

<15>

稀有元素化学

20

稀有元素化学



稀有元素化学

И. И. 費多洛夫編著

徐克敏 唐孝炎 苏勉曾譯

高等教育出版社

本书系根据苏联专家費多洛夫在北京大学開設“稀有元素化学”課程时所編写的講稿譯出。

本书对絕大部分的稀有元素作了系統的介绍。在介绍每一元素时,除了元素的性质以及它的重要化合物之外,还对元素在分析化学上的特点做了簡要的介绍。此外,还叙述了每一元素的矿物、与 之有关的地球化学材料以及矿石的处理和提取工艺学等。

本书可供綜合大学化学系无机专业作为教材,也可供高等学校其他有关专业的师生以及有关的科学工作者参考。

本书系由北京大学化学系徐克敏、唐孝炎、苏勉曾等譯出。

稀有元素化学

П. И. 費多洛夫編著

徐克敏 唐孝炎 苏勉曾譯

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺7号

(北京市书刊出版业营业許可証出字第 054 号)

京华印书局印刷 新华书店发行

統一书号 13010·563 开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印張 $10 \frac{1}{16}$

字数 256,000 印数 0001—11,000 定价 (6) 1.20

1959年4月第1版 1959年4月北京第1次印刷

序

这本书是作者于1954—55学年为北京大学化学系无机化学教研室的教师和研究生所讲授的“稀有元素化学”课程的讲稿，又经过某些修改和补充后编写成的。除了惰性气体以及某些较次要的放射性元素[例如镤(Pa)和钋(Po)等]之外，书内几乎包括了所有的稀有元素。至于某些用人工方法制备出的元素（实质上这些元素已不能算是稀有元素了），我们仅对镎(Np)和钚(Pu)两元素做了简要的介绍。

在介绍每个元素时，除了元素本身的性质以及它的重要化合物之外，还对元素在分析化学上的特点做了简要的介绍，并且还列举了有关该元素在自然界中存在状态的资料，叙述了元素制备的工艺学以及它的各种重要的应用。

在讲稿准备出版的过程中，作者参考的文献直到1956年上半年为止。稀有元素基本参考书目列于书后。

除了利用若干文献资料外，作者在编写本书的过程中曾选用了П. С. 庚佳科夫(Киндяков)教授在莫斯科米·瓦·罗蒙诺索夫精密化工学院所讲授的“稀有元素化学”讲义中的部分材料。

作者 1956年春于北京大学

目 录

序

第一章 緒論	1
关于“稀有元素”的概念	1
分散元素	6
元素的丰度与原子结构之间的关系	9
元素的地球化学分类	11
稀有元素的分类法	16
稀有元素工艺学的一般介绍	17
稀有元素在国民经济中的意义	21
第二章 鋰	23
鋰的物理性质	23
鋰的化学性质	23
鋰盐	26
鋰的分析方法简介	29
鋰在自然界中的分布	29
鋰的工艺学	31
加硫酸盐烧结的方法(32)氯化物法(34)硫酸法(35)从碳酸鋰制备其他鋰化合物(37)	
金属鋰的制备(38)	
鋰的应用	40
第三章 鈷和鈹	42
鈷和鈹的物理性质	42
鈷和鈹的化学性质	43
复盐及絡合盐	45
鈷和鈹的分析方法简介	46
鈷和鈹在自然界中的分布	47
工艺学	48
自鈹榴石内提取鈹(48)自鋰云母内提取鈷和鈹(50)自光鹵石内提取鈷和鈹(52)金属	
鈷和鈹的制备(53)	

铈和铈的应用	54
第四章 铍	55
金属铍的性质	55
铍的化合物	56
铍与氢、氮、碳及硫所生成的化合物(56)氧化物、含氧酸盐(57)铍的卤化物(59)	
铍的分析方法简介	61
铍的矿物	61
铍的工艺学	63
氟化物法(63)硫酸盐法(65)金属铍的制备(67)	
铍的应用	69
第五章 镭	70
镭的化学性质	70
镭的定性和定量测定	71
制备镭的原料	72
提取镭的方法	73
镭的应用	78
第六章 稀土元素	79
稀土元素的定义	79
原子构造	80
分类	81
稀土金属的性质	81
稀土元素的化合物	81
氟化物、硫化物、碳化物(83)含氧的化合物(84)三价稀土元素的盐类和络合物(85)四价和二价稀土元素的化合物(88)	
稀土元素的分析方法简介	89
稀土元素在自然界中的分布	90
稀土元素的分离	91
分级结晶法(92)分级沉淀法(94)氧化和还原法(95)离子交换法(97)总的分离流程(98)	
稀土金属的制备	100
稀土元素的应用	101
第七章 钪	103
金属钪的性质	103

录 目

四价钛的化合物	104
低价钛的化合物	108
钛的分析化学	109
钛的矿物和矿石	109
含钛矿石的处理	111
硫酸法(111)氯化法(112)金属钛的制备(114)	
钛的应用范围	115
第八章 锆和铪	117
金属锆和铪的性质	117
锆和铪的化合物	118
锆和铪的分析方法简介	121
锆和铪在自然界中的分布	122
工艺学	124
锆矿石的处理(124)锆和铪的分离(126)金属锆和铪的制备(128)	
锆和铪的应用	129
第九章 钍	131
金属钍的性质	131
钍的化合物	132
氯化物、碳化物以及与之类似的化合物(132)氧化物及含氧酸的盐(133)钍的卤化物(135)	
钍的分析方法简介	136
天然化合物	137
矿石的处理	138
钍与稀土的分离(139)金属钍的制备(140)	
钍的应用	140
第十章 钒	141
金属钒的性质	141
钒的化合物	142
五价钒的化合物(142)低价钒的化合物(144)	
钒的分析方法简介	147
钒在自然界中的分布	147
钒的工艺学	149
钒的应用	153

第十一章 铈和铟	154
金属铈和铟的性质	154
铈和铟的化合物	155
氟化物、氮化物、碳化物(155)含氧化合物、铈酸盐和铟酸盐(156) 卤化物(157)低价化 合物(158)	
铈和铟的分析方法简介	159
铈和铟在自然界中的分布	159
铈和铟制备的工艺学	161
铈和铟的应用	163
第十二章 铷	169
金属铷的性质	169
铷的化合物	170
含氧化合物、铷酸盐(170)杂多酸及杂多酸盐(173)硫化物(175) 卤化物(176) 碘化物 和氮化物(176)	
铷的分析方法简介	177
铷在自然界中的分布	177
工艺学	178
铷的应用	181
第十三章 铊	182
金属铊的性质	182
铊的化合物	183
铊与氧的化合物(183) 铊酸及铊酸盐(184) “铊青铜”(186) 铊的硫化物(187) 卤 (187)碘化物和氮化物(188)	
铊的分析化学	188
铊在自然界中的分布	189
工艺学	190
应用范围	194
第十四章 铀	196
金属铀的性质	197
铀的化合物	198
氟化物、碳化物、氮化物和硫化物(198) 铀与氧的化合物(199) 铀酰盐及铀酸盐(200) 六价铀的络合物(201) 卤化合物(203)	
铀的分析化学简介	204

自然界中的铀	205
工艺学	206
铀的应用	210
第十五章 超铀元素	211
铀和钍的物理性质	212
铀和钍的化合物	213
钍的测定方法	216
钍的分离	217
铀的分离	220
第十六章 镱	222
镱的物理性质和化学性质	222
镱的化合物	223
含氧化合物(223)硫化物(224)卤化物(225)低价镱(225)	
镱在自然界中的分布	225
镱的分析方法简介	226
镱的工艺学	227
镱的应用	228
第十七章 铂金属	229
铂金属的物理性质与化学性质	229
铂金属的简单化合物	230
钯和铑的化合物	230
铑和铑的化合物	232
钯和铂的化合物	233
络合物	234
配位数为6的化合物(234)配位数为5和4的化合物(236)	
铂金属在自然界中的分布	237
铂金属的分析方法简介	239
工艺学	240
铂金属的应用	242
第十八章 铟	243
金属铟的性质	243
铟化合物的性质	244
铟的地球化学	246

铍的分析方法简介	247
工艺学	247
铍的应用	252
第十九章 钼	254
金属钼的性质	254
钼的化合物	254
氧化物及含氧酸的盐(255) 卤素化物(255) 硫化物(256) 钼的标准电势(256)	
钼的分析方法简介	257
钼在自然界中的分布	257
制取钼的来源	258
提取钼的方法	259
钼的应用	261
第二十章 钨	262
金属钨的性质	262
化合物的性质	263
钨的氧化物及氢氧化物(263) 钨与卤素所生成的化合物(263) 含氧酸的盐(264) 硫化物(265)	
钨的分析方法简介	265
钨在自然界中的分布	266
制取钨的来源	266
工艺学	267
钨的应用	269
第二十一章 锆	271
金属锆的物理性质和化学性质	271
锆的化合物	272
与氧生成的化合物(272) 与卤素生成的化合物(273) 与硫生成的化合物(274) 二价锆的化合物(274) 氢化物及其衍生物(275)	
锆的分析方法简介	276
锆在自然界中的分布	277
锆的工艺学	277
锆的应用	280
第二十二章 硒与碲	281
硒和碲的物理性质	281

目 录

ix

硒和碲的化学性质	282
硒和碲的化合物	283
四价硒和碲的含氧化合物(283) 六价硒和碲的含氧化合物(284) 卤化物(285)	
硒和碲的分析特征	281
硒和碲在自然界中的分布及制备的来源	286
工艺学	287
硒和碲的应用	290
参考书目	291
图表索引	316

第一章 緒 論

关于“稀有元素”的概念

我們這門課程的對象是稀有元素化學。不過在介紹稀有元素的化學之前，首先需要說明那些元素叫作稀有元素和“稀有元素”這個概念的涵義究竟是什麼。

首先的一個問題就是我們把哪些元素叫作稀有的，哪些叫做普通的？這個問題並不十分困難。大概每個化學家都會說，象鈉、鋁、鐵、氧、氯這些元素都是普通元素；而象鉍、銻、鎘、鉅這些元素則是稀有元素。

然而對第二個問題——稀有元素概念的涵義如何——的回答就不是那麼簡單了。我們還沒有可以解決哪些元素是稀有的，而哪些元素是普通的這一問題的客觀標準。“稀有元素”的概念是歷史上形成了的概念，這個概念帶有相當程度的相對性。很可能這樣想，某些元素之所以稱為“稀有”，是因為很少碰到它們，是因為這些元素在我們的自然界中本來就不多。

但是如果觀察一下現有的關於元素分布的資料，則會發現情況並不如此。

早在上世紀 80 年代，克拉克 (Clark) 就已經開始對元素在地殼中數量的分布進行過系統的研究。這裡的“地殼”是指深度達 16 公里的固體殼——岩石層 (литосфера)、液體層 [即水層 (гидросфера)] 和氣體層 [即大氣層 (атмосфера)]。元素數量分布的資料是通過對地殼內各種岩石進行了最可靠的和最完全的分析並將其結果加以統計而得出的。起初只得到 10 個元素豐度 (分布量) 的數據，隨後按同樣的方法又

算出了其他元素的丰度。

由于进行了大量研究工作的结果，近年来，克拉克的原始数字，得到了多次的修正和改变，其中尤以稀有元素丰度数字的变化最大，而且值得指出的是这些元素丰度的数字大部分是比原先增加了。

随后，根据 A. E. 费尔斯曼 (Ферсман) 的建议，把某一元素在地壳中的平均含量叫作该元素的“克拉克”。一般常采用重量百分克拉克，不过有时也采用“原子克拉克”(即按原子的数目计)。

我们所引用的元素在地壳中的丰度表(参见表 1) 是根据维尔纳茨基所提出的一种形式——按十进位一列来编制的。书内所列举的元素丰度表，是根据苏联学者维诺格拉多夫所搜集的最新数据编制成的(表内的数字仅指元素在岩石层内的含量，未包括它们在水层和气层内的含量)。元素平均含量超过 10% 的列入第一列。这类元素只有两个，即 O 和 Si。元素的平均含量从 1% 到 10% 的列入第二列，含量从 0.1% 到 1% 的列入第三列，如此类推。丰度最小的元素象铜和钨在第 16 列内，而氧甚至是在第 18 列了。

在观察这个表的时候，立刻就会使人感觉到元素在地壳中的分布是非常不平均的。如按重量计算，则地壳的一半左右是氧，将近四分之三是氧和硅。前十个元素(到氧为止)占去了整个地壳重量的 99% 左右；前 25 个元素(到镍为止)占 99.94%。因此，所有其余的元素则仅占全部地壳重量的 0.06%。在余下的那些元素中，它们丰度的状况也是相差悬殊的，最多的为 $10^{-3}\%$ ，最少的竟只有 $10^{-14}\%$ 。

另一个使我们很感兴趣的结论就是某些很早就知道了的并且研究得较多的元素如锡、钙、溴、砷等等，它们的丰度却比某些稀有元素如锂、铷、铯等小许多倍，更不要说比钽、锆和钒了。

因此我们可以得出这样的结论：“稀有元素”和“丰度小的元素”这两个概念并不是完全等同的。在地壳中的丰度小，并不能作为稀有元素的一个共同的特征，尽管在稀有元素当中，有不少元素是具有这种特

表 1. 元素在地壳內的丰度表

十 进 位 序 列	克 拉 克 的 区 間	元 素 及 其 重 量 % (克拉克)
I	>10	O Si 47.9 27.60
II	1—10	Al Fe Ca Na K Mg 8.80 5.10 3.6 2.64 2.60 2.10
III	10 ⁻¹ —1	Ti H C 0.6 0.15 0.1
IV	10 ⁻² —10 ⁻¹	Mn P S Ba Cl Sr Rh F 0.09 0.08 0.05 0.05 0.045 0.04 0.03 0.027 Zr Cr V Cu N 0.02 0.02 0.015 0.01 0.01
V	10 ⁻³ —10 ⁻²	Ni Li Zn Ce Sn Co 8.10 ⁻³ 6.5×10 ⁻³ 5×10 ⁻³ 4.5×10 ⁻³ 4×10 ⁻³ 3×10 ⁻³ Y Nd La Pb Ga 2.8×10 ⁻³ 2.5×10 ⁻³ 1.8×10 ⁻³ 1.6×10 ⁻³ 1.5×10 ⁻³ Nb Gd 1×10 ⁻³ 1×10 ⁻³
VI	10 ⁻⁴ —10 ⁻³	Th Ge Cs Pr Sm Sc Be 8×10 ⁻⁴ 7×10 ⁻⁴ 7×10 ⁻⁴ 7×10 ⁻⁴ 7×10 ⁻⁴ 6×10 ⁻⁴ 6×10 ⁻⁴ As Dy Er Ar Hf B 5×10 ⁻⁴ 4.5×10 ⁻⁴ 4×10 ⁻⁴ 4×10 ⁻⁴ 3.2×10 ⁻⁴ 3×10 ⁻⁴ Mo Yb Tl U Ta Br 3×10 ⁻⁴ 3×10 ⁻⁴ 3×10 ⁻⁴ 3×10 ⁻⁴ 2×10 ⁻⁴ 1.6×10 ⁻⁴ Tb Ho Eu W Lu 1.5×10 ⁻⁴ 1.3×10 ⁻⁴ 1.2×10 ⁻⁴ 1×10 ⁻⁴ 1×10 ⁻⁴
VII	10 ⁻⁵ —10 ⁻⁴	Tu Se Cd Sb I Bi In Ag 8×10 ⁻⁵ 6×10 ⁻⁵ 5×10 ⁻⁵ 4×10 ⁻⁵ 3×10 ⁻⁵ 2×10 ⁻⁵ 1×10 ⁻⁵ 1×10 ⁻⁵
VIII	10 ⁻⁶ —10 ⁻⁵	Mg Os Te Pd He 7×10 ⁻⁶ 5×10 ⁻⁶ 1×10 ⁻⁶ 1×10 ⁻⁶ 1×10 ⁻⁶
IX	10 ⁻⁷ —10 ⁻⁶	An Pt Ru Ne Rh Ir Re 5×10 ⁻⁷ 5×10 ⁻⁷ 5×10 ⁻⁷ 5×10 ⁻⁷ 1×10 ⁻⁷ 1×10 ⁻⁷ 1×10 ⁻⁷
X—IVM	<10 ⁻⁷	Kr Xe Ra Pa Ac Po Rn 2×10 ⁻⁸ 3×10 ⁻⁸ 1×10 ⁻¹⁰ 1×10 ⁻¹⁰ 6×10 ⁻¹⁴ 6×10 ⁻¹⁴ 7×10 ⁻¹⁰

点的。

需要把两个系统的概念区别开来:

1. 丰度大的元素和丰度小的元素;
2. 普通元素和稀有元素。

在把元素划为普通元素或者稀有元素的时候,起作用的因素不仅是元素的丰度,而且还有許多其他的因素。

象下列这样一些原因就促使我們把某些元素列入普通元素之内,例如:含有該元素的矿石具有显著的(引人注意的)外形,因而人們認識这个元素的时间也較早;元素大量的集中于地壳的某一部分,由天然化合物中提取該元素比較容易等。由于这些原因,結果对該元素的研究則較詳尽,于是它在国民經济中的应用也較广泛。

可以举一些例子來說明这种情况。

例如砷,它在地壳中的含量約为 0.0005%,砷在自然界中是以顏色鮮艳夺目的硫化物的形式存在的:雄黄 As_2S_2 (紅色)及雌黄 As_2S_3 (金黄色)。这两种矿物及砷元素本身都是很早就已为人类所熟知。因此元素砷总是被列为普通元素。

銀和金在地壳中的平均含量分別为 $1 \times 10^{-5}\%$ 及 $5 \times 10^{-7}\%$ 。它們在自然界中都是以元素状态存在的,外形均极易引人注意。此外,金及銀又是化学性极稳定的两种金属。由于上述的原因,它們自远古以来就被人們所熟知,并且总是被划为普通元素。

还可以举另一类的实例。

元素鈦在地壳中的平均含量約为 0.6%。按它在地壳中的丰度来計,鈦在所有元素中是处于第十位的。它的存在又往往是非常集中的。鈦作为一个元素早在十八世紀末叶就已为人們所知識,它的发现比碘及溴要早。但是含鈦矿石的外形却沒有任何特点,而由含鈦的矿石中提取鈦也很困难。結果鈦便成为稀有元素中的一員,虽然根据元素在地壳中的丰度这样一个很重要的特性来看,鈦是應該列入普通元素的。

第四列元素鉛及鈾，差不多也是這樣的情況，它們也被劃歸為稀有元素。

有些元素，象銣、鋰、鈮、鉍、釷等，甚至許多化學家對它們知道得也很少，然而若按豐度來說，這些元素却是屬於第四、五兩列的。它們在地殼中的含量大致與錫、鉛相等，而比砷、銻、汞等元素大很多倍。然而這五個元素總是被列為稀有元素。原因在於人們知道它們較晚，對它們的研究較少以及從天然化合物中把這些元素分離出來很困難等。至於說到鈮、鉍和釷，把它們互相分離以及把它們和與它們相似的其他元素分離時的困難，也是一個把它們劃為稀有元素的因素。

因此，綜合以上所述可以認為，所謂“稀有元素”乃是指一些很少被研究的化學元素，這些元素僅在不久之前才開始為人們使用，而在目前不論是它們的產量以及應用規模都是很小的。

自然，由於在把元素分成普通的和稀有的這個問題上存在着某種程度的相對性，所以在把哪些元素算作是稀有元素的問題上，往往是存在着不同的意見。

因此，有時也把硼、鋁、鎂這樣的元素列為稀有元素。

有些作者把銻、銻、汞、鎘、鈷也列入稀有元素（在工業上，這些元素常被稱為“少量金屬”）。上列這些元素我們習慣上還是把它們列入普通元素。

另一方面，有時鈦、鉍、鎢、鈳被排斥在稀有元素之外，這是由於對它們的研究較多，以及它們已經大規模地生產等，然而這些金屬通常仍然被認為是稀有金屬。

顯然，隨着時間的推移，隨着人們對元素的研究的詳盡，新的產源及新的提煉方法的發現以及這些元素實際應用範圍的不斷擴大，普通元素的數目將逐漸增加，而稀有元素的數目則相應地減少。

然而可能會這樣想，過了一定的時候，所有的稀有元素都要變成普通元素了，而稀有元素與普通元素的界綫也將消失。這種想法是不正

确的。

有許多元素大概永远都是不易制得的，因此它們的应用范围自然也很有限。属于这类元素的首先就是那些丰度小的元素，其次就是所谓的分散元素。

分散元素

有些元素在自然界中并不形成本身的矿物，或者虽然有本身的矿物，然而这些矿物又是极其稀少的，并且没有什么实际的意义。这些元素我們通称为分散元素。

不仅稀有元素才可能是分散元素。从地球化学的观点来看，元素在自然界中的分散状态乃是元素的一个普遍性质。

早在1909年，B. И. 維尔納茨基就曾说过：“随着我們研究的愈益精确，我們将会在地面上的每一滴水和每一顆物質的微尘中发现出一批批新的元素来……。在每一顆細小的砂石中或者是一滴水內，它正象是在一个微小的宇宙中一样，同样也会反映出大宇宙的一般組成”。

今天我們可以认为，在地壳和水界的任何一个部分里，那怕有些元素的濃度是小到微不足道，但仍然包括了全部或者几乎全部的化学元素。

从这个观点出发，元素之間的区别仅仅是在于分散的程度不同而已。

某些元素，它們的原子全部是处在分散状态，并且这些元素不生成单独的矿物（如铯、铷、锶）。另一些元素仅只有少部分的原子是集中生成单独的矿物，并形成了产地，而大部分的原子仍分散在其他丰度更大的元素之中（如汞、碘、锡）。只有那些丰度最大的元素，它們集中状态的原子数目多于处在分散状态的原子数目（例如铁、铝等）。

某个元素所形成的矿物数目，在某种程度上是判断該元素分散或