

稀土离子与硫氰酸根及硝酸根的络合作用

黄春辉 李标国 周永芬
张宏健 李俊然 徐光宪*

(北京大学化学系)

摘 要

在25°C下,以2MNaClO₄维持水相的离子强度恒定,用离子交换法测定了除Ce和Pm以外的镧系元素及钇与CNS⁻和NO₃⁻的络合作用。用北京大学6912计算机处理了实验数据。结果表明:(1)RE³⁺与CNS⁻的络合作用不大,当[CNS⁻]≤1.5M时,主要以RE(CNS)²⁺,RE(CNS)₂⁺及RE(CNS)₃三种络合物形式存在;镧系元素与CNS⁻的络合度Y₍₁₎随原子序数Z的增大,总的趋向是增大,钇的Y₍₁₎值为最小。(2)RE³⁺与NO₃⁻的络合作用较弱,当[NO₃⁻]≤1.5M时,主要的络合物是RENO₃²⁺;各镧系元素与NO₃⁻的Y₍₁₎随Z的增大,总的趋向是减小,钇的Y₍₁₎值最小。(3)在本实验中,稀土络合离子在树脂上的吸附量是可以忽略不计的。

一、引 言

萃取剂在萃取稀土时,受水相中介质的影响很大,这种情况以季铵盐为萃取剂时表现更为突出。例如以N₂₂₂为代表的甲基三烷基铵的各种盐对稀土的萃取行为就大不相同。甲基三烷基铵硝酸盐对稀土的萃取,其萃取率随原子序数增大而减小;而甲基三烷基铵硫氰酸盐对稀土的萃取,其萃取率随原子序数增大而增大;钇在两个萃取体系中萃取率都较低,因而它在稀土萃取次序中位置有很大变化,生产上曾利用这一现象将钇从混合稀土中提取出来。为了搞清这一问题的实质,我们准备从水相中稀土离子与硫氰酸根及硝酸根的络合作用以及有机相的组成结构等两个方面进行研究。

由于水相中稀土与各种无机阴离子配体的络合作用较弱,络合常数不易测准。总结现有文献,可以看到,不同作者由于采用了不同的实验条件和方法,对同一元素所得结

本文于1981年1月29日收到。

* 76届学生钟裕龙和凌小平参加了部分工作。

果往往相差很多,而且数据不全,可比性差^[1-7]。

我们选用阳离子交换法,在25°C下,用NaClO₄维持离子强度恒定,对除Ce和Pm以外的13个镧系元素及钷与CNS⁻,NO₃⁻的络合作用进行了测定。

二、实验部分

1. 试剂 所用稀土纯度均为99.5%以上。高氯酸、高氯酸钠、硫氰酸钠、硝酸钠等均为分析纯试剂。溶液全部用二次交换水配制。

2. 树脂 40—60目强酸性阳离子交换树脂,水浸装柱,用1N HCl淋洗至用KCNS检查无Fe³⁺为止。再用1N NaCl淋洗,将树脂转为钠型,当洗出液的pH达到5左右,即可认为置换已经完全。再用二次交换水冲洗至无Cl⁻为止。吸滤,60—70°C烘干,过筛封存备用。

3. 实验步骤 考虑到树脂交换容量及分析误差,树脂用量规定为2.000克,用NaClO₄维持水相钠离子恒定为2M。在100毫升水相中稀土的总含量约为0.1—0.4毫摩尔(mM),将配制好的溶液与树脂共置于磨口锥形瓶中,25°C恒温振荡1个半小时,取平衡水相50毫升用标准EDTA滴定,求得平衡水相浓度,树脂相稀土交换量由差减法求得。

三、数据处理

1. 基本假定 假定在水溶液中,稀土离子RE³⁺与硫氰酸根或硝酸根(均以L⁻表示),有以下几种络合反应,其络合常数为β₁、β₂、β₃。



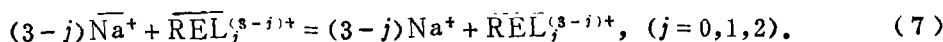
由于是阳离子交换树脂,因此只有RE³⁺、REL²⁺、REL₂⁺在树脂上和水相间有交换,令L₀、L₁、L₂分别为此三种阳离子在树脂上和水相间的分配比,根据定义则有:

$$l_0 = \frac{[\overline{\text{RE}^{3+}}]}{[\text{RE}^{3+}]}, \quad (4)$$

$$l_1 = \frac{[\overline{\text{REL}^{2+}}]}{[\text{REL}^{2+}]}, \quad (5)$$

$$l_2 = \frac{[\overline{\text{REL}_2^{+}}]}{[\text{REL}_2^{+}]}. \quad (6)$$

对于三种离子在树脂和水溶液之间的交换反应可用下式表示:



$$K_j = \frac{[\text{Na}^+]^{(3-j)}[\overline{\text{REL}}_j^{(3-j)+}]}{[\overline{\text{Na}^+}]^{(3-j)}[\text{REL}_j^{(3-j)+}]}$$

在离子强度恒定时, K_d 为一常数, 若维持 $[Na^+]$ 与 $[\overline{Na^+}]$ 恒定, 则 l_0, l_1, l_2 就是一个常数。

令 C_{RE} 表示平衡时水相稀土总浓度, $\overline{C_{RE}}$ 为平衡时树脂相稀土总浓度, 则有:

$$C_{RE} = [RE^{3+}] + [REL^{2+}] + [REL_2^+] + [REL_3],$$

$$\overline{C_{RE}} = [\overline{RE^{3+}}] + [\overline{REL^{2+}}] + [\overline{REL_2^+}].$$

根据定义, 稀土在两相间的总分配比 φ 可表示为

$$\varphi = \frac{\overline{C_{RE}}}{C_{RE}} = \frac{[\overline{RE^{3+}}] + [\overline{REL^{2+}}] + [\overline{REL_2^+}]}{[RE^{3+}] + [REL^{2+}] + [REL_2^+] + [REL_3]}, \quad (8)$$

将(1)——(6)式代入(8)式:

$$\varphi = \frac{l_0 + l_1\beta_1[L^-] + l_2\beta_2[L^-]^2}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3}. \quad (9)$$

若络合剂起始浓度较大而稀土浓度较低时, 可用起始络合剂浓度代替 $[L^-]$, 再维持 l_0, l_1, l_2 为常数。此时由不同的 $[L^-]$ 及相应的 φ , 按上式可求解 $\beta_1, \beta_2, \beta_3, l_0, l_1$ 及 l_2 等常数。

如前所述, 只有当水相和树脂相钠离子浓度恒定时, 分配比 l_0, l_1, l_2 才是常数。用 $NaClO_4$ 为介质可方便的维持水相钠离子恒定, 当稀土不是示踪量时, 要求由实验直接维持树脂相的钠离子恒定则比较困难。我们用内插法求得了两相钠离子均为恒定时的稀土分配数据, 即在一定的树脂用量及一定的稀土起始浓度的情况下, 改变络合剂用量, 分别求得各种情况下的树脂相稀土总含量 $\overline{C_{RE}}$, 列于表1并以 $\overline{C_{RE}}$ 对 $[L^-]$ 作图。图1(a)表示了镱的一组实验数据, 曲线表示出固液两相达到平衡后树脂相上镱的总含量与络合剂

表1 镱在树脂相及水相间的分配情况

(溶液 100 毫升, 树脂 2.000 克, 平衡 pH≈5)

原始镱 浓度(M)	络合剂 浓度(M)	平衡水相 镱总量 (mM)	平衡树脂 相镱总量 (mM)	原始镱 浓度(M)	络合剂 浓度(M)	平衡水相 镱总量 (mM)	平衡树脂 相镱总量 (mM)
9.230×10^{-4}	0	0.0410	0.0513	1.784×10^{-3}	1.055	0.1369	0.0415
"	0.2103	0.0494	0.0429	"	1.266	0.1430	0.0354
"	0.4232	0.0569	0.0354	2.215×10^{-3}	1.055	0.1700	0.0515
"	0.6319	0.0618	0.305	"	1.266	0.1781	0.0434
1.169×10^{-3}	0.2103	0.0607	0.0562	"	1.477	0.1841	0.0374
"	0.4232	0.0719	0.0450	"	1.688	0.1893	0.0322
"	0.6319	0.0778	0.0391	2.707×10^{-3}	1.055	0.2058	0.0649
"	0.8463	0.0840	0.0329	"	1.266	0.2178	0.0529
1.415×10^{-3}	0.4232	0.0867	0.0548	"	1.477	0.2261	0.0446
"	0.6319	0.0948	0.0467	"	1.688	0.2321	0.0386
"	0.8463	0.1015	0.0400	3.261×10^{-3}	1.266	0.2643	0.0618
"	1.055	0.1076	0.0339	"	1.477	0.2728	0.0533
1.784×10^{-3}	0.6319	0.1182	0.0602	"	1.688	0.2805	0.0456
"	0.8463	0.1290	0.0494	"	1.899	0.2866	0.0395

浓度的关系,图中每一条曲线上各点都是在镉的起始浓度相同情况下求得的,而各条曲线之间镉的起始浓度是不相同的。为在求总分配比 φ 时,树脂相有相同的镉量,我们选取树脂相的镉量为0.05mM,由此,从图1(a)中可以读出各条曲线上镉的起始浓度 C_{Dy}^0 和络合剂的浓度 $[L^-]$ 。用 C_{Dy}^0 与 $[L^-]$ 作图得图1(b)的曲线,从这条曲线上的各点即可算出当镉的交换量为0.05mM时 φ 的数值(见表2和3)。用相同的方法可以求出其他各个稀土元素的 φ 值。这就是我们用以输入计算机的原始数据。

2. 计算方法 用S. Fronaeus等人^[8]的方法对处理络合常数不大的实验数据并不适用。本文选用试误法^[9]处理数据,以公式(9)为基础,编制了计算程序,用北京大学6912机进行计算^[9,10],所得的 $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ 及 l_1, l_2 代入(9)式,得 φ 的计算值。比较 φ 的计算值与实验值得到相对误差,镉的30个相对误差算术平均值小于1%(见表4)。其它稀土元素的计算结果相对误差算术平均值也小于1%。

表2 起始镉浓度与络合剂浓度的依赖关系
(树脂相镉交换量为0.0500mM)

络合剂 mM/100ml	3.0	32.8	54.4	83.3	109.3	134.0	156.9
起始镉总量 mM/100ml	0.0923	0.1168	0.1415	0.1784	0.2215	0.2707	0.3261

表3 由图1(b)读得的数据

NaCNS mM/100ml	C_{Dy}^0 mM/100ml	C_{Dy} mM/100ml	φ	NaCNS mM/100ml	C_{Dy}^0 mM/100ml	C_{Dy} mM/100ml	φ
0	0.0903	0.0403	1.241	80.0	0.1743	0.1243	0.402
5.0	0.0940	0.0440	1.136	85.0	0.1810	0.1310	0.382
10.0	0.0974	0.0474	1.055	90.0	0.1890	0.1390	0.360
15.0	0.1010	0.0510	0.980	95.0	0.1970	0.1470	0.340
20.0	0.1052	0.0552	0.906	100.0	0.2050	0.1550	0.323
25.0	0.1100	0.0600	0.833	105.0	0.2145	0.1645	0.304
30.0	0.1145	0.0645	0.775	110.0	0.2238	0.1738	0.288
35.0	0.1200	0.0700	0.714	115.0	0.2330	0.1830	0.273
40.0	0.1250	0.0750	0.667	120.0	0.2430	0.1930	0.259
45.0	0.1307	0.0807	0.620	125.0	0.2530	0.2030	0.246
50.0	0.1365	0.0865	0.578	130.0	0.2630	0.2130	0.235
55.0	0.1425	0.0925	0.541	135.0	0.2730	0.2230	0.224
60.0	0.1487	0.0987	0.507	140.0	0.2850	0.2350	0.213
65.0	0.1550	0.1050	0.476	145.0	0.2965	0.2465	0.203
70.0	0.1610	0.1110	0.451	150.0	0.3085	0.2585	0.193
75.0	0.1680	0.1180	0.424				

C_{Dy}^0 和 C_{Dy} 为起始水相中和平衡水相中Dy的浓度。

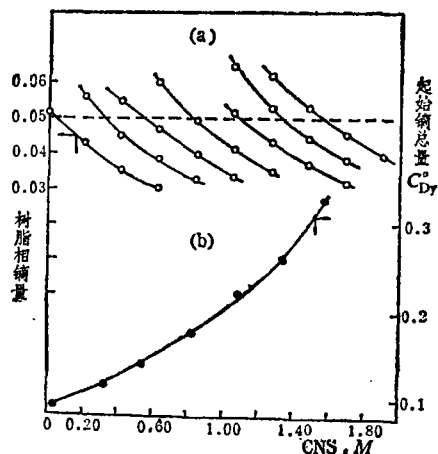


图1 镉的树脂相镉量和起始镉总量与硫氰酸根浓度的关系
(a) 树脂相镉量关系曲线; (b) 起始镉总量关系曲线。

表 4 镧的 φ 的实验值与计算值的比较

φ 实验	φ 计算	$\left(\frac{\varphi_{\text{实验}} - \varphi_{\text{计算}}}{\varphi_{\text{实验}}}\right)\%$	φ 实验	φ 计算	$\left(\frac{\varphi_{\text{实验}} - \varphi_{\text{计算}}}{\varphi_{\text{实验}}}\right)\%$
1.136	1.139	< 0.5	0.402	0.403	< 0.5
1.055	1.048	0.68	0.382	0.380	"
0.980	0.967	1.4	0.360	0.359	"
0.906	0.895	1.2	0.340	0.340	"
0.833	0.830	< 0.50	0.323	0.321	"
0.775	0.771	0.54	0.304	0.304	"
0.714	0.718	< 0.5	0.288	0.288	"
0.667	0.669	< 0.5	0.273	0.273	"
0.620	0.625	-0.93	0.259	0.250	"
0.578	0.585	-1.2	0.246	0.247	"
0.541	0.548	-1.4	0.235	0.235	"
0.507	0.514	-1.5	0.224	0.223	"
0.476	0.483	-1.4	0.213	0.212	"
0.451	0.454	-0.83	0.203	0.202	"
0.424	0.428	-0.94	0.193	0.193	"

四、结果与讨论

稀土与硫氰酸根及硝酸根的各级络合常数总结于表 5 和表 6 中。

表 5 稀土与硫氰酸根的络合常数

元素	β_1	β_2	β_3	$Y_{(1)}$	l_0
La	1.57	0.53	0.13	3.23	2.67
Pr	1.30	0.47	0.12	2.89	1.65
Nd	0.89	0.49	0.25	2.63	1.64
Sm	1.24	0.55	0.25	3.04	1.52
Eu	1.37	0.64	0.27	3.28	1.56
Gd	1.23	0.67	0.22	3.12	1.28
Tb	1.53	0.76	0.23	3.52	1.31
Dy	1.76	0.83	0.27	3.86	1.24
Ho	1.73	0.70	0.24	3.67	1.12
Er	1.99	0.28	0.25	3.52	1.06
Tm	1.84	0.59	0.21	3.64	0.97
Yb	1.52	0.57	0.24	3.33	0.81
Lu	1.59	0.57	0.15	3.31	0.77
Y	0.54	0.37	0.22	2.13	0.71

表 6 稀土与硝酸根的络合常数

元素	β_1	β_2	β_3	$Y_{(1)}$
La	1.13	0.20	8.35×10^{-3}	2.34
Pr	0.62	0.37	0.52	2.51
Nd	0.63	0.25	0.08	1.96
Sm	1.29	0.03	$< 10^{-3}$	2.32
Eu	1.14	0.04	$< 10^{-3}$	2.18
Gd	0.58	0.10	6.6×10^{-2}	1.75
Tb	0.95	0.03	$< 10^{-3}$	1.99
Dy	0.82	0.03	$< 10^{-3}$	1.85
Ho	0.66	0.03	$< 10^{-3}$	1.70
Er	0.32	0.07	1.6×10^{-3}	1.39
Tm	0.54	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	1.54
Yb	0.36	0.02	$< 10^{-3}$	1.38
Lu	0.44	0.02	$< 10^{-3}$	1.46
Y	0.41	0.02	$< 10^{-3}$	1.43

表 5 中 l_0 为当水相没有络合剂时, 稀土离子在水相与树脂相的分配比, $Y_{(1)}$ 表示当络合剂浓度为 $1M$ 时, 溶液中金属离子总浓度 $[C_{RE}^0]$ 与未络合的金属离子浓度 $[RE^{3+}]$ 的比值, 称为络合度。本文中 $Y_{(1)} = C_{RE}^0/[RE^{3+}] = 1 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3$, ($[L^-] = 1M$)。从表 (5) 和表 (6) 可以看到, 稀土与 CNS^- 和 NO_3^- 的络合作用是比较小的, 且由表 (5) 还可以看到各个稀土的 $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ 的数值相差是不大的, 因而在比较各个稀土与 CNS^-

和 NO_3^- 的络合作用大小以及讨论它们和原子序数 Z 的关系时, 用 $Y_{(1)}$ 比用 $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ 中某一个常数更为合适。

由以上数据, 可以看到:

1. 在钠离子浓度为 $2M$, 配位体浓度小于 $2M$ 时, 稀土离子与硫氰酸根主要形成三种络合物 RECNS^{2+} 、 $\text{RE}(\text{CNS})_2^+$ 、 $\text{RE}(\text{CNS})_3$ 。在相同情况下, 稀土离子与硝酸根的络合作用要弱得多, 除了个别轻稀土外, 其余稀土可认为主要形成 RENO_3^{2+} 、 $\text{RE}(\text{NO}_3)_2^+$ 、 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 基本上不存在。

2. 络合度随原子序数的变化: 以络合度 $Y_{(1)}$ 对原子序数 Z 作图(见图2) 看到在 CNS^- 体系中变化并不规则, 但趋势是 $Y_{(1)}$ 随 Z 增大有所增大; 在 NO_3^- 体系中变化也并不规则, 趋势是 $Y_{(1)}$ 随 Z 的增大而有所减少。在两个体系中钷的络合作用都远较其它稀土小, 这与季铵盐萃取稀土的规律是一致的。

3. 计算结果表明 I_1, I_2 的数值都很小。这说明无论在 CNS^- 体系中或是 NO_3^- 体系中, 树脂相与水相间稀土的分配都是以 RE^{3+} 为主的。

I_0 表示当配位体浓度为零时, RE^{3+} 在树脂相和水相间的分配。它们随原子序数的增大依次减小。说明稀土随原子序数的增大, 发生镧系收缩, 原子序数较大的重稀土水合半径比轻稀土大, 因而与树脂相钠离子较难交换, 这与前人观察到的现象是一致的。

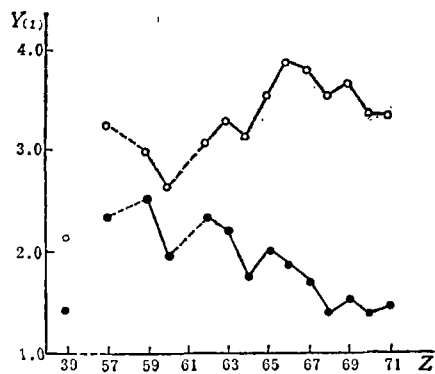


图2 络合度 $Y_{(1)}$ 与原子序数 Z 的关系
○ 硫氰酸根 ● 硝酸根

参 考 文 献

- [1] 中山大学金属系, “稀土物理化学常数” 冶金工业出版社 (1978).
- [2] Sillen, L. C., “Constants of Metal Ion Complexes”; London, The Chemical Society Burlington House, (1964).
- [3] Кумок, В. Н., и др., ЖНХ, Том 9, 2148 (1964).
- [4] Sekine, T., JINC, 126, 1463 (1964).
- [5] Лебедев, И. А., и др., Радиохимия, Том 4, 304 (1962).
- [6] Choprin, G. R., JINC, 127, 1335 (1965).
- [7] Khopkar, P. K., et al., JINC, 136, 3819 (1974).
- [8] Fronaeus, S., Acta Chim. Scand., 5859 (1951).
- [9] 日本分析化学会, “镧形成反应”, (1974).
- [10] 北京大学数力系计算中心 “算法语言介绍”, (1975).

COMPLEX FORMATION OF RARE EARTH IONS WITH THIOCYANATE AND NITRATE IONS

Huang Chunhui, Li Biaoguo, Zhou Yongfen
Zhang Hongjian, Li Junran and Hsu Kwang-Hsien

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

So far as the authors are aware, the stability constants of the rare earth ions with some inorganic ligands reported in the literature are quite inconsistent with one another.

In this paper, the complex formation of all the rare earth ions (besides Ce and Pm) has been studied by ion exchange method at 25°C in NaClO₄ (2M) ionic medium. The stability constants were calculated by a special computer program written for this purpose in Beida 6912 language. In the case of thiocyanate the complexes were RE(CNS)²⁺, RE(CNS)₂⁺, RE(CNS)₃, but in the case of nitrate, almost only RE(NO₃)₃⁺. We use $Y_{(1)}$ to express the ratio $(C_{RE}^0)/(RE^{3+})$ when $(L^-) = 1M$, where (C_{RE}^0) , (RE^{3+}) , (L^-) represent the concentrations of the total metals, the free metals, and the total ligands respectively. The values of $Y_{(1)}$ were irregular but had a tendency of increasing with the increase of the atomic number in thiocyanate system and decreasing with the increase of the atomic number in nitrate system. The value of $Y_{(1)}$ of yttrium was the smallest both in thiocyanate and nitrate systems.