотометрическими²³. В настоящее время полярографический метод в основном находит применение для дистанционного контроля концентрации растворов урана в некоторых технологических процессах^{10, 23}.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Luckow, Ztschr. anal. Chem., **19**, 18 (1880); цит по 7, 9, 10.
2. E. F. Smith, Chem. Ber., **13**, 751 (1880); цит. по 7, 9, 10.
3. E. F. Kern, J. Am. Chem. Soc., **23**, 685 (1901); цит. по 7, 9.
4. L. J. Kollock, E. F. Smith, J. Am. Chem. Soc., **27**, 1527 (1905); цит. по 7, 9, 10.
5. E. F. Werry, E. F. Smith, Там же, **29**, 806 (1907); цит. по 7, 9, 10.
6. A. Rosenheim, H. Loebel, Ztschr. anorg. Chem., **57**, 234 (1908).
7. A. Fischer, Там же, **81**, 198 (1913).
8. E. F. Smith, D. L. Walache, J. Am. Chem. Soc., **20**, 279 (1898); цит по 7, 9, 10.
9. Ch. A. Pierle, J. Phys. Chem., **23**, 517 (1919).
10. Аналитическая химия урана и тория, под ред. С. І. Rodden, М., ИЛ, 1956; перев. под ред. П. Н. Палея, стр. 273—355.
11. Дж. Кац, Е. Рабинович, Химия урана, т. I, ИЛ, М., 1954, стр. 107—152.
12. Актииниды, сб. под ред. Г. Т. Сиборга, Дж. Каца; ИЛ, М., 1955.
13. М. А. Степанов, Н. П. Галкин, Атомная энергия, **9**, 282 (1960).
14. М. Т. Козловский, Ртуть и амальгамы в электрохимических методах анализа, изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1956, стр. 18—21, 56—58.
15. Я. М. Стерлин, Металлургия урана, Госатомиздат, М., 1962, стр. 336.
16. А. Н. Зеликман, Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана, Металлургиздат, М., 1961, стр. 356.
17. Г. Е. Каплан, Г. Ф. Силина, Ю. И. Остроушко, Электролиз в металлургии редких металлов, Металлургиздат, М., 1963, стр. 250.
18. Г. Т. Сиборг, Дж. Кац, Химия актинидных элементов, Атомиздат, М., 1960, стр. 139.
19. Б. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, М., 1954, стр. 310.
20. J. A. Tscheglikow, E. I. Guldina, Ztschr. anal. Chem., **96**, 257 (1934).
21. W. R. Bennet, J. Am. Chem. Soc., **56**, 277 (1934).
22. A. E. Pavlish, J. D. Sullivan, Materials and Methods, **11**, 56 (1940).
23. Аналитическая химия элементов. Уран, изд. АН СССР, М., 1961.
24. G. E. F. Lundell, J. I. Hoffman, Outlines of Methods of Chemical Analysis, N.-Y., 1948, стр. 94—95.
25. M. J. Feree, Bull. soc. chim. France, **3**, 622 (1901).
26. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Uran und Isotopen, Sistem — Nummer 55, Berlin, 1936, стр. 257.

27. N. Petit, Bibliographie CEA-BIB-141, 1969, Fevrier, No 223.
28. A. Rosenheim, H. Loebel, Ztschr. anorg. Chem., **172**, 386 (1928).
29. R. Groves, A. S. Russel, J. Chem. Soc., **1931**, 2805.
30. A. S. Russel, Nature, **127**, 273 (1931).
31. A. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 2107 (1967).
32. J. H. Kennedy, Anal. Chem., **32**, 150 (1960).
33. Н. А. Лекторская, П. Н. Коваленко, Сб. Передовые методы химической технологии и контроля производства, Ростовский на Дону университет, 1963, стр. 61.
34. J. Kobayashi, T. Ishimori, J. Inorg. nucl. Chem., **31**, 981 (1969).
35. R. Comans, Ing. Chem., **10**, 213 (1926); цит. по ¹⁰.
36. А. М. Гуревич и др. Тр. Радиевого института АН СССР, **8**, 52 (1958).
37. R. F. Mitchell, Anal. Chem., **32**, 326 (1960).
38. В. Ф. Титов, Атомная энергия, **8**, 257 (1960).
39. А. Г. Самарцева, Там же, **8**, 324 (1960).
40. M. Reges, Nukleonika, **6**, 357 (1961).
41. R. W. Ohse, E. Raub, Ztschr. phys. Chem. (Frankfurt), **31**, 87 (1962).
42. J. Fugger, Bull. soc. chim. Belg., **71**, 134 (1962); РЖХим, **1963**, ЗБ284.
43. H. O. Deuschiag, G. Hermann, Nukleonik, **4**, 277 (1962).
44. W. Parker, H. Bildstein, N. Getoff, Nature, **200**, 457 (1963).
45. R. Gaeta, F. Mauero, An. Real. Soc. esp. fis. quim., **A60**, 45 (1964); РЖХим, **1965**, 7Б776.
46. L. F. Audrieth, H. W. Nelson, Chem. Rev., **8**, 335 (1931).
47. M. Francis, Tcheng-La-Thang, C. r., **200**, 1024 (1935).
48. F. N. Fastman, B. J. Fontana, US Patent Application, **1950**, 3507.
49. Б. А. Гвоздев, Ю. Т. Чубурков, Радиохимия, **5**, 712 (1963).
50. P. Herasimenko, Chem. listy, **19**, 172 (1925); цит. по ^{51, 52}.
51. P. Herasimenko, Trans. Faraday Soc., **24**, 267, (1928).
52. P. Herasimenko, Там же, **24**, 272 (1928).
53. W. E. Harris, I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1484 (1945).
54. I. M. Kolthoff, W. E. Harris, Там же, **68**, 1175 (1946).
55. W. E. Harris, I. M. Kolthoff, Там же, **69**, 446 (1947).
56. H. G. Heal, Nature, **157**, 225 (1946).
57. H. G. Heal, Trans. Faraday Soc., **45**, 1 (1949).
58. H. G. Heal, J. G. M. Thomas, Там же, **45**, 11 (1949).
59. E. S. Kritchevsky, J. C. Hindman, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2096 (1949).
60. А. И. Алекперов, С. И. Жданов, Ж. неорг. химии, **5**, 1743 (1960).
61. Г. С. Тюриков, К. И. Розенталь, В. И. Всесоловский, ЖФХ, **32**, 1490, (1958).
62. А. И. Стабровский, Ж. неорг. химии, **11**, 76 (1966).
63. А. П. Виноградов, Доклады Советской делегации на Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955, иссл. в обл. геологии, химии и металлургии, изд. АН СССР, М., 1956, стр. 85.
64. K. A. Kraus, F. Nelson, G. L. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2510 (1949).
65. K. A. Kraus, F. Nelson, Там же, **71**, 2517 (1949).
66. K. A. Kraus, F. Nelson, Там же, **72**, 3901 (1950).
67. F. Nelson, K. A. Kraus, Там же, **73**, 2157 (1951).
68. D. M. H. Kern, E. F. Orleman, Там же, **71**, 2106 (1949).
69. E. F. Orleman, D. M. N. Kern, Там же, **75**, 3059 (1953).
70. А. А. Немодрук, П. Н. Палей и др. ДАН, **180**, 872 (1968).
71. M. Mastragostino, J. M. Soveant, Electrochim. acta, **13**, 751 (1968).
72. J. Selbin, J. D. Ortego, Chem. Rev., **69**, 657 (1969).
73. А. П. Ратнер, П. И. Чайкин, Сборник работ по радиохимии, изд. ЛГУ, М., 1955, стр. 75.
74. Л. Н. Некрасов, Е. Н. Потапова, Электрохимия, **6**, 806 (1970).
75. D. J. Fischer, P. F. Thomas, Anal. Chem., **28**, 1285 (1956).
76. J. L. Číhalík, J. Šimek, J. Růžička, Chem. listy, **51**, 1283 (1957).
77. L. J. Číhalík, J. Šimek, J. Růžička, Collect. Czechosl. Chem. Commun., **23**, 1037 (1958).
78. С. И. Синякова, Н. С. Классова, Ж. неорг. химии, **4**, 2000 (1959).
79. S. C. Saraiya, V. S. Srinivasan, A. K. Sundaram, Anal. chim. acta, **23**, 77 (1960).
80. W. V. Childs, E. S. Amis, J. Phys. Chem., **65**, 1080 (1961).
81. W. V. Childs, E. S. Amis, J. Polar. Soc., **7**, 30 (1961).
82. W. V. Childs, E. S. Amis, Там же, **8**, 40 (1962).
83. L. Jeftić, M. Branić, Croat. chem. acta, **35**, 203 (1963).
84. G. Nolan, E. S. Amis, J. Polar. Soc., **10**, 7 (1964).
85. M. Michmayer, G. Gutzen, V. Gutmann, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **2**, 227 (1966).

86. H. Fleischer, H. Bildstein, V. Gutmann, *Mikrochim. acta*, **1969**, 160.
87. Ph. J. Elving, A. F. Krivis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 234 (1959).
88. Е. А. Каневский, Г. Р. Павловская, *Ж. неорг. химии*, **5**, 1738 (1960).
89. Е. А. Каневский, Г. Р. Павловская, *Там же*, **5**, 1964 (1960).
90. А. И. Стабровский, *Там же*, **12**, 3311 (1967).
91. А. И. Стабровский, *Там же*, **13**, 406 (1968).
92. D. J. McEwen, T. de Vries, *Anal. Chem.*, **31**, 1347 (1959).
93. Фармакология и токсикология урановых соединений, под ред. С. Voegtl, H. C. Hodge, ИЛ, М., 1951, т. I, стр. 7—58.
94. V. T. Athavale, R. G. Dhaneshwar, C. S. Padmanabha, *Indian J. Chem.*, **5**, 313 (1967).
95. V. T. Athavale, R. G. Dhaneshwar, C. S. Padmanabha, *Там же*, **5**, 424 (1967).
96. M. A. Desesa, D. N. Hume, *Anal. Chem.*, **25**, 983 (1953).
97. А. И. Стабровский, *Ж. неорг. химии*, **5**, 811 (1960).
98. R. Přibík, A. Blažek, *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, **16**, 561 (1951).
99. O. Tucudzo, N. Tomoto, U. Sodzik, *Bull. Eng. Res. Inst.*, **14**, 38 (1956).
100. T. Murata, *Nippon Kagaku Zasshi*, **81**, 440 (1960); *РЖХим.*, **1960**, 84460.
101. V. Pravdič, M. Branica, Z. Pučag, *Croat. chem. acta*, **33**, 151 (1961).
102. J. Caja, V. Pravdič, *J. Electroanal. Chem.*, **8**, 390 (1964).
103. Е. А. Каневский, Г. Р. Павловская, *Ж. неорг. химии*, **9**, 827 (1964).
104. М. Регес, *Nukleonika*, **10**, 575 (1965).
105. М. Регес, *Там же*, **10**, 693 (1965).
106. K. Nagiwa, *Nippon Kagaku Zasshi*, **87**, 143, A9 (1966); *РЖХим.*, **1966**, 19Г93.
107. П. Н. Палей, Сюй Ли-юань, *Ж. неорг. химии*, **6**, 2649 (1961).
108. Н. Н. Крот, Н. П. Ермолаева, А. Д. Гельман, *Там же*, **7**, 2054 (1962).
109. T. R. Bhat, M. Krishnamurthy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 587 (1964).
110. P. Souchay, J. Fauchergu, *Anal. chim. acta*, **3**, 252 (1949).
111. I. M. Issa, R. M. Issa, L. A. Shalaby, *Ztschr. anal. Chem.*, **176**, 250 (1960).
112. D. C. Davies, *Anal. Chem.*, **33**, 78 (1961).
113. B. C. Baker, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **9**, 197 (1970).
114. А. М. Гуревич, Н. П. Осичева, *Радиохимия*, **10**, 202 (1968).
115. A. Adams, T. D. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4846.
116. D. Nebel, G. Urban, *Ztschr. Phys. Chem. (DDR)*, **233**, 72 (1966).
117. W. F. Neuman, J. R. Havill, I. Feldman, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3593 (1951).
118. E. Booth, E. A. Tegg, *Anal. chim. acta*, **22**, 82 (1960).
119. Я. П. Гохштейн, Гао Цай-шэн, *ЖФХ*, **35**, 1611 (1961).
120. Я. П. Гохштейн, Гао Цай-шэн, *Там же*, **35**, 1699 (1961).
121. Я. П. Гохштейн, Гао Цай-шэн, *Ж. неорг. химии*, **6**, 1821 (1961).
122. K. A. Knasgivale, S. C. Saraiya, A. K. Sundaram, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 349 (1963).
123. M. Maleczki-Szeness, *Veszpremi vegyipari egyet. közl.*, **7**, 369 (1963). *РЖХим.*, **1965**, 14Б985.
124. M. Maleczki-Szeness, *Veszpremi vegyipari egyet. közl.*, **8**, 251 (1964); *РЖХим.*, **1966**, 12Б996.
125. W. Kemula, E. Rakowska, Z. Kublik, *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, **25**, 3105 (1960).
126. К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, *ЖФХ*, **32**, 1341 (1958).
127. J. E. R. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 322 (1948).
128. J. E. R. Randles, *Там же*, **44**, 327 (1948).
129. H. Matsuda, Y. Ayabe, *Ztschr. Electrochemie*, **59**, 494 (1955).
130. Э. К. Спирин, Автореферат кандид. диссерт. Томский университет, 1964 г.
131. Э. К. Спирин, А. Г. Стромберг, *Ж. аналит. химии*, **20**, 807 (1965).

Казахский Гос. университет
им. С. М. Кирова,
Алма-Ата