

МЕХАНИЗМ КАТОДНОЙ И АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ УРАНИЛ-ИОНА НА СЕРНОКИСЛЫХ ФОНАХ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ ТОКА

Э. К. СПИРИН

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета ТПИ)

Катодные зубцы урана были получены путем катодной поляризации системы электрод-исследуемый раствор ($4,0 \cdot 10^{-3}$ г-ион. л^{-1} сернокислого уранила на фоне $0,1 \div 2,5 N \text{H}_2\text{SO}_4$). Такая относительно высокая концентрация уранил-иона выбрана с целью получения большого тока, значительно превышающего собственный ток фона.

При низких плотностях тока на фоне $0,2 N$ серной кислоты образуются три зубца с потенциалами пиков $-0,3$ в, $-0,9$ в и $-1,04$ в, причем второй и третий зубцы частично перекрывают друг друга (рис. 1). Исследованиями Синяковой и Гохштейна [1, 2] установлено, что этим зубцам отвечают следующие электродные реакции:

- 1) $\text{UO}_2^{2+} + e \rightarrow \text{UO}_2^+$,
 - 2) $\text{UO}_2^+ + e \rightarrow \text{UO}^{2+}$,
 - 3) $\text{UO}^{2+} + e \rightarrow \text{UO}^+$.
- (1)

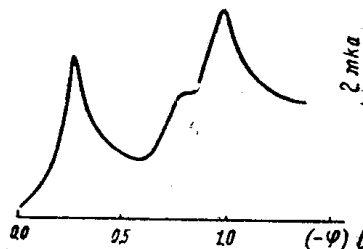


Рис. 1.

С возрастанием концентрации фона глубина второго катодного зубца постепенно уменьшается, а первого — увеличивается, однако сумма токов этих зубцов остается постоянной до концентрации фона $1,0 N$ (табл. 1). Увеличение глубины первого катодного зубца становится понятным, если принять во внимание следующее.

Образовавшийся в результате первого электрохимического процесса пентавалентный уран диспропорционирует по такой схеме:



Уран ($6+$), получившийся в результате реакции (2), вновь подвергается электровосстановлению по схеме 1,1, в результате чего глубина зубца, отвечающего этой стадии, увеличивается. Зубец, отвечающий процессу 1,2, исчезает почти нацело, когда концентрация фона превышает $1,0 N$. Этот факт объясняется тем обстоятельством, что при концентрации фона $0,5 N$ и выше скорость реакции 2 настолько превосходит скорость реакции 1, 2, что основная масса ионов четырехвалентного урана образуется электрохимическим путем. Величина третьего катодного пика с изменением концентрации фона практичес-

ки остается постоянной (табл. 1). В самом деле, третий катодный пик отвечает переходу четырехвалентного урана в трехвалентный и не имеет значения, каким путем — электрохимическим или неэлектрохимическим — образована исходная четырехвалентная форма, важно лишь общее количество ее в растворе.

Анодная поляризация системы электрод — испытуемый раствор сразу после предварительного накопления при любой концентрации сернокислого фона позволяет получить только два анодных пика (рис. 2) с потенциалами — 1,0 и — 0,2 в, отвечающих стадиям:

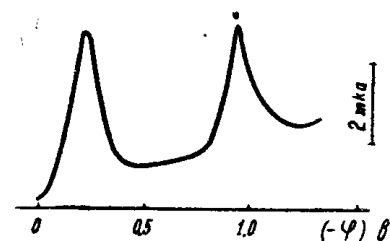
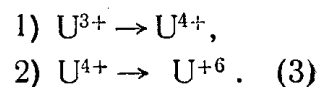


Рис. 2.

Отсутствие стадии $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{5+}$ можно также объяснить протеканием процесса 2: пятивалентный уран диспропорционирует прежде, чем произойдет электроокисление $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{5+}$ в количествах, достаточных для регистрации его на полярограмме.

Рассмотрим теперь образование катодных и анодных волн в тех условиях, когда восстановление урана в процессе предварительного электролиза происходит под действием высокой плотности тока (более 4 а/см^2).

На полярограмме в $2N$ серной кислоте при этом наблюдается только один катодный зубец ($\varphi_{\text{п}} = -1,5 \text{ в}$), и, как показано в (3), в электродном процессе принимает участие 6 электронов:



При уменьшении концентрации фона высота зубца снижается. При $0,7N$ зубец исчезает совсем. Исчезновение зубца объясняется протеканием реакции гидролиза металлического урана (4), в результате которого образуются его трехвалентные формы, теряющие способность к дальнейшему восстановлению (1).

С повышением концентрации фона выше $2,2N$ глубина зубца также падает, но более плавно, что связано, по-видимому, с увеличением вязкости раствора.

Анодное растворение образовавшейся в результате предварительного электролиза амальгамы урана дает на полярограмме два анодных зубца с потенциалами пиков — 1,42 в и — 0,2 в, соответствующих стадиям



(То, что процессы протекают именно таким образом, показано нами ранее [3]).

Глубина анодного зубца, отвечающего стадии 5,1, остается практически постоянной в интервале концентраций фона 1,8—2,2 N , а выше и ниже этих границ падает.

Для установления обратимости процессов окисления и восстановления урана были сопоставлены его катодные и анодные пики (табл. 2). Степень обратимости катодного процесса теоретически может быть охарактеризована формулой

$$\varphi_{n/2}^k - \varphi_n^k = 2,2 \frac{RT}{nF} . \quad (A)$$

Приближенно можно принять справедливым для обратимого анодного зубца аналогичное соотношение:

$$\varphi_n^a - \varphi_{a/2}^a = 2,2 \frac{RT}{nF} . \quad (B)$$

Т а б л и ц а 2

Обратимость катодных и анодных процессов для урана

Электродная реакция	Катодный процесс $\varphi_{n/2}^k - \varphi_n^k$	Анодный процесс $\varphi_n^a - \varphi_{n/2}^a$	Заключение об обратимости
6 $\rightarrow$ 5=1	0,052	—	обратим
5 $\rightarrow$ 4=1	0,086	—	необратим
4 $\rightarrow$ 3=1	0,050	—	обратим
6 $\rightarrow$ 0=6	0,026	—	обратим
0 $\rightarrow$ 4=4	—	0,033	обратим
5 $\rightarrow$ 6=1	—	0,071	необратим
3 $\rightarrow$ 4=1	—	0,053	обратим

(Впрочем, вопрос о возможности применения уравнений (A) и (B) для определения обратимости ступенчатых электродных процессов является в настоящее время дискуссионным).

Обратимость стадии $U^{6+} \rightarrow U^{5+}$ и необратимость обратного процесса объясняется, возможно, тем, что эти процессы протекают различно, например, через различные комплексы.

В последнее время рядом исследователей [5, 6] показано, что наличие двойных зубцов на полярограмме можно объяснить не только стадийностью протекающих электродных процессов, но также и образованием в процессе предварительного электролиза твердых пленок на катоде, которые при их последующем электрорастворении и дают дополнительные зубцы на полярограмме наряду с зубцами, отвечающими переходу металла амальгамы в одно из окисленных состояний. Такая возможность в настоящей работе была предусмотрена и приняты меры для создания необходимых условий, исключающих ее (подбор фона, с анионом которого уран не образует нерастворимого соединения, тщательная очистка реактивов от примесей, способных давать твердые пленки с анионом фона и прочее).

В результате принятых мер можно полагать, что образования на катоде твердых пленок в количествах, достаточных для регистрации процессов их электрорастворения на полярограмме, не происходили.

Выводы

1. Рассмотрен механизм катодной и анодной поляризации урана на сернокислых фонах при различных плотностях тока в широком интервале концентраций индифферентного электролита.

2. Установлена обратимость катодных и анодных электродных процессов для урана на стационарном ртутном капельном электроде.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Синякова. Автореферат докторской диссертации. ГЕОХИ. М., 1962.
 2. Я. П. Гохштейн, Гао Цей-шен. ЖНХ, 6, 1821, 1961.
 3. Э. К. Спирин, А. Г. Стромберг. Сборник работ аспирантов ТПИ, 1965, в печати.
 4. А. П. Виноградов. Физ-хим. методы контроля производства урана, М., 1955.
 5. Х. З. Брейнина, Т. А. Рыгайло, В. В. Белявская. Зав. лаб., 29, 393, 1963.
 6. Х. З. Брейнина, Е. М. Ройзенблатт, В. В. Белявская. Зав. лаб., 28, 1047, 1962.
-