

镧系元素光化学

IV 铁和铈对光还原分离铈的影响

李瑞祥

(四川大学化学系, 成都 610064)

杨汝栋

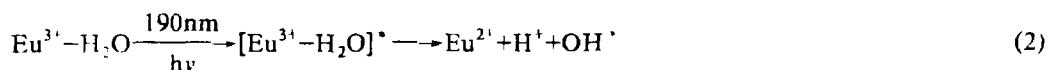
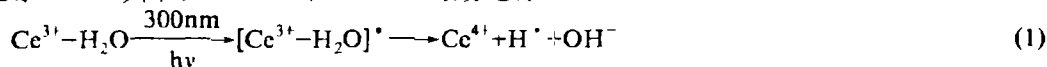
(兰州大学化学系, 兰州 730000)

本文在水溶液中以 1:1 HCOOH~HCOONa 做自由基清除剂, Na₂SO₄ 做光还原产物 Eu²⁺ 的沉淀剂, 研究了杂质铁和铈含量变化对光还原分离铈的影响, 并用紫外光谱证明了体系中是光反应生成的 Fe²⁺ 和 Ce⁴⁺ 对 Eu²⁺ 发生氧化, 致使 Eu³⁺ 光还原生成 Eu²⁺ 速度减慢, 铈的收率下降。

关键词: 镧系元素 光还原 光氧化 铈 铁和铈

前言

在镧系元素的 *f-d* 跃迁和荷移跃迁带用相应波长的光激发, 会导致相应元素发生光氧化和光还原^[1,2], 其中以 Ce³⁺^[3] 和 Eu³⁺^[4] 最易进行。



为了阻止 Eu²⁺ 被 ·OH 氧化, 本文选用 HCOOH~HCOONa 做 ·OH 的清除剂^[5]:



同时, 生成的 Eu²⁺ 还会发生光氧化:



为了抑制反应(4)的发生, 本文选用 Na₂SO₄ 将 Eu²⁺ 均相沉淀。对铁的光氧化还原也曾有大量的文献报导^[6,7]



在 Na₂SO₄ 和 HCOOH~HCOONa 体系中铈的光还原分离我们在前文已做了详细讨论^[8]。对于铁和铈在 HCOOH~HCOONa 体系中的光氧化还原以及它们对光还原分离铈的干扰, 至今未见报导。工业上用于分离提取铈的原料都含有一定量的铁和铈杂质, 光还原作为一种分离铈的新方法, 在此我们探讨这些杂质对光还原分离铈的影响机理, 进而想法消除其干扰, 这对促进光还原分离铈应用于生产实际是有重要意义的。

实验

本文于1988年3月31日收到。

本课题由国家自然科学基金资助。

一.试剂和仪器:

稀土氧化物,纯度大于 99.9%,上海跃龙化工厂,其他试剂皆分析纯。

低压汞灯 20W (253.7nm),上海灯泡厂,UV-730 分光光度计,上海大华仪表厂。

二.实验部分:

RECl_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ 、 FeCl_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液按常规方法配制。

FeCl_3 溶液的浓度是用 SnCl_2 还原, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定得。 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 直接用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定得其浓度。

光反应所需各溶液取相同体积和浓度的铈再加入同体积不同浓度的铁和铈溶液,以改变 $\text{Eu}^{3+} \sim \text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+} \sim \text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Eu}^{3+} \sim \text{Ce}^{3+}$ 体系里杂质铁和铈的含量。光反应在 N_2 保护下的操作箱中进行,产品离心分离,用蒸馏水洗涤三次,真空干燥。离心分离以及洗涤沉淀后的溶液合并于锥形瓶中。对含铁的样品用磺基水杨酸掩蔽铁,EDTA 滴定铈,对含铈的样品,直接用 EDTA 滴定总稀土,再减去所加入铈的量,即得铈量,最后计算收率。

实验结果及讨论

一. Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 及 Ce^{3+} 、 Ce^{4+} 在 $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ 溶液中的光氧化还原平衡。

1. Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的光氧化还原:

图1 a): FeCl_3 水溶液光反应前后的紫外光谱

b): FeCl_3 在 $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ 水溶液中
光反应前后的紫外光谱

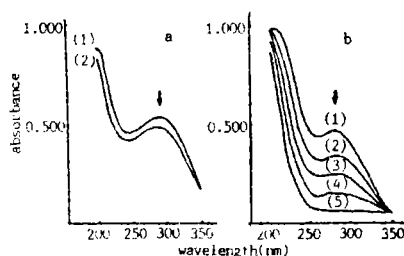


Fig.1 a)(1)Ultraviolet spectra of FeCl_3 aqueous

solution (2)UV spectra of FeCl_3 aqueous
solution after photoreduction for 10min

b)(1)UV spectra of FeCl_3 in $\text{HCOOH} \sim$
 HCOONa aqueous solution

(2)(3)(4)(5):UV spectra of FeCl_3 in
 $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ aqueous solution after
photoreaction 2,4,6 and 8 min.

从图 1a 的紫外光谱可见,经光反应 10 分钟, FeCl_3 的紫外吸收只稍有减弱,并且此溶液还可使 KMnO_4 褪色,证明有 Fe^{2+} 的生成,即 Fe^{3+} 发生了光还原^[6], 当在 FeCl_3 溶液中加入 $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ 溶液后,由于 HCOO^- 和 Fe^{3+} 的配位,溶液由近于无色变为黄色,且 Fe^{3+} 的荷移跃迁带从 300nm 移到 280nm,当每光反应 2 分钟作一条吸收曲线(图 1b), Fe^{3+} 的荷移峰迅速消失,可见 $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ 的加入有利于 Fe^{3+} 的光还原, Fe^{3+} 可被 CO_2 进一步还原。

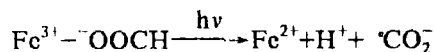


图 2a 为 FeSO_4 的紫外光谱(含微量 Fe^{3+}), 当光反应 5 分钟, Fe^{3+} 的吸收峰明显上升,这说明 Fe^{2+} 发生了光氧化。但在 FeSO_4 溶液中加入 $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ 后(图 2b)光反应 4 分钟 Fe^{3+} 的吸收峰几乎消失。

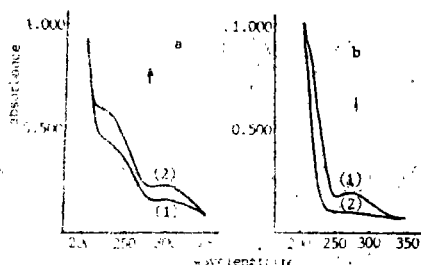


图2 a) FeSO_4 (含微量 Fe^{3+}) 水溶液光反应前后的紫外光谱
b) FeSO_4 在 $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ 水溶液中光反应前后的紫外光谱

Fig.2 a)(1) UV spectra of FeSO_4 (containing Fe^{3+}) aqueous solution
(2) UV spectra of FeSO_4 aqueous solution after photoreduction for 5 min.
b)(1) UV spectra of FeSO_4 in $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ aqueous solution
(2) UV spectra of FeSO_4 in $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ after photoreaction for 4 min.

2. Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 的光氧化还原:

图 3a 和图 3b 比较: 由于 Ce^{3+} 和 HCOO^- 配位, 220nm 处的吸收峰增高。经光反应后, 两个样品中 Ce^{3+} 的吸收都有所减弱, 此溶液可使 KI 淀粉溶液变蓝, 证明生成了氧化性的 Ce^{4+} 。

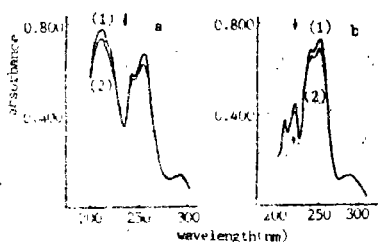
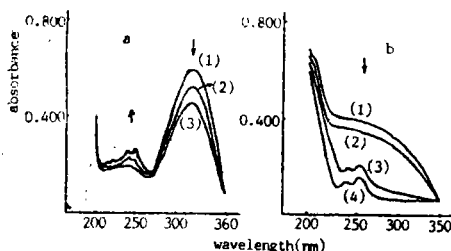


图3 a) $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 在 $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ 溶液中光反应前后的紫外光谱

b) $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液光反应前后的紫外光谱
Fig.3 a)(1) UV spectra of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ in $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ aqueous solution
(2) UV spectra of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ in $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ aqueous solution after photoreaction for 30 min.
b)(1) UV spectra of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ aqueous solution
(2) UV spectra of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ aqueous solution after photoreaction for 30 min.

图4 a) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液光反应前后的紫外光谱
b) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 在 $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ 水溶液中光反应前后的紫外光谱

Fig.4 a)(1) UV spectra of $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ aqueous solution
(2)(3) UV spectra of $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ aqueous solution after photoreaction for 10 and 30 min.
b)(1) UV spectra of $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ in $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ aqueous solution
(2) UV spectra of $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ in $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ aqueous solution after kept in air for 5 min.
(3)(4) UV spectra of $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ in $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ aqueous solution after photoreaction for 5 and 8 min.



从图4可见, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ 溶液经紫外光照射, Ce^{4+} 都不稳定, 发生光还原。 Ce^{4+} 在 $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ 溶液中本身就不稳定, 经光照加速了 Ce^{4+} 的还原。由于 Ce^{3+} 可被光氧化, 反应体系最终趋于 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 的光氧化还原平衡。

二. 铈铁体系中铁含量变化对光还原分离铈的影响

1. Fe^{3+} 含量变化对诱导时间(从光反应开始到 EuSO_4 沉淀析出需要的时间)和收率的影响。

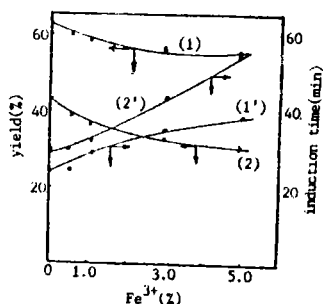


图5 铁含量变化对诱导时间和收率的影响关系

Fig.5 Yield and induction time versus Fe^{3+} concentrations

conditions: (1), (1'): $[\text{EuCl}_3] = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,

$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$[\text{HCOOH}] = [\text{HCOONa}] = 0.30 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,

photoreaction time: 14 hours

(2), (2'): $[\text{EuCl}_3] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,

$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$[\text{HCOOH}] = [\text{HCOONa}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,

photoreaction time: 12 hours

结果见图5, 由于 Fe^{3+} 含量增加, 光氧化还原达到平衡时 Fe^{3+} 的浓度也增加, 对 Eu^{2+} 的氧化也严重。结果, Fe^{3+} 含量愈高, 诱导时间愈长, 铈收率也愈低。

另外, 较高浓度的 Na_2SO_4 有利于 Eu^{2+} 沉淀, 减少了 Fe^{3+} 对 Eu^{2+} 的氧化; 同时, 较高浓度的甲酸甲酸钠能更有效地清除 $\cdot\text{OH}$, 这有利于 Eu^{3+} 和 Fe^{3+} 的光还原, 减少了 Fe^{3+} 的干扰。结果, 较高浓度的 Na_2SO_4 和 $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$, 缩短了诱导时间, 提高了收率。

2. 铈中 Fe^{2+} 含量变化的影响: Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的影响一致, 这是由于无论是 Fe^{2+} 还是 Fe^{3+} 当光氧化还原达平衡时, Fe^{3+} 含量一样的缘故。由于 Fe^{3+} 的光还原需一定时间, 其含量越高, 需时越长, 因而含 Fe^{3+} 的样品比相应含 Fe^{2+} 的诱导时间要长。

三. 铈中 Ce^{3+} 含量变化对光还原分离铈的影响:

图6 铈的收率和诱导时间随 Ce^{3+} 含量的变化

Fig.6 Yield and induction time of europium versus Ce^{3+}

concentration

conditions: photoreaction time: 12 hours,

$[\text{EuCl}_3] = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

(1), (1'): $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,

$[\text{HCOOH}] = [\text{HCOONa}] = 0.30 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

(2), (2'): $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,

$[\text{HCOOH}] = [\text{HCOONa}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

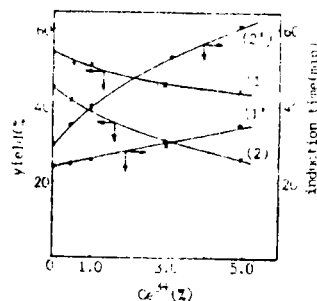


图6结果可知, 铈对光还原分离铈的影响和铁的相似。从中也可看出, 较高浓度的 Na_2SO_4 , $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ 也能抑制铈的干扰, 提高铈的收率, 缩短诱导时间。

结 论

光还原分离铈时, 体系中铁和铈的存在会产生严重的干扰, 其含量越高, 干扰越大。另外, Na_2SO_4 和 $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ 浓度的提高, 对铁和铈的干扰有抑制作用。

参 考 文 献

- [1] Jorgensen, C. K., *Mol. Phys.*, **5**, 271(1962).
- [2] Bernes, J. C., *J. Chem. Soc.*, 3886(1964).
- [3] Heidt, L. J., Mcmillan, A. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3135(1954).
- [4] Haas, Y., Stein, G., Tomkiemicz, M., *J. phys. Chem.*, **74**, 2558(1970).
- [5] Nagav, A., Matusmoto, A., *Polyhedron*, **2**, 63(1983).
- [6] David, F., David, P. G., *J. Phys. Chem.*, **80**, 579(1976).
- [7] David, P. G., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **23**, 1294(1972).
- [8] 李瑞祥、李小静、杨汝栋, 化学学报, **47**, 861(1989).

INFLUENCES OF IRON AND CERIU ON PHOTOREDUCTION SEPARATION EUROPIUM

Li Ruixiang

(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Yang Rudong

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

In this paper, the influences of iron and cerium on the yield and induction time of photoreduction europium are investigated using low pressure mercury lamp(20W) as the light source, the mixture of formic acid and sodium formate as scavenger for OH radical and sodium sulfate as precipitating agent for europium(II). The results of ultraviolet spectra show that the iron(II) and cerium(III) can be oxidized to iron(III) and cerium(IV) in the photochemical process. The europium(II) is oxidized by iron(III) and cerium(IV) formed in this system. So that, the yield of photoreduction europium decreases and the induction time of photochemical process increases respectively with increasing iron(III) and cerium(III) concentrations in the solution to be radiated and the increasing of concentrations of sodium sulfate, formic acid and sodium formate can retard the influences of iron and cerium on photoreduction europium

Keywords: lanthanide photoreduction photooxidation europium iron cerium