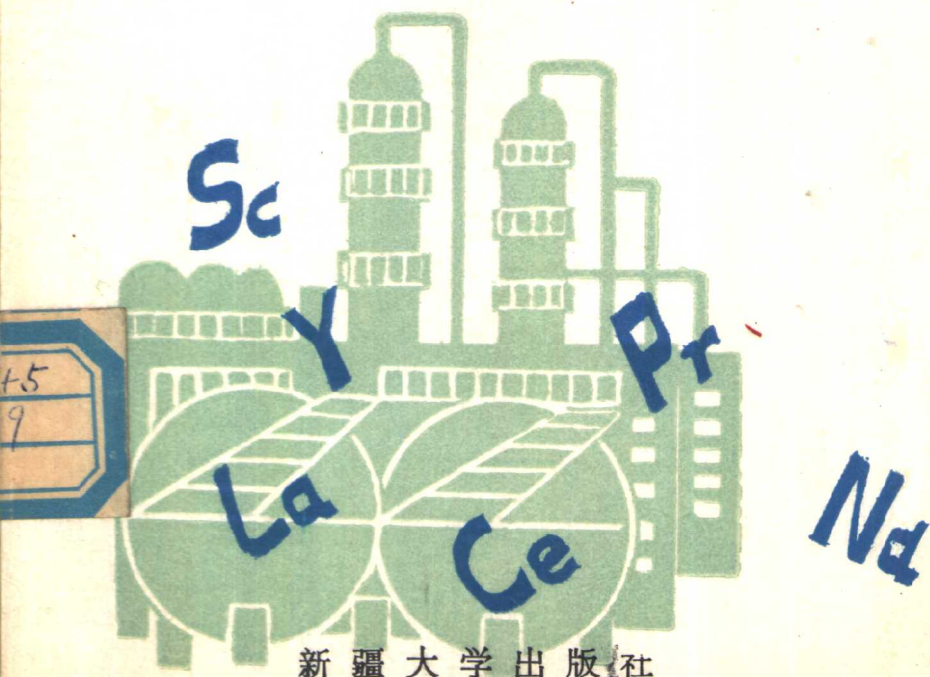


# RE

## 基础稀土化学

王星堂 虞顺众 编著



新疆大学出版社

# 基础稀土化学

王星堂 虞顺众编著

新疆大学出版社

053969.

基础无机化学

王呈堂 虞顺众 编著

新疆大学出版社出版

(乌鲁木齐市胜利路14号 邮政编码: 830046)

新疆建工印刷厂印刷

787×1092毫米 1/32 8.75印张 220千字

1989年6月第1版 1989年6月第1次印刷

印数: 1—4000

ISBN 7-5631-0082-2/G·0040 定价: 3.60元

# 序 言

日益蓬勃发展的稀土事业激励着大批科技工作者为之奋斗，我们渴望着将多年累积的一点知识和成果奉献给热心稀土开发的读者。

本书的初稿是1982年新疆大学《稀土元素化学》选修课的讲义，后来几经修改写成此书。全书共分7章，概括介绍了稀土元素的基本性质和应用机理、单质和化合物的性质、稀土提取和分离、稀土分析及稀土化学实验方法等。所述内容基本反映了当前稀土研究及开发的概况，希望它能成为人们比较全面地认识稀土的一本入门书。

作为化学专业或稀土专业的参考教材，本书具有比较概括、精炼的特点，有关稀土化学的实验方法，可供学生实验课或研究工作参考。在各个领域从事稀土应用研究和推广的科技工作者，可从中得到启发。考虑到读者面应该广一些，使非化学专业的读者也能看明白，书中的理论阐述尽量浅显些，语言力争通俗些，此即“基础”二字的本意。

傅鹰先生说过：“编书如造园，一池一阁在拙政园恰到好处，移至狮子林可能即只堪刺目；一节一例在甲书可引人入胜，移至乙书可能味同嚼蜡。”本书的可取之处当归功于诸稀土研究前辈，不妥与谬误责在编者，恳望专家、同行指正。

我们的稀土工作从一开始即得到各级领导和内地专家的支持与帮助；李德谦研究员在百忙中审阅了全书，并提出宝贵的修改意见；新大出版社的同志为本书的出版付出了辛勤的劳动。在此谨向支持过我们工作的同志们致深切、诚挚的谢意。

编 者

于新疆大学

1988年12月

## 内容简介

本书从稀土工作的实际需要出发，概括地讲述了稀土元素化学的基础知识。主要包括：稀土概述；稀土元素的结构特征、性质和应用机理；稀土金属和稀土化合物；稀土元素的提取与分离；稀土萃取化学；稀土分析化学；稀土元素化学的实验方法。

本书可做为高等院校化学专业选修课、稀土厂职工工业大的教材，以及从事稀土生产、稀土应用的科技人员认识稀土的参考书。

# 目 次

|                                  |        |
|----------------------------------|--------|
| <b>1 稀土元素概述</b> .....            | ( 1 )  |
| 1.1 稀土元素的含义及发现.....              | ( 1 )  |
| 1.2 稀土元素在地壳中的分布和稀土矿物<br>.....    | ( 4 )  |
| 1.3 稀土工业.....                    | ( 7 )  |
| 1.4 稀土元素的应用.....                 | ( 10 ) |
| 1.5 稀土生产中的环境保护.....              | ( 19 ) |
| <b>2 稀土元素的结构特征、性质和应用机理</b> ..... | ( 23 ) |
| 2.1 稀土元素原子的结构特征.....             | ( 23 ) |
| 2.2 稀土元素的几何性质及其应用机理.....         | ( 24 ) |
| 2.3 稀土元素的化学性质及其应用机理.....         | ( 30 ) |
| 2.4 稀土元素的光学性质及其应用机理.....         | ( 33 ) |
| 2.5 稀土元素的磁学性质及其应用机理.....         | ( 41 ) |
| 2.6 稀土元素的核性质及其应用机理.....          | ( 42 ) |
| 2.7 稀土农用及在轻纺染色中的应用机理.....        | ( 44 ) |
| <b>3 稀土金属与稀土化合物</b> .....        | ( 50 ) |
| 3.1 稀土金属的制备.....                 | ( 50 ) |
| 3.2 稀土金属的性质.....                 | ( 53 ) |
| 3.3 三价稀土化合物.....                 | ( 55 ) |
| 3.4 非三价稀土化合物.....                | ( 67 ) |

|       |                 |       |
|-------|-----------------|-------|
| 3.5   | 稀土元素的络合物        | (73)  |
| 4     | 稀土元素的提取与分离      | (84)  |
| 4.1   | 概述              | (84)  |
| 4.2   | 稀土矿物的分解         | (87)  |
| 4.3   | 稀土元素的分离         | (96)  |
| 4.4   | 分级结晶法           | (98)  |
| 4.5   | 分步沉淀法           | (102) |
| 4.6   | 选择性氧化还原法        | (104) |
| 4.7   | 离子交换法           | (110) |
| 5     | 稀土萃取化学          | (122) |
| 5.1   | 溶剂萃取的基础知识       | (122) |
| 5.1.1 | 萃取化学的发展简史       | (122) |
| 5.1.2 | 溶剂萃取的本质与特点      | (124) |
| 5.1.3 | 萃取化学中的基本概念及常用术语 | (125) |
| 5.1.4 | 萃取体系的表达式与分类法    | (133) |
| 5.2   | 重要萃取体系          | (138) |
| 5.2.1 | 中性络合萃取体系        | (139) |
| 5.2.2 | 酸性络合萃取体系        | (150) |
| 5.2.3 | 离子缔合萃取体系        | (162) |
| 5.2.4 | 协同萃取体系          | (169) |
| 5.3   | 稀土元素的萃取分离       | (173) |
| 5.3.1 | 稀土萃取工艺知识        | (173) |
| 5.3.2 | 稀土元素的萃取分离       | (186) |
| 5.3.3 | 萃取过程中的乳化与防止     | (198) |
| 5.4   | 溶剂萃取法的研究        | (202) |
| 5.4.1 | 萃取剂萃取性能的研究      | (203) |
| 5.4.2 | 萃取分离工艺条件的研究     | (205) |
| 5.4.3 | 萃取机理的研究         | (205) |

|                                          |       |
|------------------------------------------|-------|
| <b>6 稀土分析化学</b> .....                    | (214) |
| 6.1 稀土分析化学简介.....                        | (214) |
| 6.2 沉淀分离和重量分析法.....                      | (217) |
| 6.3 容量分析法.....                           | (222) |
| 6.4 萃取与色谱分离.....                         | (227) |
| 6.5 吸光光度分析法.....                         | (236) |
| 6.6 稀土元素仪器分析法简介.....                     | (242) |
| <b>7 稀土元素化学的实验方法</b> .....               | (250) |
| 7.1 浓硫酸焙烧氟碳铈矿粉制取硝酸稀土<br>.....            | (250) |
| 7.2 过氧化氢氧化法提铈.....                       | (251) |
| 7.3 分级结晶法提镧.....                         | (252) |
| 7.4 锌粉还原沉淀法提粗铈.....                      | (253) |
| 7.5 锌粉还原碱度法提纯铈.....                      | (254) |
| 7.6 硫氧化钪铈红色荧光粉的制备和检试<br>.....            | (255) |
| 7.7 离子交换法分离镨钕.....                       | (256) |
| 7.8 $P_{507}$ —HCl体系反相萃取色谱法分析铈<br>.....  | (257) |
| 7.9 $P_{204}$ 萃取铈的串级模拟实验.....            | (258) |
| 7.10 $P_{204}$ —La萃合物组成的测定(斜率法)<br>..... | (260) |
| 7.11 稀土元素的常用化学分析法.....                   | (261) |
| 7.12 常用萃取剂浓度的测定方法.....                   | (264) |
| 7.13 有机相中水含量的测定.....                     | (267) |
| <b>参考文献</b> .....                        | (270) |

# 1 稀土元素概述

稀土 (Rare Earth) 从18世纪得名, “稀”原指稀有, “土”是指其氧化物难溶于水的“土”性。其实稀土元素在地壳中的含量并不稀少, 性质也不像土, 而是一组活泼金属, “稀土”之称只是一种历史的习惯。由于稀土具有许多优异的性质和广泛的用途, 而且我国的储量特别丰富, 所以近些年国家投入很大的力量进行稀土理论及应用开发研究, 目前在许多方面已进入世界的先进行列。

## 1.1 稀土元素的含义及发现

### 1.1.1 什么是稀土元素

元素周期表中第ⅢB族的钪 (Sc)、钇 (Y) 及57号到71号镧系元素: 镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钷 (Pm)、钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、钬 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb)、镥 (Lu), 共17种元素, 统称稀土元素, 常用符号RE表示。

为什么要把17种元素合在一起进行研究? 这是因为它们的性质非常相似, 多共生于地壳的矿物中, 分离十分困难。

历史上曾把多种元素的混合氧化物误认为是一种元素的氧化物。现在虽然已将17种元素一一分离开来，但由于它们具有许多相似之处，合在一起研究很方便，因此沿用了历史习惯，并逐渐使稀土元素化学发展为现代化学的一个重要分支。

### 1.1.2 稀土元素的发现

从1794年最先发现钇，到1947年最后分离出钷，稀土元素全部被发现，历时一个半世纪。

1788年，阿累尼乌斯（Arrhenius）在瑞典斯德哥尔摩附近的伊特堡（Ytterby）找到一块少见的黑色矿石，1794年经芬兰化学家加多林（Gadolin）分析确知其中含有一种新的元素，为了纪念这件事，把那块矿石叫做“加多林石”，把这种新元素叫做“Ytterbia”（钇土，Ytterby的演绎），这就是第一个稀土元素钇。后来发现这种“钇土”并非是一种元素，而是几种元素的混合物，且陆续从中分离出钪和8种重稀土。

1803年，德国化学家克拉普罗特（Klaproth）和瑞典化学家柏齐利乌斯（Berzelius）等，分别从钨硅矿中分离出一种新的淡黄色氧化物，命名为“钨土”。30多年以后，柏齐利乌斯的学生莫桑德尔（Mosander）发现所谓的“钨土”也是一种混合物，其后相继从中分离出7种轻稀土。

上述16种稀土元素的发现经过，可用下列简单的示意图加以描述（图1-1），注有“●”者，为最后确定的纯净元素。

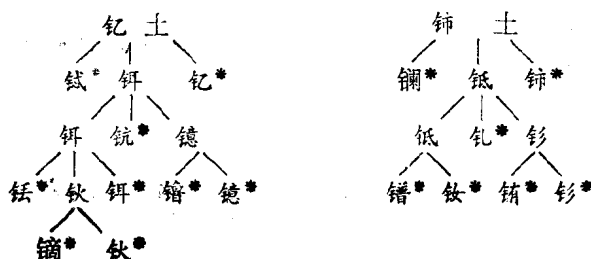


图 1—1 稀土元素发现过程示意图

根据 X 射线谱推断，60 号钆和 62 号钆之间还应该有一个 61 号元素，这就是原来的门捷列夫（Менделеев）周期表中长时间空着的位子。

1947 年，美国科学家在处理铀核裂变生成的放射性同位素时，用离子交换法分离出 61 号元素。为了表示对希腊神话中为人类从天上取来火种的希腊英雄普罗米修斯（Prometheas）的纪念，取名为钆。很长时间以来，钆被认为是从反应堆裂变产物中得到的人造元素，这是因为钆的同位素都不稳定，均具有放射性，半衰期短的只有几秒钟，最长的 2 年多。直至 1972 年，人们在处理天然高品位铀矿时发现了钆，从此不再认为钆是人造元素，17 种稀土元素全部在自然界找到了。

### 1.1.3 稀土元素的分组

稀土元素的分组没有严格的规定，通常根据它们性质的差异及矿物处理的要求分为两组：轻稀土和重稀土。镧系元素中钆之前的元素为轻稀土，亦称铈组稀土元素；钆和钆以后的元素，以及钆为重稀土，亦称钆组稀土元素。

有时根据分离工艺的需要，按稀土硫酸复盐溶解度的大

小，把它们分为三组：轻稀土（亦称铈组）、中稀土（铈组）和重稀土（钇组）。

## 1.2 稀土元素在地壳中的分布和稀土矿物

17种稀土元素在地壳中均有分布，但各元素的丰度和所成矿物的类型、化学成分显著不同。

### 1.2.1 稀土元素在地壳中的分布

稀土元素的储藏量约占地壳的0.016%，约153克/吨。其中轻稀土比重稀土多，原子序数为偶数的稀土较其相邻的元素多。表1—1列出了稀土元素在地壳中的丰度。

表1—1 稀土元素在地壳中的丰度（重量百分比）

| 原子序数 | 元素符号 | 丰度                    | 原子序数 | 元素符号 | 丰度                    |
|------|------|-----------------------|------|------|-----------------------|
| 21   | Sc   | $5.0 \times 10^{-4}$  | 64   | Gd   | $6.36 \times 10^{-4}$ |
| 39   | Y    | $2.81 \times 10^{-3}$ | 65   | Tb   | $9.1 \times 10^{-5}$  |
| 57   | La   | $1.83 \times 10^{-3}$ | 66   | Dy   | $4.47 \times 10^{-4}$ |
| 58   | Ce   | $4.61 \times 10^{-3}$ | 67   | Ho   | $1.15 \times 10^{-4}$ |
| 59   | Pr   | $5.53 \times 10^{-4}$ | 68   | Er   | $2.47 \times 10^{-4}$ |
| 60   | Nd   | $2.39 \times 10^{-3}$ | 69   | Tm   | $2.0 \times 10^{-5}$  |
| 61   | Pm   | $4.5 \times 10^{-21}$ | 70   | Yb   | $2.66 \times 10^{-4}$ |
| 62   | Sm   | $6.47 \times 10^{-4}$ | 71   | Lu   | $7.5 \times 10^{-5}$  |
| 63   | Eu   | $1.06 \times 10^{-4}$ |      |      |                       |

由表可见，稀土在地壳中的含量并不少，其总量超过常见元素铜、锡、铅等，丰度最高的铈与锌的储量相当，丰度最低（钪除外）的铽也比汞、银多。

### 1.2.2 稀土元素在自然界的存在状态

地壳中的稀土元素集中存在于岩石圈中，尤其富集在花岗岩、碱性岩和碱性超基性岩及与它们有关的矿床中，此外在海水和某些植物中也含有微量的稀土。

稀土在矿物中的存在状态主要有三种：

第一种，参加矿物的晶格，构成矿物的必不可少的成分，这就是通常的稀土矿物。例如，氟碳铈矿、独居石等即属此类。

第二种，以类质同晶置换（钙、钡、钍等）的形式，分散于许多造岩矿物和另外一些稀有矿物中。如萤石、钛铀矿等。

第三种呈吸附状态存在于矿物的表面或粒间，例如粘土矿物、云母矿物等。

### 1.2.3 稀土矿物的分类

稀土矿物已经发现的约有150种，若将含有稀土元素的矿物计算在内，至少有250多种。它们可以按两种方法进行分类：

#### （1）按矿物的稀土配分分类

轻、重稀土含量相近同时存在，称做完全配分型，例如铈磷灰石、钇萤石等。轻稀土或重稀土明显地多，称做选择配分型，例如氟碳铈矿、独居石等矿物中含有的轻稀土远远

超过重稀土，叫做富铈族稀土矿；磷钇矿、褐钇铌矿等重稀土含量较轻稀土明显地多，叫做富钇族稀土矿。

## (2) 按矿物的化学成分分类

大致可分为9类：

1) 氟化物：如钇萤石 $(Ca, Y)(F, O)_2$ 、氟铈矿 $CeF_3$ 等。

2) 碳酸盐及氟碳酸盐：如水菱钇矿 $Y_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ 、氟碳铈矿 $RE_2FCO_3$ 等。

3) 磷酸盐：如独居石 $REPO_4$ 、磷钇矿 $YPO_4$ 等。

4) 硅酸盐：如铈硅石 $Ce_3[Si_2O_7(OH)]$ 、淡红硅钇矿 $Y_2[Si_2O_7]$ 等。

5) 氧化物：如褐钇铌矿 $YNbO_4$ 、黑稀金矿 $(Y, U)(Ni, Ti)_2O_6$ 。

6) 砷酸盐：如砷钇矿 $YAsO_4$ 等。

7) 硫酸盐：如水氟钙钇矾 $Ca_3Al_2RE(SO_4)F_{13} \cdot 10H_2O$ 等。

8) 硼酸盐：如水铈钙硼石等。

9) 钒酸盐：如钒钇矿等。

上述稀土矿物中，硅酸盐和氧化物类占大多数，砷（硼、硫、钒）酸盐类少见。从经济观点看，最重要的是氟碳酸盐和磷酸盐。

## 1.2.4 稀土资源的分布

据报导，世界稀土总储量估约4 500万吨REO，其中我国的稀土储量达3 600万吨REO，占世界的80%。据中国稀土协会估计，我国稀土总量高达1亿吨。白云鄂博矿床距包

头150公里，它是世界上最大的稀土资源，目前的稀土产量占全国的60%。现已查明，18个省区有稀土矿。最主要的氟碳铈矿产地在内蒙和山东微山；广东、江西、湖南富有独居石和磷钇矿。新疆也发现了稀土伴生矿。

国外稀土储量最大的是美国，约有490万吨REO。此外，印度、苏联、澳大利亚、加拿大等国也有一些稀土矿藏。日本、英国、法国等国内无稀土资源，全部依靠进口。

我国稀土资源的特点是储量大、品种全、品位高、多种金属矿物伴生、综合利用价值大。包头矿中的铈含量高，更显示了它的重要性。江西离子吸附型稀土矿，富有钇、铈、钆、铽等元素，重稀土含量多，易于开采，有很高的经济价值。

## 1.3 稀土工业

稀土工业在科学研究中诞生，在生产力的发展中提高。稀土生产、稀土应用和稀土研究在相互推动中迅速地发展壮大。

### 1.3.1 稀土工业的历史

稀土工业最早始于1893年从独居石提取汽灯纱罩用的钍，当时稀土是做为副产品处理的。它的应用只局限于打火石（1903年）、电弧碳棒（1910年）、玻璃着色和稀土硅镁合金的应用，稀土工业发展缓慢。1945年以后，由于原子能工业的迅速发展，需要处理大量的独居石，以获得核燃料铀和钍。由于独居石含铀量仅只0.2~0.4%，含钍量仅

为4~8%，而其中的稀土却占60%左右，因此迫切需要为稀土副产品寻找应用出路。

1954年后，由于离子交换法和溶剂萃取技术用于分离和提纯单一稀土获得成功，生产成本大幅度下降。与此同时，发现了稀土有许多独特的优异性能，应用领域逐渐扩大，因而促进了稀土元素分离提纯技术的发展，高纯度稀土的获得为准确测定稀土元素的各种理化性质和结构提供了方便条件，而这些性质和结构的研究又扩大了稀土的应用范围。

### 1.3.2 国外稀土工业概况

国外稀土矿石生产国主要是美国，稀土产品的生产国主要有美国、日本、英国、法国、联邦德国等。

50年代以前，各国稀土的生产和应用水平都还不高，50年代末，资本主义国家的稀土总用量（按氧化物计）不超过5 000吨/年，70年代上升为3万吨/年，1987年达到4.5万吨。主要用于冶金工业、石油化工、玻璃陶瓷及电子工业等。

### 1.3.3 我国稀土工业

旧中国没有查明一处稀土资源。解放后我国的稀土工业从无到有、从小到大地发展起来。过去连打火石都要靠进口，如今已成为稀土产品的重要输出国。目前，我国已经建立起数十个稀土生产厂家，稀土生产能力居世界第二位，可以生产各种稀土原料、中间产品及高纯稀土化合物、稀土金属几百种，为稀土应用和出口创造了有利的条件。

#### （1）稀土选矿

稀土矿石通常是一些含多种有用矿物和若干种脉石矿物