

В. Г. ХЛОПИН и А. М. ГУРЕВИЧ

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ
В СИСТЕМЕ $U(SO_4)_2 - U_2(SO_4)_3$ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА¹

В работе исследуется окислительно-восстановительный потенциал системы $U(SO_4)_2 - U_2(SO_4)_3$ при различных концентрациях серной кислоты и производится примерная оценка нормального потенциала этой системы.

В предыдущей нашей работе [1] мы изучили окислительно-восстановительные потенциалы в системе $UO_2SO_4 - U(SO_4)_2$, в зависимости от кислотности раствора, и вычислили нормальный $\frac{red}{ox}$ потенциал

U^{IV}/U^{III} . Полученная нами величина $[0,407 + 0,003] V$ довольно хорошо согласуется со старыми данными Лютера и Михи [2]. В настоящей работе мы делаем попытку подойти к определению нормального $\frac{red}{ox}$

потенциала U^{IV}/U^{III} . До настоящего времени нам не известно работ, посвященных определению окислительно-восстановительных потенциалов в системе $U^{IV} - U^{III}$, если не считать работы Эрвинга и Эльдredжа [3], занимавшихся потенциометрическим титрованием смеси четырех- и трехвалентного сернокислого урана в 2% серной кислоте. В этой работе была показана возможность определения общего количества урана и отношения U^{III}/U^{IV} путем электрометрического титрования. При этом получают кривые титрования, обладающие двумя резкими перегибами; один в конце титрования трехвалентного урана и второй в конце титрования четырехвалентного урана. Полученные этими авторами кривые титрования не позволяют, однако, судить о величине окислительно-восстановительного потенциала трех- и четырехвалентного урана, так как начальные значения потенциала для смесей близкого состава у этих авторов сильно расходятся между собой.

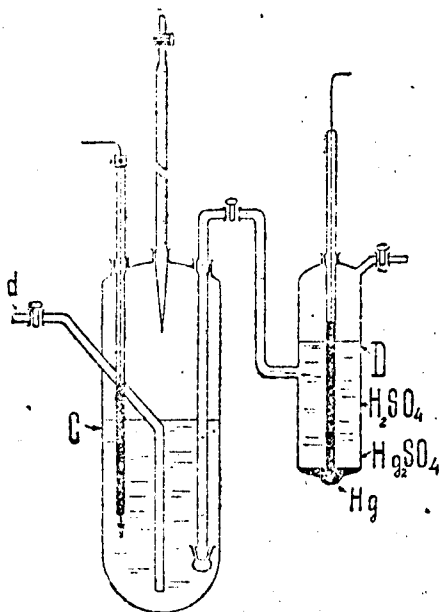
Исследование окислительно-восстановительных потенциалов системы U^{IV}/U^{III} представляет, однако, известные трудности, так как водные растворы трехвалентного урана очень нестойки и не только сразу же окисляются на воздухе, но даже в атмосфере инертного газа являются неустойчивыми, медленно окисляясь за счет кислорода воды с выделением водорода.

Методика исследования

Для определения окислительно-восстановительного потенциала в системе $U(SO_4)_2 - U_2(SO_4)_3$ мы решили не готовить растворов четырех- и трехвалентного урана в отдельности, а сразу готовить

¹ Извлечение из кандидатской диссертации А. М. Гуревич.

смеси четырех- и трехвалентного сернистого урана различного состава. С этой целью 0,01 м. раствор сернистого уранила в серной кислоте различной, но известной крепости восстанавливался в редукторе Сомея встряхиванием с амальгамой цинка до отказа. При этом в серной кислоте крепостью 0,1 н. до трехвалентного состояния восстанавливается около 40% исходного урана, в более



Фиг. 1

крепкой серной кислоте — всего лишь около 30%. Восстановленный раствор отделялся от амальгамы и переводился в сосуд С, наполненный предварительно углекислотой, который служил полуэлементом. Полуэлемент С (фиг. 1) имеет в шлифованной пробке четыре отверстия: для двух платиновых электродов (на фигуре изображен только один электрод), для микробюретки и для отводной трубки электрода сравнения. Платиновые электроды, микробюретка и отводная трубка вставлялись на шлифах. Электродом сравнения, как и в предыдущей работе, служил электрод $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{SO}_4$ с той же концентрацией серной кислоты, как и в испытуемом растворе. Сосуд С, как указывалось выше, наполнялся предварительно углекислотой через впаивную в сосуд вводную трубку d, после чего восстановленный раствор переводил-

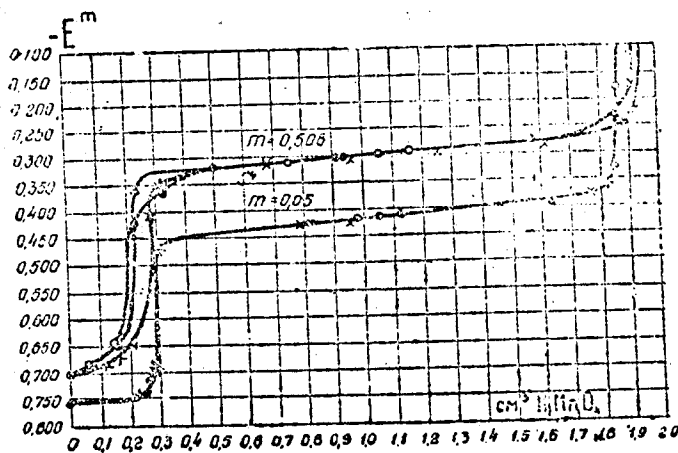
ся в сосуд С из редуктора Сомея под давлением CO_2 через воронку, вставленную на место микробюретки. После этого присоединялся электрод сравнения, элемент CD герметически закрывался и его э. д. с. измерялась при комнатной температуре (18—20°). Самое определение э. д. с. производилось методом компенсации, так же как это описано в нашей предыдущей работе.

Потенциал платинированного электрода, погруженного в сернистый раствор трех- и четырехвалентного урана, устанавливается в течение получаса и затем держится постоянным. Потенциал гладкого электрода, независимо от действия света, устанавливается гораздо хуже. Тем не менее для сверки мы в отдельных случаях добивались сходящихся показаний обоих электродов¹. Действие света алюминировалось нами при всех измерениях.

Анализ исследуемого раствора производился по окончании измерения э. д. с. в том же сосуде методом потенциометрического титрования раствором KMnO_4 . Раствор в процессе титрования перемешивался током углекислоты. Первые опыты титрования проведены с помощью полуформального раствора KMnO_4 , в дальнейшем для титрования применялся дециформальный раствор перманганата, пригото-

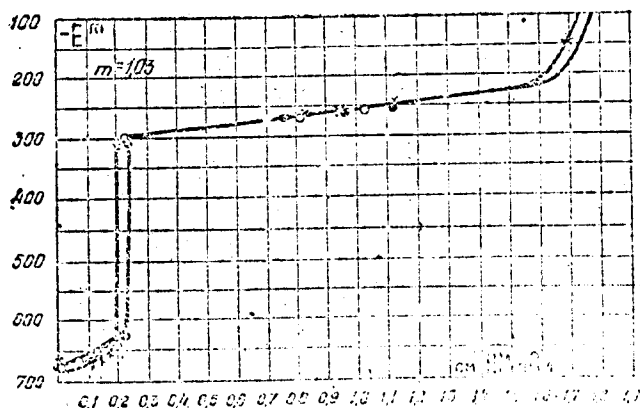
¹ Опыты, при которых показания обоих электродов расходились не более чем на 1—2 мВ, отмечены в табл. 3 и 5 крестиком.

вленный на воде, освобожденной от кислорода. При этом ошибка в определении отношения $[U^{IV}/U^{III}]$ достигала $\pm 3\%$, что соответствует колебанию величины E_0^m в ± 4 mV. Образцы кривых потенциометрического титрования растворов трех- и четырехвалентного урана в



Фиг. 2

серной кислоте различной крепости приведены на фиг. 2 и 3. Как видно из фигур, кривые титрования при всех концентрациях кислоты имеют два резких скачка потенциала в конце титрования трех- и четырехвалентного урана. Они позволяют определить отношение количеств че-



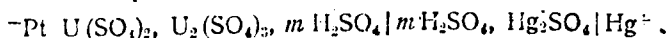
Фиг. 3

тырехвалентного и трехвалентного урана в исходном растворе. Кроме того, на каждой кривой может быть проверена правильность показаний электродов по $\frac{\text{red}}{\text{ox}}$ потенциалу системы U^{VI}/U^{IV} , изученной нами в предыдущей работе. Для этого на кривой отыскивают точку, соот-

веществом относительно $[U^{IV}/U^{III}]$, равному единице, и сравнивают отвечающий этой точке потенциал со значением потенциала, найденным нами для системы U^{IV}/U^{III} при данной крепости серной кислоты (см. табл. 7 предыдущей работы). Если учесть разницу в температуре и влияние примеси сернокислого цинка на потенциал U^{IV}/U^{III} , проведенное экспериментально, то результаты измерений потенциала U^{IV}/U^{III} , полученные из кривых титрования, хорошо совпадают со значениями величины E_0^m в табл. 7 предыдущей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В табл. 1–5 приведены результаты измерений э. д. с. элемента:



при $m = 0,05; 0,25; 0,51; 1,03$ и $2,75$ и общей концентрации урана $0,01$ м.

Таблица 1

 $m = 0,05; t = 18-20^\circ$

$[U^{IV}/U^{III}]$	$-E_{vt}^m$	$-E_{0 vt}^m$	E_{vt}
1,61	0,750	0,762	-0,008
1,61	0,749	0,762	-0,008
1,61	0,748	0,761	-0,007
1,69	0,750	0,763	-0,009
1,75	0,748	0,762	-0,003

Таблица 2

 $m = 0,25; t = 18-20^\circ$

$[U^{IV}/U^{III}]$	$-E_{vt}^m$	$-E_{0 vt}^m$	E_{vt}
2,08	0,709	0,727	-0,015
2,12	0,709	0,728	-0,016
2,18	0,709	0,729	-0,017
2,50	0,706	0,729	-0,017

Таблица 3

 $m = 0,51; t = 18-20^\circ$

$[U^{IV}/U^{III}]$	$-E_{vt}^m$	$-E_{0 vt}^m$	E_{vt}
2,13	0,697	0,717	-0,020
2,25	0,697	0,719	-0,022
2,38	0,697	0,719	-0,022
2,38	0,697	0,719	-0,022
2,39	0,695	0,719	-0,022
2,50	0,696	0,719*	-0,022
2,63	0,696	0,720	-0,023
2,81	0,695*	0,722	-0,025
3,45	0,699	0,722	-0,025
3,57	0,699	0,722	-0,025
3,57	0,688*	0,720	-0,023

Таблица 4

 $m = 1,03; t = 18-20^\circ$

$[U^{IV}/U^{III}]$	$-E_{vt}^m$	$-E_{0 vt}^m$	E_{vt}
2,22	0,678	0,693	-0,024
2,27	0,677	0,698	-0,024
2,38	0,675	0,697	-0,023
2,44	0,677	0,700	-0,026
2,50	0,673	0,697	-0,023
3,22	0,671	0,700	-0,026

Таблица 5

 $m = 2,75; t = 18-20^\circ$

$[U^{IV}/U^{III}]$	$-E_{vt}^m$	$-E_{0 vt}^m$	E_{vt}
2,50	0,634	0,658	-0,023
2,50	0,634	0,658	-0,023
2,56	0,632	0,655	-0,021
2,62	0,633	0,658*	-0,023
2,94	0,631	0,658	-0,023
3,22	0,634	0,661*	-0,025
3,22	0,630	0,660*	-0,025

В указанных выше таблицах в первом столбце дано отношение $[U^{IV}]/[U^{III}]$, полученное с помощью потенциометрического титрования.

во втором — потенциал U^{IV}/U^{III} относительно сернокислого электрода; в третьем столбце — тот же потенциал, рассчитанный на отношение $[U^{IV}]/[U^{III}] = 1$ по формуле:

$$E_0^m = E^m - 0,058 \lg \frac{[U^{IV}]}{[U^{III}]} \quad (1)$$

В четвертом столбце — потенциал U^{IV}/U^{III} относительно водородного электрода с равной концентрацией серной кислоты, рассчитанный по формуле: $E = E_0^m + \epsilon_{18}^m$. Значение ϵ_{18}^m взято из табл. 1 нашей предыдущей работы.

Как видно из приведенных данных измерений, окислительно-восстановительный потенциал U^{IV}/U^{III} устанавливается хорошо и параллельные определения дают хорошо сходящиеся результаты. В отличие от $\frac{red}{ox}$ потенциала U^{VI}/U^{IV} , потенциал в системе U^{IV}/U^{III} очень мало

зависит от концентрации кислоты и значение его лежит вблизи значения для потенциала водородного электрода. К сожалению, принятый нами способ получения растворов четырех- и трехвалентного урана не позволял варьировать в широких пределах соотношения между U^{IV} и U^{III} , поэтому вопрос о полной применимости формулы (1) к изучавшейся нами системе не может считаться решенным, хотя в тех пределах, которые были изучены, как видно из данных табл. 1, 2, 3, и 4, применимость формулы весьма хорошая.

Далее, в отличие от системы U^{VI}/U^{IV} , окислительно-восстановительный потенциал в системе U^{IV}/U^{III} , как показали дальнейшие исследования, зависит от общей концентрации урана в растворе. Полученные нами данные о зависимости потенциала от общей концентрации урана при концентрации серной кислоты, равной $m=0,05$; 0,50 и 2,75, сведены в табл. 6, 7 и 8.

Таблица 6

 $m=0,05$; $t=18-20^\circ$

Концентрация урана	$[U^{IV}]/[U^{III}]$	E_{01}
0,01 м {	1,61	-0,008
	1,69	-0,008
0,005 м {	1,41	+0,000
	1,57	+0,005
0,001 м {	2,44	+0,012
	2,33	+0,010

Таблица 7

 $m=0,5$; $t=18-20^\circ$

Концентрация урана	$[U^{IV}]/[U^{III}]$	E_{01}
0,02 м {	3,02	-0,029
	2,93	-0,030
	4,76	-0,032
0,01 м {	2,38	-0,022
	2,50	-0,022
	2,50	-0,022
0,005 м {	4,86	-0,011
	2,50	-0,013
	2,63	-0,014
	2,33	-0,013

Таблица 8

 $m=2,75$; $t=18-20^\circ$

Концентрация урана	$[U^{IV}]/[U^{III}]$	E_{01}
0,02 м {	3,56	-0,036
	3,63	-0,035
	4,35	-0,038
0,01 м {	2,50	-0,023
	2,94	-0,023
	3,22	-0,025
0,005 м {	3,03	-0,024
	3,70	-0,027

Причина такой зависимости не может считаться пока окончательно выясненной и для решения этого вопроса требуются дополнительные данные. Наблюдаемая зависимость может обуславливаться или изме-

нением диффузионного потенциала на границе серная кислота — раствор урана при применявшихся концентрациях, или образованием комплексных соединений трехвалентного урана в растворе. Работать с еще более разведенными растворами урана, чем 0,005 м., весьма трудно, вследствие чрезвычайной медленности, с какой устанавливается потенциал электродов в таких растворах.

Приблизительный расчет нормального окислительно-восстановительного потенциала

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала U^{IV}/U^{III} от общей концентрации урана и недостаточность данных для точной экстраполяции этого потенциала на бесконечно разбавленный в отношении урана раствор не дает нам возможности провести расчет нормального потенциала системы U^{IV}/U^{III} с такой же степенью точности, как это было нами сделано в отношении потенциала для системы U^{VI}/U^{IV} . Тем не менее приближенный расчет, дающий представление о порядке этой величины, может быть дан.

Если принять, что Э. д. с. элемента $Pt|U(SO_4)_2, U_2(SO_4)_3, mH_2SO_4|H_2SO_4, H_2, Pt$ связана с реакцией $2U(SO_4)_2 + H_2 = U_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$, то для расчета нормального потенциала, подобно тому как мы это делали в предыдущей работе, можно воспользоваться формулой (2):

$$E = E_0 + 0,0290 \lg \frac{a_{U(SO_4)_2}^2}{a_{U_2(SO_4)_3} \cdot a_{H_2SO_4}},$$

где a — активность электролита.

Переходя от активностей к концентрациям и коэффициентам активностей, формулу (2) можно переписать:

$$E = E_0 + 0,0290 \lg \frac{m_{U^{IV}}^{2,6} \cdot m_{SO_4}^{2,6}}{m_{U^{III}}^3 \cdot m_{SO_4}^3 \cdot m_{H^+}^2 \cdot m_{SO_4}^{2,6}} \cdot \frac{\gamma_{U(SO_4)_2}^{2,6}}{\gamma_{H_2SO_4}^3 \cdot \gamma_{U_2(SO_4)_3}^{2,6}}. \quad (3)$$

После сокращения получаем:

$$E = E_0 + 0,0290 \lg \frac{\gamma_{U(SO_4)_2}^{2,6}}{\gamma_{U_2(SO_4)_3}^{2,6}} + 0,0290 \lg \frac{1}{m_{H^+}^2 \cdot \gamma_{H_2SO_4}^{2,6}} \text{ или, обозначая}$$

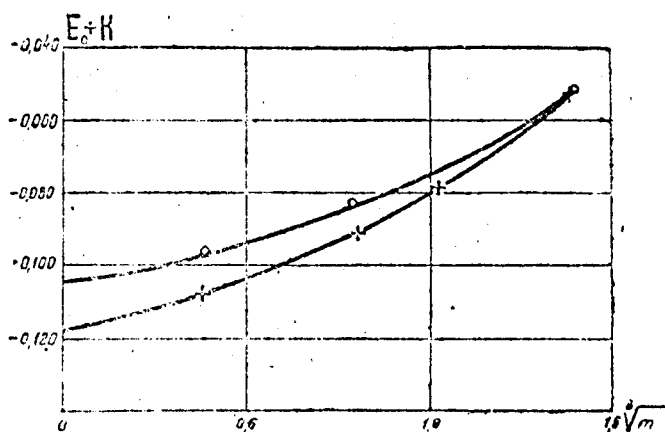
$$0,0290 \lg \frac{\gamma_{U(SO_4)_2}^{2,6}}{\gamma_{U_2(SO_4)_3}^{2,6}} \text{ через } k, \text{ перепишем } E = E_0 + k +$$

$$+ 0,0290 \lg \frac{1}{\gamma_{H_2SO_4}^3 \cdot m_{H^+}^2} = E + k - 0,0290 4m_{H_2SO_4}^2 \cdot \gamma_{H_2SO_4}^3, \text{ откуда}$$

$$E_0 + k = E + 0,0290 4m_{H_2SO_4}^2 \cdot \gamma_{H_2SO_4}^3. \quad (4)$$

В формуле (4) E_0 состоит из нормального потенциала водородного электрода E_0^H и нормального окислительно-восстановительного потенциала $[U^{IV}]/[U^{III}]$, но так как E_0^H при $a_{H_2SO_4} = 1$, по условию равен нулю, то E_0 представляет собой непосредственно окислительно-восстановительный потенциал U^{IV}/U^{III} . Так как коэффициенты активностей солей $U(SO_4)_2$ и $U_2(SO_4)_3$ неизвестны, то вычислить значение k не представляется возможным, а потому, так же как и в предыдущей работе, можно лишь путем графической экстраполяции оценить значение E_0 , экстраполируя на нейтральный раствор и бесконечно разбавленный раствор урановой соли. Экстраполяция в этом случае, однако, двойная и при том для экстраполяции на бесконечное раз-

ведение в отношении урана данных очень мало. Поэтому значение E_0 для U^{IV}/U^{III} может быть оценено лишь приблизительно. Для этого на фиг. 4 нанесены значения величин $E_0 + k$, как функция $\sqrt[3]{m}$ для двух



Фиг. 4

различных концентраций урана — 0,01 м. (нижняя кривая) и 0,005 м. (верхняя кривая). Значения $E_0 + k$ для концентраций урана в 0,01 и 0,005 м. в зависимости от $m_{H_2SO_4}$ приведены в табл. 9 и 10.

Таблица 9

Концентрация урана 0,01 м.

$m_{H_2SO_4}$	$\gamma_{H_2SO_4}$ при $t = 20^\circ$	E_{et}	$E_0 + k$
0,05	0,353	-0,008	-0,106
0,25	0,200	-0,017	-0,095
0,51	0,160	-0,022	-0,091
1,03	0,137	-0,024	-0,078
2,75	0,143	-0,023	-0,054

Таблица 10

Концентрация урана 0,005 м.

$m_{H_2SO_4}$	$\gamma_{H_2SO_4}$ при $t = 20^\circ$	E_{et}	$E_0 + k$
0,05	0,353	+0,004	-0,094
0,51	0,160	-0,013	-0,082
2,75	0,143	-0,023	-0,054

Если проэкстраполировать по кривым фиг. 4 на $m_{H_2SO_4} = 0$, то получим для нормального потенциала U^{IV}/U^{III} при 0,01 м, концентрации урана величину около — 0,115 В и при концентрации урана в 0,005 м. величину около — 0,105. Таким образом, мы видим, что величина E_0 сдвигается в положительную сторону с уменьшением концентрации урана.

Для точной экстраполяции на бесконечно разбавленный в отношении урана раствор имеющихся данных, как мы уже указывали, недостаточно, но приближенно значение нормального потенциала E_0 для системы U^{IV}/U^{III} можно оценить в $[0,09 \pm 0,02]$ В.

Выводы

1. Измерена э. д. с. элемента $-Pt|U(SO_4)_2, U_2(SO_4)_3, m_{H_2SO_4}|m_{H_2SO_4}, HgSO_4, Hg^+$ при $m = 0,05; 0,25; 0,50; 1,03$ и 2,75 м. при температуре 18—20°C и трех различных концентрациях урана в растворе.

2. Указана зависимость окислительно-восстановительного потенциала U^{IV}/U^{III} от общей концентрации урана в растворе.
3. Дается примерная оценка величины нормального окислительно-восстановительного потенциала U^{IV}/U^{III} , которая оказалась равной $[0,09 \pm 0,02] V$.

Радиевый институт
Академии Наук СССР

Поступило
3. IV. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Акад. В. Г. Хлопин и А. М. Гуревич. Изв. АН СССР, ОХН, 4, (1948).
2. Luther u. Michie. Zeit. f. Elektrochemie, 14, 826 (1908).
3. D. Erwing and. E. Eldredge. Am. Chem. Soc., 44, 11, 1484 (1922).

OXYDATION REDUCTION POTENTIALS IN THE SYSTEM $UO_2(SO_4)_2 - U_2(SO_4)_3$ DEPENDING ON THE ACIDITY OF THE SOLUTION

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

SUMMARY

1. The e. m. f. of the element
 $-Pt|U(SO_4)_2, U_2(SO_4)_3, m H_2SO_4 | m H_2SO_4, Hg_2SO_4$
 at $m = 0,05; 0,25; 0,50; 1,03$ and $2,75$ m. at a temperature of $18-20^\circ C$
 and for 3 different concentrations of uranium the solution has been measured.
2. The dependence of the oxydation — reduction potential U^{IV}/U^{III} on the total concentration of uranium in the solution has been demonstrated.
3. An approximate evaluation of the magnitude of the normal oxydation — reduction potential U^{IV}/U^{III} is given, which proved to be $[-0,09 \pm 0,02] V$.

Radium Institute
Academy of Sciences of the USSR