

Die kinetische polarographische Stufe des Urans in Gegenwart von Chlorat-Ionen

Von

F. Mánok, Cs. Várhelyi und Gy. Kerecsendi

Lehrstuhl der Anorganischen Chemie der Babeş-Bolyai-Universität,
Cluj, Rumänien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Mai 1973)

Kinetic Polarographic Uranium Wave in Presence of Chlorate Ions

An increase of the 2nd polarographic uranium(VI) wave has been observed in the presence of chlorate ions in HClO_4 — NaClO_4 , or HClO_4 — NaClO_4 — NaCl supporting electrolyte, resp. The polarographic measurements at different temperatures and at various perchloric acid concentrations show that this increase is due to a kinetic U(III)—U(IV) current. The activation parameters of the U(III)—U(IV) oxidation reaction with ClO_3^- have been calculated using *Kautecky's* method.

The approximately 5fold increase of the 2nd polarographic wave allows the determination of small amounts of uranium (10^{-5} — 10^{-6} mole/l).

In Gegenwart von Perchlor- oder Salzsäure wird Uran(VI) an der Quecksilbertropfenelektrode in zwei Stufen, mit Halbwellenpotentialwerten von $-0,18$ V bzw. $-0,92$ V (gegen die gesätt. Kalomelektrode) reduziert. Die erste Stufe entspricht der Reduktion von U(VI) zu U(V); die zweite Stufe ist eine gemischte polarographische Welle des Überganges des U(V) in U(III).

Die logarithmische Analyse dieser Welle zeigt, daß der Elektrodenvorgang von der Reaktion $\text{U(V)} \rightarrow \text{U(IV)}$ bzw. $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(III)}$ mit sehr nahestehenden Potentialwerten bestimmt wird.

Die Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Oxyanionen auf die Reduktion des Urans(VI) an der Quecksilbertropfenelektrode führte zur Beobachtung, daß in einigen Fällen auch katalytische polarographische Stufen auftreten können. Die in Anwesenheit eines großen Überschusses von Nitrat-Ionen wahrnehmbare katalytische Uranstufe ist auch für die quantitative Bestimmung von sehr kleinen Uranmengen geeignet¹⁻⁴.

Außer dem Nitrat-Ion können auch die Oxysäuren des Chlors katalytische Stufen bei der Reduktion einiger Metalle in höheren Wertigkeiten an der Quecksilbertropfelektrode verursachen. So wurde von *Kolthoff* und Mitarb.⁵⁻⁷ das Auftreten von katalytischen Wellen bei der polarographischen Reduktion von Mo(VI) und W(VI) in Gegenwart eines erheblichen Überschusses von NO_3^- oder ClO_3^- beobachtet. Diese Erscheinung diente auch als Basis von empfindlichen analytischen Methoden zur Bestimmung von sehr kleinen Molybdän- und Wolfram-

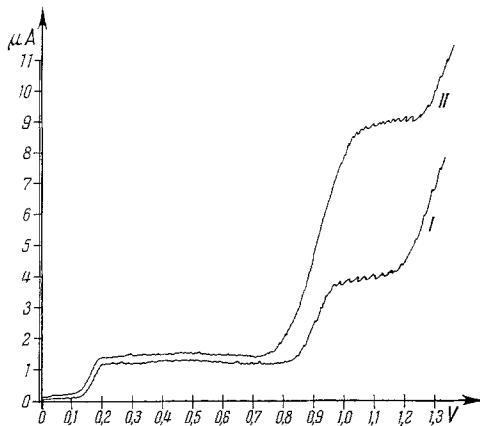


Abb. 1. Die polarographischen Stufen des Urans(VI), $[\text{U}] = 4 \cdot 10^{-4}$.
I = in NaClO_4 -Stammlösung, II = in NaClO_4 — NaClO_3 -Stammlösung

Mengen. Über eine katalytische Stufe des dreiwertigen Chroms in Gegenwart von Chlorat haben wir in einer vorhergehenden Arbeit berichtet⁸.

Die Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Oxyanionen auf die polarographische Reduktion des Urans(VI) führte uns zur Beobachtung, daß sich die zweite Stufe in Anwesenheit von Chlorat-Ionen erheblich erhöht (s. Abb. 1).

Zur Erklärung dieser Erscheinung haben wir eine Reihe von polarographischen Messungen mit verschiedenen HClO_4 — NaClO_4 — NaClO_3 -Mischungen bei vier Temperaturen: 18,2, 24,5, 32,4 und 36,8 °C durchgeführt. Die gesamte Molarität des NaClO_3 und NaClO_4 war in allen untersuchten Fällen gleich 1,0M; so wurde eine annähernd konstante Ionenstärke eingehalten.

In einer anderen Reihe von Messungen wurde auch 0,1M-NaCl zur Stammlösung hinzugegeben.

Die Meßergebnisse sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 1. *Änderung des kinetischen Stromes als Funktion der Chlorat-Ionenkonzentration in der NaClO₃—NaClO₄—HClO₄-Stammlösung*

[NaClO ₃], M	[NaClO ₄], M	[HClO ₄], M	\dot{i} , div
0,0	1,0	0,02	22,1
0,2	0,8	0,02	37,4
0,4	0,6	0,02	45,98
0,6	0,4	0,02	54,01
0,8	0,2	0,02	60,39
0,0	1,0	0,1	24,0
0,2	0,8	0,1	44,76
0,4	0,6	0,1	58,20
0,6	0,4	0,1	68,64
0,8	0,2	0,1	77,16

[U(VI)] = $4 \cdot 10^{-4}$ M, [NaClO₃] + [NaClO₄] = 1 M, Gelatine: 0,05%.

Tabelle 2. *Änderung des kinetischen Stromes in Abhängigkeit von der Chlorat-Ionenkonzentration in der NaClO₃—NaClO₄—NaCl—HClO₄-Stammlösung*

[NaClO ₃], M	[NaClO ₄], M	[HClO ₄], M	\dot{i} , div
0,0	1,0	0,02	24,0
0,2	0,8	0,02	30,36
0,4	0,6	0,02	35,64
0,6	0,4	0,02	39,96
0,8	0,2	0,02	43,56
0,0	1,0	0,1	26,5
0,2	0,8	0,1	35,91
0,4	0,6	0,1	43,20
0,6	0,4	0,1	48,63
0,8	0,2	0,1	52,34

[U(VI)] = $4 \cdot 10^{-4}$ M, [NaClO₃] + [NaClO₄] = 1 M, [NaCl] = 0,1 M, Gelatine: 0,05%.

Tabelle 3. *Einfluß der Temperatur auf die kinetische polarographische Stufe des Urans in Anwesenheit von ClO₃⁻*

t , °C	τ , sec	\dot{i}_d , div	\dot{i}_r , div
18,2	2,2	21,30	38,55
24,5	2,1	23,51	51,25
32,4	1,9	26,68	67,50
36,8	1,8	28,43	77,05

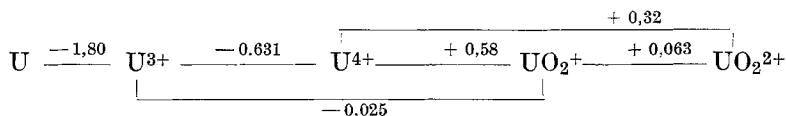
Wie aus diesen Tabellen hervorgeht, ist die zweite Uranstufe bei gleichen NaClO_3 — NaClO_4 -Verhältnissen höher in Abwesenheit von NaCl .

Der Einfluß der Temperatur auf die polarographischen Stufen wurde mit Hilfe einer Lösung der folgenden Zusammensetzung untersucht: $[\text{U(VI)}] = 4 \cdot 10^{-4}$, $[\text{HClO}_4] = 0,02\text{M}$; $[\text{NaClO}_4] = 0,6\text{M}$; $[\text{NaClO}_3] = 0,4\text{M}$; Gelatine = $0,05\%$. Es wurden auch die Tropfzeiten bei verschiedenen Temperaturen bei dem der polarographischen Stufe entsprechenden Potentialwert bestimmt (s. Tab. 3).

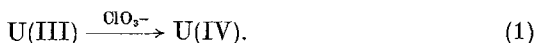
Deutung der Ergebnisse

Für die Erklärung des Einflusses der Chlorat-Ionen auf die Reduktion des Urans haben wir angenommen, daß die Chlorat-Ionen mit den Produkten des Elektrodenvorganges reagieren. Demzufolge wird der Depolarisator regeneriert und die entsprechende polarographische Stufe erhöht.

Aus dem Redox-Schema des Urans:



geht hervor, daß das U(III) ein sehr starkes Reduktionsmittel ist. Seine reduzierenden Eigenschaften sind stärker als jene des Chroms(II), und deshalb reagiert das bei dem Elektrodenvorgang aus U(V) entstehende U(III) mit den ClO_3^- -Ionen:



Aus thermodynamischer Sicht kann der Depolarisator auch nach



regeneriert werden.

Bei unseren experimentellen Bedingungen reagiert aber das U(IV) mit dem ClO_3^- sehr langsam und deshalb wird wahrscheinlich der kinetische Strom durch den Prozeß (1) bestimmt.

Von der ganzen zweiten polarographischen Stufe wird nur die der $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(III)}$ -Reduktion entsprechende Hälfte von Chlorat-Ionen beeinflusst.

Zur Anwendung der Theorie der kinetischen Wellen von *Koutecky*⁹ haben wir angenommen, daß die Diffusionskoeffizienten des U(V) und U(IV) annähernd gleiche Werte haben und der vom kinetischen Effekt

beeinflusste Diffusionsstrom i_d gleich der Hälfte der der U(V) \rightarrow U(III)-Reduktion entsprechenden Stufe ist.

Nach *Koutecky* ist das Verhältnis der kinetischen und der Diffusionswellen eine Funktion der Geschwindigkeit der Reaktion:

$$\frac{i_r}{i_d} = \psi(\chi), \quad \text{wo } \chi = k \cdot c \cdot \tau. \quad (3)$$

Tabelle 4. *Kouteckysche Funktionen für die Verhältnisse der kinetischen und Diffusionsströme*

χ	$\psi(\chi)$	χ	$\psi(\chi)$
0	1	2,0	1,47
0,05	1,013	2,5	1,56
0,10	1,027	3,0	1,66
0,20	1,054	3,5	1,75
0,40	1,104	4,0	1,84
0,60	1,154	5,0	2,01
0,80	1,204	6,0	2,17
1,00	1,250	7,0	2,31
1,20	1,297	8,0	2,45
1,40	1,342	9,0	2,57
1,60	1,386	10,0	2,69
1,80	1,428		

In der letzten Gleichung bedeutet k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen dem Reaktionsprodukt an der Elektrode und dem Oxydationsmittel; c ist die Konzentration des Oxydationsmittels und τ die Tropfzeit.

Die ψ -Werte für $\chi = 0,0$ — $10,0$ wurden nach *Koutecky* berechnet und tabelliert.

Für $\chi > 10$ können wir nach folgender Gleichung rechnen:

$$\frac{i_r}{i_d} = 0,812 \sqrt{k \cdot c \cdot \tau}. \quad (4)$$

Mit Hilfe der von *Koutecky* tabellierten Werte haben wir die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion zwischen ClO_3^- und U(III) aus unseren experimentellen Daten berechnet.

Die erhaltenen ψ -, χ - und k -Werte bei verschiedenen NaClO_3 -Konzentrationen in Gegenwart von Perchlorsäure bzw. Salzsäure sind in den Tab. 5 und 6 zusammengestellt.

Wie aus diesen Tabellen ersichtlich, nimmt die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit der Steigerung der Säurekonzentration zu.

Tabelle 5. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion zwischen U(III) und ClO_3^- in der NaClO_3 — NaClO_4 — HClO_4 -Stammlösung nach der Koučekyschen Methode

$[\text{HClO}_4]$	i, div	ψ	χ	k
0,02	22,0			
0,02	37,4	2,40	7,70	17,50
0,02	45,98	3,18	15,38	17,48
0,02	54,01	3,91	23,23	17,60
0,02	60,39	4,49	30,60	17,39
0,10	24,0			
0,10	44,76	2,73	11,29	25,68
0,10	58,20	3,85	22,53	25,60
0,10	68,64	4,72	33,74	25,56
0,10	77,16	5,43	44,81	25,47

Tabelle 6. Die Geschwindigkeitskonstanten der U(III)— ClO_3^- -Reaktion in der NaClO_3 — NaClO_4 — NaCl — HClO_4 -Stammlösung nach der Koučekyschen Methode

$[\text{HCl}]$	i, div	ψ	χ	$k, \text{M}^{-1}, \text{sec}^{-1}$
0,02	24,0			
0,02	30,36	1,53	2,35	5,38
0,02	35,64	1,97	4,75	5,40
0,02	39,96	2,33	7,15	5,42
0,02	43,56	2,63	9,52	5,41
0,10	26,50			
0,10	35,91	1,71	3,29	7,49
0,10	43,20	2,26	6,64	7,55
0,10	48,63	2,67	9,86	7,47
0,10	52,34	2,95	13,20	7,50

Tabelle 7. Die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten der U(III)— ClO_3^- -Reaktion mit der Temperatur

t $^{\circ}\text{C}$	ψ	χ	$k, \text{M}^{-1}, \text{sec}^{-1}$	$\log k$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$
18,2	1,81	3,84	4,36	0,640	3,43
24,5	2,18	6,09	7,24	0,860	3,36
32,4	2,54	8,73	11,49	1,060	3,27
36,8	2,71	10,42	14,46	1,160	3,23

Bei identischen $\text{NaClO}_3/\text{NaClO}_4$ -Verhältnissen ist die Reaktionsgeschwindigkeit größer in Abwesenheit von NaCl .

Die Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen wurden auf Grund der Daten der Tab. 3 ermittelt (s. Tab. 7).

Die graphische Darstellung von $\log k$ gegen die $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ -Werte gibt eine Gerade. Aus der Neigung der Geraden wurde eine Aktivierungsenergie von $\Delta H^\ddagger = 10,35 \text{ kcal/Mol}$ erhalten.

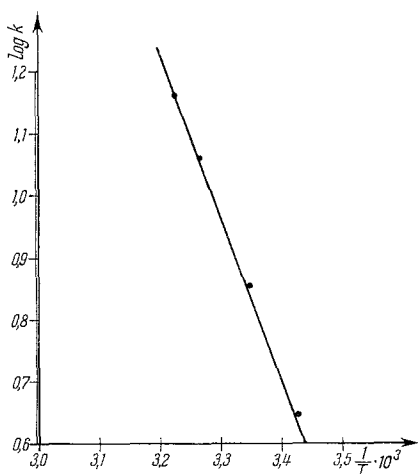


Abb. 2. Bestimmung der Aktivierungsenergie

Es ist bemerkenswert, daß die oben erwähnten kinetischen Stufen gut ausgebildet, mit genau meßbaren Stufenhöhen erscheinen und für die quantitative Bestimmung des Urans verwendet werden können. In 2M- NaClO_3 beobachteten wir eine etwa 5fache Steigerung der U(V)—U(III)-Stufe, und dies ermöglicht die Erweiterung der Grenzkonzentration der Uranbestimmung (10^{-5} — 10^{-6} M) auf polarographischem Wege.

Experimenteller Teil

Die polarographischen Messungen wurden mit einem Polarograph Typ OH-102 (Radelkis) durchgeführt. Es wurde eine thermostatierte polarographische Zelle mit zwei Elektroden (Quecksilbertropfelektrode und gesätt. Kalomelektrode) verwendet. Die zu untersuchenden Lösungen wurden aus analysenreinen Substanzen $\text{UO}_2 \cdot (\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, NaClO_4 , NaClO_3 , NaCl und 70proz. HClO_4 hergestellt. Zur Beseitigung der Maxima wurde eine 0,05proz. Gelatine-Lösung verwendet. Der Sauerstoff wurde mit Hilfe eines kräftigen, gereinigten Methanstromes aus der Lösung entfernt (etwa 10 Min.).

Literatur

- ¹ *I. M. Kolthoff, W. E. Harris und G. Matsuyama, J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 1782 (1944).
- ² *W. E. Harris und I. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 1484 (1945).
- ³ *J. W. Collat und J. J. Lingane, J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 4214 (1954).
- ⁴ *J. Koryta, Collect. Czechosl. Chem. Comm.* **20**, 667 (1955).
- ⁵ *I. M. Kolthoff und J. Hodara, J. Electroanal. Chem.* **4**, 369 (1962).
- ⁶ *I. M. Kolthoff und J. Hodara, J. Electroanal. Chem.* **5**, 2 (1963).
- ⁷ *I. M. Kolthoff und J. Hodara, J. Electroanal. Chem.* **5**, 165 (1963).
- ⁸ *F. Mánok und B. Tökés, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem.* **4** (2), 35 (1959).
- ⁹ *J. Koutecký, Collect. Czechosl. Chem. Comm.* **18**, 311 (1953).