



图 6 在同一条件下氧化后, 氧化膜的颜色和晶面取向间的关系
○——白或浅黄色; ◐——深黄色; ●——紫或蓝色。

向接近(100)的晶面比较容易氧化, 而取向接近(001)和(010)的晶面则不易氧化。根据这种氧化速率的各向异性所显出的不同干涉颜色, 有可能利用它来对不同结构的 α 铀样品进行初步定性的比较。虽然 α 铀的氧化速率各向异性是人所共知的事, 并已应用来显示晶粒组织。作为金相研究的一种常用方法, 但还未见到有关研究 α 铀单晶体(或假单晶)氧化速率各向异性的报道。

参 考 文 献

- [1] J. H. Gittus, Uranium, Metallurgy of the Rarer Metals-8, Butterworths, London, 1963.
- [2] P. Lacombe & D. Calais, The Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Vol. 6, p. 3, 1958.
- [3] 周邦新、孔令枢, 原子能科学技术, 3, 249(1965).
- [4] O. Flint et al., Acta Met., 2, 696(1954).

排代法的离子交换动力学及平衡研究 在螯合剂存在下稀土元素在阳离子 树脂和水溶液间的分离因数

陶祖胎 邵品西* 赵爱民 修文功

(兰州大学现代物理系)

在利用 DTPA 或 NTA 为螯合剂的离子交换排代法中, 相应条件下的相邻元素 A 和 B 在阳离子交换树脂与水溶液之间的分离因数, 对于计算最小排代距离^[1]和对流出曲线进行理论分析^[2]是必不可少的。分离因数的定义为^[3]:

* 现在南开大学化学系工作。

$$\alpha_A^B = \frac{\bar{C}_B/C_B}{\bar{C}_A/C_A} \quad (1)$$

它是B和A在树脂相和水溶液相中浓度比的商值。一对稀土元素的分离因数常常近似地按下式计算:

$$\alpha_A^B \sim \frac{K_{AY}}{K_{BY}} \quad (2)$$

K_{AY} 和 K_{BY} 分别是A和B的螯合物的稳定常数。但这种计算方法是以一些简化假设为前提的^[1]。此外,文献上测定稳定常数时的温度和离子强度 μ 等条件,与排代法中所用的条件相差甚远。稳定常数多是在25°C下测定的,而排代法通常采用的温度是60°或70°C。当然,也可按式

$$\lg \alpha_A^B \sim \lg \frac{K_{AY}}{K_{BY}} = \frac{(\Delta H_B^0 - \Delta H_A^0) - T(\Delta S_B^0 - \Delta S_A^0)}{2.303 RT} \quad (3)$$

来估算 α_A^B ^[4],但由量热法求得的热力学函数与温度有关,而且其误差对这种计算来说也过大^[6]。Zenji Hagiwara^[4,6]等人测定过EDTA存在下的一些稀土元素对的分离因数,发现与计算值不符,并指出,只有在相应条件下直接测定的 α_A^B ,才可用于排代法。本文的目的就是在与排代法相应条件下,用动态法和静态法^[7]直接测定以DTPA或NTA为螯合剂时若干稀土元素对的分离因数。

实 验 部 分

1. 材料和仪器

(1) 阳离子交换树脂 磺酸型2×8。二机部五所制备。用水力分选法分选,30~40微米。按标准方法处理^[8]。贮存于保干器中的饱和氯化钠溶液之上。

(2) DTPA 实验试剂,天津化学试剂一厂产品。

(3) NTA 分析纯,上海试剂厂产品。

(4) 镧、铈、镨、钕、钐的硝酸盐 由99.9%以上或光谱纯的氧化物转化而得。

(5) 硝酸镧和硝酸亚铈 分别为化学纯和分析纯。其余均为分析纯或优级纯。

2. 仪器及装置

带夹套的离子交换柱,内径为10毫米。雷磁21-1型自动电位滴定计。SP500分光光度计。N530自动定标器,N664A闪烁计数器及井形NaI(Tl)晶体。FH-408自动定标器及钟罩形 β 计数管。

3. 实验步骤

将含有一定量DTPA或NTA,氨水及一对稀土元素的硝酸盐的溶液,用硝酸调节pH,制得原始溶液。动态法:在70±1.5°C下,将原始溶液通过约2.5克树脂的交换床(在出口处稍加负压),直到达到平衡为止。用少量水快速洗柱。根据分析方法不同,用NaNO₃或DTPA溶液把这一对元素洗下来,测定洗下的每一元素的量。根据这一对元素在交换床的总量及交换床总交换容量之比,计算交换床上稀土元素的负载率。静态法:在磨口锥形瓶中,准确称入2克氢型树脂,加入75毫升原始溶液,在70±5°C的空气浴中,在康氏振荡器上振荡3小时(预备实验证明已达平衡)。趁热用带有过滤套的移液管取出上层清液,并尽快在孔径为1.5~2.5微米的玻璃砂漏斗上过滤。测定平衡液的pH及各

元素的浓度, 由原始液和平衡液中各元素的浓度差, 计算树脂上各元素的含量。

4. 分析方法 钇、铈和镨用示踪原子法, 示踪原子分别为⁹⁰Y、¹⁴⁴Ce 和^{152,154}Eu。镧用 EDTA 络合滴定法测定 La 及 Ce 的总量, 然后用差减法求出。镨、铽、钆用分光光度法^[9]。

表 1 在整合剂 DTPA 存在下用动态法测定的 α_A^R
 $C_{DTPA} 0.050 M$; $t 70.0 \pm 1.5^\circ C$

| 稀土元素对 | | pH | $C_{NH_4^+}$ M | C_B mM | C_A mM | 稀土负 载率, $\varphi\%$ | α_A^R | 平均值 $\bar{\alpha}_A^R$ | α_A^R 计 算 值 | | | | |
|-------|-----|------|-------------------|-------------|-------------|---------------------------|--------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------|
| B | A | | | | | | | | 由 Harder 的常数计 算① | 由 Moeller 的常数计 算② | 由 Gritmon 的常数计 算③ | 由 Choppin 的常数计 算④ | |
| La | Ce | 2.12 | 0.204 | 16.7 | 16.4 | 84.5 | 4.85 4.68 | 4.77 | | 10 | 7.2 | 5.7 | |
| Ce | Pr* | 2.06 | 0.199 | 17.1 | 16.8 | 73.5 | 3.40 3.62 | 3.57 | | 3.7 | 3.4 | 2.7 | |
| | | 1.98 | 0.184 | 17.0 | 16.8 | 82.0 | 3.70 3.55 | | | | | | ± 0.12 |
| Pr | Nd | 2.10 | 0.122 | 13.5 | 18.8 | 65.0 | 1.98 1.95 | 1.97 | | | | | |
| | | 2.16 | 0.249 | 15.8 | 21.2 | 36.4 | 2.03 2.04 | | | | | | ± 0.06 |
| | | 2.10 | 0.438 | 15.4 | 18.8 | 22.2 | 1.96 1.88 | | | | | | |
| Nd | Y | 2.14 | 0.324 | 16.4 | 17.6 | 17.9 | 3.18 3.24 | 3.22 | | 1.4 | 2.8 | 2.0 | 2.3 |
| | | 2.13 | 0.324 | 16.4 | 17.6 | 17.9 | 3.20 3.26 | | | | | | |
| Y | Sm | 2.00 | 0.138 | 15.9 | 15.4 | 46.1 | 1.22 1.20 | 1.25 | | | | | |
| | | 2.08 | 0.224 | 15.9 | 19.6 | 32.6 | 1.32 1.25 | | | | | | ± 0.05 |
| | | 2.02 | 0.340 | 15.9 | 19.0 | 22.8 | 1.14 1.09 | | | | | | 1.11 |
| | | 2.10 | 0.388 | 17.6 | 17.4 | 16.0 | 1.13 1.09 | | | | | | ± 0.05 |
| Sm** | Eu | 2.01 | 0.310 | 16.9 | 16.1 | 18.2 | 1.66 1.63 | 1.66 | | | | | |
| | | 2.03 | 0.325 | 16.9 | 16.1 | 12.8 | 1.64 1.65 | | | | | | ± 0.08 |
| | | 2.15 | 0.329 | 17.4 | 15.1 | 13.2 | 1.67 1.73 | | | | | | |

* Pr 用减压法分析; ** 前两实验中 Sm 用差减法, 后一实验用光度法分析。

① 25°C, $\mu=0.1$ (KCl); ② 25°C, $\mu=0.1$ (KNO₃); ③ 25°C, $\mu=0.5$ (NaClO₄); ④ 70°C, $\mu=0.5$ (NaClO₄)。

由于Eu在Sm的最大吸收峰处尚有一定的吸收,所以必须对此予以校正。或以络合滴定稀土总量后,用差减法求Sm的浓度。测 α_{Pr}^B 时用差减法求Pr的浓度。铵用蒸馏法分析^[10]。

结果和讨论

用两种方法测得的在螯合剂DTPA存在下的分离因数列于表1及表2。为了进行比较,根据Harder等^[11]、Moeller等^[12]和最近Gritmon等^[13]所测的稳定常数按式(2)计算得 α_{Ln}^A 均列入表1,以及根据Choppin^[5]等所测热力学函数,按式(3)计算得的70°C时 α_{Ln}^B 也列入表1中。所列误差均为标准误差。

从表1及表2的 α_{Sm}^Y 的数据可见,用不同作者的常数按上述方法计算得的值,与测定值均不是每对元素都相符合,也看不出什么规律性。Шептунов^[14]和Hagiwara^[4]所得的个别计算值与测定值比较接近,只是一种偶然巧合。从我们的表中也可看到这种情形,但从整个系列来看是不一致的。

当用NTA为螯合剂时,甚至排代次序与文献上稳定常数值的序列^[11,15]都不相对应。

表2 在螯合剂DTPA存在下用静态法测定的 α_{Sm}^Y

$C_{DTPA} 0.150 M; C_{NH_4^+} 0.136 M; t 70^\circ C$

| | 平衡溶液的 pH | 平衡溶液的 C_V, mM | 平衡溶液的 C_{Sm}, mM | α_{Sm}^Y |
|-----|----------|-----------------|--------------------|-----------------|
| 1 | 2.11 | 11.1 | 11.9 | 1.17 |
| 2 | 2.05 | 11.3 | 11.9 | 1.10 |
| 3 | 2.05 | 11.1 | 12.1 | 1.24 |
| 4 | 2.03 | 11.0 | 12.0 | 1.27 |
| 5 | 2.01 | 11.1 | 12.2 | 1.29 |
| 6 | 2.01 | 10.9 | 12.0 | 1.29 |
| 7 | 2.02 | 10.9 | 12.1 | 1.32 |
| 平均值 | | | | 1.24 ± 0.08 |

原始溶液的 pH 为 2.50, C_{Sm} 为 17.4 mM, C_V 为 17.6 mM。

表3 在螯合剂NTA存在下用动态法测定的 α_{Ln}^B

| 稀土元素对 | | pH | $C_{NH_4^+}, M$ | C_B, mM | C_A, mM | α_{Ln}^B | 平均值 $\bar{\alpha}_{Ln}^B$ |
|-------|----|------|-----------------|-----------|-----------|------------------------------|------------------------------|
| B | A | | | | | | |
| Nd | Y | 2.45 | 0.257 | 16.5 | 17.6 | 7.42 7.64 | 7.56 ±0.15 |
| | | 2.50 | 0.224 | 15.8 | 17.4 | 7.74 7.45 | |
| Sm | Y | 2.47 | 0.393 | 16.2 | 16.6 | 2.31 2.37 2.15 2.18 | 2.25 ±0.10 |
| Nd | Sm | | | | | | 3.36 ±0.16 |

NTA 存在下的 α_{Y}^{Nd} 、 α_{Y}^{Sm} 、 α_{Sm}^{Nd} 列于表 3。 α_{Sm}^{Nd} 是由 α_{Y}^{Nd} 和 α_{Y}^{Sm} 相除而得。

综上所述,我们认为分离因数必须在所要求的实验条件下直接测定,用现有的计算方法都不能得到正确的结果。这一方面是由于螯合物稳定常数及热力学函数数值本身并非是在相应的指定条件下测得,且其误差过大,以及不能忽略树脂对稀土元素的选择性,另一方面还可能是由于在指定条件下,稀土元素以多种化学状态存在。

从表 1 可见,当铵浓度从 0.129 增加到 0.438 M 时,树脂上稀土负载率从 65% 降到 22%。 α_{Na}^{Nd} 可以认为是不变的。对于并非镧系元素的 Y 和镧系元素 Sm 这一对元素的 α_{Sm}^{Y} 来说,也不随着铵浓度变化而显著改变。因此,我们认为在一定范围内,改变排代离子铵的浓度并不导致分离因数的明显改变。

参 考 文 献

- [1] J. E. Powell et al., *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 55(24), 101(1959).
- [2] F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962, p. 463.
- [3] *Ibid.*, p. 153.
- [4] Zenji Hagiwara et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 3296(1969).
- [5] G. R. Choppin et al., *ibid.*, 39, 2025(1977).
- [6] Masaru Noguchi et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 2286(1969).
- [7] F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, 1962, p. 235.
- [8] *Ibid.*, p. 91.
- [9] C. V. Banks et al., *Anal. Chim. Acta.*, 15, 356(1956).
- [10] I. M. Kolthoff et al., *Quantitative Chemical Analysis*, 4th ed., Macmillan Company, 1969, p. 789.
- [11] R. Harder et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11, 197(1959).
- [12] T. Moeller et al., *ibid.*, 24, 499(1962).
- [13] G. R. Choppin et al., *ibid.*, 39, 2021(1977).
- [14] B. H. Шептунов и др., *ЖФХ*, 46, 1168(1972).
- [15] T. Moeller et al., *Inorg. Chem.*, 1, 49(1962).

亚硝酸铈的状态变化及其某些萃取行为

胡 震 山

(中国科学院长春应用化学研究所)

在热铈后处理萃取流程中,燃烧过的铈在用硝酸溶解后, ^{106}Ru 在溶液中主要以亚硝酸铈(RuNO^{3+}) 状态存在^[1], Ru(IV) 仅占 1% 左右, Ru-O-Ru 含量更低,且稳定性也较差。亚硝酸铈异常稳定,它有较强的络合能力,通常形成硝酸基络合物、亚硝酸基络合物以及含水分子、羟基的混合配位络合物^[2-5]。特别是高硝酸基络合物与磷酸三丁酯(TBP) 更易形成可萃络合物^[6] 而难以与 U, Pu 分离,因此 RuNO^{3+} 一直是萃取过程中颇受重视的研究对象。从前人们曾探索过用氧化挥发法^[7]、吸附法和添加剂法^[8-13] 净化 Ru, 但效果不甚理想,或者是在实际应用上受到某些限制。本工作从氧化-还原和络合作用观点出发,研究了 RuNO(III) 同十余种化学试剂的反应性能,以期改变 RuNO(III) 的状态,改善萃取流程对 Ru 的净化。在研究过的反应试剂中,我们发现硝酸胍、硫脲、巴比妥等与 RuNO(III) 作用强烈。实验中除较详细地比较了各种试剂效果和反应条件外,并对 RuNO(III) 的状态、组份含量与萃取性能的关系作了半定量的研究。