

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XVI, 5

SECTIO AA

1961

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Jerzy MATYSIK

Oscyllopolarograficzne oznaczanie uranu wobec fenoli

**Осциллополярографическое определение урана
в присутствии фенолов**

**Oszillopolarographische Bestimmung des Urans in Gegenwart
von Phenolen**

Od dawna znana jest szczególna skłonność jonu uranylowego do tworzenia barwnych połączeń z licznymi związkami organicznymi zawierającymi hydroksylową grupę typu fenolowego. W związku z wyjątkowym znaczeniem uranu i rosnącym zainteresowaniem reakcjami analitycznymi tego rodzaju w ostatnich latach zbadano szczegółowo dziesiątki takich połączeń i wiele z nich wykorzystano do kolorymetrycznego, spektrofotometrycznego i ekstrakcyjnego oznaczania uranu, osiągając niejednokrotnie wysoką czułość i selektywność.

Powstające związki pozostają w roztworach albo strącają się jako osady o barwach najczęściej żółtej, pomarańczowej lub brunatnej i zwykle o zdefiniowanym składzie stechiometrycznym. Wiązanie następuje poprzez tlen grupy hydroksylowej, przy czym jeden jon UO_2^{++} podstawia protony w dwóch grupach OH, należących do jednej lub dwóch drobin związku organicznego. Np. z fenolem uranyl ma tworzyć połączenie $UO_2(C_6H_5O)_2 \cdot 2H_2O$; z pirokatechiną $UO_2(C_6H_4O_2) \cdot H_2O$; z floroglucyną $(UO_2)_3(C_6H_3O_3)_2 \cdot 7H_2O$; z α -naftolem $UO_2(C_{10}H_7O)_2 \cdot nH_2O$; z gwajakolem $UO_2(C_6H_4OCH_3 \cdot O)_2$; z 8-hydroksychinoliną $UO_2(C_9H_6N \cdot O)_2$ itd. [1, 4, 15, 19 i in.]. Przez dołączenie dalszych reszt połączeń fenolowych w formie anionów mogą także powstawać związki obdarzone ładunkiem ujemnym: np. dla pirokatechiny przy $pH > 5$ stwierdzono istnienie $UO_2R_2^{--}$, zaś przy $pH < 5$ — UO_2R . Powstające połączenia są niekiedy bardzo trwałe: na przykład wobec pirokatechiny nie następuje wytrącenie uranu nawet w roztworze 0,1n NaOH. Kwasowość

fenolowych grup OH, decydująca tutaj zapewne o trwałości powstającego związku wzrasta wobec podstawników ujemnych w cząsteczce ($-\text{Cl}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$), maleje wobec dodatnich ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NR}_2$), jest wyższa w związkach aromatycznych niż alifatycznych, a wreszcie zależy od kwasowo-zasadowego charakteru samego rozpuszczalnika.

Literatura dotycząca polarografii jonu uranylowego jest bardzo obszerna. Celem osiągnięcia wysokiej selektywności i czułości oznaczeń wypróbowano cały szereg roztworów podstawowych i metod postępowania, przy czym wielu autorów nie zajmowało się szczegółowo analizą zachodzących procesów, dążąc raczej do opracowania konkretnego przepisu analitycznego. Podkreślić należy, że badania dotyczące mechanizmów reakcji elektrodowych są w tym przypadku szczególnie utrudnione na skutek istnienia kilku stopni utlenienia uranu, nietrwałości U^{+5} i U^{+3} , wielkiej skłonności do tworzenia związków kompleksowych, wrażliwości na zmiany pH i skład elektrolitu podstawowego.

Uran (VI) w zależności od pH i składników użytego roztworu podstawowego wykazuje jedną, dwie lub trzy fale odpowiadające procesom elektrodowym, zazwyczaj ujmowanym w następujące równania [14 i in.]:

1. $\text{UO}_2^{++} + e^- \rightleftharpoons \text{UO}_2^+ \dots \dots \dots \text{U}^{+6} - \text{U}^{+5}$
2. $\text{UO}_2^+ + e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{UO}^{++} + \text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots \text{U}^{+5} - \text{U}^{+4}$
3. $\text{UO}^{++} + e^- \rightleftharpoons \text{UO}^+ \dots \dots \dots \text{U}^{+4} - \text{U}^{+3}$

Reakcji 1 towarzyszyć może dysproporcja powstającego U^{+5} :

1. b. $2\text{UO}_2^{++} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{UO}_2^{++} + \text{UO} \cdot \text{OH}^+$, lub
1. c. $2\text{UO}_2^{++} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{UO}_2^{++} + \text{UO}^{++} + \text{H}_2\text{O}$

Często fale 1 i 2 lub 2 i 3 łączą się tworząc jeden stopień. Tylko procesom 1 i 3 przypisywany jest ogólnie charakter odwracalny (chodzi w nich tylko o proste przeniesienie elektronu), jednakże K e m u l a [10] drogą badań woltamperometrycznych stwierdził możliwość utleniania również U^{+4} na elektrodzie rtęciowej. Ponadto C o l i c h m a n [2] w stopionym HCOONH_4 obserwował w pewnych przypadkach fale odpowiadające powstawaniu U^{+2} .

Najczęściej jako elektrolity podstawowe stosowane bywają roztwory mocnych kwasów mineralnych (HCl , HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4) [5, 14, 17 i in.], w których związki uranu (VI) są dobrze rozpuszczalne i tworzą dobrze wykształcone fale polarograficzne. Stężenie kwasu wpływa zarówno na położenie fal (gdyż protony biorą udział w reakcji), jak i na ich wysokość: ze wzrostem pH obserwujemy obniżenie pierwszej, a podwyższenie drugiej fali. Zjawisko to tłumaczone jest zależnością szybkości dysproporcji U^{+5} od stężenia jonów wodorowych. Np. w $0,2n \text{ HCl}$ [17] obserwujemy dwie fale: przy $E_{1/2} - 0,18 \text{ V}$ ($\text{U}^{+6} - \text{U}^{+5}$) i przy $E_{1/2} - 0,94 \text{ V}$

($U^{+5} - U^{+3}$); w 2n HCl fale występują przy $E_{1/2} - 0,21$ V ($U^{+6} - U^{+4}$) i przy $-0,9$ V ($U^{+4} - U^{+3}$). Dobre wcięcia na oscylogramach odpowiadające odwracalnemu procesowi $U^{+6} - U^{+5}$ otrzymać można w roztworze $H_2SO_4 - Li_2SO_4$ [7].

Bardzo interesujący fakt co do wpływu elektrolitu podstawowego na redukcję U^{+4} zaobserwował Zittel [27]; okazuje się, że obecność takich jonów jak PO_4^{--} , SO_4^{--} , $C_2O_4^{--}$, F^- powoduje wyraźny wzrost fali uranu.

Środowisko alkaliczne zapewnia większą selektywność oznaczeń, jednakże celem uniknięcia hydrolizy soli uranu i wytrącania nierozpuszczalnych produktów (co zachodzi już przy $pH > 5$) konieczne jest dodawanie czynników kompleksujących w postaci np. jonu winianowego, cytrynianowego, szczawianowego lub węglanowego. W takich roztworach otrzymuje się jedną jednoelektronową falę, przesuniętą do potencjałów bardziej ujemnych (0,7—1,1 V).

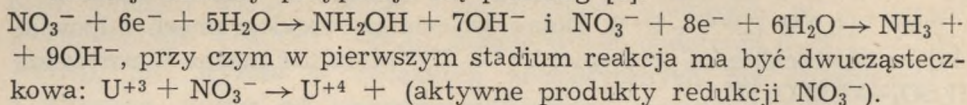
W roku 1950 Willard i Dean [26] badali polarograficznie zachowanie Al^{+++} wobec związków azowych zawierających grupy hydroksylowe (głównie wobec soli sodowej 5-sulfo-2-hydroksy- α -benzenoazo-2-naftolu, „Pantochrome Violet SH”) i otrzymali interesujące rezultaty, osiągając między innymi wysoką czułość w oznaczeniu glinu. Metodę ich dla uranu zastosowali Ishibashi i współpracownicy [9], badając UO_2^{++} wobec soli sodowej 2-(5-chloro-3-sulfo-2-hydroksybenzenoazo)-5-sulfo-1-naftolu i otrzymali także uderzająco wysoką czułość w oznaczeniach.

Sambucetti [18] badał polarograficznie zachowanie U^{+6} wobec kwasu 1,2-dwuhydroksybenzeno-3,5-dwusulfonowego nie sygnalizując jednakże większych anomalii w oznaczeniu. Także Treindl [20] w pracy o oscylograficznym oznaczaniu wolframu wobec fenolu nie stwierdza niezwykłości w zachowaniu wolframu.

Ostatnio Weiss [25] zaobserwował, że niektóre jony (Cu^{++} , Cd^{++} , Ni^{++}) dają wcięcia oscylograficzne wobec urotropiny już w stężeniach rzędu 10^{-6} . Autor tłumaczy, że chodzi tu o redukcję powiązaną z adsorbacją. Pozornie paradoksalny fakt podwyższania fali polarograficznej wobec niektórych substancji czynnych powierzchniowo dyskutowany był już zresztą kilkakrotnie w latach wcześniejszych [3, 22, 23, 24].

Osobnym zagadnieniem w polarografii uranu jest katalizowana redukcja jonów azotanowych, która zachodzi przy potencjale redukcji U^{+4} . Zaadsorbowany na powierzchni elektrody jon uranu może powodować redukcję wielu napływających dzięki dyfuzji jonów NO_3^- , co umożliwia oznaczenie uranu przy stężeniach rzędu 10^{-8} m. Niestety, metoda ta jest mało selektywna, a podobne efekty wywołuje np. La^{+++} .

Reakcji katalizy przypisuje się przebieg [6]:



Nie jest wykluczone, że podobne procesy zachodzą, jeżeli roztworem podstawowym będzie ciecz Diversa (ciekły amoniak azotanu amonowego), gdyż jej rozkład wobec UO_2^{++} zachodzi o ok. 250 mV wcześniej niż to ma miejsce dla czystszej cieczy.

Badając zachowanie oscylopolarograficzne jonu uranylowego w cieczy Diversa stwierdziłem, że niewielkie dodatki fenolu powodują powstawanie charakterystycznych wcięć na krzywych. Celem niniejszej pracy było wyjaśnienie charakteru tego zjawiska, zbadanie wpływu innych fenoli (Ph) i stwierdzenie stopnia przydatności reakcji do celów analitycznych.

APARATURA I ODCZYNNIKI

W badaniach stosowano oscylograf RFT 1KO-712 z przystawką oscylopolarograficzną systemu Heyrovsky'ego-Kalvody. Rejestrowano krzywe w układzie $dE/dt = f(E)$, przy 50 Hz. Pomiarów polarograficznych przeprowadzano na aparacie LP-55. Elektroda porównawczą była we wszystkich przypadkach wolna powierzchnia rtęci w $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$. Oscylogramy i polarogramy wykonywano przy pomocy standartowej elektrody kroplowej, a przy pomiarach woltamperometrycznych elektrodę wskaźnikową stanowiła rtęć w wąskiej rurce szklanej; $\Delta E/\Delta t = 5 \text{ mV/sek}$.

Pomiary wykonywane w naczynkach typu probówkowego w temp. $\pm 15^\circ\text{C}$. Ciekły amoniak azotanu amonowego (ciecz Diversa) otrzymywano przez wysycenie w temp. 0°C dokładnie odwodnionego NH_4NO_3 (cz. d. a. firmy FOCh-Gliwice) za pomocą osuszonego gazowego amoniaku prod. Z. A. Tarnów.

Uran stosowany był jako „Uranylacetat” p. a. Merck; związki organiczne pochodziły głównie z POCh Gliwice i firmy E. Merck.

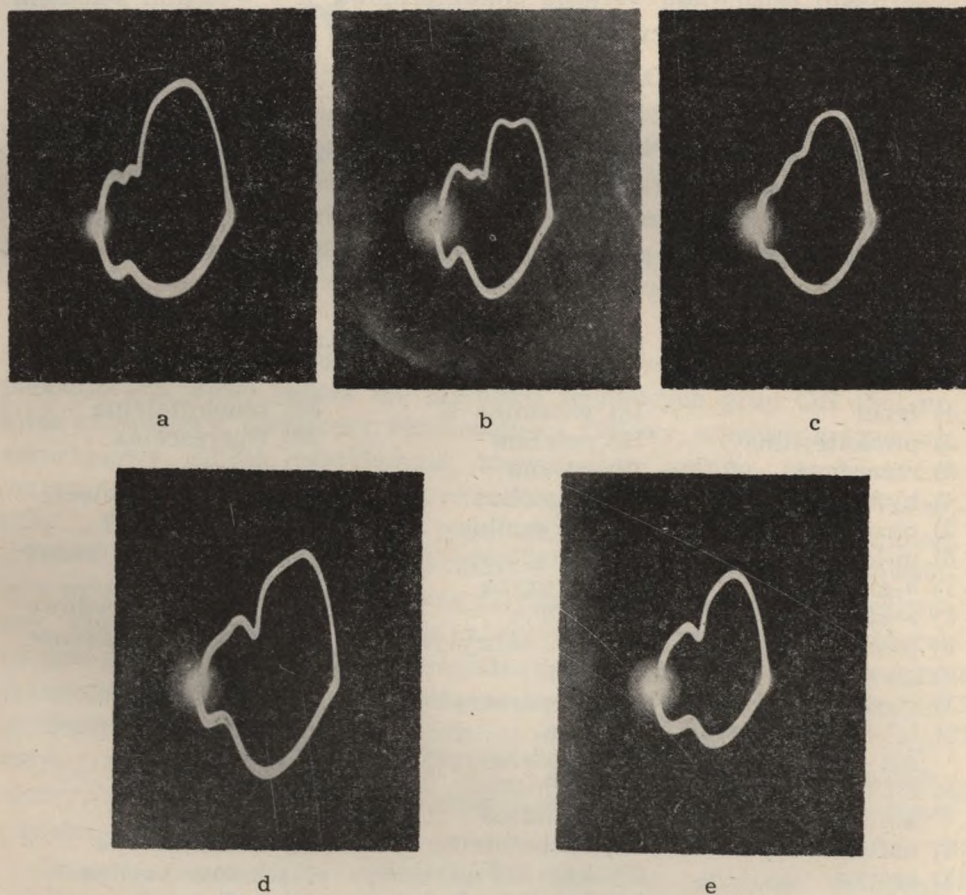
Roztwory do badań ilościowych przyrządzano w kolbach miarowych 25 ml za pomocą naważek. Pozostałe roztwory przygotowywano bezpośrednio w naczynkach pomiarowych przez wprowadzanie odpowiednich substancji do amoniaku małymi porcjami, aż do uzyskania najbardziej charakterystycznego obrazu. Parametry prądu polaryzacji ustalano w ten sposób, żeby oba końcowe punkty oscylogramów były wyraźnie zaznaczone w ciągu całego czasu trwania kropli.

Ciecz Diversa jako roztwór podstawowy stosowana już była wielokrotnie, a wyczerpujące dane co do jej otrzymywania i stosowania

w polarografii i oscylografii zawarte są we wcześniejszych pracach tego cyklu [12, 13]. Analogiczne informacje o innych ciekłych amoniakach znaleźć można w pracach Katedry Chemii Nieorganicznej UMCS [8] oraz [11, 21].

WYNIKI

W czasie prób wstępnych zauważono, że wprowadzenie niektórych jonów, np. UO_2^{++} , do roztworu wielu związków organicznych w cieczy Diversa powoduje zmianę ich barwy, przy czym, podobnie jak w środowisku wodnym, najczęściej powstają barwy: żółta, pomarańczowa lub brunatna. Tak zachowują się m. in. fenol, krezol, pirokatechina, rezorcyna, hydrochinon, pirogallol, gwajakol, p-aminofenol, metol, naftole,



Ryc. 1. Oscylogramy roztworów UO_2^{++} w cieczy Diversa wobec: a) fenolu, b) czerwieni fenolowej, c) fioletu pirokatechinowego, d) adrenaliny, e) alizaryny

morfiny, morfina, 8-hydroksychinolina, dwuhydroksyfenyloanina (DOPA), adrenalina, tyrozyna, kwas chromatropowy i wiele innych. Tymolftalekson i błękit metylo-tymolowy wobec UO_2^{++} zmieniają barwę z niebieskiej na czerwoną; fiolet pirokatechinowy — z fioletowej na niebieską; purpuryna — z różowej na fioletową, a hematoksylina — z różowej na brunatną. W kilku przypadkach, np. używając taniny lub pirogallolu, obserwuje się wytrącanie barwnych osadów.

Ekstrakcja otrzymanych połączeń, za pomocą rozpuszczalników niepolarnych przebiega raczej trudno, gdyż występują tu często grupy OH, NH_2 , SO_3H , COOH, mogą tworzyć się połączenia obdarzone ładunkiem, a wreszcie, ponieważ ciekły amoniak jest mniej polarny niż woda. Nieliczne tylko połączenia uranylu (z α -naftolem, tymolem, fenolem, nioksymem) zabarwiają warstwę chloroformową, a z wysokim stopniem ekstrakcji mamy do czynienia właściwie tylko w przypadku oksyny.

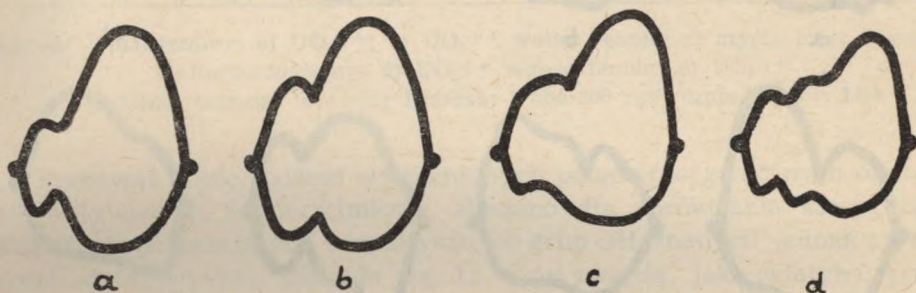
W czystej cieczy Diversa jako roztworze podstawowym związki uranylowe nie wykazują wcięć na oscylogramach nawet w stężeniach rzędu 10^{-3} m, zaś na krzywych polarograficznych powodują powstawanie niskich i źle wyrażonych fal (ryc. 4). Jeżeli jednak do roztworu soli uranylowej w amoniakacie wprowadzimy związki organiczne typu fenoli, to natychmiast powstają dobrze na ogół wykształcone wcięcia oscylopolarograficzne (ryc. 1, 2).

Do takich czynnych związków należą m. in.:

- | | | |
|------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| 1) fenol | 18) witamina K | 35) fenoloftaleina |
| 2) pirokatechina | 19) morfina | 36) fluoresceina |
| 3) rezorcyna | 20) rutyna | 37) eozyina |
| 4) hydrochinom | 21) cygnolina | 38) fiolet pirokatechi-
nowy |
| 5) pirogallol | 22) adrenalina | 39) purpura bromokre-
zolowa |
| 6) m-krezol | 23) streptomycyna | 40) czerwień fenolowa |
| 7) α -naftol | 24) tyrozyna | 41) błękit bromofeno-
lowy |
| 8) β -naftol | 25) DOPA | 42) czerwień krezolowa |
| 9) p-aminofenol | 26) kw. salicylowy | 43) czerwień pirogallo-
lowa |
| 10) gwajakol | 27) salol | 44) purpuryna |
| 11) tymol | 28) 8-hydroksychino-
lina | 45) alizaryna |
| 12) 1,5-dwuoksynafta-
len | 29) neosalwarsan | 46) chinalizaryna |
| 13) 2,7-dwuoksynafta-
len | 30) stilbestrol | 47) hematoksylina |
| 14) naftorezorcyna | 31) wanilina | 48) naftosalol |
| 15) orcyna | 32) umbelliferon | 49) o-chlorofenol |
| 16) metol | 33) kw. chloranilowy | 50) nipagina |
| 17) amidol | 34) kw. 1-hydroksy-2-
naftoesowy | |

Większość z wyliczonych połączeń w nieobecności UO_2^{++} jest oscylograficznie nieaktywna, te z nich jednak, które tworzą obrazy własne (np. barwniki z grupy trójfenylometanu), zmieniają pod wpływem uranu całkowicie ich kształt.

W wyżej przytoczonym zestawieniu związków uderza fakt, że choć należą one do różnych klas połączeń organicznych, wszystkie zawierają grupy hydroksylowe typu fenolowego; nieaktywność takich związków, w których proton hydroksylu zastąpiono rodnikiem (np. fenol-anizol) potwierdza decydujące znaczenie grup OH. Dalszym dowodem na specyficzność oddziaływania grupy fenolowej jest fakt, że UO_2^{++} nie tworzy

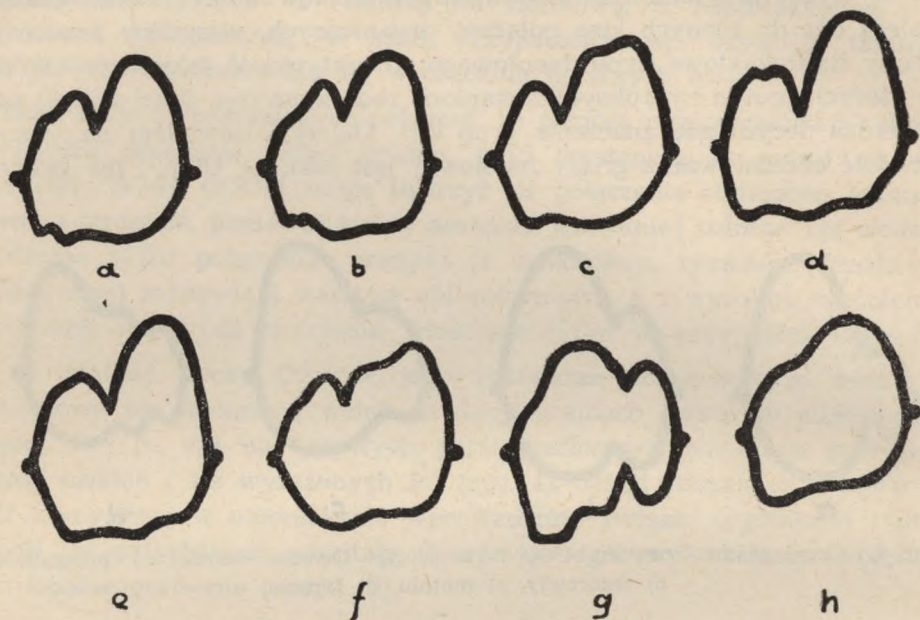


Ryc. 2. Oscylogramy rozworu UO_2^{++} w cieczy Diversa wobec: a) pirogallolu, b) rezorcyny, c) metolu, d) tymolu

swych charakterystycznych obrazów wobec typowych połączeń kompleksujących, które jednak nie posiadają fenolowych grup OH (jak np. kwas szczawiowy, malonowy, fenylooctowy, ftalowy, winowy, cytrynowy, askorbinowy, EDTA, metylamina, heptylamina, anilina, fenylenodwuminy, pirydyna, chinolina, urotropina, o-fenantrolina, hydrazyna, CO_3^{--} , F^- , Cl^- , CNS^-). Dodatki pewnych, silnie wiążących się z uranem anionów zmniejszają nawet jego wcięcie oscylopolarograficzne powstające wobec fenoli, co stwarza pewną możliwość porównawczego określenia siły wiązania. Wyraźna analogia z roztworami wodnymi, w których związki fenoli z UO_2^{++} były już niejednokrotnie badane, przemawia także za związaniem uranylu z tymi połączeniami poprzez ich tlen funkcyjny. W kilku tylko przypadkach stwierdzono pewną zdolność tworzenia wcięć oscylograficznych przez połączenia UO_2^{++} z innymi typami połączeń organicznych (np. z etanolaminą, trójjetanolaminą, ryboflawiną, nioksymem i typtofanem).

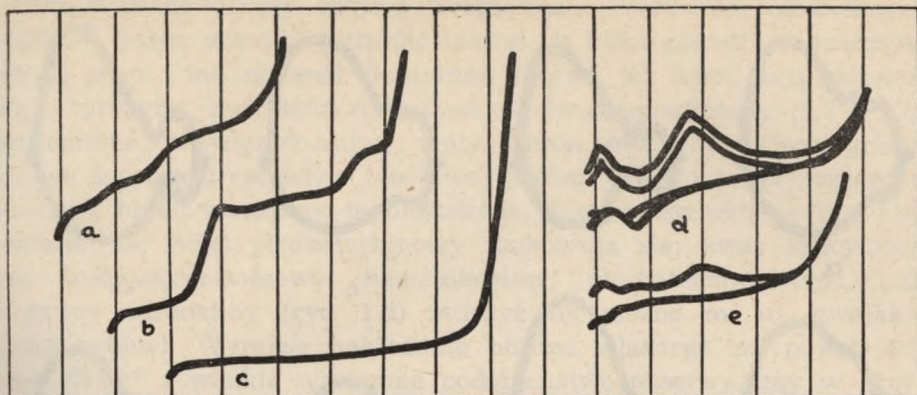
Omawiane połączenia wykazują niejednakową zdolność tworzenia wcięć oscylograficznych wobec uranylu: np. w przypadku oksyny, pirogallolu, α -naftolu, fioletu pirokatechinowego, pirokatechiny, 1,5-

i 2,7-dwuoksynaftalenów wcięcia powstają już przy niewielkim stężeniu UO_2^{++} i danego związku, a większy ich nadmiar powoduje nawet znaczną deformację obrazu, utrudniającą interpretację (ryc. 5 a, b, c, d). Pomiary ilościowe wykazały, że w poszczególnych przypadkach wykrywalne wcię-



Ryc. 3. Oscylogramy roztworów UO_2^{++} w roztworze $2n NH_4NO_3-0,2n NH_4OH$ wobec: a) pirokatechiny, b) adrenaliny, c) fioletu pirokatechinowego, d) DOPA, e) czerwieni pirogallolowej, f) kwasu gallusowego. Dla porównania zamieszczono: g) MoO_4^{--} wobec pirokatechiny w roztworze $2n NH_4NO_3-0,2n NH_4OH$, h) czysty roztwór podstawowy

cia otrzymuje się już w stężeniach rzędu 10^{-5} m. UO_2^{++} (ok. 10—20 ppm) z roztworów świeżo przyrządzonych. Czulość taką należy uznać za wysoką, biorąc pod uwagę wielkość cząstek związku i małą prawdopodobnie liczbę elektronów zużywaną przy ich redukcji. W przypadkach innych związków stężenie substratów musi być znacznie większe, jeszcze inne są niemal zupełnie nieaktywne, a wreszcie pewne związki, np. ferron i kwas acetylosalicylowy, powodują powstawanie wcięć dopiero przy ograniczeniu polaryzacji ujemnej. Wydaje się, że obecność niektórych podstawników w pierścieniu obniża aktywność tych związków, zapewne na skutek powstania przeszkód sterycznych, rezonansowych czy zmiany polarności drobin, a co za tym idzie zmiany sił wiązania i własności adsorbcyjnych. Dokładniejsze badania nad tym zagadnieniem utrudnia fakt pewnej zmienności obrazów w czasie.

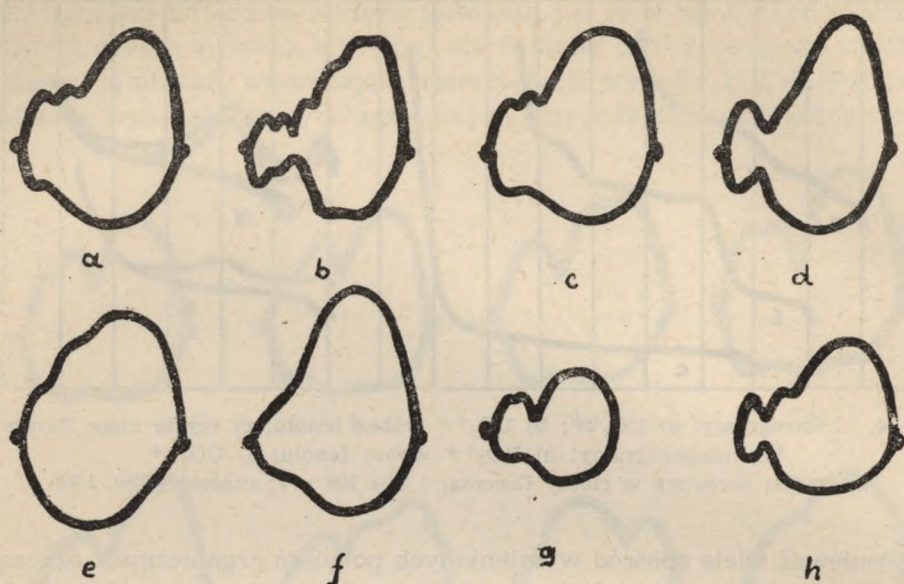


Ryc. 4. Polarogramy: a) UO_2^{++} ; b) UO_2^{++} wobec fenolu; c) czysta ciecz Diversa. Woltamperogramy: d) UO_2^{++} wobec fenolu; e) UO_2^{++} . Wszystkie roztwory w cieczy Diversa; 1 abs 200 mV; czułość galw. 1/30

Ponieważ wiele spośród wymienionych połączeń organicznych oznacza się aktywnością powierzchniową, zbadano dla porównania szereg substancji nie posiadających aromatycznych grup OH, znanych jednak z własności adsorbcyjnych. Okazało się, że takie związki, jak: żelatyna, pirydyna, benzydyna, aminy i alkohole w obecności UO_2^{++} nie powodowały powstania wcięć, przeciwnie, niektóre z nich powodują zmniejszenie lub nawet całkowity zanik wcięć UO_2^{++} — (Ph).

Przeprowadzono również porównawcze badania nad $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_4$, UO_3 i U_3O_8 w cieczy Diversa i stwierdzono, że związki te ani nie rozpuszczają się, ani nie reagują z Ph w widoczny sposób, a na oscylogramach nie powstają w tych przypadkach żadne wcięcia. Można więc przypuszczać, że stopniowa utrata reaktywności roztworów UO_2^{++} w czasie spowodowana jest powstawaniem trudno rozpuszczalnych uranianów. Ponadto należy dodać, że strącone z roztworów wodnych połączenia UO_2^{++} — Ph są aktywne w cieczy Diversa tylko wówczas, jeżeli zostały utrzymane w środowisku alkalicznym (NaOH). Zakwaszenie amoniaku za pomocą HNO_3 powoduje nagły zanik i barwy roztworu i wcięć oscylograficznych. Interesujące jest, że ponowne zalkalizowanie roztworu nie powoduje ponownego pojawiania się obrazu, zachodzi natomiast wytrącenie się osadu.

Zjawisko wiązania UO_2^{++} przez fenole ma miejsce w pewnych przypadkach również w kwaśnych roztworach wodnych, np. w 1 n H_3PO_4 ; dodając stopniowo pirokatechiny obserwujemy zanikanie wcięcia UO_2^{++} , a powstawanie innego wcięcia katodowego przy potencjałach bardziej ujemnych.



Ryc. 5. Oscylogramy UO_2^{++} w cieczy Diversa wobec: a) fenolu, roztwór rozcieńczony; b) fenolu, roztwór stężony; c) orcyny, roztwór rozcieńczony; d) orcyny, roztwór stężony; e) fenolu z dodatkiem J^- ; f) fenolu z dodatkiem etanolu; g) fenolu przy ograniczeniu polaryzacji dodatniej; h) fenolu przy ograniczeniu polaryzacji ujemnej

Skład roztworu podstawowego wywiera decydujące znaczenie na powstawanie oscylograficznie aktywnych połączeń omawianego typu: układ $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ wyraźnie faworyzuje taką możliwość. Stosując inne amoniakaty ($\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$, $\text{NH}_4\text{CNS} \cdot n\text{NH}_3$, $\text{NaCNS} \cdot n\text{NH}_3$) otrzymuje się rezultaty znacznie gorsze. W roztworach wodnych zawierających NH_4OH i NH_4NO_3 w niektórych przypadkach wcięcia na oscylogramach w ogóle nie powstają, w innych, np. wobec hematoksyliny, pirokatechiny, adrenaliny, fioletu pirokatechinowego, DOPA, czerwieni pirogallolowej charakterystyczne obrazy można otrzymać także i w tych warunkach już przy stężeniu substancji organiczej 10—20 ppm. Obecność jonów J^- , lub etanolu w roztworze powoduje, w zależności od stężenia, zmniejszanie lub zanik wcięć $\text{UO}_2^{++} - \text{Ph}$ (ryc. 5 e, f).

Ostatecznie więc stwierdzić można, że ani własności solotwórcze czy kompleksotwórcze, ani własności adsorpcyjne czy nawet obecność grup OH nie wystarczają same do utworzenia przez dany związek oscylograficznie aktywnego połączenia z UO_2^{++} , ale, że musi tu mieć miejsce ponadto specjalna konfiguracja drobiny i odpowiednie środowisko procesu.

Otrzymywane obrazy oscylopolarograficzne roztworów omawianych związków wobec uranylu podzielić można na kilka nieostro zaznaczających się grup. I tak, niemal identyczne krzywe, jak fenol, dają również: krezol, tyrozyna, hydrochinon, naftosalol, dwuoksynaftaleny (1,5 i 2,7), etanoloamina, trójetanoloamina, umbelliferon (ryc. 1 a). Oscylogramy podobne do obrazu czerwieni fenolowej (wobec UO_2^{++}) tworzy czerwień krezolowa, błękit tymolowy, fenoloftaleina, fluoresceina, oksyna (ryc. 1 b). Podobnie jak fiolet pirokatechinowy zachowują się: kwas salicylowy, kwas hydroksynaftoesowy, hematoksyлина, pirokatechina (ryc. 1 c). Do grupy adrenaliny (ryc. 1 d) zaliczyć by można m. in. gwajakol i p-aminofenol. Wyraźne nakładanie obrazu własnego na powstający wobec UO_2^{++} i wielkie wzajemne podobieństwo obserwujemy w przypadku alizaryny, chinalizaryny i purpuryny (ryc. 1 e). Jeżeli mamy do czynienia z substancjami, wobec których charakterystyczne dla uranylu wcięcia powstają trudniej — często rejestrujemy przebieg jak na ryc. 2c; z takimi obrazami spotykamy się np. w przypadku metolu, moryny, stilbestrolu, streptomycyny i waniliny. Jedynie obrazy pirogallolu, rezorcyny, naftorezorcyny (przy większych stężeniach), tymolu oraz morfiny nie dają się sklasyfikować w żadnej z wymienionych grup (ryc. 2a, b).

Oczywiście klasyfikacja ta ma charakter jedynie orientacyjny i podkreśla przypadki bardziej skrajne. Wynika to z wielkiej zależności obrazów od wartości składowych prądu polaryzacji, od stężenia UO_2^{++} i Ph i zakłóceń spowodowanych aktywnością powierzchniową Ph oraz nakładania się własnego obrazu Ph i wywoływanego. Pomimo jednak tych zastrzeżeń stwierdzić można, że otrzymywane obrazy wykazują na ogół wielkie wzajemne podobieństwo i bardzo zbliżone wartości Q (tab. 1). Stopień podobieństwa sugeruje, że nie jest ono zjawiskiem przypadkowym, że mechanizmy wszystkich procesów muszą być podobne i że czynnikiem sterującym przebieg krzywej jest raczej uran, a nie reszta organiczna. Przypuszczenie to znajduje potwierdzenie w fakcie, że np. jon MoO_4^{--} reagując z tymi samymi związkami organicznymi tworzy również charakterystyczne obrazy o znacznym wzajemnym podobieństwie, jednak całkowicie odmienne od obrazów uranu (ryc. 3 g).

Jak wspomniano, obrazy UO_2^{++} wobec fenoli są zależne od zakresu polaryzacji elektrody. Jeżeli stałą i zmienną składową prądu ustali się w ten sposób, że nie jest osiągnięty potencjał prawego punktu oscylogramu, to na krzywych typu fenolowego zmniejsza się lub zanika pierwsza fala wcięć, a pogłębia się wcięcie katodowe bardziej ujemne. Jeżeli nie jest wykształcony lewy punkt oscylogramu, obserwujemy zjawisko odwrotne: zachodzi pogłębienie wcięcia anodowego i bardziej dodatniego katodowego, a maleje wcięcie bardziej negatywne (ryc. 5 g, h). W przypadku, gdy oba punkty oscylogramu są źle wyrażone, obrazy

typu fenolowego stają się podobne do obrazów gwajakolu. W typie pirogallolu przy ograniczeniu potencjałów dodatnich zachodzi spłylenie obu wcięć. Obrazy otrzymywane przy pomocy elektrody stacjonarnej (w formie drucika platynowego pokrytego elektrolitycznie warstewką rtęci) nie różnią się zasadniczo od obrazów powstałych przy zastosowaniu elektrody kroplowej. Natomiast na elektrodzie tryskającej wcięcia, szczególnie bardziej dodatnie, są płytsze.

Liczbowe wartości Q dla kilku przypadków zamieszczone są w tabelce 1.

Tabela I

Roztwór		Substraty: $UO_2^{++} + \dots$	Położenie wcięcia (Q)		
			katodowego		anodo- wego
Ciecz Diversa	1.	fenol	0,22	0,33	0,23
	2.	oksyina	0,22	0,37	0,20
	3.	czerwień fenolowa	0,30	0,40	0,23
	4.	m-krezol	0,29	0,37	0,26
	5.	pirokatechina	0,20	0,43	0,20
	6.	adrenalina	0,21	0,38	0,20
	7.	fiolet pirokatechinowy	0,20	0,41	0,20
	8.	2,7-dwuoksynaftalen	0,29	0,39	0,27
	9.	rezorcyna	0,30	(?)	0,27
	10.	β -naftol	(0,27)	0,40	0,27
NH_4OH NH_4NO_3	1.	adrenalina		0,42	
	2.	hematoksylina		0,41	
	3.	pirokatechina		0,44	
	4.	fiolet pirokatechinowy		0,41	
	5.	DOPA		0,43	
	6.	kwask gallsowy		0,43	
	7.	tanina		0,44	
	8.	czerwień pirogallowa		0,43	
	9.	rutyna		0,46	
	10.	pirogallol		0,45	

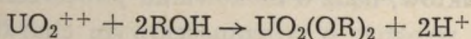
Jak wspomniano, na polarogramach UO_2^{++} w cieczy Diversa występują niskie i rozmyte fale (37), z których najwyraźniejsza przy $E_{1/2}$ ok. $-0,32$ V (względem rtęci w cieczy Diversa); wobec oksyny lub fenolu fale stają się lepiej zdefiniowane i występują odpowiednio przy $E_{1/2}$ $-0,37$ V i $-0,31$ V. Biorąc pod uwagę, że potencjał rozkładowy cieczy wobec uranu i Ph wynosi około $-0,95$ V (wobec samego uranu nawet około $-0,85$ V), dla wymienionych związków potencjał $E_{1/2}$ fali

polarograficznej odpowiada w przybliżeniu wartości Q drugiego wcięcia. Zastosowanie jonów pilotujących o znanym $E_{1/2}$ prowadzi do podobnego wniosku.

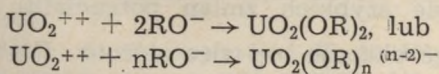
Celem określenia selektywności oscylograficznego oznaczania UO_2^{++} wobec wymienionych związków organicznych zbadano w analogicznych warunkach zachowanie jonów pospolitszych metali: potasowców, wapniowców, Cu^{++} , Ag^+ , Zn^{++} , Al^{+++} , Tl^+ , La^{+++} , Ce^{++++} , Pr^{+++} , Nd^{+++} , Zr^{++++} , Th^{++++} , Sn^{++} , Pb^{++} , Sb^{+++} , Bi^{+++} , VO_4^{---} , Cr^{+++} , CrO_4^{--} , Mn^{++} , Fe^{+++} , Co^{++} , Ni^{++} i stwierdzono, że żaden z nich nie dawał krzywych podobnych do obrazów uranu, a jedynie MoO_4^{--} oznaczał się wobec niektórych połączeń podobnie wielką aktywnością, dając jednakże, jak już wspomniano, obrazy całkowicie odmienne.

Podczas badań nad zachowaniem UO_2^{++} wobec α -naftolu stwierdzono, iż położenie wcięcia anodowego ulega znacznym zmianom w czasie wzrostu kropli lub w czasie zmian zakresu polaryzacji elektrody: im bardziej negatywny potencjał osiąga elektroda lub, im wcześniejsze jest stadium kropli, tym dalej wcięcie to przesunięte jest w kierunku potencjałów dodatnich. Podobne zjawisko obserwowali Prokeš i Vorel (16) na oscylogramach barbiturowców w roztworze Na_2HPO_4 , jednakże w ich przypadku wcięcie redukcji wędrowało w czasie wzrostu kropli w kierunku wartości dodatnich. Można przypuszczać, że w obydwu przypadkach przesunięcie to spowodowane jest zmianami stężenia substancji powierzchniowo aktywnych lub kompleksujących na elektrodzie.

Uran tworzy związki z Ph zapewne zgodnie z reakcją:



albo, jeżeli przyjmiemy, że fenol jest zdysocjowany na skutek protonobiorczego charakteru roztworu:



Wersja 1 tłumaczy dobrze, dlaczego po zakwaszeniu roztworu związki uranylu z fenolami ulegają rozkładowi (odbarwieniu), a wcięcie oscylograficzne zanikowi.

O tym, że powstające wcięcia nie mają charakteru czysto dyfuzyjnego świadczy szereg zjawisk: wielka wrażliwość wcięć na zakres polaryzacji elektrody, wyraźna różnica między wynikami oscylograficznymi i polarograficznymi; fakt, że nawet przy dużym stężeniu związków krzywa nie jest ucinana w miejscu wcięcia, spływanie wcięć wobec żelatyny i na elektrodzie tryskającej. Przeciwno wyłączności zjawisk adsorbcyjno-pojemnościowych świadczy kształt wcięć oraz wyraźna ich zależność od zakresu polaryzacji. Dalsza

interpretacja zjawisk przemawia także przeciwko czysto kinetycznemu i czysto katalicznemu charakterowi procesu.

O powstawaniu artefaktów wnioskować można ze zmniejszenia się wcięć pod wpływem żelatyny i na elektrodzie tryskającej oraz ze zmian obrazu przy zmianach zakresu polaryzacji, a wreszcie z różnic między krzywą oscylograficzną a polarograficzną. Zmniejszenie wcięć na elektrodzie tryskającej i wobec żelatyny może również świadczyć o procesach kinetycznych. Za istnieniem zjawisk adsorpcyjno-pojemnościowych przemawiają: różnice w czułości między oscylografią i polarografią, zmniejszenie się wcięć przy stosowaniu elektrody tryskającej oraz pod wpływem etanolu lub wody. Należy także wziąć pod uwagę, że w roztworach wodnych wiele z omawianych związków znanych jest z silnej aktywności powierzchniowej, a ponadto postulowane było powstawanie w czasie redukcji UO_2^{++} w środowisku neutralnym lub zasadowym filmów UO_2^{++} i UO_2OH na elektrodzie [10]. Wysoka czułość oraz występowanie barw w roztworach sugeruje możliwość deformacji drobin i procesów katalitycznych.

Możliwość, że przyczyną powstawania wcięć jest chemiczne utlenianie związków organicznych przez U^{+6} nie jest do przyjęcia z powodu zbyt słabych zdolności utleniających uranylu i odmiennego zachowania się ich wobec innych utleniaczy.

Brak wysokich szczytów woltamperometrycznych świadczyć może bądź o nietrwałości artefaktów, bądź o blokowaniu powierzchni elektrody produktami reakcji, albo wreszcie o pojemnościowym charakterze wcięć (zjawiska pojemnościowe, zgodnie z równaniem $i_c = c \frac{dV}{dt}$ ujawniają się szczególnie dobrze w czasie szybkich zmian potencjału).

Ostatecznie geneza wcięć okazuje się więc złożona. Prawdopodobnie nierozpuszczalne związki uranu tworzą z odpowiednimi partnerami organicznymi rozpuszczalne połączenia o specjalnych własnościach, a transport tych połączeń i ich stężenia na powierzchni elektrody warunkowane są nie tylko procesami dyfuzji, lecz także i adsorpcji. Zagęszczone w ten sposób związki ulegając redukcji, tworzą artefakty oraz rodzaj filmu na elektrodzie, który z kolei odpowiedzialny jest za efekty pojemnościowe. Prawdopodobnie powyższe procesy komplikowane są zjawiskami kinetycznymi (protonizacji, rekombinacji czy reakcji między produktami), a być może i katalitycznymi.

Tłumaczenie to należy traktować oczywiście jako propozycję rozwiązania zagadnienia, a nie jako jego ostateczne opracowanie.

PIŚMIENICTWO

1. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Vierte Auflage, 2 Ergänzungs-
werk B VI Berlin, Springer-Verlag, 1944, ss. 138, 767, 1065.
2. Colichman E. L.: Anal. Chem. **27**, 1559 (1955).
3. Frumkin A. N.: Trans. Farad. Soc. **55**, 156 (1959).
4. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Achte Aufl. Syst. Num. **55**,
str. 269.
5. Gochstejn Ja. P., Gao Čaj Sen: Ž. fiz. chim. **35**, 1611 (1961), **35**, 1699
(1961) oraz Ž. nieorg. chim. **6**, 157 (1961); **6**, 1821 (1961).
6. Grabowski Z. R.: Roczn. Chem. **27**, 285 (1953).
7. Heyrovsky J., Kalvoda R.: Oszillografische Polarographie mit
Wechselstrom, Akademie Verlag, Berlin 1960.
8. Hubicki W. oraz współprac.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin,
sectio AA, IX, 1 (1954); IX, 71 (1954); X, 43 (1955); XI, 29 (1956); XI, 40 (1956);
XII, 119 (1957); XII, 110 (1957); XIII, 11 (1958); XIII, 37 (1958); XIII, 21 (1958);
XIII, 43 (1958); XIII, 79 (1958); XIII, 97 (1958); XIV, 49 (1959); XV, 49 (1960);
XV, 41 (1960).
9. Ishibashi M., Fujinaga T., Izutsu K.: Electroanalyt. Chem. **1**, 26
(1960).
10. Kemula W., Rakowska E., Kublik Z.: Collection Czechoslov. Chem.
Communs **25**, 3105 (1960).
11. Leonard G. W., Sellors D. E.: J. Electrochem. Soc. **102**, 95 (1955).
12. Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA **XIII**,
43 (1958).
13. Matysik J.: Praca doktorska, Katedra Chemii Nieorganicznej UMCS, Lu-
blin 1961.
14. Milner G. W. C.: The Principles of Applications of Polarography and other
Electroanalytical Processes; Longmans, Green and Co. London, N. Y., To-
ronto 1958.
15. Müller A.: Z. anorg. chem. **109**, 235 (1919).
16. Prokeš J., Verel F.: Chem. Zvesti **14**, 818 (1960).
17. Rodden C. J.: Analiticeskaja chimija urana i torija. Izd. Inostr. Lit.,
Moskwa 1956.
18. Sambucetti C. J.: Proc. 2-nd U. N. International Conf. Peaceful Uses
of Atomic Energy, Geneva 1958, XXVIII, 549.
19. Šnajderman S. J., Galinker E. W.: Ž. Nieorg. Chim. **7**, 279 (1962).
20. Treindl L., Matschiner H.: Chem. Zvesti **16**, 285 (1962).
21. Vecchi E.: Rend. Accad. Nazl. Lincei **14**, 290 (1953).
22. Volkova V.: Advances in Polarography, Pergamon Press. 1960, s. 517.
23. Volkova V.: Nature **185**, 743 (1960).
24. Weber J., Koutecky J., Koryta J.: Z. Elektrochem. **63**, 583 (1959).
25. Weiss D.: Chem. Zvesti **16**, 302 (1962).
26. Willard H. H., Dean J. A.: Anal. Chem. **22**, 1264 (1960).
27. Zittel H. E.: Advances in Polarography, Pergamon Press 1960, s. 530.

РЕЗЮМЕ

Установлено, что растворы ураниловых соединений в жидком аммиаке нитрата аммония, а в некоторых случаях также и в водных растворах $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—NH}_4\text{OH}$, реагируют с органическими соединениями имеющими гидроксильные группы в ароматическом кольце. Продукты этой реакции характеризуются высокой осциллографической активностью, хотя так ион UO_2^{++} как и эти органические соединения взятые отдельно осциллографически неактивны. Делается попытка объяснения протекающих процессов при допущении сложного восстановительно-адсорбционного характера механизмов этих реакций. Рассматриваемое явление может найти практическое аналитическое применение как качественный и полуколичественный метод быстрого определения урана, отличающийся большой простотой, селективностью и точностью. Кроме того этот метод можно применять для обнаружения и определения органических соединений, реагирующих с ураном.

ZUSAMMENFASSUNG

Man stellte fest, dass Uranyl-salze im flüssigen Ammoniumnitrat-ammoniakat und in manchen Fällen auch in wässrigen $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—NH}_4\text{OH}$ Lösungen mit organischen Verbindungen reagieren die im aromatischen Ring Hydroksylgruppen besitzen. Die Produkte dieser Reaktion haben eine grosse oszillographische Aktivität, obwohl UO_2^{++} wie auch diese Verbindungen, getrennt untersucht, oszillographisch inaktiv sind. Es wird ein Versuch einer Interpretation der vorgehenden Prozesse gegeben, der auf der Annahme der Adsorbitions und Reduktions Phänomenen gestützt wurde. Diese Erscheinung kann in der analytischen Praxis als qualitative und halbquantitative oszillographische Methode zur Nachweiss und Bestimmung des Urans verwendet werden. Diese Methode ist selektiv und empfindlich, dabei einfach und schnell. Ausserdem kann sie auch zur Identifikation und zur Bestimmung der mit Uran reagierenden organischen Verbindungen benutzt werden.