

A HIDROGÉN-PEROXID ÉS AZ URANIL(VI)ION
KÖZTI KÖLCSÖNHATÁS VIZSGÁLATA
AZ URÁN ÁLTAL KATALIZÁLT
POLAROGRAFÍÁS NITRÁTREDUKCIÓRÓL

Doktori értekezés

írta

BERKES MÁRIA

József Attila Tudományegyetem
Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete

Szeged

1974.



TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS	1.
I. rész A HIDROGÉN-PEROXID ÉS AZ URANIL(VI)ION	
KÖZTI KÖLCÖNKHATÁS VIZSGÁLATA	3.
1. IRODALOM	4.
2. KISÉRLETI RÉSZ	12.
2.1. Felhasznált anyagok	12.
2.2. Kísérletek leírása	14.
3. KISÉRLETI EREDMÉNYEK	19.
3.1. Potenciometrikus titrálás	19.
3.2. Oszcillometriás titrálás	29.
3.3. Polarográfiás vizsgálat	37.
3.4. Termometriás vizsgálat	44.
3.5. A zavarosság mérése	53.
3.6. Spektrofotometriás vizsgálatok	56.
3.7. Fotolizises vizsgálatok	59.
4. DISZKUSSZIÓ	63.
II. rész AZ URÁN ÁLTAL KATALIZÁLT POLAROGRAFÍÁS	
NITRÁTREDUKCIÓRÓL	77.
1. IRODALOM	78.
1.1. A nitrácion polarográfiás viselkedése	78.
1.2. A nitrition polarográfiás viselkedése	86.
1.3. Az urán polarográfiás vizsgálata	89.

2. KISÉRLETI EREDMÉNYEK	93.
2.1. Az uranil(VI)-nitrát polarogramjának változása a pH függvényében	93.
2.2. A katalitikus nitrátlépcső és a nitritlép- cső közti összefüggés vizsgálata	97.
2.3. A nitrátion és a különböző oxidációs álla- potú uránion közti kölcsönhatás vizsgálata ..	106.
2.4. A katalitikus nitrátlépcső uranil(VI)- illetve nitrát-koncentrációtól való füg- gése 0,1 M kénsvében	113.
2.5. Az uranil(VI)-nitrát polarográfiás viss- gálata 0,1 M kálium-hidrogén-szulfát, 0,1 M, 0,5 M és 1,0 M kénsv alapelektrolitban	116.
3. DISZKUSSZIÓ	126.
ÖSSZEFOGLALÁS	131.
IRODALOM	133.

BEVEZETÉS

A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-Ce(IV)(-KMnO}_4\text{)}$ rendszerben fellépő indukciós reakcióban korábban megfigyelték [1], hogy az uranil(VI)ionok inhibitoroként viselkednek. Az inhibíciós hatás értelmezésére feltételezték, hogy az uranil(VI)ion a hidrogén-peroxidot komplexként megköti, és ez vezet az indukciós hiba csökkenéséhez. Ezt a feltételezést pár évvel később HAVEMANN, SCHILLER és SCHNEIDER [2] fotolitikus vizsgálatainak eredményei megerősítették. Az említett szerzők ugyanis úgy találták, hogy a hidrogén-peroxid fotolízisének sebessége uranil(VI)ionok jelenlétében megnövekszik. A bomlásebesség 1:1 molaránynál ér el határértéket, az 1:1 összetételű adduktum stabilitási állandójára 83 értéket adtak meg. Tudomásunk szerint egyéb adat nincs, ami ezen komplexnek savas közegben való létezését bizonyítaná.

Ezért célul tűztük ki, hogy további, lehetőleg közvetlen bizonyítékokat gyűjtsünk a hidrogén-peroxid és az uranil(VI)ion közötti kölcsönhatás természetének megismerésére, hogy ezzel adatokat szolgáltatassunk az említett indukciós reakció mechanizmusának megértéséhez is. Célkitűzésünket potenciometrikus, oszcillometriás, polarográfiás, termometriás, optikai és fotolízises módszerekkel igyekeztünk megközelíteni.

Polarográfiás vizsgálataink során tapasztaltuk, hogy az egyes oxianionoknál (pl. NO_3^-) reaktívabb oxidálószer, a hidrogén-peroxid nem tudja előidézni az urán redukciós lépcsőjének megnövekedését. Ezért munkánk második részében beszámoltunk az urán által katalizált polarográfiás nitrátredukció tanulmányozása során elért eredményekről is.

I. rész

A HIDROGÉN-PEROXID ÉS AZ URANIL(VI)ION
KÖZTI KÖLCÖNCHATÁS VIZSGÁLATA

1. IRODALOM

Urán(VI)-peroxidok

Az irodalomban elsősorban a szilárd halmazállapotú peroxoszármazékokkal foglalkozó tanulmányok ismeretesek. A legjellemzőbb peroxoszármazék az urán-tetroxid, ezenkívül számos peroxo-uranát ismert. Előállításukról CONNER és ELSWORTH [3] közöl egy összefoglaló cikket.

Az urán(VI)-peroxidok természetére vonatkozóan az első vegyület előállítása óta [4] több nézet alakult ki. Az urán(VI)-tetroxid-hidrátot HÜTTING és SCHROEDER [5] az UO_3 hidrogén-peroxiddal és vízzel alkotott vegyületének tekintette, ROSENHEIM, DAEHR [6] savas tulajdonsággal nem rendelkező vegyületnek, TRIDOT [7] pedig uranil-peruranátnak vette fel. Az újabb vizsgálatok szerint ez a vegyület peruránsavnak [8, 9] vagy diperoxo-diuránsavnak tekinthető [10, 11].

Az $M_4UO_8 \cdot nH_2O$ típusú vegyületeket különböző szabad állapotban nem létező peroxosavak sóinak tartották [6, 12], míg TRIDOT [7, 13] a kettős sók formuláját javasolta a vegyületek leírására.

Az utóbbi években az uránkémia ezen területét különböző eljárásokkal tanulmányozták. Az egyensúly vizsgálatát az (A) és (B) rendszerekben spektrofotometriás és potenciometrikus titrálásokkal végezték.



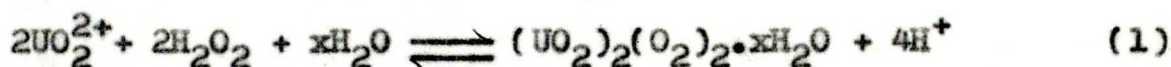
Az anionok összetételét mólvariációs módszerrel, valamint az esetek egy részében az oldatból alkohollal leválasztott szilárd fázis analízisének útján határozták meg [11,14,15]. Bizonyos esetekben az anionok azonosításakor a vizsgálandó vegyületek spektrumait a már ismert vegyületek elnyelési spektrumaival hasonlították össze [11]. 10^{-3} - 10^{-4} mólos oldatokban meghatározták az anionok létezési területét az optikai sűrűségnek a pH-tól és a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2^{2+}$ molaránytól való függéséből [16]. A polimerizációs fokot krioszkópos eljárással határozták meg. A szilárd fázis azonosítását kémiai és röntgenometriás analízissel, valamint széles sávu NMR spektrumok alapján végezték.

A különböző vizsgálati eljárások lehetővé tették, hogy az uranil(VI)ion és a hidrogén-peroxid közti kölcsönhatást a pH és az urán(VI)-koncentráció széles határai között tanulmányozzák. GUREVICS és munkatársai [10,11,14,16-20] ezen kísérletek alapján az urán(VI)-peroxidokat az uranil(VI)-ion komplex vegyületének tekintették. A komplexben CSERNAJEV [21] vizsgálatai alapján az uranil(VI)ion koordinációs száma 6, és a komplex belső szférájában a peroxo- és hidroperoxo-csoportok mellett akva- és hidroxo-csoportok foglalnak helyet.

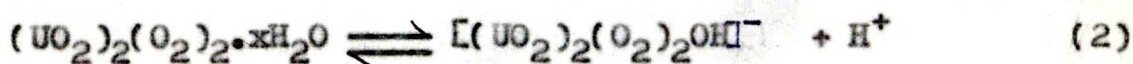
Az $\text{O}_2^{2-}/\text{UO}_2^{2+}$ molarány nagysága szerint az irodalomban leírt valamennyi urán(VI)-peroxidot az elméletileg lehetséges 6 vegyülettípus egyikéhez lehet sorolni, amelyek az urán(VI)-peroxidok genetikai sorát alkotják. A komplexek képleteit az 1. táblázat tartalmazza.

Az egyes származékok közti genetikai kapcsolatot jól tükrözi az (I) és (II) séma [16], amely a triperoxo-uranátion hidrolízisének mechanizmusára vonatkozó eredményeket foglalja össze, és egyúttal rámutat a komplexképződés bonyolult mechanizmusára.

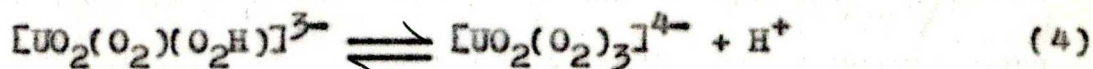
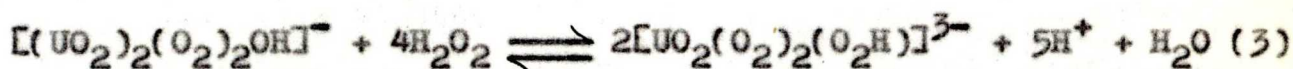
Az urán(VI)-peroxidok kémiájának jellemző sajátossága, hogy széles pH-tartományban valódi peroxidokat képeznek. A triperoxo-uranil(VI)ion 0,1 - 10 N lúgoldatban létezik. A 2:1 és 5:2 $\text{O}_2^{2-}/\text{UO}_2^{2+}$ molarányú jól oldódó komplexek 10,7 pH felett léteznek. Ugyanezen pH tartományban találhatóak a 3:2 molarányú nehezen oldódó komplexek. A legtágabb pH tartománnyal rendelkeznek az 1:1 molarányú vegyületek, melyeket 3-14 pH között azonosítottak. Ezekben a pH növelésével a hidroxó-csoportok száma növekszik az akva-csoportok rovására. GUREVICS és munkatársai szerint [11] ki lehet választani olyan kísérleti körülményeket, amelyek mellett csak egyensúlyi reakciók játszódnak le, melyek a következő egyenletekkel jellemezhetők:



$$K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$$



$$K_2 = 3 \cdot 10^{-7}$$



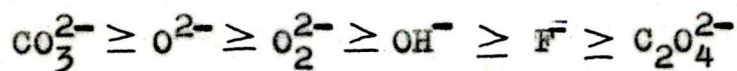
$$K_4 = 3 \cdot 10^{-13}$$

A pH 3-14 közti változása mellett tehát az előző egyensúlyok állnak fenn. A vizsgált anionok valódi peroxidok, amit igazol az egyensúlyoknak a hidrogénion-koncentrációtól való függése, valamint az, hogy a közeg pH-jának növelésével nő a komplexek O_{akt} -tartalma. Továbbá az, hogy a peroxo-urán(VI)sav képződése azonos feltételek mellett kisebb pH-nál játszódik le, mint az uranil(VI)ion hidrolizise, amelyet főként SILLÉN és munkatársai tanulmányoztak [22-27]. A 7 és 14 pH közti reakcióknál már figyelembe kell venni, hogy ezen pH-n az uranil(VI)ion hidrolizise lejátszódik, ami polimer képződéséhez vezet. De az a kísérletileg megállapított tény, hogy a HUO_8^{3-} és UO_8^{4-} monomer anionok léteznek, arról tanuskodik, hogy az uranil(VI)-ion hidrolizise az (1-4) reakcióban nem játszik szerepet, mert a hidrogén-peroxid az uranil(VI)ion hidrolizisének hatását teljesen elnyomja.

A reverzibilis reakciókon kívül az (A), (B) rendszerben polimerek képződése miatt irreverzibilis reakciók is lejátszódhatnak, amelyek sztöchiometriai értékeit nem tudták kielégítő pontossággal meghatározni, és a disszociációs e-

gyensúlyi állandókat sem tudták kiszámolni.

Az urán(VI) és a peroxidion közti kötés viszonylag erős. CSERNAJEV és munkatársai [21] helyettesítési reakciók segítségével határozták meg az urán(VI)-hoz kapcsolódó ligandumok viszonylagos kötéseerősségét, és a következő sorrendet állapították meg.



Az irodalomban leírt valamennyi uranil(VI)-komplex vegyület közül az urán(VI)-peroxidok a legstabilisabbak lúggal szemben [16].

1. táblázat

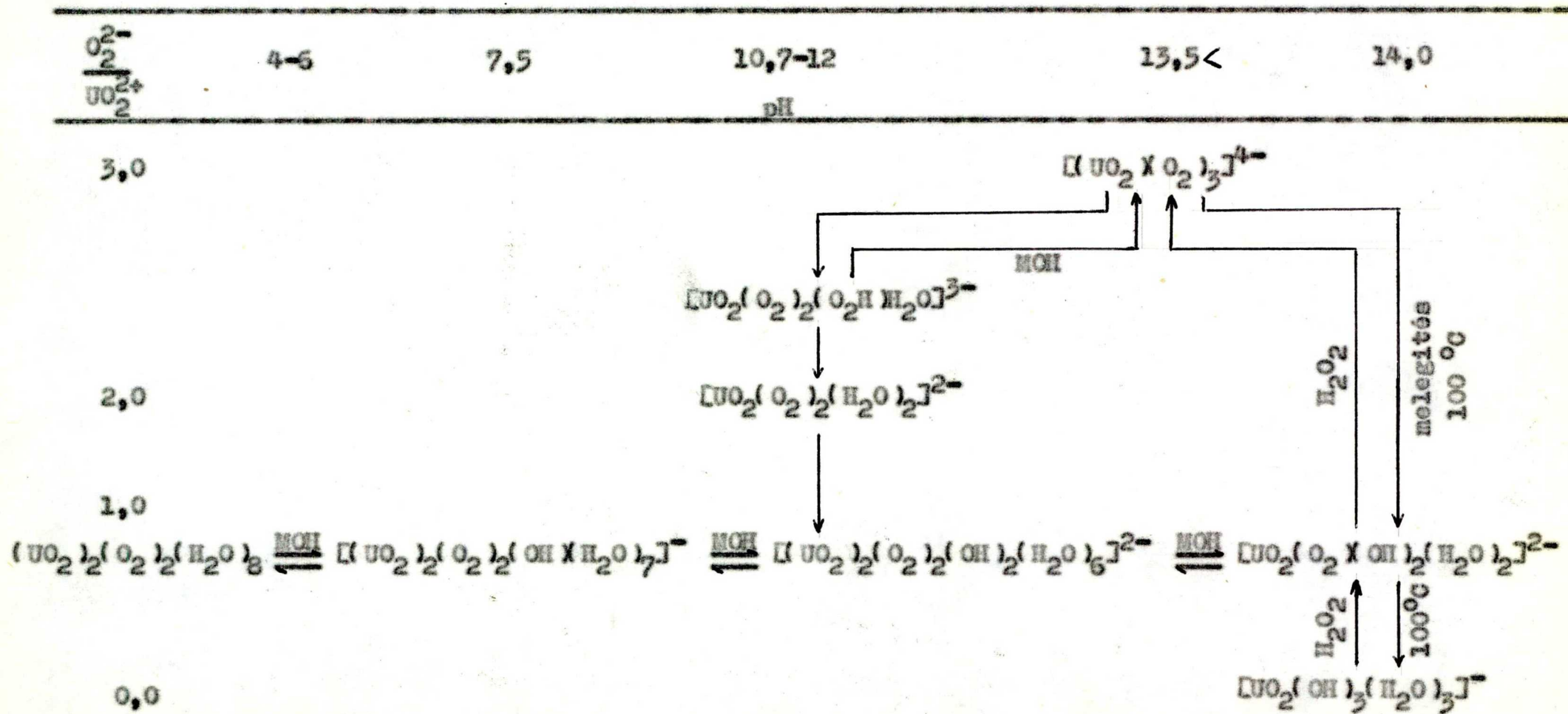
Komplextípusok az O_{akt} -tartalom szerint a pH-tartomány megjelölésével

$O_2^{2-} : UO_2^{2+}$	pH	Komplextípusok
3 : 1	$\geq 12,5$	$[UO_2(O_2)_3]^{4-}$
	10,7-12,0	$[UO_2(O_2)_2(O_2H)H_2O]^{3-}$
5 : 2	$> 14,0$	$[(UO_2)_2(O_2)_5(H_2O)_2]^{6-}$
		$[(UO_2)_2(O_2)_4(O_2H)(H_2O)_3]^{5-}$
	10-11	$[(UO_2)_2(O_2)_3(O_2H)_2(H_2O)_4]^{4-}$
2 : 1	$> 14,0$	$[(UO_2)_2(O_2)_3(O_2H)(OH)(H_2O)_4]^{4-}$
	$\geq 14,0$	$[UO_2(O_2)_2(OH)H_2O]^{3-}$
	10,7-12,0	$[UO_2(O_2)(H_2O)_2]^{2-}$
3 : 2	$> 14,0$	$[(UO_2)_2(O_2)_3(OH)_2(H_2O)_4]^{4-}$
	$\sim 10,5$	$[(UO_2)_2(O_2)_3(H_2O)_6]^{2-}$
1 : 1	$\geq 14,0$	$[UO_2(O_2)(OH)_2(H_2O)_2]^{2-}$
	$\sim 14,0$	$[(UO_2)_2(O_2)_2(OH)_3(H_2O)_5]^{3-}$
	13,0-14,0	$[(UO_2)_2(O_2)_2(OH)_2(H_2O)_6]^{2-}$
	~ 8	$[(UO_2)_2(O_2)_2(OH)(H_2O)_7]^{-}$
	2,0-4,0	$(UO_2)_2(O_2)_2(H_2O)_8$
1 : 2		$UO_2(O_2)(H_2O)_4$
		$/[(UO_2)_2(O_2)(C_2O_4)_2]^{2-} /$
	szilárd	U_2O_7

I. séma

$[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]^{4-}$ hidrolizise GUREVICS [16] szerint.

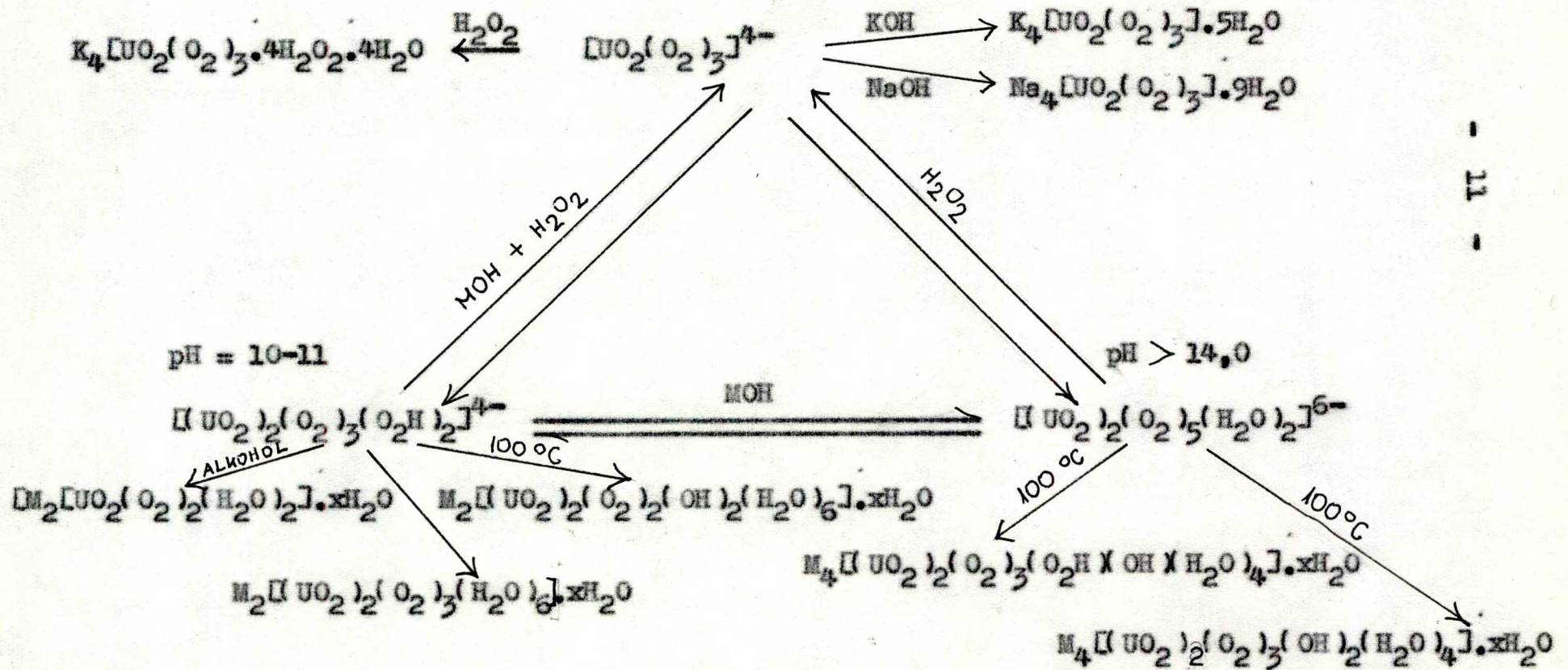
Urán(VI)koncentráció 10^{-3} - 10^{-4} M.



II. séma

$[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]^{4-}$ bomlása GUREVICS [16] szerint

Urán(VI) koncentráció 0,1-1 M.



2. KÍSÉRLETI RÉSZ

2.1. Felhasznált anyagok

Uranil(VI)-nitrát-oldat $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p.a. (Merck) készítményből beméréssel készítettük az oldatot. A kristályos anyag urántartalmát termogravimetriásan határoztuk meg. A nitráttartalom meghatározásakor a nitrátot lúgos közegben réz(II)-szulfát és vas(II)-szulfát jelenlétében ammóniává redukáltuk, és az ammóniát 0,1 n sósavba átdestilláltuk.

Uranil(VI)-szulfát-oldat Az uranil(VI)-szulfátot kristályos uranil(VI)-nitrátból többszöri, koncentrált kénsavval való lefűstöléssel állítottuk elő. Az oldatot szárazra párolt uranil(VI)-szulfát bemérésével készítettük.

Uranil(VI)-perklorát-oldat Ismert koncentrációju uranil(VI)-szulfát-oldathoz számított mennyiségű bárium(II)-perklorátot tartalmazó oldatot adtunk. A bárium(II)-szulfát csapadék leszűrése után az oldat térfogatát kétszer destillált vízzel az uranil(VI)-szulfát-oldat kétszeresére egészítettük ki. Az így készített oldatban sem a szulfátion (bárium(II)-perkloráttal), sem báriumion (nátrium-szulfáttal) nem mutatható ki.

Hidrogén-peroxid-oldat Stabilizátor-mentes Perhydrolból készült higitással. Hatóértékének megállapítása 0,1 n cérium(IV)-szulfáttal [28] történt.

0,1 M perklorásav (70 % HClO_4 p.a., Apolda) Hatóértékét

kálium-hidrogén-karbonátra WINKLER [28] szerint határoztuk meg.

0,1 M nátrium-hidroxid-oldat (NaOH p.a., Reanal) Hatóértékét 0,1 M perklórsavval potenciometrikus és oszcillometriás titrálással határoztuk meg.

0,1 n kénsavoldat és 5,0 kénsavoldat (96 % H_2SO_4 p.a., Apolda) Hatóértékét 0,1 M nátrium-hidroxiddal potenciometrikus és oszcillometriás titrálással határoztuk meg.

0,1 n cérium(IV)-szulfát kénsavas oldata ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p.a., Merck) Hatóértékét 0,1 n arzénessav-oldattal ozmium-tetroxid katalizátor mellett határoztuk meg [28].

1,0 M kálium-hidrogén-szulfát-oldat (KHSO_4 p.a., Reanal) Az oldatot kálium-hidrogén-szulfát bemérésével készítettük.

0,25 M kálium-szulfát-oldat (K_2SO_4 p.a., Reanal) Kálium-szulfát bemérésével készítettük.

Kétszer desztillált víz A közönséges desztillált vizet lúgos kálium-permanganátról desztilláltuk. Valamennyi kísérletünknel kétszer desztillált vizet használtunk.

Az esetenként használt egyéb vegyszerek analitikai tisztaságuk voltak.

2.2. A kísérletek leírása

Potenciometrikus titrálás

Készülék: Metrohm E 436.

Elektród: Metrohm EA 121 H típusu kombinált üvegelektrod. 25 ml oldatot titráltunk 10,0 ml-es bürettából adagolva a reagenst. Az oldat keverését mágneses keverővel végeztük.

Oscillometriás titrálás

Készülék: OK 302 oszcillotitrátor.

100 ml-es főzőpohárban 80 ml oldatot titráltunk 25,0 ml-es bürettából adva a reagenst. A készülékbe épített keverőt használtuk.

Polarográfiás vizsgálatok

Készülék: Radiometer PO4.

Referens elektród: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, telített Na_2SO_4 -oldat. Potenciálja +0,400 V, telített kalomelelektrodhoz viszonyítva.

A csepegő higanyelektrod adatait a 2. táblázat mutatja. Ha a 2. táblázattól eltérő a csepegő higanyelektrod kapilláris állandója, akkor azt az egyes vizsgálatoknál külön feltüntettük.

A méréseknél 2 % nátrium-szulfátos agar-agar hidat használtunk. A polarografáló cella 15 ml-es kémcső volt. A teljesen száraz kémcsőbe mértük be a komponenseket, és 10,00 ml végtérfogatra desztillált vízzel kiegészítettük. A méréseket nitrogénatmoszférában végeztük. A nitrogén tisztítását 200 °C-ra hevített szilikagélre felvitt pirofóros rézzel töltött oxigénmentesítő kolonnával [29] végeztük, majd gázszűrőn, to-

2. táblázat

A csepegő higanyelektrod jellemző adatai.

Közeg	$m^{2/3}_t 1/6$, $mg^{2/3}_s - 1/2$	mt, mg
0,1 M K_2SO_4	2,2194	7,3819
0,1 M $KHSO_4$	2,2191	7,2108
0,1 M H_2SO_4	2,2083	7,0588
0,5 M H_2SO_4	2,2075	7,0688
1,0 M H_2SO_4	2,2082	7,2019

vábbá két koncentrált kénsavas és egy desztillált vizes mő-
són vezettük át a nitrogént. A méréseket 25 °C-on végeztük.
Az első lépcső áramát -0,26 V-nál, a többi lépcső áramát
-1,20 V-nál mértük. Esetenként a dolgozatban feltüntetett el-
térő potenciálon végeztük a határáram mérését. A potenciálada-
tok mindig telített kalomelelektrodra vonatkoznak.

Termometriás vizsgálatok

Házikészítésű titrimétert alkalmaztunk. A reakcióedény
200, 100 illetve 50 ml-es Dewar edény volt, amelybe egy keve-
rő, egy kaloriferként szolgáló izzó és a termisztor merült. A
Dewar edényeket műanyag habból készült szigetelő köpennyel vet-
tük körül, amelyet alul és felül termosztált vízzel fűtött vő-
rösréz lap zárt el a külső tértől. A termosztáló vízköpennyel
körülvevett reagenst tartó edény ugyancsak a zárt rendszeren be-
lül foglalt helyet. A reagenst 1,0 ml-es termosztáló vízköpeny-
nyel körülvevett fecskendővel adagoltuk, amelyet 3 furatu csapon
keresztül csatlakoztattunk a reagenst tartó edényhez, illetve
a reakcióedénybe vezető műanyag csőhöz. A dugattyút szinkron-
motorral mozgattuk. A reagens adagolásának sebessége 0,22 ml/
/perc volt. Hőmérsékletváltozás hatására a Wheatstone-hid e-
gyensúlyi helyzetének megváltozását EU-20 B típusú Heat Servo-
-Recorder-rel rögzítettük, LEEDS-WORTRUP Type 6829 Linear
Amplifier készüléken történő erősítés után.

2 M hidrogén-peroxidot adagoltunk 50,0 illetve 10,0 ml
térfogatú oldatokhoz.

Szulfátion-tartalmu alapelektrolitban végzett vizsgálataink során 100,0 ml oldatokhoz 0,5-0,65 M hidrogén-peroxidot adagoltunk. A pH-t, illetve az ionerősséget kénsavval, kálium-hidrogén-szulfáttal és kálium-szulfáttal állítottuk be. Az ionerősség 1,5 volt. Az oldatok pH-ját az adagolás előtt és után Radiometer PHM 52 Digital pH Meter-rel mértük. Esetenként a hidrogén-peroxid adagolásának befejezése után az oldat hidrogén-peroxid tartalmát is meghatároztuk, 0,1 cérium(IV)-szulfáttal ferroin indikátor mellett.

A Dewar edényben lévő oldat és a reagens oldat hőmérsékletét minden vizsgálat előtt 0,005 °C pontossáig azonosra állítottuk 25,00 ± 0,005 °C-ra.

A zavarosság mérése

Készülék: Spekol, TI titrimetriás feltét.

A látszólagos áteresztőképességet 500 nm-nél mértük. A fényút hossza 2,00 cm volt. 30 ml-es kuvettában 20,00 illetve 25,00 ml uraniloldathoz a vizsgálat megkezdésekor adtuk a 2,2 M hidrogén-peroxidot Metrohm E 457 típusu 0,5 ml-es kézi bürettából, amely 0,0001 ml pontosságu leolvasást tett lehetővé. A mérés ideje alatt az oldatot mágneses keverővel kevertük.

Spektrofotometriás vizsgálatok

Készülék: Beckman DB-G spektrofotométer

Beckman 10" Recorder

Vizsgálatainkat 325 - 500 nm hullámhossz tartományban végeztük, 1,00 cm-es kuvettában.

Fotolizises vizsgálatok

HB 500 higanygőzlámpát alkalmaztunk fényforrásként, amelynek sugarait gyűjtőlencsével felülről vetítettük a reakcióedénybe; esetenként interferenciaszűrőt ($\lambda_{\text{max}} = 406 \text{ nm}$) helyeztünk a fénysugarak útjába. Reakcióedényenként 25 ml-es főzőpoharat használtunk. A besugárzás ideje alatt mágneses keverővel kevertük az oldatot.

10,00 ml-es hidrogén-peroxidot és uranil(VI)-szulfátot tartalmazó mintákat fotolizáltunk különböző ideig 1 M kénsavas közegben. Fotolizis után a reakció befagyasztására 5,00 vagy 10,00 ml 0,1 n arzénessav-oldatot alkalmaztunk. A hidrogén-peroxid tartalom meghatározására az arzénessav feleslegét 0,1 n cérium(IV)-szulfáttal visszatitráltuk 10,00 ml-es 0,02 ml-es beosztású burettából. Azért választottuk ezt a módszert, mert 10,00 ml-es minták esetén a mérőoldat fogyáskülönbségei már elég jól definiáltak, továbbá azért is, mert ilyenkor nem léphet fel indukciós reakció. Méréseink pontossága valamivel nagyobb volt, mint a HAVEMANN és munkatársai [2] által végzett kísérleteknél, ahol a hidrogén-peroxid koncentrációt 1-3 ml-es mintákból határozták meg 0,1 n kálium-permanganáttal a minták közvetlen titrálásával.

3. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

3.1. Potenciometrikus titrálás

Savas uraniloldat titrálása lúggal

Uranil(VI)-nitrátot és kénsavat, illetve perklórsavat különböző arányban tartalmazó oldatokat 0,1 M nátrium-hidroxiddal titráltuk.

A savas uraniloldat színe világoszöld. Addig amíg az oldat megsavanyítására bevitt ásványi sav titrálása tart (kb. 3,5 pH), az oldat színe változatlan. További lúg adagolásakor, ha az uranil(VI)ion-koncentráció elég nagy ($7,2 \cdot 10^{-3}$ M), fehér csapadék képződése figyelhető meg, majd az oldat színe sárgába vált át, de a csapadék a titrálás végéig (10,0 ml 0,1 M nátrium-hidroxid fogyásig, amikor a $\text{NaOH}/\text{UO}_2^{2+} = 3$) megmarad. Ha kevesebb uranil(VI)ion ($3,6 \cdot 10^{-3}$ M) van jelen, a titrálás során csapadékképződés nem figyelhető meg, de a színváltozás akkor is észlelhető. (A titrálás végén a $\text{NaOH}/\text{UO}_2^{2+} = 6$.)

A pH változását titrálás során az 1. ábra 2. görbéje szemlélteti. A titrálási görbén 3 lépcsőt különböztethetünk meg, a számszerű adatokat a 3. táblázat foglalja össze.

A titrálási görbén az első lépcső megfelel a jelenlévő erős sav mintegy 98 %-os semlegesítésének. A második folyamat lejátszódását jelző töréspont 5,8 pH-nál találha-

tó. A titrálás harmadik elkülöníthető szakasza a 8,4 pH-nál jelentkező inflexiós ponttal jellemezhető. A második és harmadik lépcsőben fogyott lúg az uranil(VI)ion-koncentrációval arányos, és független az oldat megsavanyítására használt ásványi sav minőségétől és mennyiségétől. A második lépcsőben 1,65, a második és harmadik lépcsőben együtt 2,19 mmól nátrium-hidroxid fogy uranil(VI)-nitrát mmól-onként. A csapadék oldódása nem hoz létre újabb lépcsőt, de további lúgfogyasztó folyamat lejátszódását jelzi az, hogy 7-12 pH tartományban a pH változása kisebb, mint amekkora a beadagolt lúg alapján várható volna, ami jól látható az 1. ábra 1. és 2. görbéjének összehasonlításakor. Nagyobb uranil(VI)ion-koncentráció esetén a titrálás végpontjáig a képződött csapadék teljes oldódásához a bevitt lúg nem elegendő, mivel a titrálás végén az $\text{NaOH}/\text{UO}_2^{2+} = 3$.

Az uranil(VI)ionok lúgos oldatának savval történő
titrálása

0,1 M perklórsavval titráltuk az uranil(VI)-nitrátot és nátrium-hidroxidot különböző arányban tartalmazó oldatokat.

A lúgos uraniloldat sárga színű. Ha az uranil(VI)ion-koncentráció elég nagy, és a $\text{NaOH}/\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ molarány 3,1 (20,0 ml $9,0 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ + 5,0 ml 0,1 M NaOH), csapadék figyelhető meg az oldatban. Ez a csapadék a perklórsav hatására feloldódik, és az oldat színe világoszöldre

változik. De a színváltozás akkor is észlelhető, ha kevesebb uranil(VI)ion van jelen, és a lúgos oldatban nincs csapadék (5,0 ml $9,0 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ + 5,0 ml 0,1 M NaOH).

A titrálási görbéken két lépcsőt különböztethetünk meg. A pH változását a 2. ábra 2. görbéje szemlélteti. Az első lépcső inflexiós pontja kb. 8 pH-nál, a második lépcsőé 3,0-3,5 pH közt található. A két lépcsőre együttesen fogyott sav az uraniloldat meglúgosítására használt nátrium-hidroxiddal ekvivalens. Az első lépcsőre fogyott sav a szabad nátrium-hidroxiddal ekvivalens. A második lépcső az uranil(VI)ion-koncentrációval arányos, $\text{NaOH}/\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = 2,245$. A számszerű adatok a 4. táblázatban találhatók.

Uranil(VI)ionok savas oldatának titrálása lúggal hidrogén-peroxid jelenlétében

Azonos uranil(VI)ion- és kénsav-tartalmu oldatokat titráltunk különböző hidrogén-peroxid koncentráció mellett 0,1 M nátrium-hidroxiddal.

A világoszöld színű savas uraniloldat hidrogén-peroxid hozzáadásakor zöldessárgává válik, de a rendszer homogén marad. Lúggal való titráláskor 2,5 pH körül az oldatban fehér csapadék képződik. A csapadék a titrálás során megmarad vagy eltűnik aszerint, hogy mekkora a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2^{2+}$ értéke. Ha az arány kisebb mint 2,2, a csapadék végig megmarad, míg ha 2,2-nél nagyobb, a titrálás későbbi szakaszában eltűnik. A titrálás vége felé, lúgfelesleg esetén, az oldat színe a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2^{2+}$ arány-

tól függetlenül megváltozik, és élénk vörössárga lesz.

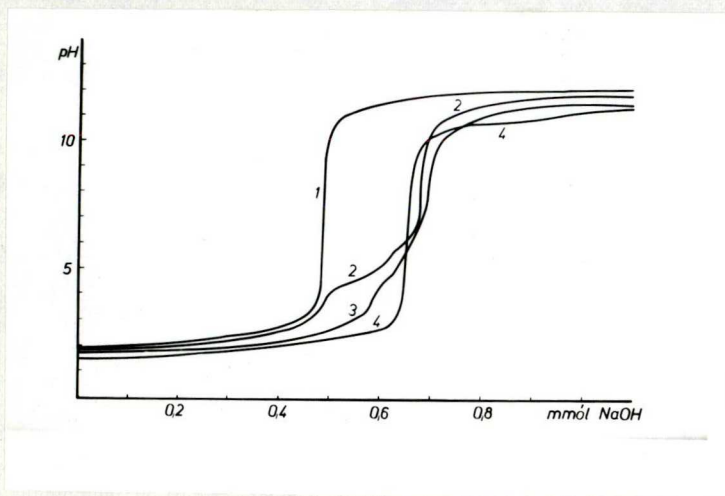
Azonban megváltoznak a viszonyok akkor, ha a reagensek elegyítési sorrendje változik. Pl., ha a hidrogén-peroxidot az uranil(VI)ionok semleges oldatához adjuk, szennal csapadék képződik, amely sav hozzáadásakor nem oldódik fel. A lúggal való titrálás előrehaladásakor azonban ez a csapadék is eltűnik, ha a $H_2O_2/UO_2^{2+} > 2$, de ilyenkor néhány csepp lúggal több fogy.

A titrálási görbék a H_2O_2/UO_2^{2+} aránytól függően különböző lefutásuak (1. ábra 3., 4. görbe). Ha az arány kisebb mint 1, több nem jól elkülönülő lépcső figyelhető meg. Ha 1,0, 3 lépcső észlelhető, melyek inflexiós pontja 4,5, 8 és 11 pH-nál jelentkezik. Uranil(VI)-nitrát mmól-onként a lúgfogyások ezen inflexiós pontokig 1,81; 2,39 illetve 2,96 mmól nátrium-hidroxid. A 8 és 11 pH-nál lévő inflexiós pontok akkor is megtalálhatók, ha a $H_2O_2/UO_2^{2+} < 1$. Ha a $H_2O_2/UO_2^{2+} \geq 2,2$, a kezdetben képződött csapadék kb. 11,5 pH-nál teljesen feloldódik, és a titrálási görbe két lépcsőből áll. Az első nagy lépcső inflexiós pontja 7 pH-nál van, a második egy rosszul kialakult lépcső 11 pH-ju inflexiós ponttal. Ettől kezdve a hidrogén-peroxid koncentrációtól függetlenül az első lépcsőben 1 mmól uranil(VI)-nitrátra 1,918 mmól, a két lépcsőben együtt pedig 4,2 mmól lúg fogy.

Uranil(IV)ionok lúgos oldatának titrálása savval
hidrogén-peroxid jelenlétében

Az uranil(VI)-nitrát lúgos oldatának színe hidrogén-peroxid jelenlétében élénk vörössárga. Perklórsavval való titráláskor 8,5 pH körül, az oldat színe világoszöldre változik. További sav adagolásakor, 4,5 pH körül csapadék-képződés indul meg. A csapadék további sav hatására sem oldódik fel még hosszabb idő (1 nap) után sem.

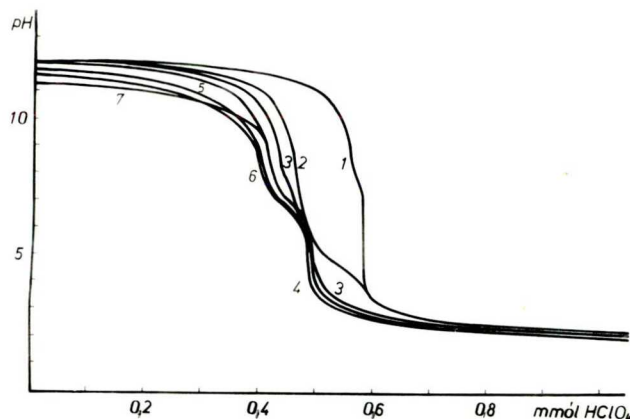
A titrálási görbéken (2. ábra 3-7. görbe) két lépcsőt különböztethetünk meg. Az első lépcső inflexiós pontja 8,5 pH-nál, a másodiké 4,5 pH-nál található. Az első lépcső a hidrogén-peroxid koncentráció növelésével előretolódik, a második lépcső helyzete független a hidrogén-peroxid koncentrációtól. A savval titrálható lúg elegendő hidrogén-peroxid jelenlétében uranil(VI)-nitrát mmól-onként 2,0 mmól-lal kevesebb, mint hidrogén-peroxid távollétében. Az uranil(VI)-ionok által kötött, de megtitrálható lúg a hidrogén-peroxid koncentrációtól függ, és $2,0 \text{ NaOH/} \text{UO}_2^{2+}$ értékhez tart. Nagy peroxidfelesleg ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2^{2+} = 13 - 18$) esetén azonban ez az érték kb. 1,5-re lecsökken. A számszerű adatokat a 6. táblázat foglalja össze.



1. ábra

Uranil(VI)ionok savas oldatának titrálása lúggal
hidrogén-peroxid távollétében és jelenlétében.

1. 5,0 ml 0,1 n H_2SO_4 ; 2. 5,0 ml 0,1 n H_2SO_4 + 10,0 ml $9 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; 3. 5,0 ml 0,1 n H_2SO_4 + 10,0 ml $9 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ + 0,6 ml $8 \cdot 10^{-2}$ M H_2O_2 ; 4. 5,0 ml 0,1 n H_2SO_4 + 10,0 ml $9 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ + 2,5 ml $8 \cdot 10^{-2}$ M H_2O_2 . Az oldatok térfogatát desztillált vízzel 25,0 ml-re egészítettük ki. $[\text{NaOH}] = 0,1125$ M.



2. ábra

Uranil(VI)ionok lúgos oldatának titrálása

0,1 M perklórsavval hidrogén-peroxid távollétében és jelenlétében.

1. 5,0 ml 0,1 n NaOH; 2. 5,0 ml 0,1 n NaOH + 5,0 ml $9 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; 3. 5,0 ml 0,1 n NaOH + 5,0 ml $9 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ + 0,45 ml $8,0 \cdot 10^{-2}$ M H_2O_2 ; 4. 5,0 ml 0,1 n NaOH + 5,0 ml $9 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ + 0,7 ml $8,0 \cdot 10^{-2}$ M H_2O_2 ; 5. 5,0 ml 0,1 n NaOH + 5,0 ml $9 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ + 3,0 ml $8,0 \cdot 10^{-2}$ M H_2O_2 ; 6. 5,0 ml 0,1 n NaOH + $9 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ + 5,0 ml $8,0 \cdot 10^{-2}$ M H_2O_2 ; 7. 5,0 ml 0,1 n NaOH + 5,0 ml $9 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ + 10,0 ml $8,2 \cdot 10^{-2}$ M H_2O_2 . Az oldatok térfogatát desztillált vízzel 25,0 ml-re egészítettük ki.
- $[\text{HClO}_4] = 0,1057$ M.

3. táblázat

Savas uraniloldat titrálása 0,1 M nátrium-hidroxiddal

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ mmól	sav mmól	fogyott lúg mmól		$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{UO}_2^{2+}]}$ II	$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{UO}_2^{2+}]}$ II+III
		II.lépcső	III.lépcső		
	H_2SO_4				
0,1802	0,4888	0,3080	0,0824	1,708	2,163
0,1802	0,3021	0,2885	0,0962	1,602	2,138
0,0901	0,4888	0,1493	0,0487	1,659	2,199
0,0901	0,4888	0,1495	0,0553	1,660	2,268
	HClO_4				
0,1802	0,5103	0,300	0,0989	1,664	2,189

4. táblázat

Az uranil(VI)ionok lúgos oldatának titrálása 0,1 M perklórsavval

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ mmól	NaOH mmól	fogyott sav mmól		$\frac{[\text{NaOH}]}{[\text{UO}_2^{2+}]}$ II
		I.lépcső	II.lépcső	
0,1802	0,5658	0,1587	0,4154	2,302
0,0450	0,5658	0,4631	0,1036	2,224
0,0450	0,5658	0,4631	0,1006	2,219

5. táblázat

Uranil(VI)ionok savas oldatának titrálása 0,1 M
nátrium-hidroxiddal hidrogén-peroxid jelenlétében.

Uranil(VI)-nitrát 0,09011 mmól, kénsav 0,4888 mmól.

$\frac{[H_2O_2]}{[UO_2^{2+}]}$	Erős savként titrálható U-ra fogyott lúg, mmól	$\frac{[NaOH]}{[H_2O_2]}$	$\frac{[NaOH]}{[UO_2^{2+}]}$
0,533	0,0956	1,992	1,054
1,064	0,1632	1,700	1,810
2,221	0,1722	0,862	1,913
4,446	0,1722		1,913
4,446	0,1726		1,918
8,890	0,1726		1,918

6. táblázat

Uran(II)(VI)ionok lúgos titrálása 0,1 M
perklórsavval hidrogén-peroxid jelenlétében
Uran(II)(VI)-nitrát 0,04505 mmol;
nátrium-hidroxid 0,5658 mmol.

$\frac{[H_2O_2]}{[UO_2^{2+}]}$	$\frac{[NaOH]}{[UO_2^{2+}]}$ Megtitrálhatóan kötött lúg	$\frac{[NaOH]}{[UO_2^{2+}]}$ Vissza nem tit- rálható lúg
0,804	1,070	2,062
1,251	1,432	2,032
2,230	1,622	2,005
5,370	1,840	1,992
8,91	1,818	1,971
8,96	1,982	1,971
13,40	1,558	1,971
18,23	1,542	1,920

3.2. Oszcillometriás titrálás

Az uranil(VI) - sav-rendszernek lúggal szembeni viselkedését hidrogén-peroxid távollétében és jelenlétében egyaránt oszcillometriás titrálással is megvizsgáltuk. A titrálási görbéket a 3. ábra mutatja.

Amint az ábrán látható, a kénsavnak lúggal történő titrálása jól értékelhető V-típusú görbét ad (1. görbe). A 2. görbe az uranil(VI)iont tartalmazó oldat viselkedését mutatja. A görbén három jól definiált töréspont észlelhető. Az első a jelenlévő kénsav semlegesítésének, a második az urán hidrolizálásának, a harmadik pedig a uranáttá való oldódásnak felel meg. A 3., 4., 5. görbék növekvő hidrogén-peroxid koncentrációju oldatok vezetőképességének változását mutatják. Kezdetben, kb. a jelenlévő kénsav megittirálásáig a vezetőképesség nem változik. A második szakasz az uranil(VI)ion koncentrációjával arányos, és ezen a szakaszon csapadékképződés figyelhető meg. A harmadik szakaszon képződött csapadék lúgban való oldódása játszódik le, ha a $H_2O_2/UO_2^{2+} > 2$. Ha az arány kisebb mint 2, a 3. töréspont nem észlelhető (3. görbe), és a csapadék nem oldódik fel. Az egyes töréspontokig fogyott lúgot a 7. táblázat foglalja össze.

Az uranil(VI)iont és lúgot tartalmazó oldat perklórsavval történő titrálási görbéit láthatjuk a 4. ábrán hidrogén-peroxid távollétében és jelenlétében.

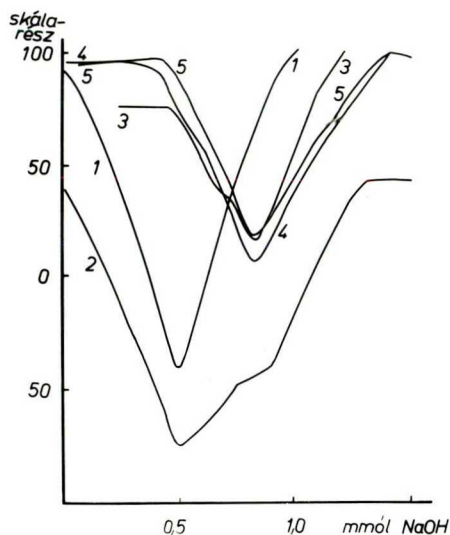
A 2. görbe az uranil(VI)-nitrátot tartalmazó oldat titrálását mutatja, amelynél az első töréspontig a feleslegben lévő lúg, a második töréspontig az urán által megkötött lúg titrálása játszódik le.

A 3., 4., 5. görbe növekvő hidrogén-peroxid koncentrációju oldatok vezetőképességének változását mutatja (az uranil(VI)-nitráthoz viszonyítva 1,2- 2,5- és 4,5-szörös). Az első töréspontig mindhárom görbén a szabad lúgnak, a második töréspontig a peroxoszármazékban kötött lúgnak a titrálása játszódik le. A harmadik töréspont kialakulása valószínűleg látszólagos; ugyanis a rendszer nagyobb mértékű megsavanyítása után a nagyfrekvenciás jel nem mutat észrevehető változást.

Figyelemre méltó az 5. ábrán látható oszcillometriás mérések eredménye, amelyet hidrogén-peroxiddal történő titráláskor nyertünk.

Az 1. görbe savas uraniloldat hidrogén-peroxiddal való titrálásakor készült. A vezetőképességnek a fluktuáción kívül egyéb változása nem tapasztalható. A 2. görbe lúgos uraniloldat titrálásakor mutatja a vezetőképesség változását. Hidrogén-peroxid hatására a vezetőképesség csökken a monoperoxo-származék kialakulásáig. Ezt követően észlelhető a diperoxo-származék képződését kísérő vezetőképességnövekedés. A 3. görbe természetes pH-ju uranil(VI)-nitrát hidrogén-peroxiddal történő titrálását mutatja,

mely folyamat során monoton vezetőképességnövekedés tapasztalható, amely nem jól definiáltan két szakaszra különül el a mono- és diperoxo-származék képződésének megfelelően. A monoton emelkedést az okozza, hogy lúg távollétében a termelődött protonok a vezetőképességet növelik. A protontermelést az is igazolja, hogy természetes pH-ju uraniloldathoz hidrogén-peroxidot adva a pH csökken, amint az a 8. táblázatban látható.



3. ábra

Uranil(VI) - sav-rendszer oszcillometriás
titrálása lúggal hidrogén-peroxid távol-
létében és jelenlétében

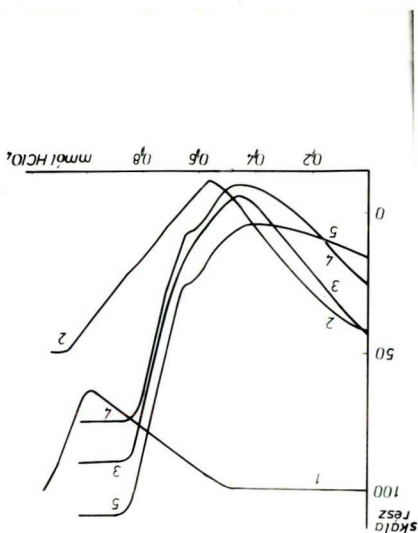
1. 5,0 ml 0,1 n H_2SO_4 ; 2. 5,0 ml 0,1 n H_2SO_4 + 10,0 ml $1,8 \cdot 10^{-2}$ M $UO_2(NO_3)_2$; 3. 5,0 ml 0,1 n H_2SO_4 + 10,0 ml $1,8 \cdot 10^{-2}$ M $UO_2(NO_3)_2$ + 2,0 ml $8,4 \cdot 10^{-2}$ M H_2O_2 ; 4. 5,0 ml 0,1 n H_2SO_4 + 10,0 ml $1,8 \cdot 10^{-2}$ M $UO_2(NO_3)_2$ + 5,0 ml $8,4 \cdot 10^{-2}$ M H_2O_2 ; 5. 5,0 ml 0,1 n H_2SO_4 + 10,0 ml $1,8 \cdot 10^{-2}$ M $UO_2(NO_3)_2$ + 10,0 ml $8,6 \cdot 10^{-2}$ M H_2O_2 . Az oldatok térfogatát desztillált vízzel 80 ml-re egészítettük ki. $[NaOH] = 0,09974$ M.

7. táblázat

Uranil(VI)-nitrát savas oldatának oszcillometriás titrálása 0,1 M nátriumhidroxiddal hidrogén-peroxid távollétében és jelenlétében.

Uranil(VI)-nitrát 0,1802 mmól; kénsav 0,4967 mmól.

$\frac{[H_2O_2]}{[UO_2^{2+}]}$	fogyott lúg, mmól			$\left(\frac{[NaOH]}{[UO_2^{2+}]}\right)_{II}$	$\left(\frac{[NaOH]}{[UO_2^{2+}]}\right)_{III}$
	I.lépcső	II.lépcső	III.lépcső		
0,000	0,4967	0,3829	0,3710	2,122	2,062
0,934	0,4578	0,3639		2,020	
2,336	0,3990	0,4282	0,5425	2,378	3,002
4,78	0,4408	0,3585	0,5425	1,990	3,002



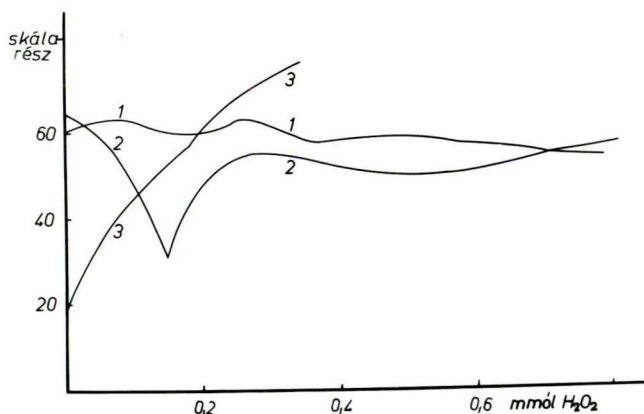
4. ábra

Uranyl(VI) - lúg-rendszer összehasonlítás

titrálása savval hidrogén távolították

jelenlétében.

1. 10,0 ml 0,1 n NaOH; 2. 10,0 ml 0,1 n NaOH + 10,0 ml
 1,8.10⁻² M UO₂(NO₃)₂; 3. 10,0 ml 0,1 n NaOH + 10,0 ml
 1,8.10⁻² M UO₂(NO₃)₂ + 2,5 ml 8,9.10⁻² M H₂O₂; 4. 10,0 ml
 0,1 n NaOH + 10,0 ml 1,8.10⁻² M UO₂(NO₃)₂ + 5,0 ml
 8,9.10⁻² M H₂O₂; 5. 10,0 ml 0,1 n NaOH + 10,0 ml 1,8.10⁻² M
 UO₂(NO₃)₂ + 10,0 ml 8,9.10⁻² M H₂O₂. Az adatok térfogat-
 és desztillált vízzel 80 ml-re egészítették ki.
 [HClO₄] = 0,1028 M.



5. ábra

Különböző pH-ju uraniloldat oszcillometriás
titrálása hidrogén-peroxiddal.

1. 5,0 ml 0,1 n H_2SO_4 + 10,0 ml $1,8 \cdot 10^{-2}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$;
2. 5,0 ml 0,1 n NaOH + 10,0 ml $1,8 \cdot 10^{-2}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$;
3. 10,0 ml $1,8 \cdot 10^{-2}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Az oldatok térfogatát desztillált vízzel 80 ml-re egészítettük ki. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8,0 \cdot 10^{-2}$ M.

8. táblázat

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ és UO_2SO_4 pH-jának változása H_2O_2 hatására.

100,0 ml oldat	pH kezdeti, vég	$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{UO}_2^{2+}]}$	H_2O_2 mmól bemért, vissza	$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{UO}_2^{2+}]}$ *
$5,35 \cdot 10^{-3}$ M				
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	3,25 2,00	1,8	1,927 1,391	1,00
$5,00 \cdot 10^{-3}$ M				
UO_2SO_4	3,33 2,07	1,6	1,518 1,429	0,019

* A vissza nem titrálható H_2O_2 és az UO_2^{2+} aránya.

3.3. Polarográfiás vizsgálat

Uranil(VI)ion és hidrogén-peroxid közti kölcsönhatás vizsgálata 0,1 M kénsavban

A polarogramokat a 6. ábra szemlélteti.

A diffúziós áramot az uranil(VI)-nitrát koncentráció függvényében a 7. ábra mutatja.

0,1 M kénsavban a hidrogén-peroxid egy lépésben redukálódik $-0,880$ V félhullámpotenciállal. Ugyanezen közegben az uranil(VI)-nitrát két lépcsőt ad ($E_{1/2}^I = -0,265$ V, és $E_{1/2}^{II} = -1,25$ V). Az I. lépcső diffúziós áramát a 7. ábra 1. görbéje, II. lépcsőét a 2. görbe mutatja.

Hidrogén-peroxid jelenlétében az uranil(VI)-nitrát I. lépcsőjének diffúziós árama és félhullámpotenciálja változatlan. A II. lépcső azonban összeolvad a hidrogén-peroxid lépcsőjével, emiatt csak az együttes határáramuk határozható meg, amely a két lépcső áramának összegével egyenlő (7. ábra 3. görbe). A két lépcső szuperponálódása miatt bizonytalan a félhullámpotenciál meghatározása, de úgy tűnik, hogy mind a hidrogén-peroxid, mind a katalitikus nitrát-lépcső félhullámpotenciálja változatlan.

Hogy a katalitikus nitrátlépcső zavaró hatását kiküszöböljük, nitrátmentes oldatban is - uranil(VI)-szulfátot alkalmazva - megvizsgáltuk az uranil(VI)iont és hidrogén-peroxidot tartalmazó oldatok polarográfiás viselkedését. 0,1 M kénsavas közegben az uranil(VI)-szulfát három lépcső-

ben ($E_{1/2}^{\text{I.}} = -0,250 \text{ V}$, $E_{1/2}^{\text{II.}} = -0,910 \text{ V}$, $E_{1/2}^{\text{III.}} = -1,160 \text{ V}$) redukálódik. Hidrogén-peroxid hatására az I. és III. lépcső félhullámpotenciálja és diffúziós árama változatlan. (Az I. lépcső diffúziós áramát a 8. ábra 1. görbéje, a III. lépcsőt a 4. görbe mutatja.) A II. lépcső összeolvad a hidrogén-peroxid redukciós lépcsőjével, félhullámpotenciálja legfeljebb néhány század mV-tal negatívabb, mint uranil(VI)-ion távollétében a hidrogén-peroxid redukciós lépcsőjének félhullámpotenciálja. A diffúziós áram additíven tevődik össze a hidrogén-peroxid és az uranil(VI)-szulfát II. redukciós lépcsőjének áramából, amit a 8. ábra 2. és 3. görbéje szemléltet.

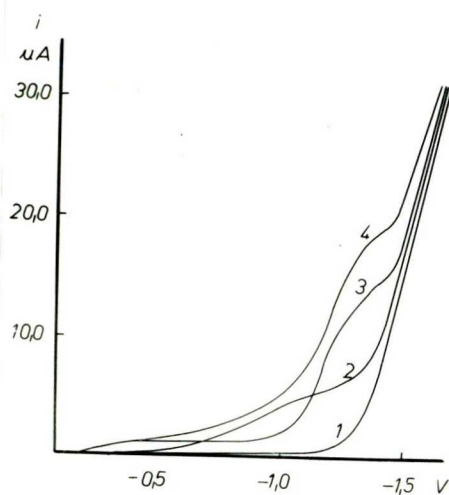
Uranil(VI)ion és hidrogén-peroxid közti kölcsönhatás vizsgálata lúgos közegben

A hidrogén-peroxid 11,2 pH-nál egy lépésben redukálódik $-1,08 \text{ V}$ félhullámpotenciállal, és kb. $-0,22 \text{ V}$ -nál egy kis maximum figyelhető meg a polarogramon (9. ábra 1. görbe).

Az uranil(VI)ion ugyanezen közegben egy lépcsőt ad, melynek félhullámpotenciálja $-1,12 \text{ V}$ (9. ábra 3. görbe). Azonban az áramerősség és az uranil(VI)ion-koncentráció között nem lineáris az összefüggés (10. ábra 1. görbe), sőt időben is csökken a diffúziós áram. Ezért kísérleteinknél úgy jártunk el, hogy minden egyes polarogramot új mintából vettünk fel, amit közvetlenül a vizsgálat megke-

dőse előtt mértünk össze, és azonos ideig oxigénmentesítettük nitrogéngáz átbuborékoltatásával. Ugyanigy jártunk el az uranil(VI)iont és hidrogén-peroxidot tartalmazó mintákkal is.

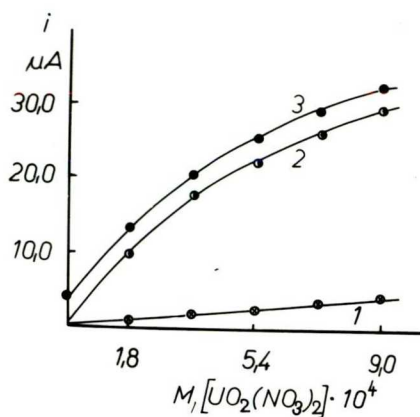
A hidrogén-peroxidot és uranil(VI)iont is tartalmazó oldatok polarogramján (9. ábra 2. görbe) két lépcsőt ($E_{1/2}^I = -1,08 \text{ V}$, $E_{1/2}^{II} = -1,59 \text{ V}$) figyelhetünk meg, valamint $-0,22 \text{ V}$ -nál egy maximum észlelhető. Az I. lépcső diffúziós áramát az uranil(VI)-nitrát koncentráció függvényében a 10. ábra 2. görbéje szemlélteti. A II. lépcső áramát a 10. ábra 4. görbéje mutatja. Az árammaximum kis uranil(VI)ion-koncentrációnál erősen megnő, de nagyobb uranil(VI)ion-koncentráció esetén csökken (10. ábra 3. görbe). Ez az árammaximum további nitrogéngáz átbuborékoltatásakor is megmarad, de metilvörös adagolásra csökken, és végül csak egy kis lépcső figyelhető meg a maximum helyén.



6. ábra

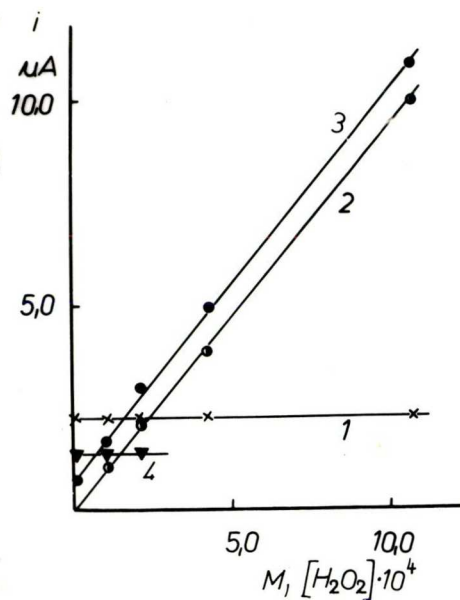
Uranil(VI)-nitrátot és hidrogén-peroxidot
tartalmazó oldatok polarogramja 0,1 M kénsavban.

1. Alapelektrolit; 2. $5,0 \cdot 10^{-4}$ M H_2O_2 ; 3. $1,8 \cdot 10^{-4}$ M
 $UO_2(NO_3)_2$; 4. $1,8 \cdot 10^{-4}$ M $UO_2(NO_3)_2$, $5,0 \cdot 10^{-4}$ M H_2O_2 .



7. ábra

Hidrogén-peroxidot és uranil(VI)-nitrátot tartalmazó
oldatok diffúziós áramának változása az uranil(VI)-
-nitrát koncentráció függvényében 0,1 M kénsavban.
 $[H_2O_2] = 5,0 \cdot 10^{-4}$ M. A 2. görbénél a $[H_2O_2] = 0$.

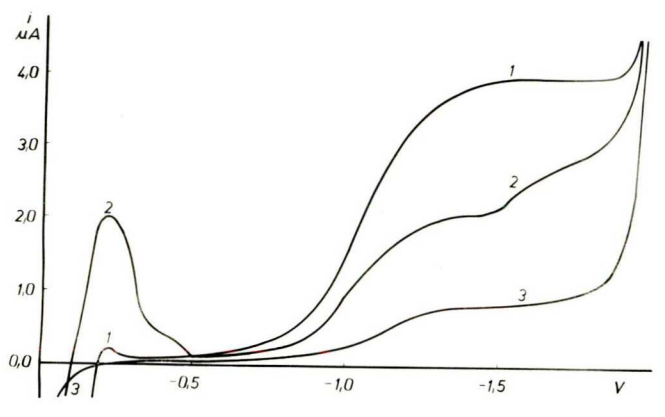


8. ábra

Hidrogén-peroxidot és urenil(VI)-szulfátot tartalmazó oldatok diffúziós áramai a hidrogén-peroxid koncentráció függvényében 0,1 M kénsavban.

$[UO_2SO_4] = 4,75 \cdot 10^{-4}$ M. A 2. görbénél az $[UO_2SO_4] = 0$.

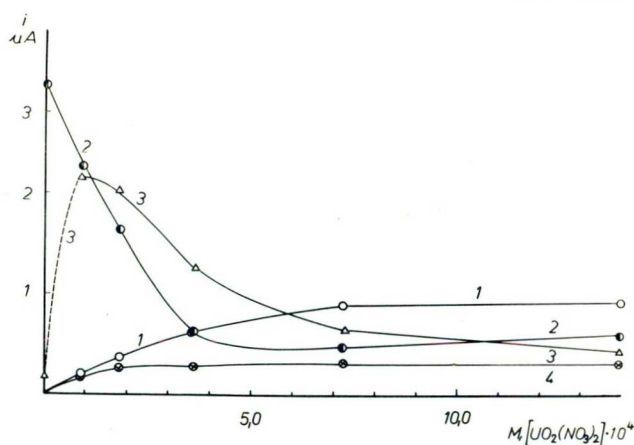
i_d mérése -1,04 V-nál.



9. ábra

Uranil(VI) Mont és hidrogén-peroxidot tartalmazó oldatok polarogramja lúgos közegben.

Alapelektrolit: 0,5 ml 0,1 H_2SO_4 + 4,0 ml 0,1 n NaOH $\rightarrow$ 10,0 ml; 11,2 pH. 1. $4,26 \cdot 10^{-4}$ M H_2O_2 ; 2. $4,26 \cdot 10^{-4}$ M H_2O_2 , $1,8 \cdot 10^{-4}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; 3. $1,8 \cdot 10^{-4}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.



10. ábra

Uranil(VI) Mont és hidrogén-peroxidot tartalmazó oldatok diffúziós áramai az uranil(VI)-nitrát koncentráció függvényében.

11,2 pH; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,26 \cdot 10^{-4}$ M. Az 1. görbénél $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0$. Az árammaximumot -0,22 V-nál mértük (3. görbe).

3.4. Termometriás vizsgálat

Különböző koncentrációju uranil(VI)-nitrát oldatokhoz 2,3 M hidrogén-peroxidot adagoltunk folyamatosan, és néztük az uraniloldat hőmérsékletváltozását, amit a 11. ábra mutat. $1,0 \cdot 10^{-2}$ M uranil(VI)-nitrát koncentrációig négy, jól elkülöníthető szakasz figyelhető meg a görbéken. A hidrogén-peroxid adagolás kezdetén egy rövid ideig (1-6 s) tartó viszonylag nagy hőfejlődés észlelhető, amelyet egy kis hőeffektusú szakasz követ. Majd egy nagy hőfejlődés figyelhető meg, amely ismét egy kis hőfejlődéssel járó szakaszban folytatódik, ami nem zárul le a hidrogén-peroxid adagolásának befejezésekor. Erre abból következtethetünk, hogy a hidrogén-peroxid adagolása előtti hűlési szakasz meredekebb, mint az adagolás utáni hűlési szakasz. (A hűlési szakaszok meredekségének ezen különbségét nem észleltük pl. a molibdenátion és hidrogén-peroxid közti reakciónál 4,0 pH-jú oldatban.)

Az egyes szakaszok végéig beadagolt hidrogén-peroxidot és az alapoldathoz viszonyított hőmérsékletváltozást a 9. táblázat foglalja össze. Az I. szakaszhoz tartozó hidrogén-peroxid és hőmérsékletváltozás meghatározása bizonytalan, mert a mérési hibahatár közelében van. A II. szakasz az uranil(VI)-nitrát koncentráció növelésével előretolódik, és egyre kevesebb hidrogén-peroxid mmól-nál jelentkezik. A töréspontban a hidrogén-peroxid és az uranil(VI)-nitrát analitikai koncentrációjának szorzata és a hőmérsékletváltozás konstansnak mondható. A III.

szakaszhoz tartozó hidrogén-peroxid és hőmérsékletváltozás meghatározása a kinetikus görbület miatt bizonytalan.

$7,0 \cdot 10^{-2}$ M uranil(VI)-nitrát oldathoz adagolva a hidrogén-peroxidot (13. ábra 1. görbe) az előző szakaszok nem különböztethetők meg a görbén. A telítési szakaszt 1,99 $H_2O_2/UO_2(NO_2(NO_3)_2)$ molaránynál érjük el, és a telítési szakasz, valamint a hidrogén-peroxid adagolás befejezése utáni hűlési szakasz párhuzamos az adagolás előtti hűlési szakasszal.

A vizsgálat során az oldatok színe nem változott, világos sárga színű maradt, de a hidrogén-peroxid adagolásának befejezésekor fehér csapadék figyelhető meg a rendszerben, kivéve az általunk vizsgált legkisebb uranil(VI)-nitrát koncentrációju oldatot, amelynél csak enyhe opálosodást észleltünk.

Uranil(VI)-szulfát oldathoz adagolva a hidrogén-peroxidot a görbe jellege nem változott, de az egyes töréspontok nagyobb H_2O_2/UO_2SO_4 molarány felé tolódtak el, és a hőmérsékletváltozás kisebb mint az uranil(VI)-nitrátnál (12. ábra). Csapadék ebben az esetben is képződött.

Azonban a szulfátionnak százszoros feleslegben való alkalmazásakor csak monoton hőmérsékletváltozás észlelhető. Ha a pH 1,62-nél nagyobb, a hidrogén-peroxid adagolás során lineáris hőfejlődés észlelhető, és a hőfejlődés az adagolás befejezése után is folytatódik. Együttal a pH csökken és csapadék képződik. Az összes beadagolt hidrogén-peroxid nem titrálható vissza a csapadékról leszűrt oldatból. Mind a képződött

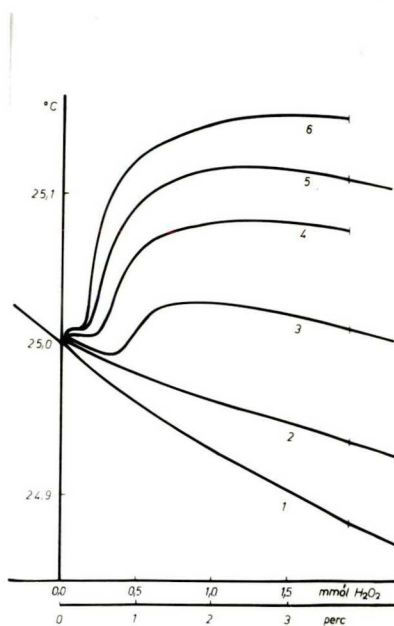
hő, mind a pH csökkenése nő a kiindulási pH növelésével, ugyanakkor csökken a visszatitrálnálható hidrogén-peroxid. A számszerű adatokat a 10. táblázat foglalja össze. Ha a pH 1,21-nél kisebb, a hidrogén-peroxid adagolása során hőfejlődés nem tapasztalható, az adagolás befejezésekor a pH változatlan, és az oldatban nincs csapadék.

A továbbiakban a kénsav hígítási hőjének kiküszöbölésére az uranil(VI)-szulfát és a hidrogén-peroxid oldat kénsavtartalmát azonosra állítottuk. 2 M kénsavas oldatban az uranil(VI)ion távollétében és jelenlétében nyert görbék egybeesnek, az oldat nullóset mutatják, ami a keverésnek tulajdonítható.

A szulfáthatás kiküszöbölésére további méréseket végeztünk 0,1 M perklorosavas közegben, 1,05 pH-nál. $9,2 \cdot 10^{-3}$ M uranil(VI)-perklorát koncentrációig a hidrogén-peroxid adagolása során közel lineáris hőfejlődés tapasztalható, és a hőfejlődés nem zárul le a hidrogén-peroxid adagolásának befejezésekor. Az adagolás befejezésekor észlelt hőmérsékletváltozást a 11. táblázat foglalja össze.

A hidrogén-peroxid adagolás befejezésekor az oldatban csapadék nem látható. 1/2 - 3 napi állás után azonban csapadék válik ki az oldatból. Az uranil(VI)-perklorát koncentráció csökkenésével a csapadék kiválásához szükséges idő nő, a csapadék mennyisége pedig szemmel láthatóan csökken, de a csapadék fölött lévő oldat színe változatlanul világoszöld. Azonban, ha az uranil(VI)ion-koncentráció $4,0 \cdot 10^{-2}$ M, a görbén egy töréspont megfigyelhető, a töréspont ($H_2O_2/UO_2^{2+} = 3,18$) után a hőeffek-

tus jelentősen megnő (13. ábra 2. görbe), és a hőfejlődés az adagolás befejezése után is tart. A hidrogén-peroxid adagolás befejezéséig felszabadult hő kb. a fele a perklórsav távollétében fejlődött hőnek. Ugyanakkor már a termometriás vizsgálat befejezésekor csapadék volt az oldatban.



11. ábra

UO₂(NO₃)₂ oldatok termometriás vizsgálata 2,3 M

H₂O₂ adagolásakor. Térfogat 50,0 ml.

1. Desztillált víz; 2. $2,154 \cdot 10^{-3}$ M; 3. $4,308 \cdot 10^{-3}$ M;
4. $6,463 \cdot 10^{-3}$ M; 5. $8,618 \cdot 10^{-3}$ M; 6. $1,0773 \cdot 10^{-2}$ M UO₂(NO₃)₂.
A H₂O₂ adagolás befejezését függőleges vonal jelzi a görbéken.

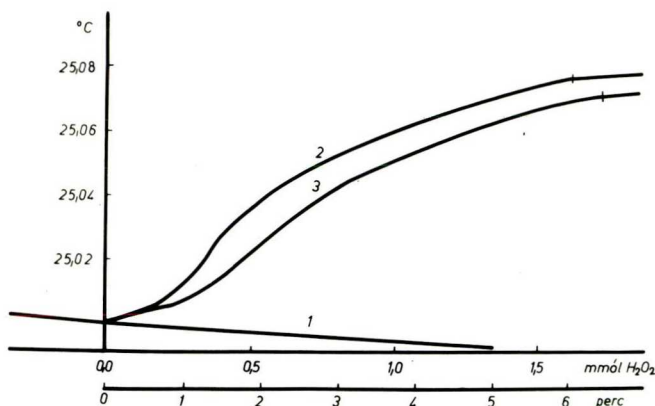
9. táblázat

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ oldatoknak hidrogén-peroxiddal végzett termometriás titrálása.

Kezdeti térfogat: 50,0 ml. Reagens: 2,3 M H_2O_2 .

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ mmól	I. szakasz		fogyott H_2O_2 mmól	II. szakasz		$\Delta^\circ\text{C}$	III. szakasz	
	fogyott H_2O_2 mmól	$\Delta^\circ\text{C}$		H_2O_2 mmól x 10^{-2}	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ mmól		fogyott H_2O_2 mmól	$\Delta^\circ\text{C}$
0,1077	0,035	+0,003	0,550	5,92		+0,0207		
0,2154	0,032	+0,006	0,350	7,54		+0,0214	0,73	+0,079
0,3232	0,030	+0,008	0,202	6,54		+0,0214	0,67	+0,131
0,4309	0,030	+0,009	0,140	6,03		+0,0211	0,64	+0,151
0,5386	0,028	+0,011	0,122	6,57		+0,0211	0,56	+0,169

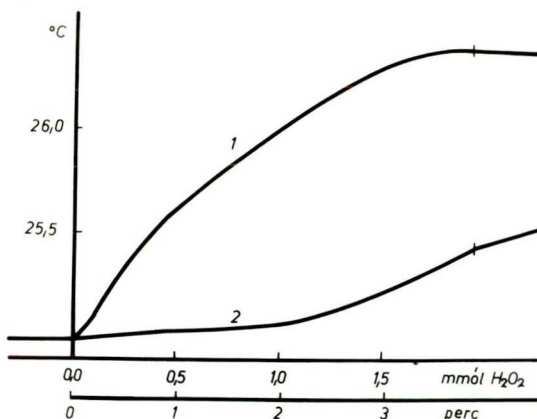




12. ábra

100,0 ml térfogatu oldatok termometriás vizsgálata 0,481 M H_2O_2 adagolásakor.

1. Desztillált víz; 2. $5,35 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; 3. $5,00 \cdot 10^{-3}$ M UO_2SO_4 . A H_2O_2 adagolás befejezését függőleges vonal jelzi a görbéken.



13. ábra

Uranil(VI)ion-tartalmu oldatok termometriás vizsgálata 2,3 M H_2O_2 adagolásakor. Térfogat: 10,0 ml.

1. $7,000 \cdot 10^{-2}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; 2. 0,1 M HClO_4 , $4,000 \cdot 10^{-2}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. A H_2O_2 adagolás befejezését függőleges vonal jelzi a görbéken.

10. táblázat

Szulfátion-tartalmú oldatoknak hidrogén-peroxiddal
végzett termometriás vizsgálata.

Kezdeti térfogat: 100,0 ml. Ionerősség: 1,5. Az ada-
golás sebessége: 0,65 ml/perc. Reagens: 0,6 M H_2O_2 .

A vizsgálandó oldat	pH a H_2O_2 előtt	alagolás végén	H_2O_2 mmól bemért vissza	$\Delta^\circ\text{C}$
1. 0,50 M H_2SO_4	0,51	0,51	0,984	
2. 0,50 M H_2SO_4				
5.10 ⁻³ M UO_2SO_4	0,50	0,50	2,298	0,000
3. 0,50 M KHSO_4	1,21	1,21	2,344	
4. 0,50 M KHSO_4				
5.10 ⁻³ M UO_2SO_4	1,21	1,21	2,298	0,000
5. 0,25 M KHSO_4				
0,25 M K_2SO_4	1,62	1,62	1,840	1,840
6. 0,25 M KHSO_4				
0,25 M K_2SO_4	1,62	1,59	2,270	2,231
5.10 ⁻³ M UO_2SO_4				+0,002
7. 0,5 M K_2SO_4	4,88	4,88	1,400	1,399
8. 0,5 M K_2SO_4				
5.10 ⁻³ M UO_2SO_4	4,88	3,06	4,940	4,582
				+0,009

11. táblázat

0,1 M perklórsavas közegben $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ oldatoknak hidrogén-peroxiddal végzett titrálásakor a titrálás befejezésekor észlelt hőmérsékletváltozás.

Kezdeti térfogat: 50,0 ml. Reagens: 2,016 M H_2O_2 .

Beadagolt H_2O_2 2,097 mmól.

$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ mmól	$\Delta^\circ\text{C}$
0,230	+ 0,013
0,345	+ 0,032
0,460	+ 0,033

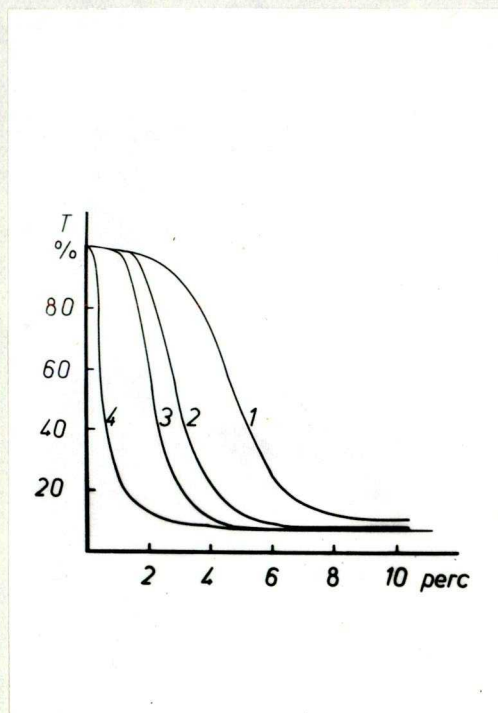
3.5. A zavarosság mérése

A termometriás vizsgálatok során megfigyeltük, hogy az $\text{UO}_2^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ rendszerből hosszabb-rövidebb idő alatt fehér csapadék válik ki, kivéve ha a nagy feleslegben alkalmazott szulfátion mellett a hidrogénion-koncentráció is nagy. Ezért különböző $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2^{2+}$ molarányoknál megnéztük, hogyan változik az oldatok átbecsátóképesége, amelyet a 14. ábra szemléltet. Az átbecsátóképeség kis $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2^{2+}$ molarányoknál a hidrogén-peroxid hozzáadása után csak néhány %-kal csökken. A kezdeti stagnálási szakasz után az oldatok látszólagos átteresztőképesége hirtelen 80-90 %-kal lecsökken, és ezután már csak néhány %-kal változik. A molarány növelésével a kezdeti stagnálási idő nullára csökkenthető. A stagnálási idő az uranil(VI)-nitrát koncentráció ($4,3 \cdot 10^{-3}$ M, $6,4 \cdot 10^{-3}$ M) növelésével is csökken. $6,4 \cdot 10^{-3}$ M uranil(VI)-nitrát tartalmú oldatban már $0,70 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ molaránynál nulla a stagnálási idő.

0,1 M perklórsavas közegben nem figyelhető meg az átbecsátóképeség gyors csökkenése. Az átbecsátóképeség csak igen lassan, és csak 17 %-kal csökken (30 perc alatt), majd ezután kicsit növekszik (80 perc alatt 5 %-kal).

A természetes pH-ju uranil(VI)-nitrát oldathoz viszonyítva savas közegben (1,05 pH) jóval hosszabb idő szükséges a csapadék kiválásához. A kivált csapadék morfológiájában is különbség mutatkozik. A 4,0 pH-ju oldatból a rövid stagnálási idő után gyorsan kiváló csapadék amorf. Míg 1,05 pH-nál a megfigyelés végére tüszzerű kristályok válnak ki az oldatból. Ezen

a pH-n a csapadékképződés lassabban játszódik le, ugyanakkor a hosszú megfigyelési idő alatt (~ 2 óra) átkristályosodásra is lehetőség van.



14. ábra

Az átbocsátóképesség időbeni változása.

Össztérfogat 25,0 ml; $2,154 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

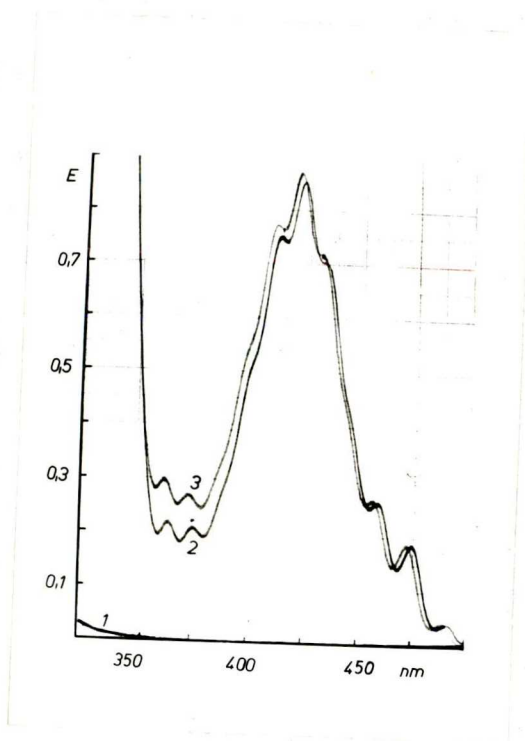
1. 1,016; 2. 2,048; 3. 3,010; 4. 17,140 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

3.6. Spektrofotometriás vizsgálatok

Az uranil(VI)ion spektrumában a hidrogén-peroxid 0,8 M kénsavas közegben igen kis változást okoz, amelyet a 15. ábra szemléltet.

0,1 M perklórsavas közegben is észlelhető kis változás az uranil(VI)ion spektrumában a hidrogén-peroxid hatására (16. ábra). A 2. görbén az extinkció csökkenését az okozhatja, hogy a csapadék leszűrése miatt csökken az oldat uranil(VI)ion-koncentrációja. A 4. görbén az extinkció növekedését az oldat opálosodása miatt bekövetkező átbocsátóképesség csökkenése okozhatja.

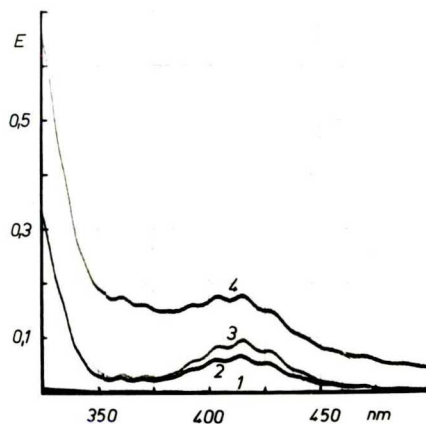
Hidrogén-peroxid hatására az uranil(VI)ion abszorpciós csúcsai néhány nm-re a nagyobb hullámhossz felé tolódnak el, és megváltoznak az abszorpciós csúcsok arányai.



15. ábra

Az uranil(VI)ion spektruma kénsavas közegben
hidrogén-peroxid távollétében és jelenlétében.

1. 0,17634 M H_2O_2 ; 2. 0,060575 M UO_2SO_4 ; 3. 0,060575 M
 UO_2SO_4 , 0,17634 M H_2O_2 .



16. ábra

Az uranil(VI)ion spektruma perklórsavas közegben hidrogén-peroxid távollétében és jelenlétében. Alapelektrolit: 0,1 M HClO_4 .

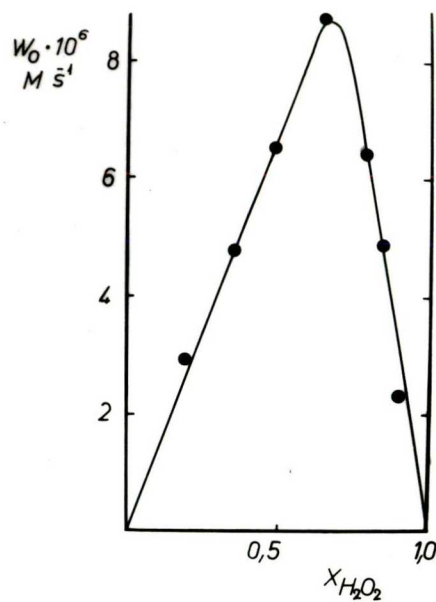
1. $9,48 \cdot 10^{-3}$ M H_2O_2 ; 2. $9,20 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$, $9,48 \cdot 10^{-3}$ M H_2O_2 26 órai állás után a csapadékról leszűrt oldat spektruma; 3. $9,20 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$; 4. $9,20 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$, $9,48 \cdot 10^{-3}$ M H_2O_2 - mérés a H_2O_2 hozzáadása után kb. 3 perc múlva, az oldat enyhén opálos.

3.7. Fotolizises vizsgálatok

1 M kénsavas közegben a peroxo-uranil(VI)-komplex összetételének meghatározására ugyanazt a két módszert alkalmaztuk, mint HAVEMANN és munkatársai [2].

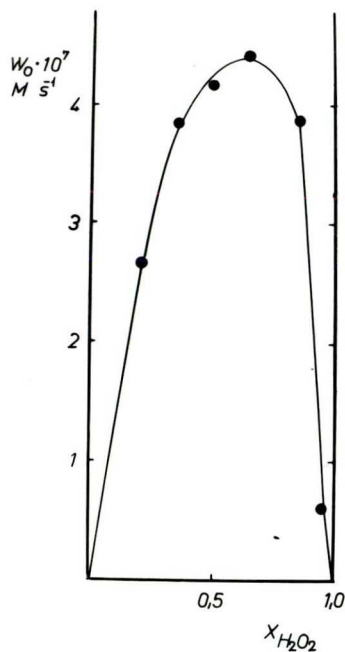
A Jób módszer alkalmazásakor a hidrogén-peroxid és az uranil(VI)ion koncentrációjának összege $3,13 \cdot 10^{-2}$ M volt. A fotolizis során a hidrogén-peroxid koncentrációjának időbeni változását követtük. Majd meghatároztuk a hidrogén-peroxid bomlásának kezdeti sebességét. A hidrogén-peroxid bomlásának sebessége 0,69 móltörtnél a maximális (17. ábra). Interferenciaszűrő alkalmazásakor a reakció sebessége 1 nagyságrenddel kisebb. A hidrogén-peroxid bomlásának sebessége 0,65 móltörtnél a maximális (18. ábra). A két méréssorozat átlagaként $H_2O_2/UO_2^{2+} = 2,04$ mólaránynál legnagyobb a reakció sebessége.

További méréseinknél a hidrogén-peroxid koncentrációját állandó értéken ($1,555 \cdot 10^{-2}$ M) tartva fokozatosan növeltük az uranil(VI)-szulfát koncentrációját, és a hidrogén-peroxid bomlásának kezdeti sebességeit ábrázoltuk az uranil(VI)-szulfát koncentráció függvényében, amelyet a 19. ábra szemléltet. Telítési görbét kaptunk. Már $1,17 \cdot 10^{-2}$ M uranil(VI)-szulfát koncentrációnál maximális a reakció sebessége, és az uranil(VI)-szulfát koncentrációjának további növelésével nem változik. Kis koncentrációnál kevés mérést végeztünk, ezért ezzel a módszerrel a H_2O_2/UO_2^{2+} mólarány meghatározása bizonytalan, de az jól látható, hogy nagyobb mint 1.



17. ábra

A hidrogén-peroxid bomlásának kezdeti sebessége a H_2O_2 mólfrakciójának függvényében. Alapelektrolit $1 M H_2SO_4$. $[H_2O_2] + [UO_2SO_4] = 3,136 \cdot 10^{-2} M$.

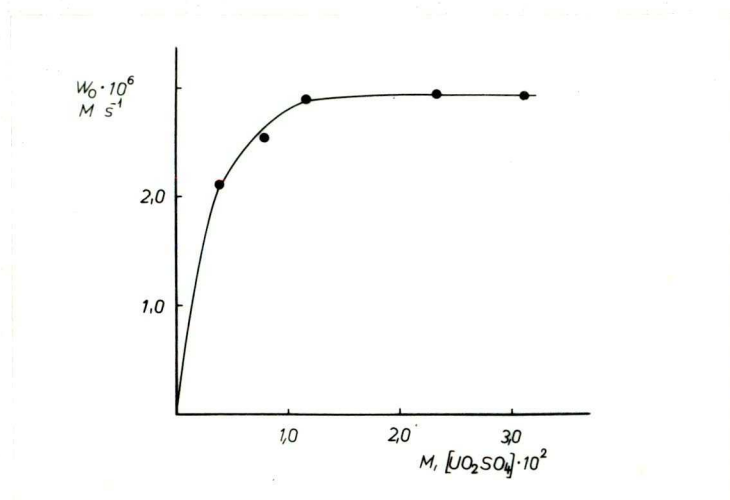


18. ábra

A hidrogén-peroxid bomlásának kezdeti sebessége a H_2O_2 mólfrakciójának függvényében.

$\lambda_{\text{max}} = 406 \text{ nm}$. Alapelektrolit $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

$[\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{UO}_2\text{SO}_4] = 3,127 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.



19. ábra

A hidrogén-peroxid bomlásának kezdeti sebessége az uranil(VI)-szulfát koncentráció függvényében.

Alapelektrolit $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $[H_2O_2] = 1,555 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

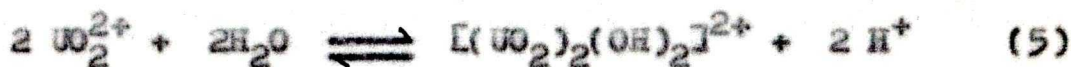
4. DISZKUSSZIÓ

Annak érdekében, hogy a peroxo-uranil(VI)-komplexek természetét könnyebben értelmezhessük, összehasonlítás-képpen megvizsgáltuk az uranil(VI)ionok savas oldatának lúggal szembeni, illetve az uranil(VI)ionok lúgos oldatának savval szembeni viselkedését. Erre azért is szükség volt, mert annak ellenére, hogy igen sok szerző foglalkozott az uranil(VI)ionok hidrolízisével, mindezideig nem alakult ki egységes nézet a hidrolízis során keletkező komplexek összetételére vonatkozóan.

Potenciometrikus vizsgálataink alapján az uranil(VI)-ionok savas oldatában a rendszerbe bevitt ásványi sav mellett az uranil(VI)ionok gyenge savként megtitrálhatók, mivel az uranil(VI)ion hidrolízisekor proton termelődik. Az uranil(VI)ion hidrolízise két lépcsőben játszódik le. Az első lépcsőre $1,658 \approx 5/3 \text{ NaOH/UO}_2^{2+}$; a két lépcsőre együtt $2,19 \text{ NaOH/UO}_2^{2+}$ fogyás jut. Ugyanakkor, ha az uranil(VI)-ion-koncentráció elég nagy ($7,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) csapadékképződés figyelhető meg.

PETERSON [30] és SILLÉN [31] az uranil(VI)ion hidrolízisekor szulfáttartalmú alapelektrolitban di-, tri- és tetranukleáris komplexek képződését vette fel a következő egyenletek szerint. Az általuk nyert egyensúlyi állandókat is feltüntetjük. Az egyes állandóknál az indexben az

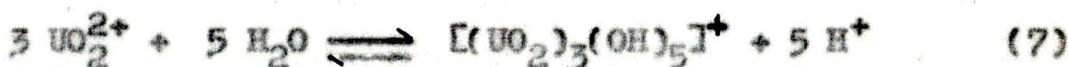
első szám a komplexben kötött pH-csoportok számát, a második szám az uranil(VI)ionok számát jelöli.



$$K_{22} = \frac{[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+} [\text{H}^+]^2}{[\text{UO}_2^{2+}]^2} ; \lg K_{22} = -8,20$$



$$\lg K_{43} = -16,21$$



$$\lg K_{53} = -22,13$$



$$\lg K_{64} = -24,56$$

Kísérleteink a tetranukleáris komplex létezését nem igazolják, mert akkor uranil(VI)-nitrát mmól-onként 1,50 mmól nátrium-hidroxidnak kellene fogyni. A potenciometrikus titrálási görbéink szerint a hidrolízis első lépésében az (5), (6), (7) reakció játszódhat le, míg a második lépést a csapadékképződéssel járó (9) reakció idézheti elő.



Ezen következtetésünk mellett szól az, hogy SUTTON [32] a di- és trinukleáris komplexeket krioszkópos mérésekkel ki-

mutatta. Ugyanakkor az a tény, hogy a két lépcsőben együtt 2,0 mmól nátrium-hidroxidnál több fogy uranil(VI)-nitrát mmól-onként, arra utal, hogy a csapadék nem tiszta uranil(VI)-hidroxid, hanem uranátok képződnek a rendszerben, amelyet más szerzők [33 - 39] is alátámasztanak ellentétben azokkal a szerzőkkel, akik szerint potenciometrikus [40 - 42] és konduktometriás [42] adatok alapján az először képződő csapadék tiszta uranil(VI)-hidroxid.

A csapadék lassan oldódik lúgfelesleg hatására, az oldódás során valószínűleg nátrium-uronát keletkezik, és az oldat színe sárga lesz.

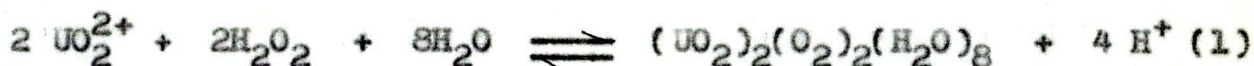
Ha az uranil(VI)ion-koncentráció kisebb ($3,6 \cdot 10^{-3}$ M), csapadék nem figyelhető meg a rendszerben, de a lúgfogyás ebben az esetben is több mint $2,0 \text{ NaOH/UO}_2^{2+}$ (2,243).

A sav-uranil(VI)-lúg rendszer irreverzibilis, mivel lúgos oldaláról perklórsavval való titráláskor nem különül két lépésre a folyamat. Lúgos közegben, ha a nátrium-hidroxid felesleg elég nagy, az U(VI) uranátion (UO_6^{2+}) formában van jelen, és ekkor az oldat homogén, míg kevés lúgfelesleg esetén az uranát nem tud kialakulni, és csapadék is megfigyelhető az oldatban. A csapadék a titrálás során feloldódik, és az oldat színe világoszöld lesz, ami jelzi, hogy savas közegben az U(VI) uranil(VI)-kation formában van jelen. A titrálási görbe szerint az uranil(VI)ion hidrolizisekor 2,249 mmól nátrium-hidroxid fogy uranil(VI)-nitrát mmól-onként.

Az oszcillometriás mérések az előző következtetéseket megerősítik, és igazolják azt a feltételezést, hogy a csapadék oldódása során nátrium-uranát képződik. Ugyanis a nátrium-uranát képződése nem hoz létre újabb lépcsőt a potenciometrikus titrálási görbén a pH és a hidrogénion-koncentráció közötti exponenciális összefüggés miatt. Ugyanakkor az oldat vezetőképessége, az oldódás során jelentősen megnő, és az oszcillometriás titrálási görbéből az oldódáshoz szükséges lúg ($2,062 \text{ NaOH/UO}_2^{2+}$) meghatározható.



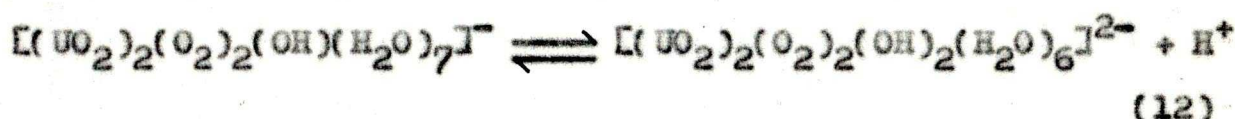
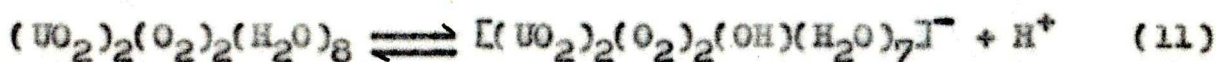
Hidrogén-peroxid hatására az uranil(VI)ionok tulajdonsága megváltozik. A potenciometrikus titrálási görbék azt mutatják, hogy az uranil(VI)ion peroxidálódása savtermeléssel jár, és a képződött sav az oldat megsavanyítására bevitt ásványi savval együtt titrálható meg. Amíg a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2^{2+} < 1$, addig 1 mmól hidrogén-peroxidra 2 mEkv. erős sav képződése jut. Ha a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2^{2+} \geq 1,0$, akkor a hidrogén-peroxid koncentrációtól függetlenül 2 mEkv. erős sav képződik uranil(VI)-nitrát mmól-onként. Gyengén savas közegben tehát a következő egyensúly áll fenn:



GUREVICS és munkatársai [10,11,16] már korábban meghatározták az egyensúlyi állandót, $2,1 \cdot 10^{-3}$.

További lúg adagolásakor a titrálási görbén még 2 lépcsőt

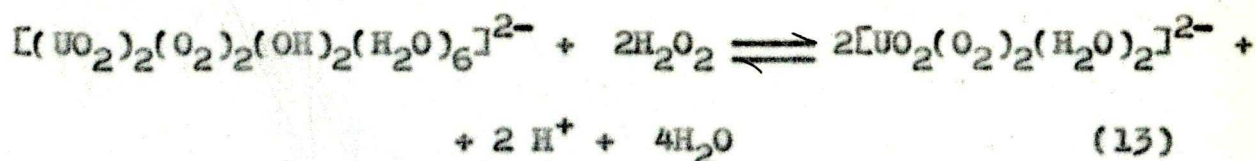
találhatunk 8 és 11 pH-ju inflexiós ponttal. Az inflexiós pontokig fogyott lúg $2,39 \text{ NaOH}/\text{UO}_2^{2+} \approx 5/2$, illetve $2,96 \text{ NaOH}/\text{UO}_2^{2+} \approx 6/2$. (Ha a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2^{2+} < 1$, akkor a nem peroxidálódott uranil(VI)ion hidrolizise további lépcsőket hoz létre.) Lúggal való kölcsönhatáskor az $(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_8$ komplexben az akva-csoportok savas disszociációjakor hidroxoperoxo-uranil(VI)-komplexek képződnek.



Nátrium-hidroxidos közegben $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ a végtermék, amely vízben gyakorlatilag oldhatatlan, amint erre GUREVICS és munkatársai [16, 43] is rámutattak. Az urán-tetroxid-hidrát savas tulajdonságot más szerzők is igazolták gyenge [8] illetve erős bázissal [6, 11, 44] való reakciók alapján. Az általunk nyert adatok ellentétben vannak a TRIDOT [7, 13] által javasolt uranil-peruranát formulával, és nem magyarázhatók meg az $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ képlettel [5] sem. Az is nyilvánvaló, hogy a vizsgált pH tartományban diperoxo-diuranil(VI)-komplexnek kell lennie, ellentétben a DEMARKO [9] és GENTILE [8] által javasolt peruránsavval. Ha ugyanis H_2UO_5 képződne, akkor a peroxidálódás után még további 1 illetve 2 mmól lúgnak kellene fogyni uranil(VI)-nitrát mmól-onként.

Ha a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2^{2+} \geq 2$, akkor a keletkezett csapadék 11,5 pH

körül teljesen feloldódik. Ekkor a titrálási görbén 2 lépcső különböztethető meg. Az 1. lépcső egybeesik a diperoxo-di-uranil(VI)-komplex képződését jelző lépcsővel. Az $\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]$ képződését jelző lépcső nem észlelhető, viszont a 2. lépcső ugyanazon pH-nál jelentkezik, mint az $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ képződésének lépcsője, de erre a lépcsőre több lúg fogy, mint amikor $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2^{2+} = 1$. Az első lépcsőre 1,918 $\text{NaOH}/\text{UO}_2^{2+}$, a két lépcsőre együtt 4,2 $\text{NaOH}/\text{UO}_2^{2+}$ lúg fogy. Valószínűnek látszik az, hogy az (1), (11), (12) reakciók után egy újabb peroxidálódási folyamat játszódik le, bár a titrálási görbék alapján a (11), (12), (13) folyamat nem választható szét.



Ezen feltevésünk mellett szól az, hogy GUREVICS [14,16] spektrofotometriás vizsgálatokkal kimutatta, hogy a triperoxo-uranácion hidrolizisekor 10,7-12,0 pH-nál diperoxo-uranát-anion keletkezik.

A 4,0-nél nagyobb uranil(VI)-nitrát mmól-onkénti lúgfogásnak a rendszer heterogénből homogénbe történő változása lehet az oka.

Az előbbiekhöz hasonlóan tapasztalunk akkor is, ha lúgos uraniloldathoz hidrogén-peroxidot adunk, és az oldatot perklórsavval titráljuk. A titrálási görbén megfigyelhető két lépcső úgy értelmezhető, hogy az első lépcsőben a szabad

lúg semlegesítődése játszódik le, a második lépcsőben pedig a (13), (12), (11) reakció egymást követően az alsó nyíl irányában. Az (1) egyenletnek megfelelően a bemért lúg egy része nem lesz megtitrálható, és a titrálás előrehaladásakor fehér diperoxo-diurán(VI)sav válik ki, amely már nem képes feloldódni sav hatására, ugyanis a csapadék öregedése folytán az alsó nyíl irányában az (1) reakció nem tud lejátszódni. Az $\text{UO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ savban való kis oldhatóságára GAYER és THOMPSON [45] is rámutatott. (2 pH-nál $4,2 \cdot 10^{-4}$ gion U/1000 g oldat.) A megtitrálhatóan kötött lúg kisebb mint $2,0 \text{ NaOH/UO}_2^{2+}$, ami azzal magyarázható, hogy a diperoxo-uranil(VI)-komplexek instabilisak, gyorsan hidrolizálnak, és monoperoxo-származékokra bomlanak [16]. A bomlást a hidrogén-peroxid koncentráció növelése csökkenti, $8,96 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ molaránynál már $1,982 \text{ mmól}$ lúg fogy uranil(VI)-nitrát mmól-onként . A hidrogén-peroxid koncentráció további növelésével ismét csökken a lúgfogyás, ami egy újabb peroxo-származék képződésével lehet kapcsolatos.

Figyelemre méltó azonban, hogy jelentős eltérés van a diperoxo-urán(VI)savnak lúggal, illetve savval történő titrálásakor nyert disszociációállandója között. A lúgos titrálás úgy mutatja, hogy a savexponens kb. $10,7$, míg a savas titrálás szerint ez ennél jóval erősebb, $p_K \approx 6,8$. Ez a nagy eltérés valószínűleg abból származik, hogy a lúgos titráláskor a rendszer heterogénből homogénbe, a savas titráláskor pedig fordítva megy át. Mivel a heterogén reakciók sebessége jóval kisebb, ezért a lúggal való titráláskor nyert pH-t - tekintettel a tit-

rálás nagyobb sebességére - nem fogadhatjuk el egyensúlyi értékeknek.

A különböző mértékben peroxidált urán(VI)származék létezését hidrogén-peroxidnak lúgos közegű és természetes pH-ju uraniloldathoz való adagolásával is sikerült kimutatni oscilometriás titrálással. Lúgos közegben, mivel a monoperoxo-származék képződése az (1) reakciónak megfelelően proton-termeléssel jár, és a képződött protonok az oldatban lévő hidroxidionnal egyesülnek, a vezetőképesség csökken. Majd a diperoxo-származék képződésekor nő a vezetőképesség, mert a diperoxo-uranil(VI)-komplex lúgban jól oldódó vegyület. Természetes pH-ju uranil(VI)-nitráthoz adva a hidrogén-peroxidot a diperoxo-diuranil(VI)-komplex képződésével járó protontermelés a vezetőképességet növeli, a diperoxo-uranil(VI)-komplex létezésére csak a mérések tencenciájából következtethetünk.

Lúgos közegben (11,2 pH-nál) végzett polarográfiás vizsgálataink megerősítik a diperoxo-diuranil(VI)-komplex létezését. A hidrogén-peroxid diffúziós árama az $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ rosszul oldódó komplex képződése miatt csökken, és $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = 1$ mólaránynál minimumot ér el, ugyanakkor egy jóval negatívabb potenciálon (kb. -1,5 V-nál) egy kis lépcső jelenik meg, amit esetleg az oldatban lévő peroxo-uranil(VI)-komplex redukciójához rendelhetünk.

A -0,22 V-nál észlelhető árammaximumot a hidrogén-per-

oxid bomlásából származó oxigén redukciójához rendeltünk [46-50], mivel az árammaximum további nitrogéngáz átbuborékoltatásakor is megmarad, de metilvörös indikátorral elnyomható, és egy kis lépcső jelenik meg az árammaximum helyén. A hidrogén-peroxid bomlása uranil(VI)ionok jelenlétében megnő. (15-2-szörösére). Az uranil(VI)ion koncentráció növelésével az árammaximum aszimptótikusan csökken, mert a rosszul oldódó diperoxo-diuranil(VI)-komplex képződése miatt az uranil(VI)-koncentráció növelésével egyre kevesebb hidrogén-peroxid molekula van az oldatban.

2,5 pH alatt sem potenciometrikus, sem oszcillometriás, sem polarográfiás módszerrel nem sikerült kimutatnunk az urán(VI)-peroxid létezését.

A polarográfiás vizsgálatoknál savas közegben sem a félhullámpotenciál, sem a határáram nem változik meg. A hidrogén-peroxid és az U(VI)-nál alacsonyabb oxidációsfoku származékok közötti redoxi reakció következtében létrejövő katalitikus lépcsőt nem tudtuk megfigyelni, bár a termodinamikai feltételek kedvezőbbek (illetve csaknem annyira kedvező), mint a katalitikus nitrátlépcső kialakulásakor. A redoxi-normálpotenciálok a 13. táblázatban láthatók.

A katalitikus nitrátredukciónál a redoxi-normálpotenciálok különbsége 1,55 V (U(IV)/U(III) -0,61 V; $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ 0,94 V). Az U(IV) $\rightarrow$ U(III) és a $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ reakciók redoxi-normálpotenciáljának különbsége ennél jóval nagyobb (2,38 V), de az

13. táblázat

Redoxi-normálpotenciálok [51]

Redoxireakciók	Redoxi-normálpotenciál
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,28
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,00
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,80
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	0,68
$\text{UO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,62
$\text{UO}_2^{++} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,334
$\text{UO}_2^{++} + \text{e} \rightleftharpoons \text{UO}_2^+$	0,052
$\text{U(V)}/\text{U(III)}$	0,003
$\text{U}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{U}^{3+}$	-0,61
$\text{U(VI)}/\text{U(IV)} \text{ (lúgos oldatban)}$	-0,62
$\text{U}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{U}$	-1,80

általunk vizsgált módon az U(III) és a hidrogén-peroxid közti reakció nem mutatható ki, mert a hidrogén-peroxid pozitívabb elektródpotenciálón ($-0,88$ V-nál) redukálódik, mint ahol az U(IV)/U(III) elektródredukció játszódik ($-1,2$ V). Az U(IV) és hidrogén-peroxid közötti reakciónál a redoxi-normálpotenciálok közti különbség valamivel kisebb ($1,436$ V; U(VI)/U(IV) $0,334$ V; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ $1,77$ V), mint a katalitikus nitrátlépcsőnél, emellett a hidrogén-peroxid és az U(IV) közti reakció sebessége is kicsi (a reakció sebességi állandója $0,63-0,73 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [100]), és így az U(IV) és a hidrogén-peroxid közti reakció következtében létrejövő katalitikus lépcső nem észlelhető. Az U(V) és a hidrogén-peroxid közti reakciónak - annak ellenére, hogy a redoxi-normálpotenciálok közti különbség kedvező ($1,718$ V; U(VI)/U(V) $0,052$ V; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ $1,77$ V) - kicsi a valószínűsége, mert ezen savkoncentrációnál az U(V) gyorsan diszproporcionálódik (az U(V) diszproporcionálódási reakciójának sebességi állandója $130 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [94]).

A termometriás vizsgálatok során a természetes pH-ju $2,1 \cdot 10^{-3} - 10 \cdot 10^{-2}$ M uranil(VI)-nitrát oldat és a hidrogén-peroxid közti kölcsönhatáskor nyert görbék legjellemzőbb sajátossága, hogy kinetikus görbülettel bírnak. A hidrogén-peroxid adagolás kezdetén néhány másodpercig tartó viszonylag gyors hőfelszabadulás észlelhető, amit egy lassu hőtermeléssel járó folyamat követ. Ezen szakasz végig az uranil(VI)-nitrát és a hidrogén-peroxid analitikai koncentrációjának szorzata és a felszabaduló hő konstans, amiből arra következ-

tethetünk, hogy azonos mennyiségű termék keletkezik. Ezt a folyamatot egy gyors hőfelszabadulással járó szakasz követi. A titrálási görbe alapján nem lehetséges annak eldöntése, hogy a kisebb illetve nagyobb meredekségű szakasz két különböző kémiai reakcióból származik-e, vagy pedig egy kémiai folyamatból és egy fizikai átalakulásból származik. Az utóbbi mellett szól az, hogy abban az esetben, ha a vizsgálat végére nem képződik csapadék (pl. $2 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ vagy 0,1 M perklórsavas oldatban $4,6 \cdot 10^{-3}$ - $9,2 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$), a gyors hőtermeléssel járó szakasz nem észlelhető. A zavarosság mérésével is erre a következtetésre jutunk. Ugyanis az uranil(VI)-nitrát és a hidrogén-peroxid összehozása után csak egy bizonyos idő elteltével figyelhető meg a csapadék megjelenése, de ekkor nagyon gyors zavarosodás észlelhető.

Valószínűnek látszik, hogy a lassú hőfejlődésű szakaszban nagy diszperzitásfoku adduktum képződik, ezeknek aggregálódása csupán bizonyos koncentráció elérése után indul meg, akkor viszont a rendszer meglehetősen nagy sebességgel nagyobb szemcséjű, kis oldhatóságu csapadék képződése közben stabilizálódik. Az előbbiből következik, hogy a termometriás titrálás ezen uranil(VI)-nitrát koncentrációtartományban nem alkalmas a csapadék összetételének meghatározására.

Az előbbiekkal szemben töményebb oldat ($7,0 \cdot 10^{-2}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) titrálásakor kis kinetikus görbülettel rendelkező görbét kapunk, és a reakció végpontja jól észlelhető

1,99 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ mólaránynál, amely szerint 2:1 összetételű adduktum képződik. RIVENQ [52] hasonló kísérleti körülmények mellett ugyancsak $\text{UO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ végtermék képződését feltételezte. DURASZOVA és NIKOLAJEV [53] infravörös spektrofotometriás és termogravimetriás módszerrel ugyanilyen összetételt állapított meg. A peroxid kötésmódja tekintetében figyelembe veendő, hogy a leírt módon nyert urán(VI)-peroxid csapadékot savas közegben cérium(IV)-szulfáttal 1:1 összetételig titrálhattuk.

A termometriás vizsgálatok arra is rámutatnak, hogy az uranil(VI)ionnal komplexet képező ionok (pl. szulfátion) az urán(VI)-peroxid képződése ellen hatnak. Ugyanis, ha uranil(VI)-szulfát oldathoz adagoljuk a hidrogén-peroxidot, a görbén észlelhető töréspontok nagyobb $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2^{2+}$ mólarány felé tolódnak el, mint uranil(VI)-nitrát esetén. Ha nagy feleslegben alkalmazzuk a szulfátiont, csak monoton hőmérsékletváltozás észlelhető.

Hasonló hatást fejt ki a hidrogénion is az (1) reakcióval összhangban. 1 M perklórsavas közegben csak monoton hőmérsékletváltozás észlelhető $4,6 \cdot 10^{-3}$ - $9,2 \cdot 10^{-3}$ M uranil(VI)-perklorát koncentrációtartományban, és a vizsgálat végén nincs csapadék. Töményebb oldathoz ($4,0 \cdot 10^{-2}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 0,1 M perklórsavas oldatban) adva a hidrogén-peroxidot már a vizsgálat végére csapadék keletkezik. A titrálási görbén egy töréspont jelentkezik, de a természetes pH-ju uranil(VI)-nitráthoz vi-

szonyítva nagyobb $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2^{2+}$ molaránynál.

Ha mind a szulfácion, mind a hidrogénion nagy feleslegben van jelen (0,50 M KHSO_4 , 1,21 pH), az urán(VI)-peroxid képződését nem tudjuk kimutatni.

A spektrofotometriás vizsgálatok alapján 1 pH-ju oldatban kis kölcsönhatás tételezhető fel az uranil(VI)ion és a hidrogén-peroxid között. Mind perklórsavas, mind kénsavas közegben az uranil(VI)ion abszorpciós csúcsai 350-500 nm hullámhossztartományban néhány nm-rel a nagyobb hullámhossz felé tolódnak el, és megváltoznak az abszorpciós csúcsok arányai is. HAVEMANN és munkatársai [2] hidrogén-peroxid hatására semmilyen változást nem tapasztaltak az uranil(VI)ion spektrumában.

A savas oldatban lévő peroxo-uranil(VI)-komplex összetételét csak kinetikai módszerrel sikerült meghatároznunk. Fotolizises vizsgálataink alapján 1 M kénsavas közegben a hidrogén-peroxid az uranil(VI)ionnal $\text{H}_2\text{O}_2:\text{UO}_2^{2+} = 2:1$ összetételű komplexet képez, ellentétben a HAVEMANN és munkatársai [2] által végzett vizsgálatokkal, akik hasonló kísérleti körülmények között az 1:1 komplex létezését írják le.

II. rész

AZ URÁN ÁLTAL KATALIZÁLT
POLAROGRÁFIÁS NITRÁTREDUKCIÓRÓL

1. IRODALOM

1.1. A nitrátion polarográfiás viselkedése

1932-ig a nitrátiont, a nitritiont és a salétromossavat polarográfiásan inaktívnak tartották, mivel kálium-klorid és nátrium-klorid semleges vagy bázisos oldatában nem lépnek elektródreakcióba.

Először TOKUOKA [54], majd TOKUOKA és RUZICKA [55] mutatott rá arra, hogy a nitrátion a csepegő higanyelektródon redukálódik bizonyos kísérleti körülmények mellett.

MASEK [56] szerint a nitrátion kétféle módon redukálódik a csepegő higanyelektródon: egyrészt direkt katódos redukcióval, másrészt más ionok elektródredukációjakor katalitikus hatást fejt ki, miközben maga is redukálódik.

Direkt katódos redukció

Direkt katódos redukció esetén a nitrát-lépcső alakja, magassága és potenciálja erősen függ az alapelektrolit természetétől, ionerősségétől és pH-jától. A legjelentősebb hatást az alapelektrolit kationjának töltése gyakorolja. A töltésszám növekedésével a nitrátion redukciós potenciálja észrevehetően pozitív irányba változik, és a lépcső egyre jobban definiálttá válik. Egyértékű kation jelenlétében vagy nincs depolarizációs hatás (pl. NaCl, KCl), vagy egy rosszul definiált lépcső képződik: LiCl-ban -2,17 V, $[(CH_3)_4N]Cl$ -ban -2,15 V félhullámpotenciállal. Kétértékű kationok esetén már

jól definiált lépcső keletkezik $-1,8$ V félhullámpotenciállal (pl. SrCl_2 -ban $-1,79$ V; CaCl_2 -ban $-1,78$ V; MgCl_2 -ban $-1,74$ V), amelynek magassága azonos koncentráció esetén lényegesen kisebb, mint háromértékű kation jelenlétében, ahol a félhullámpotenciál $-1,2$ V körül van (pl. CeCl_3 -ban $-1,23$ V; LaCl_3 -ban $-1,22$ V).

A kation töltésének ez a nagy hatása nem specifikus a nitrátredukcióra, hanem egy sor más anionra (pl. NO_2^- , BrO_3^- , IO_3^- [58]) is megfigyelhető. A jelenséget TOKUOKA és RUZICKA [55] azzal magyarázza, hogy a többértékű kationok és nitrátionok közti kölcsönhatás következtében kialakuló ionpárokban (laza komplexekben) az elektrosztatikus polarizáció miatt deformálódott nitrátionok könnyebben redukálhatók, mint a normál nitrátionok. Ezen feltételezés alapja az, hogy többértékű kationok jelenlétében a nitrátion redukálhatósága és az abszorpciós maximum eltolódása közt párhuzamosság mutatkozik [57].

MASEK [56] szerint viszont az anionok redukciójának könnyebbé válása az elektród és az oldat közti elektromos kettősréteg tulajdonságaira vezethető vissza.

A kation töltésszámának döntő hatása mellett specifikus sóhatások is kimutathatók. HOLLECK [57] szerint általában az adaléksó kationjának növekvő rendszáma kedvezően hat a nitrátredukcióra. Az ionsugár és a hidratációs fok hatása mellett a nitrátion redukálhatóságát befolyásolja a hidrolízis követ-

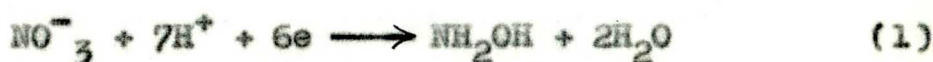
keztében beálló hidrogénion-koncentráció is. Ez utóbbi hatás különösen jelentős a háromértékű kationok oldataiban. Mivel a háromértékű kationok közül a lantánsók hidrolizálnak a legkevésbé, ugyanakkor a háromértékű kationok jelenlétében maximális a lépcső magassága, és a legkedvezőbb a redukciós potenciál, ezért a lantánsókat alkalmazzák leginkább analitikai célokra, habár a határáram és a nitrátkoncentráció közt nem lineáris az összefüggés [54, 55, 59].

Háromértékű kation jelenlétében igen jellegzetes a nitrátlépcső alakja. A szokásos exponenciális emelkedés helyett a maradékáram konstans marad a redukciós potenciál eléréséig, majd az áramerősség hirtelen megnövekszik, csaknem a határáram értékére [54, 55, 58, 60]. Savas oldatban az áramerősségének adott potenciálnál bekövetkező növekedése még kifejezettebb. Nátrium-hidroxid adagolására viszont a polarogram a szokásos exponenciális formát veszi fel. További anomális jelenség a polarográfiás hiszterézis. Ugyanis a nitrácion redukciós potenciálja a feszültségváltozás irányától függően különböző potenciáloknál észlelhető. Ha csökkenő negatív feszültséggel polarografálnak, a nitrátlépcső pozitívabb potenciálon jelentkezik, mint amikor növekvő negatív feszültséggel veszik fel a polarogramot [55, 58, 59, 61-64].

Valamennyi eddig leírt nitrátredukció irreverzibilis és nagyon érzékeny az oldat összetételének és pH-jának változá-

sára, mivel ezen anion redukciójakor nem egyszerű elektród-redukcióról van szó, hanem a bruttóreakciót gyors konszekutív reakciók sorának kell tekinteni. Ezzel magyarázható, hogy az irodalomban az elektronszámváltozásra és a redukciós termékre vonatkozóan igen eltérő vélemények alakultak ki.

TOKUOKA és RUZICKA [54, 55] equimoláris koncentrációju kadmiumoldat diffúziós áramával hasonlította össze a lantan-triklorid jelenlétében nyert nitrátlépcső áramát, és 8 elektronos redukciót állapított meg, amely szerint a nitrátion ammóniáig redukálódik. KOLTHOFF, HARRIS és MATSUYAMA [59] ugyanazon kísérleti feltételek mellett a nitrátion diffúziós koefficiensével ($1,92 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) az Ilkovič egyenlet alapján 6 elektronos redukciót határozott meg, amely szerint a redukciós termék hidroxil-amin:



Ezt a következtetést támogatja az a tény, hogy a hidroxil-amin ilyen kísérleti körülmények közt nem redukálódik.

SZINJAKOVA és KARANOVICS [65] szerint LaCl_3 és NbCl_3 jelenlétében nitrit és hidroxil-amin a redukciós termék, CeCl_3 jelenlétében pedig nitrogén.

COLLAT és LINGANE [66] coulometriás vizsgálataiknál fő termékként hidroxil-amint és ammóniát nyert, amelyek LaCl_3 -ot illetve CeCl_3 -ot tartalmazó oldatokban közel azonos mennyiségben képződnek, miközben az oldat pH-ja nő. A

reakciótermékek között sem nitritiont, sem hidrazint nem találtak. MEITES [67] szerint viszont a csepegő higanyelektrodon végzett millicoulometriás mérések alapján LiCl és CeCl_3 jelenlétében a hidrogénion katalitikus redukciója okozza a lépcsőt és nem a nitrátion redukciója.

A legvalószínűbbnek az látezik, hogy a nitrátion redukciójakor mindig több termék keletkezik, melyeknek aránya a kísérleti körülményektől függ.

Meg kell említeni, hogy egyes szerzők szerint [65, 66] savas közegben a nitrátion többértékű kation vagy katalizátor távolításában is depolarizáló hatást fejt ki. Ez a depolarizáció azonban csak a hidrogénlépcsőn keletkező minimum által figyelhető meg, amit az elektródfelület nitrátredukció alatti hidrogénionban való elszegényedésével magyaráznak. COLLAT és LINGANE [66] az áramminimum nagyságából azt a következtetést vonták le, hogy 6 hidrogénion és 5 elektron szükséges a redukcióhoz, amely szerint nitrogén a végtermék, ugyanakkor ellenőrzött potenciálon elektrolizálva a savas nitráttartalmu oldatot, a nitrogéntartalom 68 %-a nitritté alakult át.

Nitrátion katalitikus redukciója

Csepegő higanyelektrodon a nitrátion redukcióját a molibdenátion [68, 69] és az uranil(VI)ion [59, 70, 71] katalizálja. Ezekben az esetekben az elektród felületén képződő redukciós termék kémiai reakcióba lép a nitrátionnal.

A nitrátion katalitikus redukciójának mechanizmusára vonatkozóan igen eltérő nézetek alakultak ki.

KOLTHOFF, HARRIS és MATSUYAMA [59] észlelték először, hogy az uranil(VI)ionok híg sósavas közegben katalizálják a nitrátion redukcióját. A katalitikus nitrátlépcső potenciálja az uranil(VI)ion második redukciós lépcsőjének potenciáljával egybeesik. Szerintük az $U(III)$ katalizálja a nitrátion redukcióját, mert a nitrátion csak olyan, eléggé negatív potenciálon ($-1,9$ V) redukálódik, ahol lehetőség van az $U(III)$ létrejöttére. A diffúziós áramkonstans értékéből ($13,8$; $25^\circ C$ -on, $0,005$ M KNO_3 + $0,5$ M KCl + $0,05$ M HCl alagelektrolitban) azt a következtetést vonták le, hogy a nitrátion 5 elektronnal redukálódik, és nitrogén keletkezik. A fenti feltételezést SZTRABROVSEKIJ [72] vizsgálatai megerősítették. SZTRABROVSEKIJ [72] azt találta, hogy pH 4 körül nem észlelhető a katalitikus nitrátlépcső, mivel az uranil(VI)ionok redukciója csak $U(IV)$ -ig játszódik le, miután az $U(IV)$ a hidrolízis miatt UO_2 formában kiesik az oldatból. A pH csökkentésekor (pH: $3,39-2,51$) az $U(IV)$ hidrolízise visszasszorul, az $U(IV)$ részben U^{4+} kation formában van jelen, így lehetővé válik az $U(IV)/U(III)$ elektródredukció és ezáltal a nitrátredukció is. Kénsavas közegben megpróbálta szétválasztani a második összetett lépcsőt ($U(V)$, $U(IV)$ és NO_3^- redukció). Az $U(V)$ redukciós lépcsője különvált ($0^\circ C$ -on, $1,7$ pH-nál igen kicsi volt az első lépcső-

höz viszonyítva a diszproporcionálódás miatt). De az U(IV) és nitrátion redukciós lépcsőjét nem sikerült szétválasztania. Nitrátot tartalmazó urán(IV)-só polarogramján a közös lépcső határárama és félhullámpotenciálja az oldat pH-jától és a hőmérséklettől függ, mivel ezek befolyásolják az U(IV) hidrolizisét. A maximális határáram 2 pH-nál észlelhető. A pH további csökkentésekor a határáram gyakorlatilag nem változik, mert ekkor már az U(IV) hidrolizisének konstansából következtetve az U(IV) túlnyomórészt U^{4+} formában van jelen. A katalitikus nitrátlépcső félhullámpotenciálját az U(IV)/U(III) redukció határozza meg. A határáramnak nitrát hatására bekövetkező növekedése azzal magyarázható, hogy az urán(IV)-ionok koncentrációja az elektród körüli rétegben megnő az urán(III)ionoknak nitrátionok által történő oxidációja következtében. Az Ilkovič egyenlet alapján a nitrátion diffúziós állandójával számolva 5 elektronos redukció játszódik le [59, 72], és nitrogén képződik:



SZINJAKOVA és KARANOVICS [65] szerint uranil(VI)ion és nitrátion savas oldatában nem nitrogén a végtermék, amit COLLAT és LINGANE [66] coulometriás mérései megerősítenek. Ugyanis ellenőrzött potenciálon végzett elektrolízis után a N-tartalom több mint 3/4 része hidroxil-aminná és egy kis hányad ammóniává alakult át, miközben a H^+ egy része is redukálódott, és az elektrolízis végén az uránium U^{4+} formában

volt jelen.

KAUFMAN, COOK és DAVIS [73] szerint inkább a hidrogénion katalitikus redukciója okozza a lépcsőt és nem a nitrátredukció. BODOR [74] szerint az U(VI) nitrátot tartalmazó oldatban csökkenti a hidrogén túlfeszültségét. A higanycsepp felületén redukálódott, de onnan eltávozni nem képes hidrogén a nitrátot az urán katalitikus hatására hidroxil-aminná redukálja, és így távozik el az elektród felületéről. Ezen feltételezést kísérleti adatokkal nem igazolják.

Az előbbi szerzőkkel szemben MALEGZKINÉ [75] az U(VI) oszcillopolarográfiás vizsgálata alapján arra a következtetésre jutott, hogy az U(V) felelős a nitrácion katalitikus redukciójáért.

HABASHI és THURSTON [76] a katalitikus nitrátlépcső analitikai célokra való felhasználását tanulmányozva megállapította, hogy kis nitrátkoncentrációnál (0,0001 - 0,001 M) az uranil(VI)koncentráció növelésével ($0 - 10^{-4}$ M) a határáram telítési görbe szerint változik. Nagyobb nitrátkoncentráció (0,1 M) mellett a határáram és az uranil(VI)koncentráció közti összefüggés közelít az egyeneshez, de a görbe kezdeti szakaszát kinagyítva ugyancsak telítési görbe nyerhető ($0 - 10^{-6}$ M uranil(VI)koncentráció tartományban).

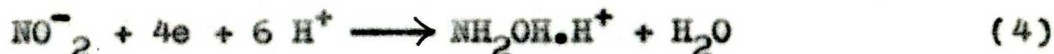
1.2. A nitrition polarográfiás viselkedése

Igen sok szerző [54-58, 73, 77, 78] rámutatott arra, hogy a nitrition lúgos, semleges és gyengén savas oldatban többértékű kation jelenlétében polarográfiásan ugyanolyan módon viselkedik, mint a nitrátion. Azonos potenciálon redukálódnak, ugyanúgy észlelhető a polarográfiás hiszterézis és az áramerősség hirtelen megnövekedése a redukciós potenciál elérésekor. A határáram viszont kisebb, mint a nitrátion redukciójakor, mivel a nitrition redukciójához 2 elektronnal kevesebb szükséges, mint a nitrátion redukciójához.

Míg azonban a nitrátion többértékű kation vagy katalizátor távollétében nem redukálódik a hidrogénion leválási potenciáljáig, addig a nitrition semleges oldatainak megsavanyításakor -1 V félhullámpotenciállal redukciós lépcsőt ad. Ezt a lépcsőt már a nitrátion és nitrition redukciójának észlelése előtt is megfigyelték. Mivel akkor ezeket az anionokat és a salétromossavat polarográfiásan inaktívnak tartották, HEYROVSKY és NEJEDLY [79] a salétromossav bomlása által keletkező NO redukciójának tulajdonították a lépcsőt. Jóval később RICCOBONI és munkatársai [80, 81] mutattak rá arra, hogy az NO $-0,5$ V félhullámpotenciállal redukálódik. Ez a lépcső az oldat levegővel való rövid érintkezése után eltűnik. Ugyanakkor, ha egy savas törzsoldatot NO-val telítenek, $-1,0$ V-os félhul-

lámpotenciállal is keletkezik egy lépcső, amely nemcsak félhullámpotenciálban, hanem minden más sajátságban azonos a savas nitritoldatok lépcsőjével [78, 82]. A -1,0 V-nál keletkező lépcső tehát a salétromossav redukciójához rendelhető.

MASEK [82] szerint a salétromossav nem-pufferolt sósavas közegben többértékű kation vagy katalizátor távollétében hidroxil-aminná redukálódik. Számításainál $1,72 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ diffúziós állandót használva 4 elektronos redukciót határozott meg a határáramnak a salétromossav koncentrációjától és pH-tól való függéséből.



Uranil(VI)ionok jelenlétében a nitrition ugyancsak redukálódik [73, 78, 83, 84]. Csak MASHALL és KENDLER [85] újabb vizsgálatai mutatnak arra, hogy a nitrition az uranil(VI)ion első redukciós lépcsőjét is megnöveli.

Molibdenátion jelenlétében viszont a nitrition az első lépcső potenciálján redukálódik, míg a nitrátion a második lépcső áramintenzitását növeli meg [68, 69], ami egyúttal módot ad a nitrátion és a nitrition egymásmelletti meghatározására.

Ugyancsak másként viselkedik a nitrát- és nitrition sósavas közegben; a nitrition pozitívabb potenciálon redukálódik, mint a nitrátion, ami ugyancsak lehetővé teszi a két ion egymásmelletti meghatározását.

A nitrátion és a nitrition egymásmelletti meghatározása úgy is lehetséges, hogy a két aniont tartalmazó oldatban polarografálás után a nitritiont nátrium-aziddal elbontják [73, 83], vagy hidrogén-peroxiddal nitráttá alakítják [78, 84], és ismételtén felveszik az oldat polarogramját. Mindkét anion meghatározható 10^{-7} M koncentrációig.

1.3. Az urán polarográfiás vizsgálata

Az uranil(VI)ion polarográfiás viselkedésével számos közlemény foglalkozik. HERASIMENKO [86] semleges és gyengén savas közegben az uranil(VI)ion redukciójakor három lépcsőt észlelt, amelyek az $U(VI)/U(V)$, az $U(V)/U(IV)$ és az $U(IV)/U(III)$ ($E_{1/2}^I = -0,15$ V, $E_{1/2}^{II} = -0,8$ V, $E_{1/2}^{III} = -1,06$ V) folyamatoknak tulajdoníthatók.

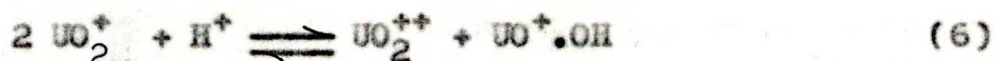
Később a legkülönbözőbb alapelektrolitban megvizsgálták az urán polarográfiás viselkedését [87]. A legtöbb mérést sósavas közegben végezték [88-91]. Sósavas közegben két redukciós lépcsőt találtak. Az első lépcső az $U(VI)/U(V)$ folyamatnak felel meg ($E_{1/2}^I = -0,2$ V), a második lépcső összetett: ugyanazon a potenciálon ($E_{1/2}^{II} \approx -0,8$) játszódik le az $U(V)/U(IV)$ és az $U(IV)/U(III)$ átmenet.

Az uranil(VI)ion első lépcsőjének félhullámpotenciálja ($E_{1/2}^I = -0,2$ V) független a hidrogénion koncentrációjától. Az áram-feszültség görbe logaritmikus elemzése szerint reverzibilis, egy elektronos redukció játszódik le, a diffúziós áramkonstans 1,51 (0,1 M kálium-klorid + 0,01 M sósav alapelektrolitban 2 % timol mellett 25 °C-on), amely jól egyezik más 1-elektronos redukció diffúziós áramkonstansával. A redukciós reakció tehát:



Az első lépcső diffúziós árama a savkoncentráció növelésekor, komplexképzők adagolásakor és a hőmérséklet emelésekor megnövekszik [86-90, 92-95], mert megnő az UO_2^+ disz-

proporcionálódásának sebessége, mint ahogy azt KRITCHEVSKY, HINDMANN [92] és HEAL [93] megállapították:



Az UO_2^+ stabilitási tartománya 2-4 pH [95]. Ennek megfelelően a savkoncentrációnak 0,2 M perklórsav fölé [95] illetve 0,5 M sósav fölé [91] emelésekor az első lépcső diffúziós árama megnő, de a két lépcső totális magassága konstans marad. Nagyon kis savkoncentrációnál (0,001 M) az első lépcső diffúziós árama csökken, ami az uranil(VI)ionok hidrolizisének tulajdonítható [91].

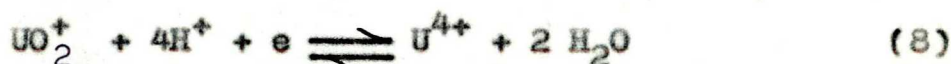
Az UO_2^+ diszproporcionálódására az alapelektrolit savkoncentrációja mellett az oldatban lévő anionok is jelentős hatást fejtenek ki [96, 97], amely az anionok komplexképző tulajdonságával van összefüggésben. IMAI [96] szerint az anionok hatékonyságának sorrendje: $\text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. ZITTEL és munkatársai [97] tovább bővítették a sort. Megállapították, hogy jelentősen nagyobb hatást fejtenek ki a foszfát-, szulfát-, oxalát- és fluoridionok. Az anionkoncentráció növelésével az első lépcső határárama kezdetben gyorsan nő, majd telítési szakaszt ér el (oxalát, tartarát), vagy lapos maximumban folytatódik (foszfát, szulfát). A maximális határáram kb. kétszerese a hig savas oldatban mért diffúziós áramnak. Ezért az első lépcső megfelelne az



redukciónak. Valójában azonban 1-elektronos redukció játszódik

le [72], mint ahogy azt az áram-feszültség diagram logaritmikus elemzése mutatja. Tehát az első lépcső diffúziós áramának növekedését az UO_2^+ diszproporcionálódása okozza. Nagy savkoncentrációnál a határáram kis csökkenése azzal magyarázható, hogy az oldat viszkozitásának és ionerősségének változása hatással van az uranil(VI)ion diffúziós koefficiensére.

Az uranil(VI)ion második redukciós lépcsője összetett jellegű: sósavas közegben ugyanazon a potenciálon játszódik le az $\text{U(V)}/\text{U(IV)}$ és az $\text{U(IV)}/\text{U(III)}$ redukció ($E_{1/2}^{\text{II}} \approx -0,8 \text{ V}$). A diffúziós áramkonstans 3,12 [89], amely jól egyezik a 2 elektronátmenetes redukció diffúziós áramkonstansával. Savas közegben tehát a második lépcső legvalószínűbben a következő folyamatokból tevődik össze:



HARRIS, KOLTHOFF [89] valamint KRITCHEVSKY, HINDMANN [92] megvizsgálták, hogy a hidrogénion koncentrációjának változása milyen hatást gyakorol a második redukciós lépcsőre. Azt tapasztalták, hogy nem pufferolt, gyengén savas közegben pH: 2,7-3,2 között az uranil(VI)ion második redukciós lépcsője két lépcsőre különül. pH: 3,3-4 közt a harmadik lépcső már nem figyelhető meg. Ez SZTRBROVSZKIJ [72] szerint azzal magyarázható, hogy pH 4-nél az U(VI) redukciója csak U(IV) -ig játszódik le (nitrátos közegben), mert a képződött UO_2 csapadék alakjában kiesik a rendszerből.



Az első és második lépcső magassága ilyenkor megegyezik.

HEAL [98] szerint sósavas közegben az U(III)/U redukciós lépcső is megfigyelhető. A redukciós lépcső a hidrogénlépcső után található, de megelőzi a káliumion redukciós lépcsőjét. SZTRABROVSZKIJ [91] vizsgálatai azonban HEAL megfigyelését nem igazolták.

2. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

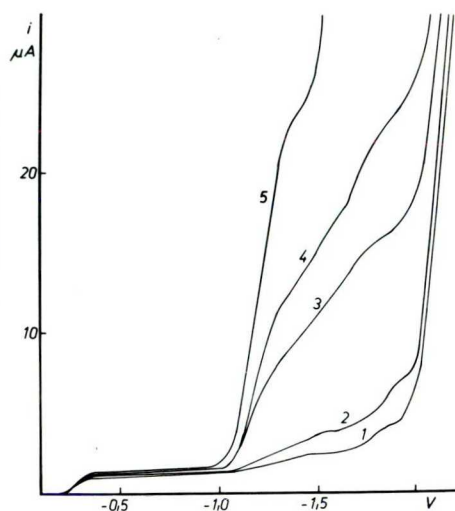
2.1. Az uranil(VI)-nitrát polarogramjának változása a pH függvényében

Állandó ionerősség mellett (0,1 M kénsav - 0,1 M kálium-szulfát alapelektrolitban) vizsgáltuk az uranil(VI)-nitrát polarográfiás redukciójának pH-függését. Az 1. ábra néhány polarogramot mutat be különböző pH-nál. A pH változásával változik a lépcsők száma, félhullámpotenciálja és magassága. Az egyes lépcsők félhullámpotenciálját és határáramát az 1. táblázat tartalmazza.

5,37 pH-nál három lépcső található ($E_{1/2}^I = -0,290$ V, $E_{1/2}^{II} = -1,325$ V, $E_{1/2}^{III} = -1,780$ V). A pH kis csökkentésekor a második lépcső két egybefolyó lépcsőre bomlik, amelyre csak abból következtethetünk, hogy a lépcső különböző meredekségű szakaszokat tartalmaz. 5,01-3,75 pH közt tehát négy lépcső található ($E_{1/2}^I = -0,285$ V, $E_{1/2}^{II} = -1,24$ V, $E_{1/2}^{III} = -1,82$ V, $E_{1/2}^{IV} = -1,82$ V). 3,38 - 2,90 pH tartományban három lépcső figyelhető meg, a negyedik lépcső nem észlelhető. ($E_{1/2}^I = -0,285$ V, $E_{1/2}^{II} = -1,22$ V, $E_{1/2}^{III} = -1,64$ V).

Az első lépcső diffúziós árama a pH csökkenésével 30 %-kal nő, félhullámpotenciálja konstans. A második lépcső határáramának változása a legnagyobb. Az i_d - pH összefüggés S alakú görbét ad (lásd: 5. ábra 2. görbe). A görbe inflexiós pontja 3,08 pH-nál van. A második lépcső félhullámpotenciáljának vál-

tozása nem egyirányu. A harmadik lépcső diffúziós árama 3,38 pH-nál maximumot ér el, majd hirtelen nullára csökken a pH csökkenésével. A félhullámpotenciál a diffúziós áram maximumának helyén a legnegatívabb. A negyedik lépcső diffúziós árama telítési görbe szerint változik 3,75 - 5,37 pH tartományban. Ha a pH kisebb mint 3,75, a negyedik lépcső nem észlelhető.



1. ábra

Uranil(VI)-nitrát polarogramja a pH változásával.

$[UO_2(NO_3)_2] = 3,6 \cdot 10^{-4} M$, ionerősség 0,30; 1. 5,37 pH;
2. 4,30 pH; 3. 3,38 pH; 4. 3,10 pH; 5. 2,52 pH.

1. táblázat

Az egyes lépcsők diffúziós áramának és félhullámpotenciáljának változása pH függvényében.

$3,6044 \cdot 10^{-4}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, ionerősség: 0,30.

pH	I. lépcső		II. lépcső		III. lépcső		IV. lépcső	
	$i_d, \mu\text{A}$	$E_{1/2}, \text{V}$	$i_d, \mu\text{A}$	$E_{1/2}, \text{V}$	$i_d, \mu\text{A}$	$E_{1/2}, \text{V}$	$i_d, \mu\text{A}$	$E_{1/2}, \text{V}$
5,37	0,96	-0,290			0,84	-1,325	1,22	-1,780
5,01	1,02	-0,285	0,78	-1,265	0,12	-1,420	1,08	-1,805
4,30	1,05	-0,285	0,96	-1,246	0,38	-1,460	1,05	-1,820
3,75	1,08	-0,285	1,80	-1,215	1,08	-1,560	0,06	-1,860
3,38	1,10	-0,285	3,48	-1,180	2,42	-1,655		
3,10	1,10	-0,285	6,65	-1,200	1,80	-1,655		
2,90	1,14	-0,285	12,30	-1,220	0,24	-1,565		
2,52	1,20	-0,285	15,18	-1,260				
2,16	1,26	-0,285	15,48	-1,270				
1,63	1,32	-0,285	15,72	-1,255				
1,06	1,44	-0,285	15,96	-1,220				

2.2. A katalitikus nitrátlépcső és a nitritlépcső közti összefüggés vizsgálata

A 2. ábra és a 2., 3. táblázatok azt mutatják, hogy a kálium-nitrit redukciós árama és az uranil(VI)-szulfát redukciós árama közel additíven tevődik össze 0,1 M kénsavas és 0,1 M kálium-hidrogén-szulfát alapelektrolitokban, ha a -1,20 és -1,30 V közt lévő árammaximumtól eltekintünk, bár a nitrition az első lépcső áramát megnöveli. Ha az uranil(VI)-szulfáttal azonos koncentrációju uranil(VI)-nitrát katalitikus lépcsőjéből kivonjuk az uranil(VI)ion redukciós áramát, akkor az így nyert áram és a nitráttionnal azonos koncentrációju kálium-nitrit redukciós áramainak aránya $0,597 \approx 3:5$, azaz megfelel az elektronátmenetek arányának a NO_2^- és NO_3^- redukciókban. (A nitrition redukciós áramát ezen koncentrációkra átszámolhattuk mert lineáris összefüggés van a diffúziós áram és a kálium-nitrit koncentráció közt, amint azt a 4. táblázatban láthatjuk.)

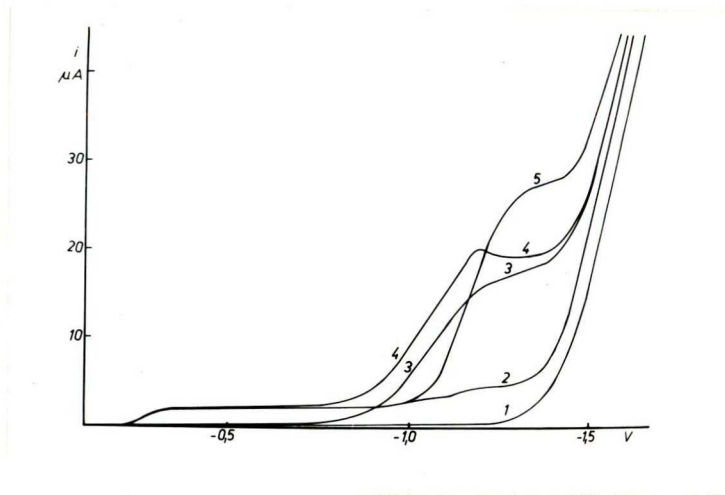
A továbbiakban megvizsgáltuk, hogyan függ a katalitikus nitrátlépcső és a nitritlépcső árama a higany-oszlop magasságától 0,1 M kénsavas alapoldatban. Az áramintenzitás és a $h^{1/2}$ közt mindkét lépcsőnél lineáris összefüggést állapítottunk meg, és az egyenesek az origóba futnak (3. és 4. ábra). Az eqvimoláris koncentrációkhoz és azonos higany-oszlop magasságokhoz tartozó áramok hányadosa $0,597 \approx 3:5$.

Az előbbiekben láttuk, hogy a katalitikus nitrátlépcső

jelentősen függ az oldat pH-jától. Ezért megvizsgáltuk a nitritlépcső pH függését is állandó ionerősségű oldatban. A nitritlépcső látszólagos félhullámpotenciálja kb. 0,20 V-tal pozitívabb, mint a katalitikus nitrátlépcső látszólagos félhullámpotenciálja. A pH növelésével a látszólagos félhullámpotenciál változásának iránya és nagysága 3,45 pH-ig közelítőleg megegyezik. A pH további növelésével a nitritlépcső látszólagos félhullámpotenciálja konstans. A katalitikus nitrátlépcső látszólagos félhullámpotenciálja ismét negatív irányba tolódik el, és gyakorlatilag eléri a 2,16 pH-nál mért legnegatívabb potenciált (-1,265 V).

Azért, hogy az áramintenzitásokat is össze tudjuk hasonlítani, az uranil(VI)-nitrát II. lépcsőjének áramintenzitását is meghatároztuk -1,350 V-nál (ugyanis a nitritlépcső kiértékelésére ezt a potenciált találtuk a legmegfelelőbbnek), és levontuk belőle az urán(VI) redukciós áramát. Az így kapott áramintenzitást ábrázoltuk a pH függvényében, amelyet az 5. ábrán láthatunk.

A pH függvényében a katalitikus nitrátlépcső és a nitritlépcső áramintenzitása is S alakú görbe szerint változik, mindkét görbe inflexiós pontja 3,08 pH-nál van. 3,08 és 3,25 pH között a két görbe együtt fut. Ugyanígyen ionerősségű oldatban a salétromossav p_K -ja a potenciometrikus titrálási görbe alapján 3,02. A nitrátion 5,37 pH-nál, a nitrition 5,87 pH-nál már nem lép elektródreakcióba. 1,0 - 2,5 pH tartományban az áramintenzitások hányadosa 0,61.



2. ábra

Polarogramok 0,1 M KHSO_4 alapelektrolitban.

1. Alapelektrolit; 2. $4,0 \cdot 10^{-4}$ M UO_2SO_4 ; 3. $8,90 \cdot 10^{-4}$ M KNO_2 ;
 4. $4,0 \cdot 10^{-4}$ M UO_2SO_4 ; $8,90 \cdot 10^{-4}$ M KNO_2 ; 5. $4,0 \cdot 10^{-4}$ M UO_2SO_4 ;
 $8,0 \cdot 10^{-4}$ M KNO_3 . Kapillárisállandó: $1,989 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{-1/2}$.

2. táblázat

Határáramok és félhullámpotenciálok 0,1 M KHSO_4 -ban.

Kapillárisállandó: $1,989 \text{ mg}^{2/3} \text{s}^{-1/2}$.

	I. lépcső		II. lépcső	
	$i_d, \mu\text{A}$	$E_{1/2}, \text{V}$	$i_d, \mu\text{A}$	$E_{1/2}, \text{V}$
$4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M } \text{UO}_2\text{SO}_4$	1,708	-0,260	$1,00 \pm 1,00$	-0,990 és -1,132 két egybefolyó lépcső
$4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M } \text{UO}_2\text{SO}_4$	1,708	-0,260	22,10	-1,165
$8,0 \cdot 10^{-4} \text{ M } \text{KNO}_3$				
$4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M } \text{UO}_2\text{SO}_4$	1,848	-0,260	15,20	-1,038
$8,904 \cdot 10^{-4} \text{ M } \text{KNO}_2$				
$8,904 \cdot 10^{-4} \text{ M } \text{KNO}_2$			13,36	-1,038
$8,0 \cdot 10^{-4} \text{ M } \text{KNO}_2$			12,003	

3. táblázat

Határáramok és félhullámpotenciálok 0,1 M H_2SO_4 -ban.

Kapillárisállandó: $1,989 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{-1/2}$.

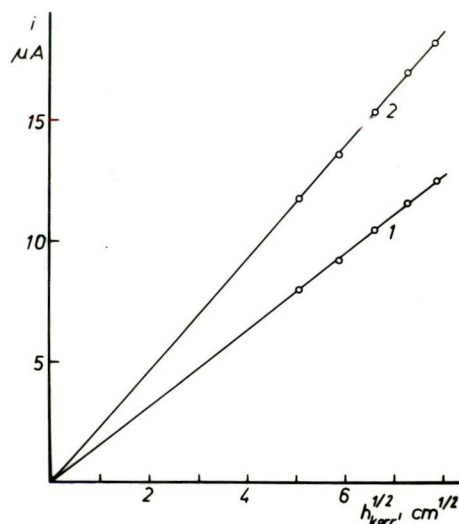
	I. lépcső		II. lépcső	
	$i_d, \mu\text{A}$	$E_{1/2}, \text{V}$	$i_d, \mu\text{A}$	$E_{1/2}, \text{V}$
$5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M } \text{UO}_2\text{SO}_4$	2,464	-0,260	160+1,36 -0,925 és -0,990 két összefolyó lépcső	
$5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M } \text{UO}_2\text{SO}_4$ $10^{-3} \text{ M } \text{KNO}_3$	2,464	-0,260	27,20	-1,100
$5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M } \text{UO}_2\text{SO}_4$ $1,856 \cdot 10^{-3} \text{ M } \text{KNO}_2$	3,200	-0,260	30,72	-1,040
$1,856 \cdot 10^{-3} \text{ M } \text{KNO}_2$			26,88	-1,035
$10^{-3} \text{ M } \text{KNO}_2$			14,48	

4. táblázat

KNO_2 polarográfiás adatai 0,1 M KHSO_4 -ban.

Kapillárisállandó: $1,989 \text{ mg}^{2/3} \text{s}^{-1/2}$.

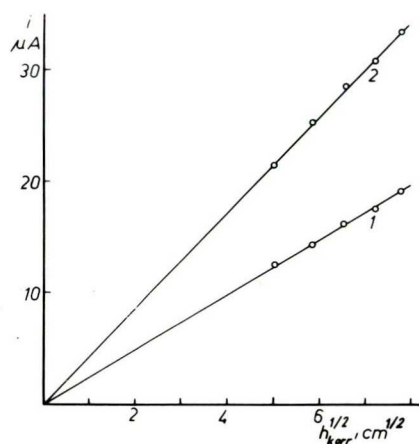
$[\text{KNO}_2] \cdot 10^4 \text{ M}$	$i_d, \mu\text{A}$	$E_{1/2}, \text{V}$	$i_d/c, \mu\text{A}/\text{mM}$	I
0,445	0,588	-0,975	13,21	6,64
0,890	1,288	-1,000	14,47	7,27
1,780	2,814	-1,010	15,80	7,94
2,260	3,444	-1,010	15,22	7,65
4,452	5,980	-1,020	13,43	6,75
8,904	13,160	-1,035	14,77	7,42
13,356	18,340	-1,042	13,73	6,90
17,809	26,040	-1,060	14,62	7,35
22,260	31,304	-1,081	14,06	7,06



3. ábra

Nitritlépcső $i_d - h_{korr}^{1/2}$ összefüggése.

Alapelektrolit 0,1 M H_2SO_4 . 1. $7,2088 \cdot 10^{-4}$ M KNO_2 ,
 $1,942 \cdot 10^{-4}$ M UO_2SO_4 ; 2. $1,0532 \cdot 10^{-3}$ M KNO_2 , $2,837 \cdot 10^{-4}$ M
 UO_2SO_4 . i_d mérése -1,350 V-nál. A totáláramból az UO_2SO_4
 diffúziós áramát levontuk.



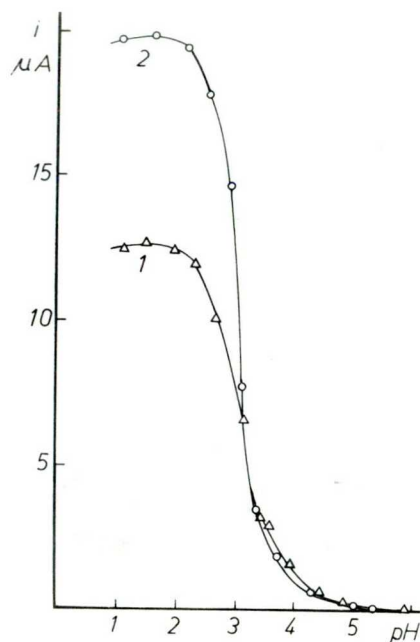
4. ábra

Katalitikus nitrátlépcső $i_d-h_{korr}^{1/2}$ összefüggése.

Alapelektrolit 0,1 M H_2SO_4 . 1. $3,6044 \cdot 10^{-4}$ M $UO_2(NO_3)_2$;

2. $5,6044 \cdot 10^{-4}$ M $UO_2(NO_3)_2$. Határáram mérése -1,350 V-nál.

A totáláramból az UO_2^{2+} ion diffúziós áramát levontuk.



5. ábra

A nitritlépcső és a katalitikus nitrátlépcső
áramának pH függése.

1. mérése $-1,350$ V-nál. Ionerősség: $0,30$ l. $7,2088 \cdot 10^{-4}$ M KNO_2 ;
2. $3,6044 \cdot 10^{-4}$ M $UO_2(NO_3)_2$ katalitikus nitrátlépcsője.

2.3. A nitrácion és a különböző oxidációs állapotú uránion közti kölcsönhatás vizsgálata

Annak eldöntésére, hogy a nitrácion redukcióját milyen oxidációs fokú uránion katalizálja, az urán(VI)-ot különböző ellenőrzött potenciálon történő elektrolizissal urán(V)-té urán(IV)-gyé valamint urán(III)-má redukáltuk, majd megvizsgáltuk, hogy az elektrolízis befejezésekor a nitrácion milyen hatást gyakorol az urán polarográfiás viselkedésére.

Az urán(V) előállítása céljából 0,1 M perklórsavban elektrolizáltunk uranil(VI)-perklorátot -0,600 V-nál, és az elektrolízis ideje alatt ugyanezen potenciálnál mértük a diffúziós áram nagyságát. Az urán(VI)-nak kb 0,4 részét redukáltuk urán(V)-té, ezután kálium-nitrátot adtunk az oldathoz 50-szeres feleslegben. A diffúziós áram 8 %-kal megnőtt, amit annak tulajdoníthatunk, hogy a kálium-nitrát hozzáadásának idejére a rendszert meg kellett bontani, és a levegő oxigénjének hatására az urán(V) egy része visszaoxidálódott urán(VI)-tá. Ezt a feltevést igazolja az is, hogy 20 órai levegőn való állás után visszanyertük az elektrolízis előtti lépcsőmagasságot.

Az urán(IV) előállítására 0,5 M kénsavban elektrolizáltuk az uranil(VI)-szulfátot az első lépcső határáramszakaszán, -0,500 V-nál. A bevitt urán(VI) 0,2 részének redukálása után kálium-nitrátot adtunk az oldathoz 16-szeres feleslegben. A lépcső magysága néhány %-kal megnőtt, ami levegő hatására tovább fokozódott. Az urán(III)-at -1,100 V-nál történő elektro-

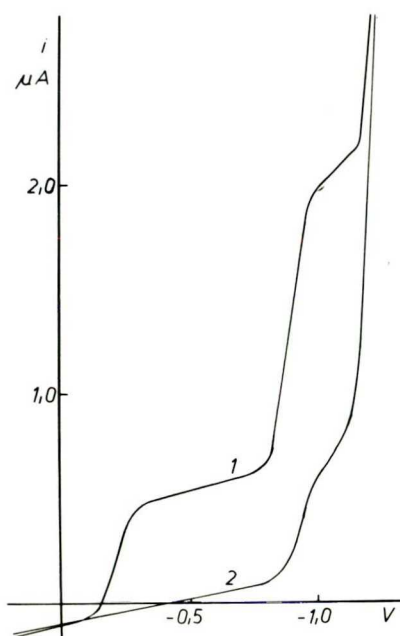
lizissel állítottuk elő uranil(VI)-perklorátból 0,1 M perklorosavban. Az elektrolizist addig folytattuk, míg az oldatban polarográfiásan sem urán(VI), sem urán(V) nem volt kimutatható, azaz a polarogramon csak egy lépcső figyelhető meg -0,920 V félhullámpotenciállal, és az áram nagysága szerint az urán(IV)-nek 0,36 része már urán(III)-má redukálódott (6. ábra). Ezen lépcső 6-szoros kálium-nitrát hatására kb. 30-szorosára nőtt, de a polarogramon az első lépcső 25 perc eltelte után sem volt észlelhető. Mintegy 20 óra levegőn való állás után az urán(IV) visszaoxidálódott urán(VI)-tá, és a polarogramon ismét két lépcső jelent meg. (7. ábra).

Az előzőekből kitűnik, hogy az urán(III) katalizálja a nitrátion redukcióját. Ezért célszerűnek látszott megvizsgálni nitrátion távollétében az uranil(VI)ion polarográfiás redukciójának pH függését is.

Az uranil(VI)-szulfát polarogramján 0,96 - 2,09 pH tartományban 3 lépcsőt különböztethetünk meg. A pH növelésével a II. és III. lépcső szétválasztása egyre nehezebb. 2,23 és 3,03 pH közt a két lépcső létezésére már csak abból következtethetünk, hogy két különböző meredekségű szakaszra tagolódik a polarogram felszálló ága. 3,32 pH felett teljesen egybefolyik a két lépcső. 4,0 pH felett csak az I. lépcső figyelhető meg, valamint -1,20 V és -1,35 V közt egy kis maximum észlelhető a polarogramon.

A 8. ábra 1. görbéje mutatja a totális áram változását a pH függvényében. 4 és 5 pH között, ahol az árammaximum jelentkezik, szaggatott vonallal jelöltük az árammaximumot is tartalmazó áramintenzitást. A 2. görbe az I. lépcső diffúziós áramának változását mutatja.

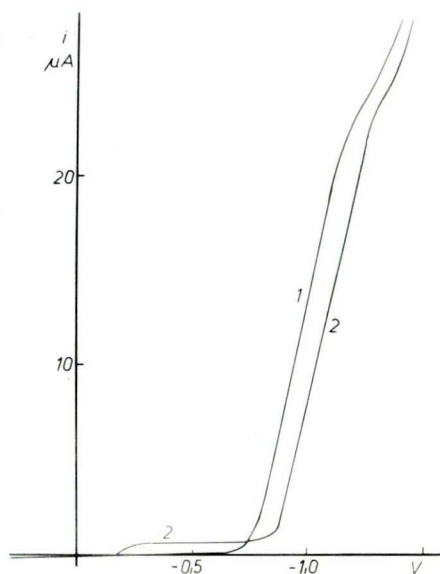
A félhullámpotenciálokat az 5. táblázat foglalja össze. A pH növelésével minden lépcső negatívabb potenciál felé tolódik el.



6. ábra

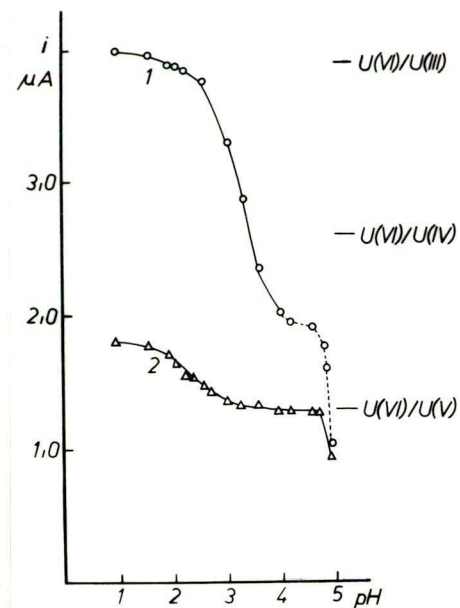
$1,15 \cdot 10^{-4}$ M $UO_2(ClO_4)_2$ polarogramja 0,1 M $HClO_4$ -ban.

1. Elektrolízis előtt. 2. Elektrolízis után (380 percig, 20,00 ml oldat).



7. ábra

1. Az $UO_2(ClO_4)_2$ -oldathoz elektrolízis után $1,4 \cdot 10^{-2}$ mmól KNO_3 -at adtunk. Polarogram felvétele 25 perc várekozási idő után (levegőtől elzárva). 2. Polarogram 21 óra levegőn való állás után.



8. ábra

Uranil(IV)-szulfát áramának pH függése.

Ionerősség: $0,30 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$ M UO_2SO_4 . 1. Σ i -1,250 V-nál. 2. I. lépcső diffúziós árama -0,260 V-nál.

5. táblázat

Uranil(VI)-szulfát félhullámpotenciálja a pH függvényében.

Ionerősség: 0,3. $4 \cdot 10^{-4}$ M UO_2SO_4 .

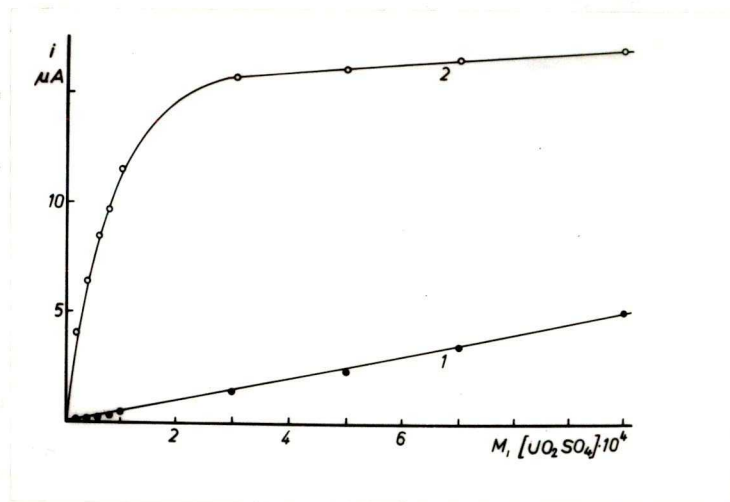
pH	I. lépcső $E_{1/2}$, V	II. lépcső $E_{1/2}$, V	III. lépcső $E_{1/2}$, V
0,96	-0,260	-0,879	-1,131
1,18	-0,262	-0,911	-1,132
1,56	-0,265	-0,950	-1,141
1,94	-0,275	-1,005	-1,152
2,09	-0,275	-1,020	-1,138
2,23	-0,275	-1,020	-1,139
2,41	-0,277	-1,032	-1,145
2,56	-0,278	-1,040	-1,150
2,74	-0,280	-1,055	-1,155
3,03	-0,280	-1,060	-1,150
3,32	-0,285	-1,100	
3,62	-0,285	-1,120	
3,99	-0,280	-1,142	
4,17	-0,280		
4,56	-0,275		
4,71	-0,275		
4,91	-0,275		

2.4. A katalitikus nitrátlépcső uranil(VI)- illetve nitrát koncentrációtól való függése 0,1 M kénsavban

Adott kálium-nitrát koncentráció ($5 \cdot 10^{-4}$ M) mellett az uranil(VI)ion-koncentráció növelésével a katalitikus nitrátlépcső áramintenzitása telítési görbe szerint változik (9. ábra). A telítési szakaszt $3 \cdot 10^{-4}$ M uranil(VI)-szulfát koncentrációnál érjük el. A látszólagos félhullámpotenciál gyakorlatilag konstans, -2,12 V.

Megvizsgáltuk 10^{-4} M és $5 \cdot 10^{-4}$ M uranil(VI)ion-koncentráció mellett a nitrátkoncentráció növelésével a katalitikus nitrátlépcső változását. A katalitikus nitrátlépcső határárama és a nitrátkoncentráció közt nem lineáris az összefüggés (10. ábra). A nitrátkoncentráció növelésével a látszólagos félhullámpotenciál negatív irányba tolódik el. 10^{-4} M uranil(VI)ion koncentrációnál -1,110 V-ról -1,240 V-ra; $5 \cdot 10^{-4}$ M uranilion koncentrációnál -1,144 V-ról -1,390 V-ra. Viszont a katalitikus nitrátlépcső leválási potenciálja konstans, -1,05 V.

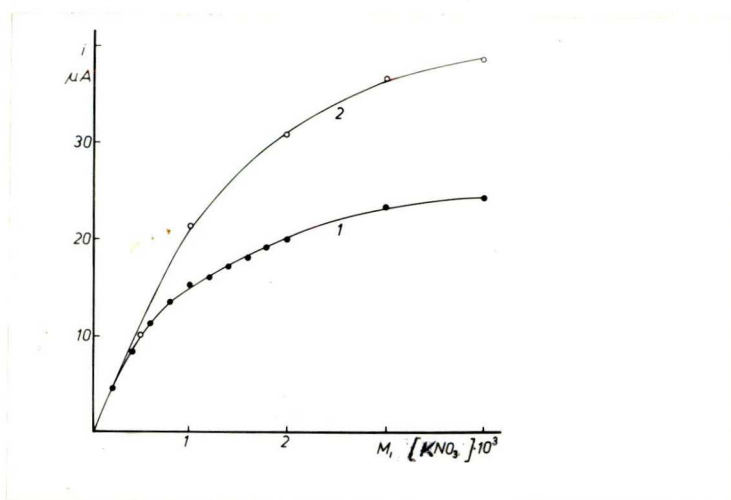
Meg kell jegyezni, hogy a polarogramok kiértékelése a nitrátkoncentráció növelésével egyre nehezebb, mert a polarogram felszálló ága egyre laposabb, a határáramszakasz pedig egyre meredekebb a nitrátkoncentráció növelésével.



9. ábra

Kálium-nitrátot és uranil(VI)-szulfátot tartalmazó oldatok határáramai.

Alapelektrolit $0,1 \text{ M } H_2SO_4$. $[KNO_3] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. 1. I. lépcső; 2. II. lépcső.



10. ábra

Katalitikus nitrátlépcső határáramának nitrát-koncentrációtól való függése.

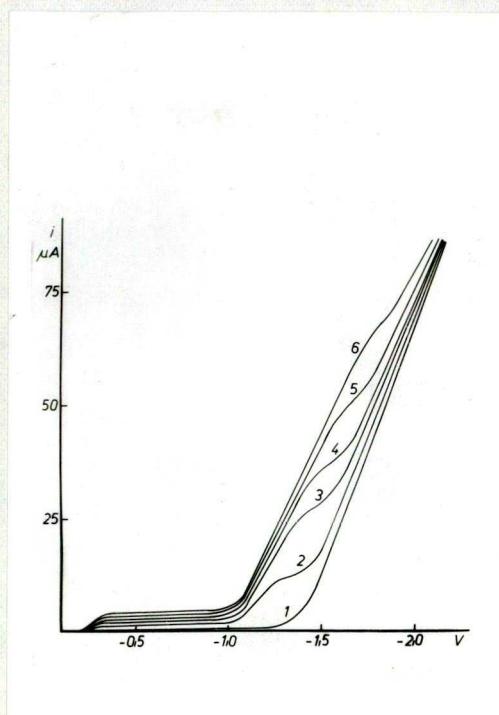
Alapelektrolit 0,1 M H_2SO_4 . 1. 10^{-4} M UO_2SO_4 ; 2. $5 \cdot 10^{-4}$ M UO_2SO_4 .

2.5. Uranil(VI)-nitrát polarográfiás vizsgálata 0,1 M kálium-hidrogén-szulfát, 0,1 M, 0,5 M és 1,0 M kén-sav alapelektrolitokban

0,1 M kálium-hidrogén-szulfátban, 0,1 M; 0,5 M és 1,0 M kénsavban az uranil(VI)-nitrát redukciójakor két lépcsőt észleltünk ($E_{1/2}^I = -0,26$ V, $E_{1/2}^{II} \approx -1,27$ V). A 11. ábrán 0,1 M kénsavban felvett polarogram sorozatot láthatunk.

Első redukciós lépcső

Az első lépcső diffúziós árama és az uranil(VI)-nitrát koncentráció közti összefüggést, valamint a félhullámpotenciált, az i_d/c értéket és a diffúziós áramkonstansot a 6-9. táblázat foglalja össze. A diffúziós áram mind a négy különböző hidrogénion-koncentrációjú alapelektrolitban lineárisan változik az uranil(VI)-nitrát koncentrációjával, ennek megfelelően az i_d/c hányadosok is állandók. A hidrogénion koncentrációjának növelésével azonban a diffúziós áramkonstans nő, 0,5 M kénsavban a legnagyobb (2,52); 1,0 M kénsavban ismét csökken. A félhullámpotenciál a hidrogénion koncentrációjának növelésével néhány század voltal pozitív irányba tolódik el. Az $i_d \cdot h^{1/2}$ összefüggés lineáris, és az origóba fut, amelyet a 12. ábra szemléltet. Az áramerősség-feszültség-görbe logaritmikus elemzésekor a $\lg \frac{i}{i_d - i}$ -potenciál összefüggés lineáris. Az $1/t_g \propto$ értékét a 10. táblázat foglalja össze.



11. ábra

Polarogramok 0,1 M kénsevben.

1. Alapelektrolit; 2. $1,8022 \cdot 10^{-4}$ M; 3. $3,6044 \cdot 10^{-4}$ M;
4. $5,4066 \cdot 10^{-4}$ M; 5. $7,2088 \cdot 10^{-4}$ M; 6. $9,011 \cdot 10^{-4}$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

6. táblázat

I. lépcső polarográfiás adatai 0,1 M kálium-hidrogén-szulfátban.

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 10^4$ M	$i_d, \mu\text{A}$	$E_{1/2}, \text{V}$	i_d/c $\mu\text{A}/\text{mM}$	I
1,8022	0,808	-0,270	4,482	
3,6044	1,640	-0,272	4,549	
5,4066	2,464	-0,272	4,549	2,041
7,2088	3,272	-0,272	4,538	
9,011	4,112	-0,272	4,560	

7. táblázat

I. lépcső polarográfiás adatai 0,1 M kénsavban.

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 10^4$ M	$i_d, \mu\text{A}$	$E_{1/2}, \text{V}$	i_d/c $\mu\text{A}/\text{mM}$	I
1,8022	0,880	-0,268	4,882	
3,6044	1,772	-0,265	4,915	
5,4066	2,660	-0,265	4,915	2,025
7,2088	3,521	-0,265	4,893	
9,011	4,420	-0,255	4,904	

8. táblázat

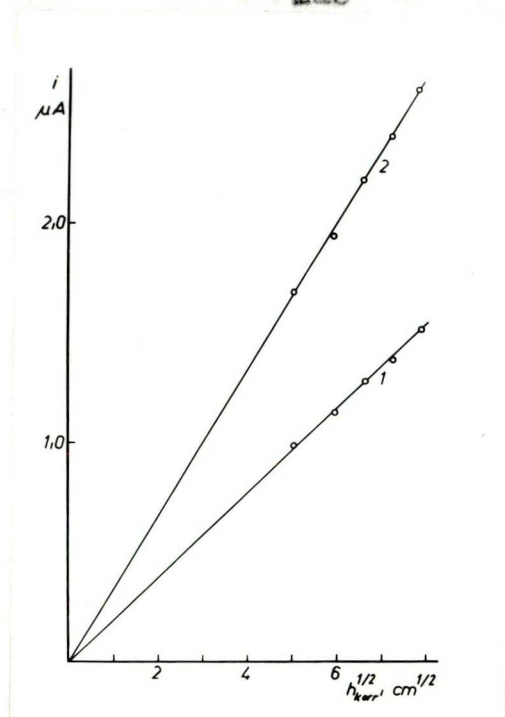
I. lépcső polarográfiás adatai 0,5 M kénsavban.

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 10^4$ M	$i_d, \mu\text{A}$	$E_{1/2}, \text{V}$	i_d/c $\mu\text{A}/\text{mM}$	I
1,8022	1,000	-0,255	5,548	
3,6044	2,024	-0,255	5,614	
5,4066	3,032	-0,265	5,603	2,527
7,2088	4,032	-0,270	5,592	
9,011	5,016	-0,270	5,559	

9. táblázat

I. lépcső polarográfiás adatai 1,0 M kénsavban.

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 10^4$ M	$i_d, \mu\text{A}$	$E_{1/2}, \text{V}$	i_d/c $\mu\text{A}/\text{mM}$	I
1,8022	0,992	-0,250	5,503	
3,6044	1,992	-0,250	5,525	
5,4066	2,976	-0,258	5,503	2,483
7,2088	3,968	-0,258	5,503	
9,011	4,976	-0,258	5,514	



12. ábra

$i_d - h_{korr}^{1/2}$ összefüggés az I. lépcsőnél.

Alapelektrolit $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. 1. $3,6044 \cdot 10^{-4} \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2$;
 2. $5,2662 \cdot 10^{-4} \text{ M UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

10. táblázat

I. lépcső logaritmikus elemzésekor a $\lg \frac{1}{i_d - 1}$ - potenciál összefüggéséből nyert $1/tg\alpha$ értékek. $[UO_2(NO_3)_2] = 3,6 \cdot 10^{-4}$ M.

Közeg	$1/tg\alpha$
0,1 M $KHSO_4$	0,059
0,1 M H_2SO_4	0,059
0,5 M H_2SO_4	0,058
1,0 M H_2SO_4	0,061

Második redukciós lépcső

A második lépcső határárama és az uranil(VI)-nitrát koncentráció közti összefüggést, a látszólagos félhullámpotenciált, az i_d/c és a diffúziós áramkonstansot a 11-14. táblázat mutatja. A látszólagos félhullámpotenciál az uranil(VI)-nitrát koncentráció növelésével negatív irányba tolódik el. A különböző alapelektrolitokban a látszólagos félhullámpotenciált összehasonlítva azt tapasztaljuk, hogy 0,1 M kálium-hidrogén-szulfátban és 0,1 M kénsavban azonos, míg a kénsavkoncentráció további növelésével negatív irányba tolódik el. Az alapelektrolit leválási potenciálja ezzel szemben pozitív irányba tolódik el, mivel a hidrogénion-koncentráció növelésével a hidrogén leválási potenciálja pozitív irányba tolódik. A lépcső határáramszakasza így egyre kisebb potenciáltartományra esik, és egyre meredekebb lesz. Éppen ezért a savkoncentráció növelésével a második lépcső határáramának meghatározása egyre nehezebb és bizonytalanabb. Ugyanezt tapasztaljuk akkor is, ha az uranil(VI)-nitrát koncentrációt növeljük, mint ahogy azt a 11. ábrán láthattuk. Ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy a II. lépcső kezdeti leválási potenciálja konstans, -1,05 V.

A második lépcső határárama 8-10-szer nagyobb, mint az első lépcső határárama. A határáram és az uranil(VI)-nitrát koncentráció között nem lineáris az összefüggés. Az uranil(VI)-nitrát koncentráció növelésével az i_d/c csökken

(6-18 %-kal), a csökkenés az alapelektrolit kénsavkoncentrációjának növelésével kisebb lesz. Az i_d/c átlagos értéke 0,1 M kénsavban a legnagyobb, a kénsavkoncentráció növelésével kisebb lesz.

11. táblázat

II. lépcső polarográfiás adatai 0,1 M kálium-hidrogén-szulfátban.

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 10^4$ M	$i_d, \mu\text{A}$	$E_{1/2}, \text{V}$	i_d/c $\mu\text{A}/\text{mM}$	I
1,8022	8,60	-1,150	47,71	21,50
3,6044	15,12	-1,200	41,94	18,90
5,4066	21,80	-1,250	40,31	18,21
7,2088	28,00	-1,300	38,83	17,56
9,011	35,92	-1,340	39,85	17,96

12. táblázat

II. lépcső polarográfiás adatai 0,1 M kénsevban.

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 10^4$ M	$i_d, \mu\text{A}$	$E_{1/2}, \text{V}$	i_d/c $\mu\text{A}/\text{mM}$	I
1,8022	8,88	-1,150	49,26	22,30
3,6044	17,20	-1,200	47,71	21,61
5,4066	23,60	-1,250	43,64	19,76
7,2088	29,60	-1,300	41,05	18,59
9,011	36,32	-1,340	40,30	18,25

13. táblázat

II. lépcső polarográfiás adatai 0,5 M kénsavban.

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 10^4$ M	$i_d, \mu\text{A}$	$E_{1/2}, \text{V}$	i_d/c $\mu\text{A}/\text{mM}$	I
1,8022	6,60	-1,100	36,61	16,58
3,6044	14,00	-1,260	39,94	18,08
5,4066	21,60	-1,315	39,94	18,08
7,2088	28,00	-1,350	38,83	17,59
9,011	32,40	-1,390	35,95	16,24

14. táblázat

II. lépcső polarográfiás adatai 1,0 M kénsavban.

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 10^4$ M	$i_d, \mu\text{A}$	$E_{1/2}, \text{V}$	i_d/c $\mu\text{A}/\text{mM}$	I
1,8022	6,24	-1,230	34,61	15,67
3,6044	11,20	-1,265	31,66	14,18
5,4066	19,60	-1,325	36,23	16,39
7,2088	25,60	-1,400	35,50	16,07
9,011	29,28	-1,425	32,48	14,24

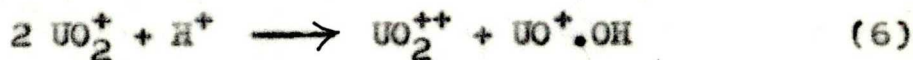
3. DISZKUSSZIÓ

Az uranil(VI)-nitrát savas közegben két lépésben redukálódik.

Az első lépcsőben ($E_{1/2}^I = -0,26$ V) az áram-feszültség görbe logaritmikus elemzése alapján ($1/tg \alpha = 0,059$) 1-elektronos redukció játszódik le. Az ^{áram} diffúziós jellegű, mivel az $i_d - n^{1/2}$ összefüggés lineáris, és az egyenes az origóba tart; a hőmérsékleti koefficiens $1,87 \% / ^\circ C$. Az elektródreakció tehát a következő egyenlettel jellemezhető:



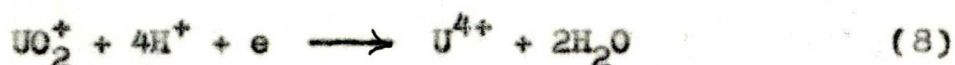
A diffúziós áramkonstans azonban nagyobb ($2,04 - 2,52 \mu A m M^{-1} mg^{-2/3} s^{1/2}$), mint az 1-elektronos redukcióknál ($1,51 \mu A m M^{-1} mg^{-2/3} s^{1/2}$), ugyanis az uranil(V)-ion nem stabilis, hanem diszproporcionálódik. A hidrogén-ion-koncentráció növelésével és az uranil(VI)ionnal komplexet képező anionok (pl. szulfátion) hatására nő a diszproporcionálódás sebessége [86-90, 92-95].



Mivel 0,5 M kénsavban a legnagyobb a diffúziós áramkonstans ($2,52 \mu A m M^{-1} mg^{-2/3} s^{1/2}$), ebben a közegben a legnagyobb a diszproporcionálódás sebessége. De ebben a közegben sem játszódik le teljesen a diszproporcionálódás, mert a diffúziós áramkonstans nem éri el a 2-elektronos redukciók

áramkonstansát ($3,12 \mu\text{AmM}^{-1}\text{mg}^{-2/3}\text{s}^{1/2}$). A diffúziós áramkonstansnak 1,0 M kénsavban bekövetkező kis csökkenése azal magyarázható, hogy az uranil(VI)ion diffúziós koefficiensére hatást gyakorol az ionerősség és a viszkozitás változása [99].

A második lépcsőben az uranil(V)ion tovább redukálódik urán(III)-ig, és egyúttal lejátszódik a nitrácion katalitikus redukciója is.



A diffúziós jelleg mellett a katalitikus nitrátredukciónak megfelelően a második lépcsőnek kinetikus jellege is van: az $i-h^{1/2}$ összefüggés lineáris, de az áram hőmérsékleti koefficiensé 2,31 %/°C, és a diffúziós áramkonstans igen nagy: $15-20 \mu\text{AmM}^{-1}\text{mg}^{-2/3}\text{s}^{1/2}$. A második lépcső látszólagos félhullámpotenciálja a kénsavkoncentráció növelésével negatív irányba tolódik el (0,1 M $\rightarrow$ 1,0 M kénsav, $E_{1/2}^{\text{II}}$: -1,24 V $\rightarrow$ -1,32 V), mert a szulfácion komplexet képez az urán(IV)ionnal. A látszólagos félhullámpotenciálnak ezen változása összhangban van ISSA [99] megfigyeléseivel.

Savas közegben az uranil(VI)-szulfát polarográfiás redukciójakor az U(IV)/U(III) redukció leválási potenciálja egybeesik a katalitikus nitrátlépcső leválási potenciáljával, -1,05 V. Tehát a nitrácion katalitikus redukciója csak olyan eléggé negatív potenciálon játszódik le, ahol

már urán(III) is keletkezik. Emellett szól az a tény is, hogy ha uranil(V)- illetve urán(IV)-tartalmú oldatokhoz nitrátot adunk, nem növekszik meg az $U(VI)/U(V)$ illetve $U(VI)/U(IV)$ redukcióhoz tartozó lépcső áramintenzitása; míg urán(III)-tartalmú oldat polarogramján az $U(IV)/U(III)$ redukciós lépcső nitrátionok hatására ugrásszerűen megnő. Ugyanakkor rámutattunk arra, hogy a katalitikus nitrát-lépcső határáramának és az uranil(VI)ion totális áramának pH-függése közel azonos lefutású. Az uranil(VI)ion polarográfiás redukciójának pH-függése alapján 3,5 pH felett az uranil(VI)ion nem redukálódik urán(III)-ig. 3,5 pH-nál az uranil(VI)ion hidrolizál (amit megerősítenek a potenciometrikus titrálások), és a hidrolizált uranil(VI)ion legfeljebb urán(IV)-ig képes redukálódni, ami UO_2 formában kiesik a rendszerből. Ezzel összhangban 3,5 pH felett, ahol már urán(III) nem keletkezik, a katalitikus nitrátlépcső gyakorlatilag nem észlelhető. Ha az oldat pH-ja kisebb mint 2, az uranil(VI)ion totális árama konstans, mivel valamennyi uranil(VI)ion urán(III)-ig redukálódik. Ennek megfelelően ezen pH tartományban a katalitikus nitrátlépcső határárama is konstans állandó ionerősségű oldatban. Az előzőek alapján kijelenthetjük, hogy az urán(III) katalizálja a nitrátion polarográfiás redukcióját; és nem érthetünk egyet MALECZKINÉ [75] azon következtetésével, hogy az urán(V) katalizálja a nitrátion redukcióját. MALECZKINÉ [75]

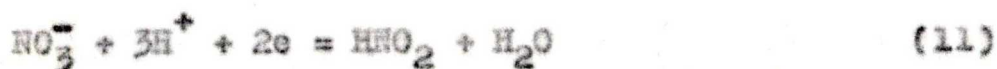
az oszcillopolarogramok kiértékelésénél figyelmen kívül hagyta, hogy a nitrátkoncentráció növelésekor a salétromsav hozzáadásával a hidrogénion-koncentrációt is megnövelte. A savkoncentráció növelésekor viszont az uranil(V)ion diszproporcionálódása meggyorsul.

Savas oldatban, ahol már az uranil(VI)ion urán(III)-ig való redukciója teljes, az Ilkovič egyenlettel számolva a nitrácion redukciója 5 elektronnal N_2 -ig játszódik le, ami megerősíti KOLTHOFF [59] és SZTRABROVSZKIJ [72] következtetését.

A nitrogénig való redukció mellett szól az is, hogy savas oldatban a katalitikus nitrátlépcső és a nitritlépcső határáramainak aránya megegyezik a $NO_2^- \rightarrow N_2$ és $NO_3^- \rightarrow N_2$ redukciók elektronátmenetének arányával: $0,597 \approx 3:5$.

Míg azonban a nitrácion csak katalizátor vagy többértékű kation jelenlétében redukálódik, addig a salétromossav mindennemű katalizátor távollétében is elektródreakcióba lép [78, 82]. Vizsgálataink szerint szulfátos közegben a salétromossav határárama a pH függvényében S-típusú görbe szerint változik. Inflexiós pontja 3,08 pH-nál található, ami közel van a salétromossav hasonló kísérleti körülmények mellett meghatározott $p_K = 3,02$ értékéhez. 5,87 pH-nál, ahol már csak NO_2^- ion van jelen, a polarogramon lépcső nem észlelhető. Ez alapján kijelenthetőnek látszik, hogy a HNO_2 az elektroaktív forma.

Ezt figyelembe véve a katalitikus nitrátredukció egy értelmezhető, hogy az urán(III) a $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ elektronátmenetet teszi lehetővé:



Az így képződött nitrit, savas közegben HNO_2 formában tovább redukálódik nitrogénig.

Mivel az $\text{U(VI)}/\text{U(III)}$ redukció pH-függése és a salétromossav redukciójának pH-függése jó közelítéssel egyezik, érthető, hogy a pH függvényében a katalitikus nitrátlépcső határárama egységes S görbéként jelenik meg.

Érdemesnek tartjuk megállapítani, hogy az általunk vizsgált széles koncentrációtartományban a katalitikus nitrátlépcső határárama sem az uranil(VI)ion, sem a nitrátion koncentrációjával nem arányos.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az uranil(VI)-lúg rendszerben pH-metrikus és oszcillometriás vizsgálataink szerint 2,19 - 2,25 mmól nátrium-hidroxid fogy uranil(VI)-nitrát mmólonként, ami megegyezik a szilárd fázis analizise útján nyert irodalmi adatokkal, ugyanakkor eltér más szerzők potenciometrikus és konduktometriás módszerrel kapott eredményeitől, melyek pontos 2:1 összetételt mutatnak.

Hidrogén-peroxid jelenlétében az uranil(VI)-lúg rendszerben a pH-metrikus és oszcillometriás titrálásokkal nyert eredmények megerősítik a korábbi spektrofotometriás vizsgálattal, szilárd fázis analizissel valamint röntgen-szinképelemzéssel kapott adatokat.

Lúgos közegben (11,2 pH-nál) a hidrogén-peroxid diffúziós árama (állandó potenciálon mérve) uranil(VI)ionok hatására csökken, $H_2O_2/UO_2^{2+} = 1$ molaránynál minimumot ér el.

pH-metrikus, oszcillometriás és polarográfiás módszerrel a peroxo-urán(VI)-származék képződése 2,5 pH alatt nem észlelhető, ezzel szemben a termometriás, spektrofotometriás és fotolizises vizsgálatok jelzik a kölcsönhatást.

A katalitikus nitrátlépcső, a nitritlépcső valamint az U(VI)/U(III) redukció határárama a pH függvényében közel egybeeső S-típusú görbét ad.

A nitrátion urán(V) illetve urán(IV) tartalmú oldatban nem növeli meg az $U(VI)/U(V)$ illetve $U(VI)/U(IV)$ redukciós lépcső határáramát.

Savas közegben a nitritlépcső és a katalitikus nitrátlépcső határáramainak aránya $0,597 \approx 3:5$, megegyezik a $NO_2^- \rightarrow N_2$ és $NO_3^- \rightarrow N_2$ redukciók elektronátmeneteinek arányával.

IRODALOM

1. L.J. Csányi, L. Mucsi, K. Németh: Magy. Kém. Folyóirat, 69, 107 (1963).
2. R. Havemann, K. Schiller, W. Schneider: Z. Phys. Chem., 233, 343 (1966).
3. J.A. Connor, E.A.V. Elsworth: Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 6, 345 (1964).
4. T. Fairley: J. Chem. Soc., 31, 127 (1877).
5. G. F. Hütting, E.Z. Schröder: Z. Anorg. Allgem. Chem., 121, 243 (1922).
6. A. Rosenheim, H. Daehr: Z. Anorg. Allgem. Chem., 208, 81 (1932).
7. G. Tridot: Ann. Chim. (Paris), 10, (12) 225 (1955).
8. P.S. Gentile, L.H. Talley, T.J. Collopy: J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 114 (1959).
9. R.E. DeMarco, D.E. Richards, T.J. Collopy, R.C. Abott: J. Am. Chem. Soc., 81, 4167 (1959).
10. A.M. Gurevics, L.P. Polozsenszkaja: Zs. Neorg. Him., 5, 175 (1960).
11. A.M. Gurevics, L.D. Preobrazsenszkaja, E.V. Komarov, N.P. Oszicseva: Radiohimija, 2, 32 (1960).
12. P. Schwarz, F. Henrich: Z. Anorg. Allgem. Chem., 233, 387 (1937).

13. G. Tridot: *Compt. Rend.*, 232, 1215 (1951).
14. A.M. Gurevics, L.D. Preobrazsenszkaja: *Zs. Neorg. Him.*, 3, 11, 2512 (1958).
15. E.V. Komarov, L.D. Preobrazsenszkaja, A.M. Gurevics: *Zs. Neorg. Him.*, 4, 1667 (1959).
16. A.M. Gurevics: *Radiohimija*, 3, 321 (1961).
17. A.M. Gurevics, L.P. Polozsenszkaja: *Radiohimija*, 1, 5, 573 (1959).
18. A.M. Gurevics, E.V. Komarov: *Zs. Neorg. Him.*, 4, 1309 (1959).
19. A.M. Gurevics, E.P. Polozsenszkaja: *Radiohimija*, 1, 567 (1959).
20. A.P. Ratner, A.M. Gurevics, L.P. Polozsenszkaja: *Zs. Neorg. Him.*, 2, 2316 (1957).
21. I.I. Csernajevev, V.A. Golovnja, G.V. Ellert: *Zs. Neorg. Him.*, 6, 790 (1961).
22. S. Ahrland, S. Hietanen, L.G. Sillén: *Acta Chem. Scand.*, 8, 1907 (1954).
23. L.G. Sillén, S. Hietanen: *Acta Chem. Scand.*, 8, 1607 (1954).
24. L.G. Sillén: *Acta Chem. Scand.*, 16, 159 (1962).
25. N. Ingri, L.G. Sillén: *Acta Chem. Scand.*, 16, 173 (1962).
26. H.S. Dunsmore, L.G. Sillén: *Acta Chem. Scand.*, 17, 2657 (1963).
27. S. Hietanen, B.R.L. Row, L.G. Sillén: *Acta Chem. Scand.*, 17, 2735 (1963).

28. Erdey L: Bevezetés a kémiai analízisbe 2, Tankönyv Kiadó, Budapest (1965).
29. F.R. Meyer, G. Ronge: Angew. Chem., 52, 637 (1939).
30. A. Peterson: Acta Chem. Scand., 15, 101 (1961).
31. H.S. Dunsmore, S. Hietanen, L.G. Sillén: Acta Chem. Scand., 17, 2644 (1963).
32. B.J. Sutton: J. Chem. Soc. Suppl., 2, 275 (1949).
33. B. Tomazic, M. Brenica: Croat. Chem. Acta, 38, 249 (1966).
34. V. Baran, M. Tympl: J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 89 (1966).
35. H. Guiter: Bull. Soc. Chim. France, 13, 5 (1946).
36. C.A. Wanser, J. Belle, E. Bernsohn: J. Am. Chem. Soc., 74, 1020 (1952).
37. J. Sutton: J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 68 (1955).
38. R. Flatt, W. Hess: Helv. Chim. Acta, 21, 1506 (1938).
39. V.J. Paramonova, M.D. Moracsevszkaja, B.P. Nikolszkij: Zs. Neorg. Him., 3, 2067 (1958).
40. V.J. Szpicin: Isszledovanija v oblaszti himii urana, Izdat. Moszkov. Univ., 1961.
41. S.A. Bruszilovszkij: Tr. Inst. Geol. Rudn. Mesztorozsd. Petrogr. Mineralog. i Geohim., 42, 58 (1960).
42. H.E.S. Britton: J. Chem. Soc., 127, 2148 (1925).
43. A.M. Gurevics, L.D. Preobrazsenszkaja, E.V. Komarov: Zs. Neorg. Him., 2, 2307 (1957).
44. H. Martin-Frere: Bull. Soc. Chim. France, 1965, 2868.
45. K.H. Gayer, L.C. Thompson: Can. J. Chem., 36, 1649 (1958).

46. L.J. Csányi, J. Schneider: A kémia újabb eredményei. A peroxivegyületek kémiája. Akadémiai Kiadó, Budapest (1973).
47. A.N. Frumkin: Fragen der chemischen Kinetik, Katalyse und Reaktionsfähigkeit. Akad. Wiss. USSR, 1955. Ref: K.J. Wetter, Elektrochemische Kinetik Springer, Berlin, 1961.
48. M. Kalousek: Coll. Czech. Chem. Comm., 13, 105 (1948).
49. J. Koryta: Coll. Czech. Chem. Comm., 18, 21 (1953).
50. H. Brüsche, G. J. Minkoff: Anal. Chim. Acta, 12, 186 (1955).
51. W.M. Latimer: The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, Prentice-Hall, Inc., New York (1952).
52. F. Rivenq: Bull. Soc. Chim. France, 12, 289 (1945).
53. S.A. Duraszova, A.V. Nikolaev: Szer. Him. Nauk, 2, 58 (1964); C.A. 62, 9855 b-c.
54. M. Tokuoka: Coll. Czech. Chem. Comm., 4, 444 (1932).
55. M. Tokuoka, J. Ruzicka: Coll. Czech. Chem. Comm., 6, 339 (1934).
56. J. Masek: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 9, 105 (1956).
57. L. Holleck: Z. Phys. Chem., 194, 140 (1944).
58. J. Masek: Chem. Listy, 46, 200 (1952); Himija, 3, 385 (1952).
59. I.M. Kolthoff, W.E. Harris, G. Matsuyama: J. Am. Chem. Soc., 66, 1782 (1944).
60. S.I. Zdanov, A.N. Frumkin: Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR, 92, 789 (1953).

61. J. Masek: Chem. Listy, 46, 385 (1952); Coll. Czech. Chem. Comm., 18, 583 (1953).
62. A.N. Frumkin, S.I. Zdanov: Dokl. Akad. Nauk SzSzsZR, 92, 629 (1953).
63. A.N. Frumkin, S.I. Zdanov: Dokl. Akad. Nauk SzSzsZR, 96, 793 (1954).
64. A.N. Frumkin, S.I. Zdanov: Dokl. Akad. Nauk SzSzsZR, 97, 867 (1954).
65. S.I. Szinjakova, G.G. Karanovics: Trudü Komissii Anal. Him. Otdel. Him. Akad. Nauk SzSzsZR, 2, (5) 65 (1949).
66. J.W. Collat, J.J. Lingane: J. Am. Chem. Soc., 76, 4214 (1954).
67. L. Meites: J. Am. Chem. Soc., 73, 4115 (1951).
68. M.G. Johnson, R.J. Robinson: Anal. Chem., 24, 366 (1952).
69. D.T. Chow, R.J. Robinson: Anal. Chem., 25, 1493 (1953).
70. W.E. Harris, I.M. Kolthoff: J. Am. Chem. Soc., 67, 1488 (1945).
71. J. Koryta: Chem. Listy, 49, 17 (1955).
72. A.I. Sztabrovszkij: Zs. Neorg. Him., 11 (4), 845 (1966).
73. F. Kaufman, H.J. Cock, S.M. Davis: J. Am. Chem. Soc., 74, 4997 (1952).
74. Bodor E.: Veszprémi Egyetem Közleményei, 3, 259 (1959).
75. Maleczkiné Szenes Márta: A Veszprémi Egyetem Közleményei, 8, 255 (1964)

76. F. Habashi, G. Thurtson: *Anal. Chem.*, 39, 242 (1967)
77. K. Schwarz: *Z. Anal. Chem.*, 115, 161 (1939).
78. B. Keilin, J. W. Otvos: *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 2665 (1946).
79. J. Heyrovsky, V. Nejedly: *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 3, 126 (1931).
80. L. Riccoboni, P. Lanza, P. Favero: *Atti Acad. naz. Lincei, Mem., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. Sez. II. VIII/3*, 1 (1950).
81. L. Riccoboni, P. Lanza: *Ricerca sci.*, 18, 1055 (1948).
82. J. Masek: *Chem. Listy*, 50, 523, 651 (1956); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 21, 1214, 1347 (1956).
83. J. Haslam, S.H. Cross: *J. Soc. Chem. Ind.*, 64, 259 (1945).
84. G.H. Osborn: *Analyst*, 76, 671 (1950).
85. J. Mashall, J. Kendler: *Anal. Chim. Acta*, 31, 490 (1964).
86. P. Herasymenko: *Chem. Listy*, 19, 172 (1925). *Trans. Faraday Soc.*, 24, 272 (1928).
87. A.A. Vlaček: *Tabulky půlvinových potenciálů anorganických depolarisátorů*, Nakladatelství Československé Akademie Věd, Praha 1956.
88. H.H. Heal: *Nature*, 1957, 225 (1946).
89. W.E. Harris, I.M. Kolthoff: *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1484 (1945); 68, 1175 (1946); 69, 446 (1947).
90. Sz.J. Szinjskova, Szm. A.P. Vinogradov, *Iszszledovanija v oblaszti geologii, himii i metallurgii. Dokladü Szovjetszkoj delegacii na Mezsdunerodnoj Konferencii po mirnomu iszpolzovaniju stomnoj energii*, Izd. AN SzSzSzR (1955).

91. A.J. Sztrabrowszkij: Zs. Neorg. Him., 11 (1), 76 (1966).
92. E.S. Kritchevsky, J. C. Hindmann: J. Am. Chem. Soc.,
71, 2096 (1949); 71, 2102 (1949).
93. H.G. Heal: Trans. Faraday Soc., 45, 1 (1949).
H. G. Heal, J. G. N. Thomas: Trans. Faraday Soc., 45,
11 (1949).
94. D.M.H. Kern, E.F. Orlemenn: J. Am. Chem. Soc., 71,
2102 (1949).
95. K.A. Kraus, F. Nelson, G.L. Johson: J. Am. Chem. Soc.,
71, 2510 (1949).
96. Imai; Annual Meeting of Jap. Chem. Soc., 1957.
97. H.E. Zittel, M.T. Kelley, F.L. Conover, G.R. Wilson:
Advances in Polarography, Proceedings of the second
international congress held at Cambridge 1959. 2,
530. Pergamon Press Oxford; London, New York, Paris
(1960).
98. H.G. Heal, Trans. Faraday Soc., 45, 1 (1949).
99. I.M. Issa, R.M. Issa, L.A. Shalaby, Z. Anal. Chem.,
176, 250 (1960).
100. F. B. Baker, T. W. NEWTON: J. Phys. Chem., 65,
1897 (1961).

Köszönetet mondok Dr. Csányi László
egyetemi tanárnak, a kémiai tudományok doktorának,
aki lehetővé tette számomra a téma kidolgozását,
és hasznos tanácsaival, útmutatásával irányított
munkámat.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Huhn Péter
tanszékvezető egyetemi tanárnak, aki munkámat mind-
végig érdeklődéssel kísérte.

