

# 激光诱导下铈氧化态改变的研究

刘祖武 童 珏

(湘潭大学化学系)

**提要:** 在  $\text{KIO}_3\text{-HCl}$  体系中, 用氮分子激光作激发光源, 研究了铈的价态变化。三价铈的碘酸盐能溶于酸性水溶液, 而在激光辐照后, 却均匀地、逐渐地生成黄色沉淀。经红外光谱及化学分析证明, 此沉淀为四价铈的碘酸盐。

## Study on valency change of cerium by laser

Liu Zuwu, Tong Jue

(Department of Chemistry, Xiangtan University)

**Abstract:** The valency change of cerium induced by using nitrogen laser for excitation of  $\text{KIO}_3\text{-HCl}$  system has been studied. Cerous iodate is soluble in acidic aqueous solution, but a yellow precipitate is formed homogeneously and gradually after irradiation by laser. It is proved by IR spectrum and chemical analysis that this precipitate is ceric iodate.

### 一、引 言

为了寻找稀土元素和核废物分离、处理的新方法, T. Donohue 用准分子激光等作激发光源, 在液相中利用铈的价态变化, 从二元稀土混合物中获得了分离系数大于 100 的可喜结果<sup>[1,2]</sup>。但由于他们的工作侧重于应用, 对反应本身仅提出示意性的反应路线, 因此, 尚有进一步进行深入研究的必要。我们用氮分子激光器作光源, 在强酸性介质中诱发了铈的价态改变。测定了沉淀产物的红外光谱, 同时进行了四价铈的化学定性试验; 从辐照溶液中确定了还原产物最终是以氯化碘离子 ( $\text{ICl}_2^-$ ) 的形态存在的; 最后提出了光化学反应的化学方程式。

### 二、实验及其结果

**激光辐照溶液:** 在 2N 的盐酸介质中, 控制  $\text{CeCl}_3$  的浓度为 0.010 摩尔,  $\text{KIO}_3$  的浓度为 0.14 摩尔, 组成总体积为 10 毫升的混合溶液, 放入周围用黑纸包住的 100 毫升烧杯中, 在不断搅拌下, 送入激光光路进行辐照。

氮分子激光器, 波长为 3371 Å, 峰值功率约 1 兆瓦, 重复频率 2~3 赫。距激光头 10 厘米处装有一个 45° 的反射镜, 将激光改向, 垂直地进入被辐照溶液, 光斑约 2 平方厘米。

经氮分子激光辐照后, 溶液由透明逐渐

收稿日期: 1981 年 9 月 28 日。

变浑发黄,并均匀地产生亮黄色沉淀。沉淀离心分离后,用1%的KIO<sub>3</sub>及蒸馏水各洗两次,低温烘干。沉淀物的红外光谱与化学法制备的Ce(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O非常吻合(图1)。沉淀用1:10的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶解,其黄色可被1%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>退去,变为无色透明。这些事实表明:在3371 Å激光作用下,三价铈已转化为四价铈。

将上述辐照溶液放入一特制的石英隔氧装置中,通入氦气等惰性气体除氧,用激光辐照,仍可进行反应;然而,在暗处并无沉淀生成。证实反应确为激光诱导产生。

由于实验在强酸性介质中进行,当IO<sub>3</sub><sup>-</sup>过量存在时,IO<sub>3</sub><sup>-</sup>不可能还原成I<sup>-</sup>和I<sub>3</sub><sup>-</sup>[3]。离心后的清液用CHCl<sub>3</sub>萃取,有机相没有碘的特征紫色;而文献[1]认为,反应的还原产物为I<sup>-</sup>、I<sub>3</sub><sup>-</sup>、I<sub>2</sub>,这显然是值得进一步研究的。为了查明反应后的还原产物,在实验中我们发现,辐照后的清液中之黄色物质可被正戊醇萃取,而不能被CHCl<sub>3</sub>萃取,其紫外吸收光谱于343毫微米处有一特征吸收峰(见图2),证实此黄色物质为ICl,而不是文献[1]中认为的I<sup>-</sup>、I<sub>2</sub>、I<sub>3</sub><sup>-</sup>,在HCl溶液中,它是以[ICl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>形式存在[4]。我们用文献[1]相同的条件,即低压汞灯的254毫微米共振线辐照,产物并无不同。

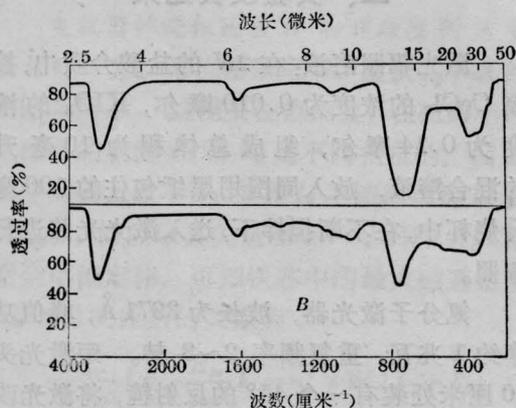


图1 激光辐照下和化学法制备的碘酸高铈的红外光谱比较

A—化学法制备的; B—激光辐照下产生的;  
(此图系湖南省化工研究所 IR-450 型(日本)红外分光光度计测得)

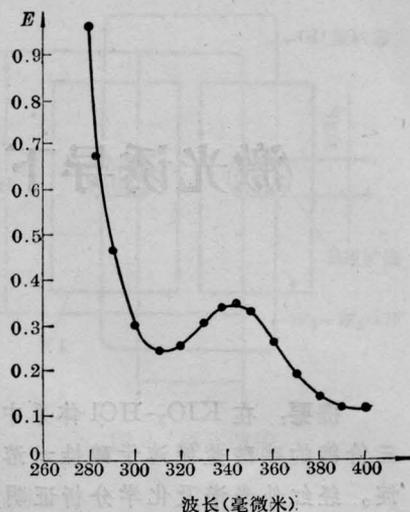
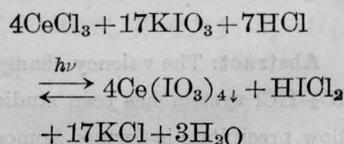


图2 激光辐照后清液用正戊醇萃取测得的紫外吸收光谱

综上所述,我们认为其光化学反应方程式应为:



### 三、讨 论

(1) 由于大多数稀土元素不能出现Ln<sup>3+</sup>→Ln<sup>4+</sup>的价态变化,因而可用此反应使铈与大多数稀土元素分离。对于与铈可产生相同价态变化的镨(Pr)和铽(Tb),因它们在吸收光谱上存在差异,利用激光的单色性,应可进行选择性激发,从而达到分离的目的。

(2) 光辐照前,溶液中的Ce<sup>3+</sup>与IO<sub>3</sub><sup>-</sup>已生成了络合物CeIO<sub>3</sub><sup>2+</sup>[5],在配位场的作用下,中心离子Ce<sup>3+</sup>的能级将发生分裂,从而引起吸收光谱变异,溶液的紫外吸收光谱证实了这种变异是使吸收光谱红移(图3)。这一实验结果与T. Donohue的看法一致。

(3) 在酸性溶液中,反应物电对的标准电势(E<sup>0</sup>)为:

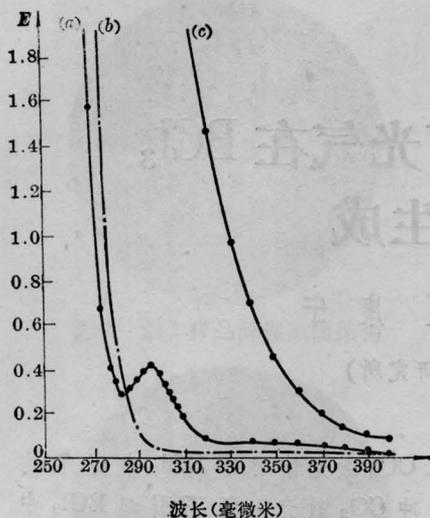
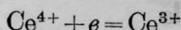
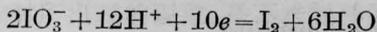


图3 反应物混合前后紫外吸收光谱的比较

(a)—0.0185 摩尔  $\text{CeCl}_3$  溶液; (b)—0.100 摩尔  $\text{KIO}_3$  溶液; (c)—0.100 摩尔  $\text{KIO}_3 + 0.0185$  摩尔  $\text{CeCl}_3$  混合溶液



$$E^0 = +1.26 \text{ 伏(盐酸介质)}$$



$$E^0 = +1.19 \text{ 伏}$$

因此,按电化学理论,在通常条件下,  $\text{IO}_3^-$  是不能将  $\text{Ce}^{3+}$  氧化为  $\text{Ce}^{4+}$  的。但经光辐照,使  $\text{Ce}^{3+}$  的  $4f^1$  电子受激而进入  $5d$  轨道,使  $\text{CeIO}_3^{2+}$  通过反应位垒而变为活化络合物  $[\text{CeIO}_3^{2+}]^*$ 。这时,受激的  $4f^1$  电子转移至配

位体,从而变为  $\text{Ce}^{4+}$ ; 配位体得到电子而变为  $\text{IO}_3^-$  自由基<sup>[9]</sup>, 然而,由它又如何还原为  $\text{IO}_3^-$  的机制尚需进一步探讨。

(4) 用光子代替化学试剂引发化学反应,这对环境保护、减少核废物处理及寻找新的稀土元素分离方法等方面具有积极的现实意义。此光化学反应在液相中进行,避免了在气相中进行的许多困难。三价铈的激发态在反应以前能量没有被周围的溶剂分子所淬灭,这说明在光的作用下,  $\text{Ce}^{3+}$  被激发的速率大于分子间能量传递消激发的速率,这为萃取分离等工业生产的连续过程提供了可能性。

李玲珍同志参加了部分实验,本工作曾得到湖南师范学院物理系的热情支持,谨致谢意。

#### 参 考 文 献

- [1] T. Donohue; *Chem. Phys. Lett.*, 1979, **61**, 601.
- [2] T. Donohue; *Optical Engineering*, 1979, **18**, 181.
- [3] 汪葆浚等编;《分析化学》下册,人民教育出版社,1965, p.198.
- [4] N. V. Sidgwick; *The Chem. Elements and Their Compounds* Oxford Universtiy press, 1952, **2**, 1151~1154.
- [5] G. R. Choppin, S. L. Bertha; *J. Inorganic Nucl., Chem.* 1973, **35**, 1309.

(上接第 571 页)

图3为 12 托  $\text{BCl}_3$ 、12 托  $\text{CO}$  和 35 托  $\text{Cl}_2$  的混合物中的光气吸收峰随聚焦辐射次数的变化。

我们认为,在聚焦情况下,仍然是处于高能状态的  $\text{BCl}_3$  或  $\text{BCl}_2$  的离解碎片把能量转移给  $\text{CO}$  和  $\text{Cl}_2$ , 从而促使光气生成。

在  $\text{CO}_2$  脉冲激光作用下光气在  $\text{BCl}_3$  中是分解还是生成取决于  $\text{CO}$ 、 $\text{Cl}_2$  及  $\text{COCl}_2$  的含量。当混合物中只有  $\text{BCl}_3$  和少量光气时,分解是主要的;当混合物中除了  $\text{BCl}_3$  外还有

大量的  $\text{CO}$  和  $\text{Cl}_2$ , 而  $\text{COCl}_2$  是少量时,生成是主要的。从图 2 可看出,光气量较多时,开始光气量随激光脉冲数直线下降,后来下降变慢,最后有不下降的趋势,这是因为分解所产生的  $\text{CO}$  和  $\text{Cl}_2$  重新合成  $\text{COCl}_2$  的速率已与光气分解速率接近相等的缘故。

#### 参 考 文 献

- [1] J. A. Merritt et al.; *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, 3545.
- [2] H. R. Bachmann et al.; *J. Photochem.*, 1979, **10**, 433.