

对电解法制备铀(Ⅲ) 诸因素的探讨 和 U^{3+} 与 H^+ 反应的动力学研究

吴继宗

罗文宗

(中国原子能科学研究院, 北京)

本文对控制电位电解法制备 U^{3+} 过程中影响还原率和还原速度的各种因素进行了探讨并认为电解池常数 β 是主要因素, β 越大,还原率和还原速度越高.还用控制电位电解法研究了 H^+ 和 U^{3+} 反应的动力学.实验表明,该反应是一个二级反应,可以表示为:

$$-\frac{d[U^{3+}]}{dt} = K [U^{3+}] [H^+] \quad (1)$$

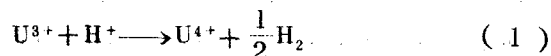
关键词 铀(Ⅲ), 电解法, 动力学.

三价铀作为一种单电子强还原剂,在无机反应和机理研究中,占有重要的地位^[1,2],特别是近年来,人们发现了 U^{3+} 和 U^{4+} 在电子交换过程中的同位素效应^[3],使 $U(III)$ 的水溶液化学成为人们极感兴趣的课题,因而,相继发表了一些有关 U^{3+} 的制备及稳定性的文章^[3-6].

关于 U^{3+} 的制备,大部分作者认为汞阴极还原法最好^[3,4],而Saito^[6]认为此法还原速度慢,还原率低.周祖铭^[4]探讨了电解还原法中各种条件对制备 U^{3+} 的影响,虽然得到接近100%的 U^{3+} 溶液,但还原速度较慢.

过去在测定 U^{3+} 稳定性时,都采用分光光度法.因为制备和测定过程是分开进行的,所以不能及时给出它的稳定性数据.

本工作从理论上探讨各种因素对控制电位电解法制备 U^{3+} 的影响并通过控制电位电解法及时测定下列反应的反应速度,研究其反应动力学.



一、影响还原率和还原速度的因素

$U(IV)/U(III)$ 电对的标准氧化还原电位为 $-0.613V$,从热力学上讲, U^{3+} 能被空气中的氧和水溶液中的 H^+ 氧化.在动力学上, U^{3+} 被空气中的氧气氧化成 U^{4+} 的速度较快,而与水溶液中的 H^+ 反应却极慢^[4].然而,微量的杂质离子(主要是过渡元素)对反应(1)有明显的催化作用^[5],使 U^{3+} 在氮气氛中的稳定性仍不理想.这对 U^{3+} 的制备和操作带来一定困难.

在电解过程中, U^{4+} 被还原生成 U^{3+} , U^{3+} 与 H^+ 反应生成 H_2 .其反应为:

1985年10月23日收到.

电极还原, $U^{4+} + e \longrightarrow U^{3+}$; 化学反应, $U^{3+} + H^+ \longrightarrow U^{4+} + \frac{1}{2} H_2$ 。

电极还原对 $[U^{3+}]$ 变化率的贡献用下式表示:

$$(d[U^{3+}]/dt)_{\text{电}} = i/nFV \quad (2)$$

式中 i 为电流, n 为反应电子数, F 为法拉第常数, V 为溶液体积。

在极限电流条件下 (即扩散步骤为控制步骤), i 与 $[U^{4+}]$ 成正比。设 $i = \alpha [U^{4+}]$, α 为传质系数, 代入 (2) 式得

$$(d[U^{3+}]/dt)_{\text{电}} = \alpha [U^{4+}] / nFV \quad (3)$$

化学反应对 $[U^{3+}]$ 变化率的贡献用下式表示 (假定 U^{3+} 和 H^+ 的反应级数为 1),

$$-(d[U^{3+}]/dt)_{\text{化}} = K [U^{3+}][H^+] \quad (4)$$

式中 K 为反应速率常数, 由于 $[H^+] \gg [U^{3+}]$, 在电解过程中, $[H^+]$ 几乎不变, 因此可按准一级反应处理, $K = k [H^+]$ 。将 $k = K/[H^+]$ 代入 (4) 式得

$$-(d[U^{3+}]/dt)_{\text{化}} = K [U^{3+}] \quad (5)$$

那么 $[U^{3+}]$ 的总变化率为

$$d[U^{3+}]/dt = (\alpha [U^{4+}] / nFV) - K [U^{3+}] \quad (6)$$

令 $\eta = [U^{3+}] / C_0$, $C_0 = [U^{3+}] + [U^{4+}]$, η 为还原率; 并将电解池参数 $\beta = \alpha / nFV$ 代入 (6) 式后整理得

$$d\eta/dt = \beta - (\beta + K)\eta \quad (7)$$

当 $t = 0$ 时, $\eta = 0$, 解 (7) 式得

$$\eta = (\beta / \beta + K) [1 - e^{-(\beta + K)t}] \quad (8)$$

$$\text{当 } t \rightarrow \infty \text{ 时 } \eta_{\max} = \beta / \beta + K \quad (9)$$

这里 $\eta_{\max}$ 取决于电解池常数 β 和反应速度常数 K , 而与铀浓度无关。由 (7) 式可看出, 还原速度是由 β 和 K 共同决定, 在还原率较小时, 主要取决于 β 。在 K 值一定的情况下, 由计算不同 β 的电解池的最高还原率以及还原率为 95% 所需的时间 $t_{0.95}$ 列入表 1 中。

表 1 不同 β 值对还原率和
还原速度的影响
 $K = 1 \times 10^{-5} s^{-1}$

β, s^{-1}	$\eta_{\max}, \%$	$t_{0.95}, \text{min}$
1×10^{-5}	50.0	53
1×10^{-4}	90.9	
1×10^{-3}	99.0	
1×10^{-2}	99.9	
0.1	99.99	0.5

率愈高。

从 (6) 式可得下式

$$d[U^{3+}]/dt = \beta C_0 - (\beta + K)[U^{3+}] \quad (10)$$

目前,最佳的 β 值已接近 $0.1 s^{-1}$ [10]。根据表 1 中的计算数据可以推测, 在较短时间内用电解法制备较纯的 U^{3+} 溶液是完全可能的, 主要途径是提高 β 。 β 值的大小取决于电解池系统的设计情况, 其表达式为 $\beta = DA/V\delta$, D 为被电解物质的扩散系数, 它受溶液粘度和温度等因素影响; A 为工作电极面积; V 为电解液体积; δ 为扩散层厚度, 它与搅拌强度成反比。为了得到较大的 β 值, 在设计电解池时应使 A/V 值尽可能大, 并采用有效的搅拌方式以降低 δ 。

对 U^{3+} 而言, K 受杂质的影响较大, 因此试剂的纯度对还原率和还原速度都会有一定影响。试剂愈纯, 还原

当 $t=0$, $[U^{3+}] = 0$ 时解之得

$$[U^{3+}] = (\beta C_0 / \beta + K) [1 - e^{-(\beta + K)t}] \quad (11)$$

从 (11) 式可看出, $[U^{3+}]$ 随电解时间 $t \rightarrow \infty$ 时将趋于一常数, 即达到稳态。稳态的 $[U^{3+}]_{ss}$, $[U^{4+}]_{ss}$, i_{ss} 的表达式表示如下。

$$[U^{3+}]_{ss} = \beta C_0 / \beta + K \quad (12)$$

$$[U^{4+}]_{ss} = C_0 - [U^{3+}]_{ss} = C_0 K / (\beta + K) \quad (13)$$

$$i_{ss} = \alpha [U^{4+}]_{ss} = \alpha C_0 K / (\beta + K) \quad (14)$$

将 (14) 式两边各除以 nFV 后代入 (12) 式得

$$i_{ss} / nFV = K [U^{3+}]_{ss} \quad (15)$$

由 (2), (5), (15) 式得 $(d[U^{3+}]/dt)_{ss} = - (d[U^{3+}]/dt)_{ss}$ 。从此式可知, i_{ss}/nFV 反映了化学反应的速度, 说明稳态电流完全由化学反应控制, 只要测得 i_{ss} 和 $[U^{3+}]_{ss}$, 就可求得 K 。

二、在 HCl 介质中 H^+ 氧化 U^{3+} 的动力学

1. 仪器及试剂

FH₄ 型库仑仪, 中国原子能科学研究院研制; 电解池 (见图 1), 石景山玻璃仪器厂加工; 所用试剂均为分析纯, 高纯氮, 北京氧气厂生产, 通过 $CrCl_2$ 溶液进一步除氧, 离子交换水, 中国原子能科学研究院生产, 电导不超过 $1 \mu\Omega^{-1}$ 。

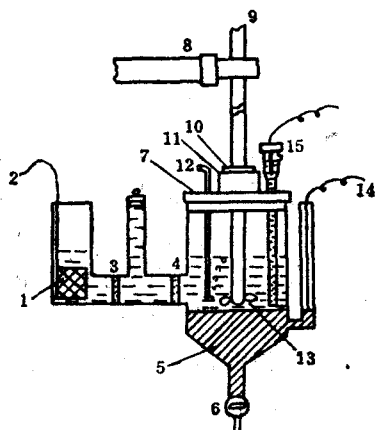


图 1 电解池装置图

- 1, 2 —— 阳极及其引线; 3, 4 —— 砂片;
5 —— 汞阴极; 6 —— 活瓣; 7 —— 电解池盖;
8 —— 转轴稳定架; 9 —— 转轴; 10 —— 水封环;
11 —— 水封槽; 12 —— 氮气管; 13 —— 搅拌桨;
14 —— 阴极连线 (铂丝); 15 —— 参比电极。

一定体积的电解液, 在空气中放置, 使 U^{3+} 都转化为 U^{4+} , 加入少量 Fe^{3+} 溶液, 用 Ce^{4+} 标准溶液滴定, 求得电解液中的铀浓度, 再按 $[U^{3+}]_{ss} = \text{当量浓度} - 2 \times \text{铀浓度}$, 求出 $[U^{3+}]_{ss}$ 。

2. 实验步骤

(1) 往阴极室加入一定量的汞, 再定量加入一定浓度的盐酸; 往阳极室及隔室亦加入同样浓度的盐酸。盖上电解池盖, 启动搅拌器, 通氮气除氧。

(2) 通氮十分钟后, 向阳极区加入一些盐酸肼以防止阳极极化, 然后把工作电极电位控制在 $-1.10V$ (vs $Ag-AgCl$, $[Cl^-] = 1.00M$), 开始预电解, 直到本底电流稳定为止, 记录本底电流值。

(3) 加入一定体积的 UO_2Cl_2-HCl 溶液, 电解到电流不变为止, 读取电流值。

(4) 在步骤 (3) 完成后, 停止搅拌, 迅速取样, 把取出的溶液立即注入过量的 Fe^{3+} 溶液中, 并用稀硫酸洗取样器。用 Ce^{4+} 标准溶液滴定生成的 Fe^{2+} , 得到电解液的氧化还原当量浓度。另外, 取

3. 结果与讨论

(1) 电流随时间的变化 以 $\ln i$ 对 t 作图得一曲线, 见图 2。从图 2 可知: ①从 UO_2^{2+} 到 U^{3+} 是分两步还原的; ②生成的 U^{4+} 对 UO_2^{2+} 的还原有催化作用; ③ U^{3+} 与 H^+ 反应速度较慢, 即稳态电流小。

图 2 中直线 a 的斜率远大于直线 b 的斜率, 显然 a 段是个催化过程。以两直线交点为界, 前一段消耗的电量正好等于把 UO_2^{2+} 还原到 U^{4+} 所需的电量。这说明在前一段中 U^{3+} 没有积累。在后一段随着 U^{3+} 积累, 反应 (1) 开始进行, 因此这一过程的 $\ln i-t$ 曲线不应是直线。图中出现了一段直线, 说明反应 (1) 速度很慢。

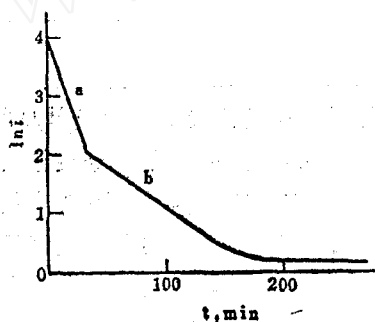


图 2 $\ln i-t$ 曲线

$[\text{H}^+] = 0.488 \text{ N}$; $C_0 = 3.01 \times 10^{-3} \text{ M}$;
 $\mu = 1.00$; $t = 25^\circ \text{C}$.

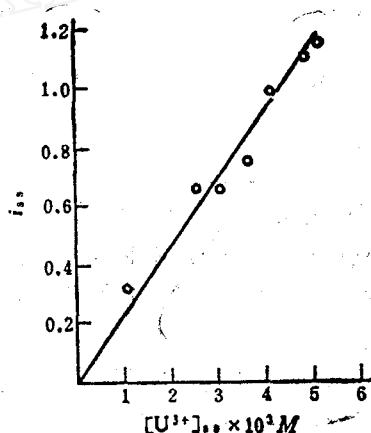


图 3 $[\text{U}^{3+}]_{ss}$ 对 i_{ss} 的影响

$[\text{HCl}] = 0.10 \text{ N}$; $[\text{KCl}] = 0.90 \text{ N}$;
 $V = 80 \text{ ml}$; $\mu = 1.00$; $t = 25^\circ \text{C}$.

(2) $[\text{U}^{3+}]_{ss}$ 对 i_{ss} 的影响 以 i_{ss} 对 $[\text{U}^{3+}]_{ss}$ 作图, 得一直线 (见图 3)。从图 3 可知 U^{3+} 的反应级数为 1。

(3) H^+ 的反应级数 由 (9) 式得 $\eta_{\max} = \beta / (\beta + k[\text{H}^+]^x)$, 整理后得 $1/\eta_{\max} = 1 + k[\text{H}^+]^x/\beta$, 此处 x 是 H^+ 的级数。以 $1/\eta_{\max}$ 对 $[\text{H}^+]$ 作图得一直线, 见图 4。从图 4 看出, 在 $0.244-4 \text{ M}$ (HCl) 酸度范围内, H^+ 的反应级数为 1。

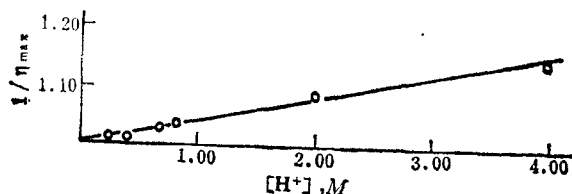


图 4 $[\text{H}^+]$ 对 $1/\eta_{\max}$ 的影响

$V = 80 \text{ ml}$; $[\text{Cl}^-] = 1.00 \text{ N}$; $\mu = 1.00$; $t = 25^\circ \text{C}$.

(4) 经验方程 根据以上结果, 得到的经验方程为

$d[\text{U}^{3+}]/dt = k[\text{U}^{3+}][\text{H}^+]$ 或 $i_{ss}/nFV = k[\text{U}^{3+}]_{ss}[\text{H}^+]$ 。实验数据按上式处理, 求得的 k 值列入表 2。

(5) Mn^{2+} 的催化作用 电导体作为反应 (1) 的异相催化体, 对 U^{3+} 的稳定性影响很大。能通过这种途径起催化作用的杂质仅限于那些被 U^{3+} 还原为金属的离子。那么, 那些不能被 U^{3+} 还原为金属的离子, 对 U^{3+} 的稳定性是否有影响? Meites^[10] 于 1963 年研究了氢

表2 不同酸度下测得的 k 值 $t=25^{\circ}\text{C}$; $\mu=1.00$.

$[H^+], M$	$k, l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	k 的平均值, $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
0.10	2.38×10^{-4} , 3.38×10^{-4} , 2.75×10^{-4} , 3.63×10^{-4} , 3.00×10^{-4} , 3.00×10^{-4} , 3.00×10^{-4}	3.00×10^{-4}
0.244	4.89×10^{-4}	
0.407	3.40×10^{-4}	
0.690	2.83×10^{-4} , 1.48×10^{-4}	2.15×10^{-4}
0.836	1.13×10^{-4}	

氰酸氧化 Mn^+ 的动力学。研究结果表明, H^+ 与 Mn^+ 的反应速度比较快, 甚至 H_2O 也能以一定的速度氧化 Mn^+ 。我们选择 Mn^{2+} 作为考察对象。如果 U^{3+} 能以一定的速度还原 Mn^{2+} 为 Mn^+ , 则 Mn^{2+} 就会对反应(1)起催化作用。表3列入 Mn^{2+} 对 $[U^{3+}]$ 还原率的影响。 Mn^{2+} 的存在确实对 U^{3+} 的稳定性有较大影响。 Mn^{2+} 催化作用是通过自身的氧化还原来实现的。 U^{3+} 以一定的速度还原 Mn^{2+} , 而生成的 Mn^+ 在溶液中迅速与 H^+ 反应又转化为 Mn^{2+} , 从而使这个过程能不断进行下去。

表3 Mn^{2+} 对 $[U^{3+}]$ 还原率的影响 $[HCl] = 0.488N$; $V=80ml$; $\mu=1.00$ (HCl维持) $t=25^{\circ}\text{C}$.

i_{ss}, mA	$[Mn^{2+}] \times 10^4, M$	$[U^{3+}] \times 10^3, M$	$[U]$ 总, M	$\eta_{max}, \%$	备 注
2.71	0	2.38	2.87×10^{-3}	83	
2.60	0	1.99	2.33×10^{-3}	85.4	
1.72	0	2.59	3.00×10^{-3}	86.3	
9.25	3	2.84	4.24×10^{-3}	67	i_{ss} 加本底
10.3	3	2.36	3.80×10^{-3}	62	i_{ss} 加本底

三、结 论

用电解法制备 U^{3+} 溶液, 影响还原率和还原速度的主要因素是电解池常数 β , β 越大, 还原率和还原速度越高; 在 HCl 介质中, H^+ 氧化 U^{3+} 的反应是二级反应, 经验方程为:

$$-\frac{d[U^{3+}]}{dt} = k[U^{3+}][H^+]. \text{ 杂质离子对反应 } U^{3+} + H^+ \longrightarrow U^{4+} + \frac{1}{2}H_2 \text{ 的催化作用, 不仅能}$$

通过异相催化, 还能通过均相催化过程来实现。

参 考 文 献

- [1] Wang, R. T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**(2), 380(1971).
- [2] Wang, R. T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**(7), 1629(1971).
- [3] Pierre Delvalle, Fr. Breret 2282928, *Demande de brevet d'invention No.* 742911.
- [4] 周祖铭等, 高等学校化学学报, **4**(1), 7(1983).
- [5] Kobayashi Yoshi et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**(11), 1595(1979).
- [6] Saito Akiko, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2107(1967).
- [7] Saito Akiko et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2650(1968).
- [8] Перегрудный, В. Ф., *Радиохимия*, **8**(6), 670(1966).
- [9] Bard, A. J., *Anal. Chem.*, **35**(9), 1125(1963).
- [10] Meites, L., *J. Electroanal. Chem.*, **5**, 103(1963).

STUDY OF THE PREPARATION OF URANIUM (III) BY ELECTROLYSIS AND KINETICS OF REACTION OF U^{3+} WITH H^{+}

WU JIZONG LUO WENZONG

(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

ABSTRACT

In studying the factors effecting the percentage and rate of reduction of tetravalent uranium to trivalent state by controlled potential electrolysis, it is found that the main factor is the cell constant β , which depends on the design of cell system. The bigger the β , the higher the percentage and rate of the reduction. The kinetics of redox reaction of U^{3+} ions with H^{+} ions in hydrochloric acid determined by controlled potential electrolysis follows a second order reaction and can be represented as,

$$-d[U^{3+}]/dt = k[U^{3+}][H^{+}]$$

Key words Uranium(III), Electrolysis, Kinetics.