

无机化学丛书 第七卷

钪 稀土元素

易宪武

黄春辉 王 慰
刘余九 吴瑾光



科学出版社

《无机化学丛书》

第七卷

钪
稀土元素



刘余九 吴瑾光

科学出版社

1998

内 容 简 介

本书是《无机化学丛书》第七卷,包括钪和稀土元素两个专题:第21专题为钪,共分六章,分别介绍了钪的存在、应用、单质及化合物的性质、钪的提取工艺及其分析。第22专题为稀土元素,包括原子序数由57至71的镧系以及原子序数为39的钇共16种元素。全专题共分五章,分别介绍了稀土元素化学、稀土络合物化学、稀土矿物及提取、稀土元素的分离、稀土元素金属及其合金等。

本书可供从事稀土科研、生产和教学工作参考,也可供大专院校有关专业的学生和研究生阅读。

《无机化学丛书》

第 七 卷

钪
稀土元素

易宪武
黄春辉 王 慰
刘余九 吴瑾光

责任编辑 刘培文 胡华强

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

科地亚印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1992年1月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1998年10月第二次印刷 印张:23 1/2

印数:551—2 050 字数:617 000

ISBN 7-03-002323-4/O · 437

定 价: 47.00 元

(如有缺页倒装,本社负责调换。〈新欣〉)

《无机化学丛书》 总目

- | | | | | |
|------|-------------|-------------|---------|------|
| 第一卷 | 1. 希有气体 | 2. 氢 | 3. 碱金属 | |
| 第二卷 | 4. 铍 | 5. 碱土金属 | 6. 硼 | 7. 铝 |
| | 8. 镓分族 | | | |
| 第三卷 | 9. 碳 | 10. 硅 | 11. 锗分族 | |
| 第四卷 | 12. 氮 | 13. 磷 | 14. 砷分族 | |
| 第五卷 | 15. 氧 | 16. 硫 | 17. 硒分族 | |
| 第六卷 | 18. 卤素 | 19. 铜分族 | 20. 锌分族 | |
| 第七卷 | 21. 钪 | 22. 希土元素 | | |
| 第八卷 | 23. 钛分族 | 24. 钒分族 | 25. 铬分族 | |
| 第九卷 | 26. 锰分族 | 27. 铁系 | 28. 铂系 | |
| 第十卷 | 29. 铜系 | 30. 铜系后元素 | | |
| 第十一卷 | 31. 无机结构化学 | | | |
| 第十二卷 | 32. 配位化学 | | | |
| 第十三卷 | 33. 无机物热力学 | 34. 无机物动力学 | | |
| 第十四卷 | 35. 无机物相平衡 | | | |
| 第十五卷 | 36. 非整比化合物 | 37. 有机金属化合物 | | |
| | 38. 生物无机化学 | | | |
| 第十六卷 | 39. 放射化学 | | | |
| 第十七卷 | 40. 稳定同位素化学 | | | |
| 第十八卷 | 41. 地球化学 | | | |

《无机化学丛书》编委会

顾 问

戴安邦 顾翼东

主 编

张青莲

副主编

申泮文

编 委

尹敬执 曹锡章 吕云阳 唐任寰

序

无机化学是化学科学的一个重要分支,也是最早发展起来的一门化学分支学科.无机化学研究的对象是周期系中各种元素及其化合物,不包括碳氢化合物及其衍生物.本世纪中叶以来,无机化学又进入了新的发展阶段.这是和许多新的科学技术领域,如原子能工业、空间科学技术、使用半导体材料的通信和计算技术等兴起密切相关的.这些科技部门要求人们利用无机化学的理论去探索和研制种种具有特殊性能的新材料,研究极端条件下物质的性质和反应机理,以及提出新的无机物生产的工艺流程.与此同时,现代物理学、生命科学、地质科学以及理论化学的新进展等因素也都在日益推动着无机化学的发展进程.

我国在解放前缺少与无机化学有关的工业基础,因此无机化学人才培养得较少,科学研究工作的基础也比较薄弱.解放后我国无机化学虽然有了很大发展,但仍比较落后.为了扭转这种局面,加速无机化学科学人员的培养和提高,促使教学和研究工作的迅速发展,以及为了解决我国丰富的矿产资源的综合利用、新型材料的合成、无机化学新观点和新理论的提出等问题,有必要编辑出版一套中型的无机化学参考书.为此,科学出版社和中国化学会共同组织了《无机化学丛书》编辑委员会主持本丛书的编写工作.经过多次讨论和协商、拟订了丛书的编辑计划和写作大纲,确定丛书分十八卷,共四十一个专题,从1982年起陆续出版.全丛书共约六百余万字,前十卷为各族元素分论,后八卷为无机化学若干重要领域的专论.

本丛书适合高等学校教师、高年级学生和研究生、科学研究人员和工程技术人员参阅.编委会欢迎广大读者对本书的内容提出宝贵的意见,以便在再版时加以修改.

《无机化学丛书》编委会

1982年9月

前 言

自从 1794 年发现“钇土”，直到 1945 年分离出最后一个稀土元素钷为止，共经历了 150 多年的时间，但是稀土化学的发展以及稀土元素的应用还只是最近数十年的事。第二次世界大战后期，原子能工业的发展大大促进了分离技术的进步。1955 年建成了第一个离子交换车间，使从混合稀土中分离出纯度高的单一稀土成为可能，为稀土科学的发展奠定了基础。70 年代后期对稀土的各种本征性质的研究，使得稀土在新型材料科学中占有重要地位。稀土元素的许多优良的光、电、磁学性质使它成为举世瞩目的、亟待开发的新材料宝库。

我国稀土资源丰富，已探明稀土的工业储量为世界第一。目前我国稀土生产能力已跃居世界第一位。在稀土科技领域中，我国在某些方面虽然也取得了一批具有较高水平的工作，甚至是领先的成果，但应该承认，与世界水平相比，还有不小差距。这是与我们稀土大国的地位不相称的。为了更好地开发和利用我国宝贵的稀土资源，必须加强研究，奋起直追。作者谨以此书献给我国广大的稀土科技工作者，希望对他们的工作有所帮助。

本卷包括钪和稀土元素两个专题：第 21 专题为钪，共分六章，分别介绍了钪的存在、应用、单质及化合物的性质、钪的提取及其分析，由昆明工学院易宪武编写。第 22 专题为稀土元素，包括原子序数由 57 至 71 的镧系以及原子序数为 39 的钇共 16 种元素。全专题共分五章：22.1 稀土元素化学，介绍了稀土元素的物理性质及化学性质，由兰州大学王慰、邓汝温、杨汝栋、张叔民、吴贵集等编写。22.2 稀土元素的络合物化学，按照配位体分类介绍了稀土络合物合成及其基本性质，由北京大学吴瑾光、高宏成编写。22.3 稀土矿物及提取，根据稀土元素的共性，介绍了由矿物

中提取混合稀土的工艺及化学,由兰州大学邓汝温编写。22.4 稀土元素的分离,基于稀土元素性质随原子序数递变规律,介绍了稀土元素间的分离,由北京大学黄春辉编写。在四分组效应一节中,兰州大学提供了部分资料。22.5 稀土元素及其合金,介绍了稀土元素金属及稀土合金的制备原理和方法,由北京有色金属研究总院刘余九、李作顺编写。全卷由黄春辉统编。

第 21 专题钪的初稿承蒙北京大学黄竹坡、童沈阳教授审阅,第22专题稀土元素承蒙中国科学院长春应用化学研究所倪嘉缙研究员等审阅,他们都提出了许多宝贵意见和建议;在本书编写过程中,得到了张青莲教授、徐光宪教授和唐任寰副教授的指导和关怀,作者在此一并致以衷心的感谢。

黄春辉

北京大学化学系

1989 年 10 月

目 录

21. 钪

<u>21.1</u> 钪的历史、存在和应用	3
1.1 历史	3
1.2 存在	4
1.3 钪的应用	10
1.4 钪的生产、消耗和价格	14
参考文献	14
<u>21.2</u> 钪的性质	16
2.1 原子结构、核性质和同位素	18
2.2 物理性质	19
2.3 化学性质	24
2.4 钪的毒性	25
2.5 合金和金属间化合物	26
参考文献	29
<u>21.3</u> 钪的无机化合物	31
3.1 氢化钪	31
3.2 卤化钪	35
3.3 氧化钪	50
3.4 氢氧化钪	53
3.5 硫族化合物	56
3.6 氮族化合物	60
3.7 碳族化合物	67
3.8 硼族化合物	71
3.9 其它三元或更复杂的含氧钪化合物	72

参考文献	76
21.4 钪的有机化合物	80
4.1 含氧配体的络合物	80
4.2 含氮配体的络合物	94
4.3 含氧和氮配体的络合物	98
4.4 含磷和硫等其它配体的络合物	103
4.5 钪的元素有机化合物	103
参考文献	106
21.5 钪的提取工艺	110
5.1 从钪钇石中提钪	110
5.2 从黑钨矿和锡石中回收钪	111
5.3 从放射性物料中回收钪	113
5.4 从含钛原料中回收钪	114
5.5 从含锆原料中回收钪	115
5.6 从铝土矿中回收钪	116
5.7 从其它原料中回收钪	116
5.8 钪的分离提纯方法	117
5.9 金属钪的制取	126
5.10 特殊形式钪的制备	128
参考文献	128
21.6 钪的分析化学	131
6.1 分离方法	131
6.2 测定方法	133
参考文献	146

22. 稀土元素

22.1 稀土元素化学	151
1.1 绪论	151
1.1.1 稀土元素的发现与历史	151

1.1.2	稀土元素的存在与分布	154
1.2	稀土元素及其性质	157
1.2.1	稀土元素的电子层结构及物理性质	157
1.2.2	原子半径及离子半径 (镧系收缩)	179
1.2.3	氧化态及电极电势	187
1.3	稀土元素的化合物及其性质	194
1.3.1	氧化态+1的化合物	194
1.3.2	氧化态+2的化合物	195
1.3.3	氧化态+3的化合物	206
1.3.4	氧化态+4的化合物	244
1.4	稀土元素的应用	257
1.4.1	稀土在冶金工业中的应用	258
1.4.2	稀土在石油催化裂化中的应用	260
1.4.3	稀土在玻璃陶瓷工业中的应用	261
1.4.4	稀土在新型功能材料中的应用	263
1.4.5	稀土磨料、抛光粉和打火石	266
1.4.6	稀土在农业和一些轻工业中的应用	267
	参考文献	270
22.2	稀土元素的络合物化学	271
2.1	绪论	271
2.2	稀土络合物的性质、制备方法和影响络合物生成的 因素	272
2.2.1	稀土络合物的制备方法	272
2.2.2	稀土络合物的性质和影响络合物生成的因素	274
2.3	重要的稀土络合物	275
2.3.1	无机配位体络合物	275
2.3.2	稀土与含氧有机配位体络合物	282
2.3.3	稀土与含氧和氮配位体络合物	317
2.3.4	稀土与含氮配位体络合物	325
2.3.5	稀土与含硫配位体络合物	331
2.3.6	稀土的多元络合物	334
2.3.7	稀土元素有机化合物	338

2.4 稀土络合物的化学键和配位数	343
2.4.1 稀土络合物的化学键	344
2.4.2 稀土络合物的配位数	345
2.4.3 内界配位与外界配位	352
2.5 稀土络合物的稳定常数与热力学函数	353
参考文献	360
22.3 稀土矿物及提取	361
3.1 稀土矿物简介	361
3.2 矿物富集	367
3.2.1 重选	368
3.2.2 浮选	369
3.2.3 化学选矿法和冶金选矿法	371
3.3 矿物分解及混合稀土的提取	373
3.3.1 硫酸法	376
3.3.2 氢氧化钠分解法	381
3.3.3 碳酸钠焙烧法	392
3.3.4 氯化法	396
3.3.5 用萃取法提取混合稀土化合物	399
参考文献	402
22.4 稀土元素的分离	403
4.1 一般化学方法分离稀土元素	403
4.1.1 分级结晶和分级沉淀法	403
4.1.2 选择性氧化还原法	404
4.2 离子交换法分离稀土元素	407
4.2.1 概述	407
4.2.2 影响离子交换反应的热力学因素	408
4.2.3 影响离子交换反应的动力学因素	418
4.2.4 萃取色谱	419
4.2.5 高压液相色谱法分离稀土	425
4.2.6 钇在离子交换中的特殊性	428
4.3 溶剂萃取法分离稀土元素	431

4.3.1	萃取化学的基本知识	431
4.3.2	中性络合萃取体系	454
4.3.3	酸性络合萃取体系	478
4.3.4	离子缔合萃取体系	521
4.3.5	协同萃取体系	539
4.4	四分组效应	561
	参考文献	570
22.5	稀土金属及其合金	571
5.1	绪论	571
5.2	稀土金属及其合金的制备	572
5.2.1	熔盐电解制备稀土金属及其合金	572
5.2.2	金属热还原法制备稀土金属	654
5.3	高纯稀土金属	687
5.3.1	真空蒸馏法提纯稀土金属	689
5.3.2	熔盐电解精炼	697
5.3.3	区域熔炼提纯法	700
5.3.4	固态电传输提纯法	703
5.4	稀土中间合金	710
5.4.1	概述	710
5.4.2	冶炼稀土中间合金的原料	711
5.4.3	金属热还原法冶炼稀土中间合金	714
5.4.4	碳还原冶炼稀土中间合金	720
5.4.5	碳化钙-硅铁还原冶炼稀土中间合金	722
	参考文献	723
	内容索引	725
	化学式索引	728

21. 铈

21.1 钪的历史、存在和应用

1.1 历史

1869年门捷列夫根据周期律推测在硼族铝之后钪之前有某一元素，并将其称之为“准硼，Eka-B”。1879年 Nilson 从黑稀金矿和硅铍钪矿中提取镧系元素时，得到 0.35g “新稀土”氧化物，其碱性比稀土氧化物弱，当量较低，光谱也与镧系元素不同。因首次在斯堪的纳维亚 (Scandinavia) 半岛的矿物中发现，故定名为钪 (Scandium)。同年 Cleve 从 4kg 硅铍钪矿中也制得 0.8g “新稀土”氧化物，继而在 1883 年又从 3 kg 钪铈榴石中制得 1.2g “新稀土”氧化物，经提纯除去钪后，制成硫酸盐、硫酸复盐、硝酸盐和草酸盐等化合物，比较其性质，证实钪与门捷列夫推测的“准硼，Eka-B”相同。本世纪初，Urbain, Matignon 和 Crookes 曾相继研究过钪及稀土元素化合物。1898年 Vogt 首次估计了地壳中钪的丰度。1908年 Eberhard 等用光谱证实在 800 多种矿物中有钪存在。接着 Mayer, Speter, Wirth, Sterba-Bühm, Artini, Jarnes, Clarke, Hönigsmid, Sarker 和 Trausil 等人对钪化学的研究取得进展。本世纪 20—30 年代钪化学研究进展较慢，第二次世界大战后钪的研究和生产又有些发展。1931年 Goldschmidt 广泛研究了钪的地球化学。1942年 Fischer 等评论了钪的各种分离方法，丰富了钪的提取知识。1937年 Fischer 将钪、钾和锂的氯化物混合熔盐电解，首次制得纯度 95% 金属钪。Bommer 用钾还原氯化钪制得金属钪。Iya 蒸馏钪和镁或锌的合金得到金属钪。Petru 用钙还原卤化钪，首次制得纯的致密钪。1973年 Spedding 制得纯度 99.9% 的钪。近来钪化学及其应用的研究仍在发展。

1.2 存 在

钪广泛分布在自然界中。月球、陨石、大气、地壳中，动物、植物、矿物中均有它的存在。

1.2.1 在宇宙中的存在^[4,7]

钪在宇宙中存在的形式主要为电离的 Sc(II) ；很少为原子的 Sc(I) ；偶尔也有电离的 Sc(III) ， Sc(VII) 和 ScO 存在。宇宙中钪的丰度为 0.18 原子 $\text{Sc}/10^4$ 原子 Si ，而钇、镧、铈和铕的丰度分别为 0.1, 0.021, 0.23 和 0.015 原子 $\text{Sc}/10^4$ 原子 $\text{Si}^{[9]}$ 。钪在银河系中对于氢（通常取氢原子为 10^{12} ）的相对丰度平均值的对数为 2.85^[10]。钪在陨石中的丰度为 20.87 原子 $\text{Sc}/10^6$ 原子 $\text{Si}^{[10]}$ 。在无缝光谱（slitless spectral）中观察到包围太阳的色球层（chromosphere）起始几百公里中有 Sc(II) 强光谱线，太阳表面和黑子中有 ScO 。阿波罗 11—15 号和卢纳（Luna）16 号宇宙飞船从月球表面取回的各类样品中含钪 10×10^{-4} — $170 \times 10^{-4}\%$ ，大多数小于 $100 \times 10^{-4}\%$ ^[4]。阿波罗 11, 12 和 14 号取回的月球样品含钪量的比较分别为（ $\times 10^{-4}\%$ ）：玄武岩 96.5, 40.0 和 22.5；角砾岩 68, 35 和 23；尘岩 56.0, 40.0 和 26.7^[7]。

1.2.2 在大气、地壳、土壤和水中的存在^[7]

美国芝加哥地区含尘 $70\,000\text{ng}/\text{m}^3$ 的空气中平均含钪 $0.5\text{ng}/\text{m}^3$ 。日本某重工业区大气的沉积物中含钪 0.017 — $0.03\,\mu\text{g}/\text{mg}$ 灰尘；悬浮颗粒试样中含钪 0.0002 — $0.005\,\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

钪在地壳中的平均丰度为 $36 \times 10^{-4}\%$ ，它比银、金、铅、铋、钼、汞和铷更丰富，而与铍、硼、镉、锡、锗、砷、硒和钨的丰度相当^[1-7, 10, 11]。因其存在很分散，故给人以“稀少”的印象。

在地球的土壤中含钪 3×10^{-4} — $10 \times 10^{-4}\%$ ，平均为 $7 \times 10^{-4}\%$ ，它比 As, Be, Cd, Cs, Mo, Se 和 Th 的含量高，但 Y, La 含