

Акад. В. Г. ХЛОПИН и А. М. ГУРЕВИЧ¹ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В
СИСТЕМЕ $\text{UO}_2\text{SO}_4 - \text{U}(\text{SO}_4)_2$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ
КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА

В работе исследуется окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{U}(\text{SO}_4)_2 - \text{UO}_2(\text{SO}_4)$ при различных концентрациях серной кислоты и различных температурах и производится расчет нормального потенциала этой системы.

Несмотря на то, что уран открыт еще в 1789 г. Клапротом [1], химия этого интересного элемента изучена еще далеко недостаточно. В частности, мы весьма поверхностно знакомы с его электрохимией и почти не знаем основных его электрохимических констант, а именно, его нормального потенциала и окислительно-восстановительных потенциалов его ионов, отвечающих различным степеням валентности. Между тем для химии урана, представленной, не считая перекисных соединений, тремя рядами солей, отвечающим U^{VI} , U^{IV} и U^{III} , знание этих величин представляется весьма важным. Однако только лишь окислительно-восстановительный потенциал $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{IV}}$ подвергался детальному изучению в работах Лютера и Михи [2], Титлстада [3], Бауэра [4] и Мак-Кой и Бунцеля [5] и известен с удовлетворительной точностью. Но и это знание нуждается в некотором уточнении, так как все указанные выше работы относятся к 1908—1909 гг., а техника электрохимических исследований с тех пор значительно продвинулась и, кроме того, при расчете значений окислительно-восстановительных потенциалов авторы пользовались устаревшими формулами без учета коэффициентов активностей соответствующих соединений. Что же касается нормального потенциала урана, то он нам до настоящего времени не известен и в литературе, — если не считать работы Фишера и Ридеала [6], измерявших потенциал для цепи $\text{U}|\text{UCl}_4|\text{LiCl} + + \text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$ в абсолютном спирте и пытавшихся на основании этих данных вычислить нормальный потенциал урана для водных растворов, — этот вопрос совершенно не освещен. Также отсутствуют в литературе данные и для окислительно-восстановительного потенциала $\text{U}^{\text{IV}}/\text{U}^{\text{III}}$. Причину столь малой изученности электрохимии урана следует искать в экспериментальных трудностях, с которыми связаны такого рода исследования, заключающихся прежде всего в том, что потенциалы при переходе от системы $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{IV}}$ к $\text{U}^{\text{IV}}/\text{U}^{\text{III}}$ очень скоро должны принимать отрицательные значения по отношению к водородному электроду. Вторым осложняющим такого рода работы обстоятельством является склонность урана к образованию комплексных ионов и легкая гидролизуемость соединений четырех- и, особенно, трехвалентного урана в растворах. Наконец, при попытках опреде-

¹ Извлечение из кандидатской диссертации А. М. Гуревич.

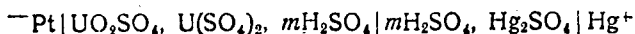
ления нормального потенциала урана мы сталкиваемся еще с одной дополнительной трудностью, с трудностью получения металлического урана в чистом виде.

В настоящей работе мы ставили себе задачей повторить определение $\frac{\text{red}}{\text{ox}}$ потенциала для системы $\text{U}^{VI}/\text{U}^{IV}$ с применением более точной методики, подробно изучить зависимость его от температуры и концентрации кислоты, устранить влияние света на величину этого потенциала и сделать попытку приблизительно рассчитать нормальный окислительно-восстановительный потенциал для этой системы.

Методика исследования

Раствор сернокислого уранила в титрованной серной кислоте готовился из чистой соли $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и содержание урана в растворе определялось как весовым методом, так и объемным по способу Сомерия [7]. Раствор сернокислого урана приготавлился растворением полученной по методу А. Полесицкого [8] соли $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в титрованной серной кислоте и сохранялся в атмосфере угольной кислоты. Титр этого раствора определялся как весовым путем после окисления, так и объемным — титрованием перманганатом. Оба метода давали хорошо сходящиеся результаты.

Самое определение окислительно-восстановительного потенциала в зависимости от кислотности раствора производилось путем измерения электродвижущей силы в системе:



при молярности серной кислоты, равной 0,05; 0,508; 1,03 и 2,75. В качестве электрода сравнения служил электрод $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4, m\text{H}_2\text{SO}_4$, изготовленный из перегнанной ртути, сернокислой закиси ртути и титрованной серной кислоты. Потенциал электрода сравнения был изучен для различной крепости H_2SO_4 в интервале температур от 0 до 50°, путем сравнения его с потенциалом водородного электрода. Полученные данные приведены в табл. 1, в ней же даются данные для такого рода электрода, полученные Рэндалл и Кушман [9] и Хармед и Хамер [10].

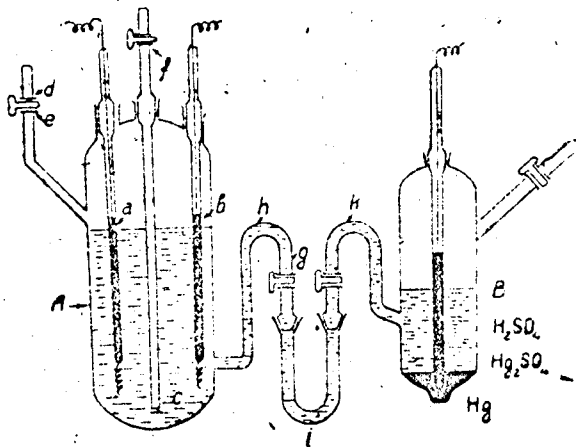
Таблица 1

$m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	ϵ^m	$\Delta\epsilon^m/\Delta t$	Рэндалл и Кушман, Хармед и Хамер
0,05	0,7544	—	0,7544 vt
0,252	—	—	0,7120
0,508	0,6960	$-1,4 \cdot 10^{-4}$	0,6960
1,036	0,6747	$-2,0 \cdot 10^{-4}$	0,6751
2,753	0,6335	$-2,5 \cdot 10^{-4}$	0,6345

Определение электродвижущей силы производилось компенсационным методом при помощи прецизионного потенциометра с чувствительным зеркальным гальванометром и нормальным элементом Вестона, полученным из ВНИИМ.

Применявшаяся нами установка изображена на фиг. 1. Полуэлемент А снабжен двумя платиновыми электродами *a* и *b*, вводом *c* и выводом для газа *d*, отводной трубкой *h* и тремя кранами *e*, *f* и *g*. Полуэлемент присоединялся к электроду сравнения В с помощью U-образной трубки, припаянной к отводным трубкам *h* и *k*.

Платиновые электроды изготовлялись из платиновой проволоки диаметром 0,3–0,5 мм или из пластинки 5×3 мм. Перед измерением электроды подвергались платинированию и катодной поляризации. Полуэлемент А наполнялся исследуемым раствором уранил-урана через отводную трубку *h* и через раствор пропускался ток CO_2 в течение 15–20 минут, после чего устанавливалось сообщение с электродом сравнения и он герметически закрывался. Все измерения производились в термостате, температура которого поддерживалась постоянной с точностью до $\pm 0,1^\circ$.



Фиг. 1

Потенциал устанавливался, обычно, через 30 минут и держался постоянным. Измерения производились в течение нескольких часов, а иногда суток. Действие света на электроды элиминировалось в настоящей работе, да и само влияние света на потенциал платинированного электрода не могло быть нами установлено. Потенциал исследуемого раствора держался постоянным с точностью до единицы в четвертом знаке.

Экспериментальная часть

При измерении потенциала $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{IV}}$ общая концентрация урана была выбрана 0,01 молярной для уменьшения диффузионной разности потенциала на границе растворов урана с чистой серной кислотой. Отношение количеств шестивалентного урана к четырехвалентному варьировалось в каждой серии измерений в пределах от 1:9 к 9:1. Измерения производились при температуре 25° . Температурный коэффициент определялся в пределах от 0 до 50° . Анализ раствора производился сразу же после измерения, для чего одной и той же пипеткой отбирались пробы для определения четырехвалентного урана титрованием перманганатом под током CO_2 и для весового определения общего количества урана, после предварительного окисления. Количество шестивалентного урана вычислялось по разности. Результаты измерений приведены в табл. 2–6.

В первом столбце табл. 2—5 включительно приводится отношение аналитических концентраций шестивалентного и четырехвалентного урана в исследуемом растворе. Во втором столбце — значение E^m

Таблица 2
 $m = 0,05; t^* = 25^\circ$

$[U^{VI}/U^{IV}]$	$-E_{vt}^m$	$-E_{ovt}^m$	E_{vt}
1,075	0,4172	0,4181	0,3363
1,47	0,4149	0,4198	0,3346
0,197	0,4398	0,4186	0,3356
8,98	0,3893	0,4175	0,3369
8,98	0,3887	0,4185	0,3359

Среднее 0,4185 *vt* | 0,3359 *vt*

потенциалов $[U^{VI}]/[U^{IV}]$ по отношению к сернокислому электроду сравнения при данном отношении $[U^{VI}]/[U^{IV}]$, полученные непосредственным

Таблица 3
 $m = 0,508$

$[U^{VI}]/[U^{IV}]$	$-E_{vt}^m$	$-E_{ovt}^m$	E_{vt}
1,18	0,3002	0,3023	0,3937
0,995	0,3030	0,3029	0,3931
1,01	0,3030	0,3031	0,3929
2,01	0,2939	0,3030	0,3930
1,21	0,3014	0,3039	0,3921
0,111	0,3315	0,3032	0,3928
9,14	0,2743	0,3026	0,3934
9,14	0,2751	0,3035	0,3925

Среднее . . . | 0,3031 *vt* | 0,3929 *vt*

измерением электродвижущей силы элемента $\text{Pt} - \text{Hg}^+$. В третьем столбце — величина потенциала E_o^m , пересчитанная на отношение $[U^{VI}]/[U^{IV}]$, равное единице, по формуле:

$$E_o^m = E^m - 0,0296 \lg \frac{[U^{VI}]}{[U^{IV}]} \quad (1)$$

В четвертом столбце дано значение потенциала U^{VI}/U^{IV} по отношению к водородному электроду с равной концентрацией серной кислоты. Значение это получается из данных табл. 1—5 по формуле

Таблица 4
 $m = 1,03; t^* = 25^\circ$

$[U^{VI}]/[U^{IV}]$	$-E_{vt}^m$	$-E_{ovt}^m$	E_{vt}
1,30	0,2592	0,2626	0,4121
2,26	0,2592	0,2626	0,4121
1,30	0,2591	0,2626	0,4122
9,60	0,2330	0,2621	0,4126
0,14	0,2887	0,2634	0,4113

Среднее . . . | 0,2626 *vt* | 0,4121 *vt*

$E = \epsilon^m + E_o^m$. Достаточное постоянство величины E_o^m , вычисляемое по формуле (1), показывает, что 0,01 молярный раствор урана еще достаточно разбавлен при выбранных концентрациях серной кислоты,

чтобы подставлять вместо отношения активностей соответствующих солей непосредственно отношение их концентраций.

Таблица 5

$$m = 2,75; t^{\circ} = 25^{\circ}$$

1,10	0,1858	0,1866	0,4469
1,11	0,1848	0,1872	0,4463
1,10	0,1854	0,1867	0,4463
8,34	0,1585	0,1858	0,4477
8,50	0,1595	0,1870	0,4455
0,134	0,2126	0,1868	0,4467

Среднее . . . 0,1867 *vt* 0,4463 *vt*

Температурный коэффициент для рассматриваемого элемента, измеренный в интервале от 0 до 50°, приводится в табл. 6.

Таблица 6

$m_{H_2SO_4}$	$\Delta E^m / \Delta t$
0,05	$-1,0 \cdot 10^{-3}$
0,508	$-7,5 \cdot 10^{-4}$
1,03	$-6,4 \cdot 10^{-4}$
2,75	$-5,0 \cdot 10^{-4}$

Если сопоставить полученные нами значения потенциала с данными, полученными Лютером и Михи, пересчитав последние на отношение $[U^{VI}]/[U^{IV}] = 1$ и на $t^{\circ} = 25^{\circ}C$ с помощью полученного нами температурного коэффициента, то оказывается, что они весьма хорошо согласуются друг с другом. Такое сопоставление сделано нами в табл. 7. Из этой таблицы видно, что значения потенциалов по данным

Таблица 7

$m_{H_2SO_4}$	$-e_0$ Данные Лютера и Михи	$-E^m_0$
0,05	$[0,418 \pm 0,002] \text{ vt}$	$[0,4185 \pm 0,0005] \text{ vt}$
0,252	$[0,337 \pm 0,003] \text{ .}$	$—$
0,508	$[0,302 \pm 0,001] \text{ .}$	$[0,3031 \pm 0,0004] \text{ .}$
1,03	$—$	$[0,2626 \pm 0,0004] \text{ .}$
2,75	$—$	$[0,1867 \pm 0,0003] \text{ .}$

Лютера и Михи и нашим весьма близки между собой, с той лишь разницей, что полученные нами значения точнее. В табл. 8 мы при-

Таблица 8

$m_{H_2SO_4}$	$E = e^m + E^m_0 \Delta E / \Delta t = \frac{\Delta e^m}{\Delta t} + \frac{\Delta E^m_0}{\Delta t}$
0,05	$0,3359 \text{ vt}$
0,252	$0,375 \text{ .}$
0,508	$0,3929 \text{ .}$
1,034	$0,4121 \text{ .}$
2,753	$0,4468 \text{ .}$

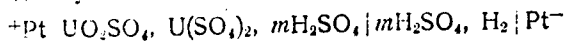
водим значения потенциала уранил-урана относительно водородного электрода с равной концентрацией серной кислоты и температурный коэффициент этого потенциала, рассчитанный на основании данных табл. 1 и 6.

¹ Рассчитано на основании данных Лютера и Михи.

Как видно из табл. 8, окислительно-восстановительный потенциал U^{VI}/U^{IV} сильно возрастает с увеличением концентрации серной кислоты и имеет отрицательный температурный коэффициент. Точность определения этого потенциала можно считать равной $\pm 0,0005$ вольт.

Расчет нормального окислительно-восстановительного потенциала U^{VI}/U^{IV} и теплового эффекта реакции восстановления UO_2SO_4 в $U(SO_4)_2$

Электродвижущая сила элемента:



определяется реакцией: $UO_2SO_4 + H_2 + H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + 2H_2O$ или электродной реакцией: $UO_2^{2+} + 4H^+ = U^{4+} + 2H_2O - 2e$. В соответствии с этим Лютер и Михи производили расчет нормального потенциала системы U^{VI}/U^{IV} следующим образом. Прежде всего вычислялся потенциал электродов сравнения относительно нуля Нерста по формуле: $E = E^\circ - 0,0575 \lg C$, где C — концентрация водородных ионов, рассчитанная из данных электропроводности. Далее, по разности электродвижущей силы элементов и потенциала электрода сравнения они вычисляли E — окислительно-восстановительный потенциал U^{VI}/U^{IV} , при данной концентрации кислоты и данном отношении $[U^{VI}/U^{IV}]$ относительно нуля Нерста. Наконец, нормальный потенциал вычислялся по формуле:

$$E_0 = E - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[UO_2^{2+}] \cdot [H^+]^4}{[U^{4+}]}$$

Хотя расчет этот и не верен, так как в уравнение должны входить не концентрации, а активности соответствующих ионов, однако, вследствие наложения ряда ошибок, Лютер и Михи получили в своих расчетах постоянство величины E_0 при $m_{H_2SO_4} = 0,05; 0,25$ и $0,508$. Для расчета нормального окислительно-восстановительного потенциала U^{VI}/U^{IV} мы воспользуемся методом, рекомендованным для этого Льюисом и Рэндаллом, принимая вместе с ними за условный нуль потенциала потенциал водородного электрода при атмосферном давлении и средней активности $H_2SO_4 = 1$. Применительно к нашему случаю вычисление нормального потенциала следует производить по формуле:

$$E = E_0 + 0,0296 \lg \frac{a_{UO_2SO_4} \cdot a_{H_2SO_4}}{a_{H_2SO_4}} \quad (2)$$

где a — активности. Так как активность электролитов равна произведению растворимости, умноженному на коэффициенты активности в соответствующей степени, то формулу (1) можно переписать:

$$E = E_0 + 0,0296 \lg \frac{\gamma_{UO_2SO_4} \cdot \gamma_{H_2SO_4}^3}{\gamma_{U(SO_4)_2}^3} \cdot \frac{m_{UO_2} \cdot m_{SO_4}^2 \cdot m_{H_2} \cdot m_{SO_4}^2}{m_{U^{4+}} \cdot m_{SO_4}^3} \quad (3)$$

Принимая во внимание, что значения E даны для отношения

$\frac{m_{UO_2}}{m_{U^{4+}}} = 1$ и учитывая, что $m_{H_2}^2 = 4m_{H_2SO_4}^2$, получаем:

$$E = E_0 + 0,0296 \lg \frac{\gamma_{UO_2SO_4}}{\gamma_{U(SO_4)_2}^3} + 0,0296 \lg 4m_{H_2SO_4}^2 \gamma_{H_2SO_4}^3$$

Полагая $0,0296 \lg \frac{U_{O_2SO_4}^{VI}}{U_{SO_4}^{IV}} = \kappa$, получаем окончательно:

$$E_0 + \kappa = E - 0,0296 \lg 4m_{H_2SO_4}^2 \cdot \gamma_{H_2SO_4}^3 \quad (4)$$

E_0 исследуемого элемента состоит из нормального потенциала водородного электрода E_0^H и нормального окислительно-восстановительного потенциала U^{VI}/U^{IV} . Но потенциал E_0^H при $a_{H_2SO_4} = 1$ равен нулю и, таким образом, E_0 есть нормальный окислительно-восстановительный потенциал U^{VI}/U^{IV} .

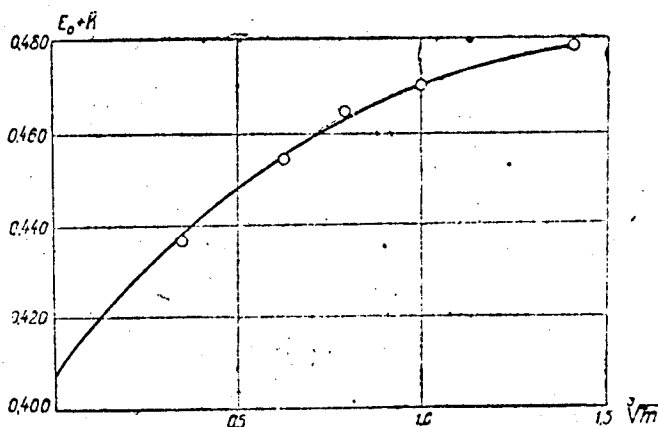
К сожалению, коэффициенты активностей солей UO_2SO_4 и $U(SO_4)_2$, входящие в величину κ , не известны, а потому вычислить величину κ пока не представляется возможным, а следовательно, нельзя точно рассчитать и величину E_0 . Коэффициенты активности серной кислоты изучены довольно подробно, поэтому из полученных экспериментально данных электродвижущей силы элемента E можно рассчитать значения величин $E_0 + \kappa$ при различных концентрациях кислоты по формуле (4). В табл. 9 мы даем значения электродвижущей силы элемента E и величины $E_0 + \kappa$, вычисленные по формуле (4) для

Таблица 9

$m_{H_2SO_4}$	$\gamma_{H_2SO_4}$	E	$E_0 + \kappa$
0,05	0,340	0,3359 <i>вт</i>	0,4358
0,252	0,194	0,376 .	0,457 .
0,508	0,153	0,3929 .	0,4619
1,034	0,129	0,4121 .	0,4724
2,753	0,138	0,4468 .	0,4793

различной концентрации серной кислоты, а также значения коэффициентов активностей серной кислоты, заимствованные из работы Харнед и Хамера [10].

Данные табл. 9 дают возможность приближенно, путем графической экстраполяции, рассчитать величину нормального потенциала



Фиг. 2

U^{VI}/U^{IV} , подобно тому, как это делается при определении коэффициентов активностей из электродвижущих сил соответствующих элементов. С этой целью (фиг. 2) по абсциссе откладываем $\sqrt[3]{m}$, где

m — молярность раствора серной кислоты, а по ординате — значения $E_0 + k$ для нашего элемента, взятые из табл. 9, и полученную таким образом кривую продолжаем до пересечения с осью ординат. Точка пересечения, соответствующая бесконечному разведению, дает нам значение E_0 . Графическая экстраполяция дает нам для E_0 величину $(0,407 \pm 0,003)$ вольт. Зная величину E_0 , можно обратно вычислить значение k и вычислить отношение $\gamma_{\text{UO}_2\text{SO}_4}^2/\gamma_{\text{U}(\text{SO}_4)_2}^3$ при различных концентрациях серной кислоты.

Изменение этого отношения в зависимости от кислотности раствора приводится нами в табл. 10.

Таблица 10

$m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$\gamma_{\text{UO}_2\text{SO}_4}^2/\gamma_{\text{U}(\text{SO}_4)_2}^3$
0,05	9,7
0,252	41,7
0,508	90,0
1,034	156,7
2,753	269,2

Наконец, зная величину нормального потенциала и температурного коэффициента э. д. с. данного элемента, можно по формуле Гиббса-Гельмгольца вычислить тепловой эффект реакции:



По формуле Гиббса-Гельмгольца $T \frac{dE}{dT} = E - \frac{Q}{nF}$ (5), откуда

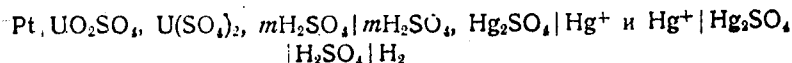
$$Q = \left(E - T \frac{dE}{dT} \right) nF. \text{ Подставляя в формуле (5) вместо } E = 0,407 \text{ В}$$

и $\frac{dE}{dT} \approx -0,0011$, а также значения для n и F , получаем

$$Q \approx (0,407 + 298 \cdot 0,0011) \cdot 46000 \approx 34000 \text{ кал.}$$

Выводы

1. Измерена электродвижущая сила элементов



при $m = 0,05; 0,508; 1,03$ и $2,75$ при температуре 25°C .

2. Определен температурный коэффициент этих элементов в пределах от 0 до 50°C .

3. Вычислено значение нормального окислительно-восстановительного потенциала $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{IV}}$, равное $[0,407 \pm 0,003]$ вольт.

4. Вычислен тепловой эффект реакции:



равный ~ 34000 м. кал.

ЛИТЕРАТУРА

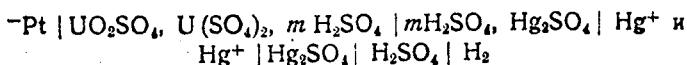
1. Klaproth, Beiträge z. chem. Kenntniss der Mineralkörper, 2, 197 (1789).
2. Luther u. Michie, Zeit. f. Elektrochemie 14, 26 (1908).
3. E. Tittlestad, Zeit. phys. Chemie, 72, 258 (1910).
4. E. Baur, Zeit. phys. Chemie, 63, 683 (1909) и 72, 823 (1910).
5. M. C. Coy a. Bunzel, Journ. Amer. Chem. Soc., 31, 370 (1909).
6. Fischer u. Rideal, Zeit. anorg. Chem., 81, 170 (1913).
7. K. Someya, Zeit. anorg. allg. Chem., 138, 22 (1924).
8. А. Е. Полесняцкий, Труды Радиового института, 11, 82 (1933).
9. M. Randall a. Suchmann, Journ. Amer. Chem. Soc., 40, 393 (1918).
10. H. S. Harned, W. D. Hamer, Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 27 (1935).

RED/OX POTENTIALS IN THE SYSTEM $\text{UO}_2\text{SO}_4\text{-U}(\text{SO}_4)_2$ AS RELATED TO ACIDITY OF SOLUTION

By V. G. CHLOPIN and A. M. GUREWICH

SUMMARY

1. The electromotive force of the elements



has been measured at $m = 0,05, 0,508, 1,03$ and $2,75$, and at 25°C .

2. The temperature coefficient of these elements has been measured within a range of 0° to 50°C .

3. The value of the normal red/ox potential $U^{\text{VI}}/U^{\text{IV}}$ has been found to be $[0,407 \pm 0,003]$ volt.

4. The thermal effect of the reaction $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{U}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, has been computed as about 34 000 calories.

Radium Institute
Academy of Sciences of the
USSR