

稀土现代冶金

李梅 柳召刚 张晓伟 常宏涛 编著



科学出版社

稀土现代冶金

李 梅 柳召刚 张晓伟 常宏涛 编著



科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书系统地介绍了稀土冶金基本原理、稀土提取分离新工艺、稀土化合物及金属制备新工艺以及稀土冶金的最新科研成果。针对目前稀土冶金行业存在的三废污染、资源浪费等问题,结合编者的研究成果,在典型稀土资源的冶金工艺中,提出了源头治理、伴生资源回收、资源循环利用的新思路,使工艺方法的构筑与环境保护、资源回收相结合;同时,在稀土湿法冶金后处理工艺方面,提出了稀土湿法冶金产品功能化的理念,结合编者多年来在稀土湿法冶金后处理方面的研究成果,旨在提高湿法冶金产品的附加值。全书共9章,第1章绪论,介绍了稀土元素的基本知识和稀土冶金生产流程;第2章到第6章为稀土湿法冶金,第2章介绍了稀土元素的提取,针对不同稀土资源的特点,探讨了不同矿物的提取及三废处理;第3章、第4章和第5章分别讲述了稀土元素的化学分离方法、离子交换分离法和溶剂萃取分离法;第6章讨论了稀土化合物的制备;第7章到第9章为稀土火法冶金,第7章探讨了熔盐电解法和金属热还原法制备稀土金属和合金;第8章介绍了稀土硅铁合金的生产;第9章介绍了稀土金属的提纯。

本书是介绍稀土冶金的专著,可作为有关院校稀土工程、冶金、化学和材料类专业本科生、研究生的学习教材,也可作为有关人员学习稀土知识的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

稀土现代冶金 / 李梅等编著. —北京: 科学出版社, 2016.7

ISBN 978-7-03-049458-0

I. ①稀… II. ①李… III. ①稀土金属-有色金属冶金 IV. ①TF845

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 168514 号

责任编辑: 张 析 / 责任校对: 张小霞

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京数图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 7 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2016 年 7 月第一次印刷 印张: 24 3/4

字数: 484 000

定价: 108.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

稀土是元素周期表中一类特殊的元素，稀土元素独特的电子层结构，造就了其优良的光、电、磁等特性，稀土元素的本征特性奠定了其在高技术领域中的重要地位。当今世界，每六项新技术的发明，就有一项与稀土有关。

稀土是我国的重要战略资源，受到党和国家的高度重视。经过几十年的发展，我国已建成了完整的稀土采、选、冶工业体系，使稀土的工业化水平快速提升。目前我国的稀土储量居世界第一，生产规模居世界第一，出口量居世界第一，消费量居世界第一，我国已成为稀土大国，但还不是稀土强国，特别是在稀土冶金方面存在着资源浪费、环境污染、产品附加值低等问题。因而研究稀土冶金工艺新理论、新技术，对提高我国的稀土提取分离与应用水平，清洁高效开发利用我国的稀土资源具有重要意义。

稀土冶金是稀土应用、稀土新材料制备的基础，而稀土新材料的发展也能不断推动稀土冶金工艺的提升。本书收集了近年来国内外有关稀土冶金方面的相关文献和编者近年来的研究成果，力求全面反映稀土冶金领域的新进展、新成果。

包头是我国的稀土之都，本书编者之一李梅教授在1990年硕士毕业后被分配到世界最大的稀土研究机构——包头稀土研究院工作，曾经是该院的主任工程师，2003年作为引进人才调入内蒙古科技大学工作，组建了“稀土湿法冶金与轻稀土应用”团队。她在包头稀土研究院时的团队主要成员也相继来到了内蒙古科技大学，目前团队成员有5人来自包头稀土研究院，他们都有着多年的稀土研究及工厂实践的经历，其中3人在稀土领域工作了20多年。团队针对包头稀土资源开发过程中存在的伴生资源浪费、环境污染、稀土产品附加值低、轻稀土资源应用失衡等问题，从选矿、冶炼、应用三个领域出发，加强学科交叉，开发新工艺，开展稀土资源清洁化选冶新技术、湿法分离产品功能化、铈基稀土化合物应用等方面的基础理论及工艺技术研究，取得了多项创新性成果。在稀土选冶领域，编者所在团队本着源头治理、综合回收的理念，在工艺过程中考虑资源回收和环境保护，而不是产生污染再治理。对于包头混合型稀土矿的清洁冶炼，将分馏萃取思想应用到稀土矿物的精选中，建立新的稀土浮选动力学模型，得到了高品位、高回收率的稀土精矿。高品位稀土精矿采用酸浸碱溶的清洁冶炼工艺制备氯化稀土，同时回收了伴生元素氟、磷、钍等，不仅从源头上避免了三废污染，而且可以回收有工业应用价值的伴生元素，降低了生产成本。李梅教授是国家杰出青年科学基金获得者、教育部长江学者特聘教授；她带领的“稀土湿法冶金与轻稀土应用”

团队被评为国家重点领域创新团队(内蒙古自治区首个)、教育部“长江学者与创新团队发展计划”创新团队、内蒙古自治区首届“草原英才”创新团队,并被评为全国专业技术人才先进集体。李梅教授在从事稀土科研工作的同时结合自己的研究体验,为内蒙古科技大学的本科生和研究生开设了稀土元素及分析化学、稀土冶金学和稀土功能材料等课程,取得了良好的教学效果。本书是研究团队结合多年的实践经验编写的五本稀土系列丛书之一,本书的编写也融入了研究团队多年的研究成果、实践体会和教学经验,希望能给读者以启迪。

本书可作为高等院校冶金类、材料类、化学与化工类及相关专业的本科生及研究生的教学用书和参考书,也可供有关的科研院所、工矿企业的科研人员、工程技术人员及管理人员阅读参考。本书的各章内容既有联系又有其独立性,读者可以根据自己的兴趣和实际需要选择其中的部分章节阅读。本书的出版以期能满足稀土学科及其产业发展对创新型人才培养的需要,为我国的经济建设和人才培养做出微薄的贡献。

本书由李梅负责统编,李梅撰写了第2、6章,柳召刚撰写了第7、9章,张晓伟撰写了第1、3、4、8章,常宏涛撰写了第5章。本书在编写过程中引用或参考了许多图书和相关文献,本书的出版也得到了内蒙古科技大学和科学出版社的大力支持和帮助,在此向这些编者和关心本书的人们表示衷心的感谢!

由于编者水平所限,书中不妥之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

编 者

2015年6月于包头

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 稀土元素	1
1.1.1 稀土元素的概念	1
1.1.2 稀土元素的发现和在地壳中的丰度	2
1.1.3 稀土元素的电子层结构和镧系收缩	3
1.2 稀土元素的性质	6
1.2.1 稀土元素的物理性质	6
1.2.2 稀土元素的化学性质	8
1.3 稀土资源和稀土矿物	9
1.3.1 稀土资源	9
1.3.2 稀土矿物	11
1.4 稀土冶金生产流程简介	14
1.4.1 稀土精矿的分解	14
1.4.2 稀土元素的分离	16
1.4.3 稀土金属的生产	17
参考文献	17
第 2 章 稀土精矿分解	19
2.1 稀土矿物选矿简介	19
2.2 稀土精矿分解方法概述	21
2.3 氟碳铈精矿的分解	23
2.3.1 氧化焙烧分解法	23
2.3.2 HCl-NaOH 分解法	27
2.3.3 络合解离法	29
2.3.4 白云鄂博氟碳铈精矿的分解	34
2.3.5 氟碳铈矿的其他分解方法	39
2.4 独居石稀土精矿的分解	46
2.4.1 氢氧化钠分解法	47
2.4.2 独居石精矿的其他碱分解法	56
2.4.3 氧化钙加熔剂焙烧分解法	58

2.5	包头混合型稀土精矿的分解	59
2.5.1	选冶联合法	60
2.5.2	浓硫酸焙烧分解法	69
2.5.3	氢氧化钠分解法	78
2.5.4	混合稀土精矿的其他分解方法	84
2.6	离子型吸附矿的处理方法	92
2.6.1	风化壳淋积型稀土矿的矿床特征	92
2.6.2	渗浸法处理风化淋积型稀土矿的基本原理	94
2.6.3	渗浸工艺	94
2.6.4	从渗浸液中提取稀土的方法	97
2.6.5	半风化离子吸附型稀土矿分解的研究	98
2.7	其他稀土矿物的分解方法	99
2.7.1	磷灰石中稀土的回收	99
2.7.2	磷钇矿的处理	100
2.7.3	易解石精矿的处理	101
2.7.4	硅酸盐矿物的处理	101
2.7.5	褐钇铈矿中稀土的提取	102
2.7.6	铈铈钙钛矿的分解	103
2.8	铈资源的回收处理	104
2.8.1	铈的资源	104
2.8.2	铈的回收处理方法	104
	参考文献	111
第3章	稀土元素的化学分离方法	114
3.1	概述	114
3.2	分级结晶法与分步沉淀法分离稀土元素	114
3.2.1	分级结晶法分离稀土元素	114
3.2.2	分步沉淀法分离稀土元素	115
3.3	铈的氧化分离	117
3.3.1	空气氧化法	117
3.3.2	氯气氧化法	119
3.3.3	高锰酸钾氧化法	119
3.3.4	过氧化氢氧化法	120
3.3.5	电解氧化法	121
3.4	铈的还原分离	125
3.4.1	锌还原-碱度法	126

3.4.2 锌还原-硫酸钡共沉淀法	126
3.4.3 锌还原-离子交换法	127
3.4.4 锌还原-溶剂萃取法	127
3.4.5 光致还原-硫酸亚铈沉淀法	128
3.5 其他元素的氧化-还原分离	128
3.5.1 化学试剂氧化富集锆、铪	128
3.5.2 电解氧化法分离锆、铪	129
3.5.3 空气氧化法分离锆、铪	129
3.5.4 汞齐还原分离钪、铈、镨	129
3.6 化学气相传输法	130
参考文献	131
第4章 离子交换色层法分离稀土元素	132
4.1 离子交换色层法的基础知识	132
4.1.1 离子交换树脂的类型与性质	132
4.1.2 离子交换过程的基本参数	133
4.2 离子交换色层法分离稀土元素的原理	136
4.2.1 离子交换色层法分离稀土元素的工艺流程	136
4.2.2 吸附过程	136
4.2.3 淋洗过程	136
4.2.4 分离柱中的交换树脂的选择	139
4.2.5 影响稀土离子交换分离的因素	140
4.3 高温高压离子交换法	140
4.4 离子交换色层分离稀土元素的应用	141
4.4.1 以醋酸铵为淋洗剂提取高纯氧化钇	141
4.4.2 HEDTA-H ₃ Cit 阳离子交换色层法分离铈和镧	142
4.5 萃取色层法分离稀土元素	143
4.5.1 萃取色层法的基本原理	144
4.5.2 萃取色层法分离的判据	145
4.5.3 影响萃取色层法的因素	147
4.5.4 萃取色层法的操作程序	148
4.5.5 萃取色层法存在的问题及其发展	149
4.6 阳离子交换纤维色层法制备高纯稀土氧化物	149
参考文献	150
第5章 溶剂萃取法分离稀土元素	152
5.1 溶剂萃取法的基本知识	152

5.1.1	萃取体系的组成	152
5.1.2	萃取过程的基本参数	153
5.2	串级萃取工艺及理论	155
5.2.1	串级萃取的方式	155
5.2.2	串级萃取理论	157
5.3	中性络合萃取体系分离稀土元素	170
5.3.1	中性络合萃取体系的特点	170
5.3.2	中性络合萃取剂	170
5.3.3	中性磷氧型萃取剂的萃取反应	170
5.3.4	影响分配比和分离系数的因素	172
5.3.5	中性络合萃取体系萃取分离钪和铀	177
5.4	酸性络合萃取体系分离稀土元素	179
5.4.1	酸性络合萃取体系的特点	179
5.4.2	酸性萃取剂	179
5.4.3	酸性萃取剂的萃取反应	182
5.4.4	酸性萃取剂的皂化	191
5.4.5	酸性络合萃取体系分离包头稀土精矿	194
5.4.6	新型酸性萃取剂及应用	197
5.5	离子缔合萃取体系分离稀土元素	198
5.5.1	离子缔合萃取剂及萃取特点	198
5.5.2	离子缔合萃取剂的萃取反应	199
5.5.3	离子缔合萃取体系萃取分离混合型稀土精矿	200
5.6	络合萃取体系分离稀土元素	202
5.6.1	络合萃取的特点和络合萃取剂	202
5.6.2	络合萃取体系的萃取反应	203
5.6.3	酸性络合萃取体系分离稀土	210
5.7	协同萃取体系分离稀土元素	211
5.7.1	协同萃取的特点	211
5.7.2	协同萃取体系	211
5.7.3	协同萃取分离稀土元素应用	214
5.8	其他萃取法分离稀土元素	216
5.8.1	液膜萃取	216
5.8.2	超临界流体萃取	217
5.9	离子液体在稀土元素萃取中的应用	218
5.10	超声波在溶剂萃取分离稀土中的应用	220

5.11 稀土萃取过程中的萃取器	223
5.11.1 箱式混合澄清器	223
5.11.2 塔式萃取器	226
5.12 稀土萃取的氨氮废水处理	227
5.12.1 概述	227
5.12.2 氨氮废水处理技术现状	228
参考文献	231
第 6 章 稀土化合物的制备	234
6.1 稀土元素与非稀土元素的分离	234
6.1.1 稀土中放射性元素的分离	234
6.1.2 稀土中过渡金属元素的分离	235
6.1.3 稀土中碱金属和碱土金属的分离	236
6.1.4 稀土中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的分离	237
6.2 稀土氧化物的制备	238
6.2.1 稀土氧化物的制备方法	238
6.2.2 特殊物性稀土氧化物的制备	239
6.3 稀土硫化物的制备	247
6.3.1 稀土硫化物简介	247
6.3.2 稀土硫化物的制备方法	249
6.4 稀土氯化物的制备	251
6.4.1 无水稀土氯化物的制备	251
6.4.2 稀土二元氯化物的制备	256
6.4.3 稀土氯化物的提纯	259
6.5 稀土氟化物的制备	260
6.5.1 水合稀土氟化物的制备及脱水	260
6.5.2 稀土氧化物的直接氟化	262
6.5.3 稀土氟化物的净化	263
参考文献	263
第 7 章 稀土金属和合金的火法冶炼	266
7.1 熔盐电解法制备稀土金属及合金	266
7.1.1 稀土氯化物熔盐电解制备稀土金属	266
7.1.2 稀土氧化物-氟化物熔盐电解制取稀土金属	296
7.1.3 熔盐电解法制备稀土合金	314
7.1.4 熔盐电解法的污染与治理	318

7.2 金属热还原法制取稀土金属及合金	323
7.2.1 金属热还原法的理论基础	323
7.2.2 钙热还原稀土氟化物	325
7.2.3 钙热还原稀土氯化物	329
7.2.4 锂热还原制备稀土金属	330
7.2.5 铜或铈热还原法制取稀土金属	330
7.2.6 中间合金法制取稀土金属	335
7.2.7 铝锆热还原制备铝钪合金	336
参考文献	336
第8章 稀土硅铁合金的火法冶炼	339
8.1 硅热还原法制备稀土硅铁合金	339
8.1.1 硅热还原法制备稀土硅铁合金的反应热力学原理	339
8.1.2 硅热还原法制备稀土硅铁合金工业实践	347
8.1.3 硅热还原法的冶炼设备	353
8.1.4 硅热还原法的影响因素	354
8.2 碳热还原法制备稀土硅铁合金	356
8.2.1 碳热还原法制取稀土硅铁合金的基本原理	356
8.2.2 矿热炉碳热还原一步法冶炼稀土硅化物合金	359
8.2.3 稀土硅铁合金的粉化及防治措施	361
8.3 稀土硅铁镁合金的冶炼	364
8.3.1 冶炼稀土硅铁镁合金工艺	364
8.3.2 冲熔法配镁	365
8.3.3 无底罐法配镁	366
8.4 稀土硅铁合金炉渣的回收再利用	367
参考文献	369
第9章 稀土金属的提纯	371
9.1 真空蒸馏法提纯稀土金属	371
9.1.1 基本原理	371
9.1.2 影响因素	373
9.1.3 工艺方法	374
9.2 区熔精炼法提纯稀土金属	375
9.2.1 基本原理	375
9.2.2 影响因素	376
9.2.3 工艺方法	376
9.3 固态电解法提纯稀土金属	377

9.3.1	基本原理	377
9.3.2	影响因素	378
9.3.3	工艺方法	379
9.4	悬浮区熔-电传输联合法提纯稀土金属	380
9.4.1	基本原理	380
9.4.2	影响因素和工艺方法	380
9.5	电解精炼法提纯稀土金属	381
9.5.1	基本原理和影响因素	381
9.5.2	工艺方法	381
9.6	其他提纯稀土金属的方法	382
9.6.1	熔盐萃取法	382
9.6.2	电弧熔炼-退火再结晶法	382
9.6.3	直拉法制取稀土单晶	383
9.6.4	激光精炼法	383
	参考文献	384

第1章 绪 论

1.1 稀 土 元 素

1.1.1 稀土元素的概念

稀土元素是物理化学性质相似的钪、钇和镧系元素的总和，共 17 种元素。从 18 世纪以来，人们相继发现了若干种不溶于水、像土一样的氧化物，人们把这些氧化物称为土，因而得名稀土。但在自然界中，稀土矿物并不稀少，稀土也不是土，而是门捷列夫元素周期表中第三副族中原子序数从 57 到 71 的 15 种镧系元素：镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镱(Dy)、铥(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)，再加上与它们电子结构和物理化学性质相近的钪(Sc)和钇(Y)。

稀土元素的发现始于 1794 年，从科学家们发现了硅铍钇矿开始，到 1947 年用人工方法从核反应裂变产物中分离出最后一种稀土元素钷，历时 153 年。而钪是典型的分散元素；钷是自然界中极其稀少的放射性元素。因此，在处理稀土矿的稀土生产中，实际上只包含 15 种元素。

根据稀土元素间物理化学性质和地球化学性质的某些差异和分离工艺的要求，将稀土元素分为轻、重两组或者轻、中、重三组，但轻、中、重的分界线并不严格，常见的分组方法见表 1-1。

表 1-1 稀土元素及分组表

稀土元素					分组		
中文名称	英文名称	原子序数	元素符号	原子量	矿物特点	硫酸复盐溶解度	萃取分离
镧	lanthanum	57	La	138.91	钪组 (轻稀土)	钪组 (硫酸复盐难溶)	轻稀土 (P ₂₀₄ 弱 酸度萃取)
铈	cerium	58	Ce	140.12			
镨	praseodymium	59	Pr	140.91			
钕	neodymium	60	Nd	144.24			
钷	promethium	61	Pm	(147)			
钐	samarium	62	Sm	150.35			
铕	europium	63	Eu	151.96	铽组 (重稀土)	铽组 (硫酸复盐微溶)	中稀土 (P ₂₀₄ 低 酸度萃取)
钆	gadolinium	64	Gd	157.25			重稀土 (P ₂₀₄ 中 酸度萃取)
铽	terbium	65	Tb	158.92			
镱	dysprosium	66	Dy	162.50			

续表

稀土元素					分组		
中文名称	英文名称	原子序数	元素符号	原子量	矿物特点	硫酸复盐溶解度	萃取分离
铥	holmium	67	Ho	164.93	钇组 (重稀土)	钇组 (硫酸复盐难溶)	重稀土 (P ₂₀₄ 中 酸度萃取)
铒	erbium	68	Er	167.26			
铥	thulium	69	Tm	168.93			
镱	ytterbium	70	Yb	173.04			
镱	lutetium	71	Lu	174.91			
钪	scandium	21	Sc	44.96			
钇	yttrium	39	Y	88.91			

国际上一般常用“R”表示稀土元素，而有的国家如德国用“RE”、法国用“TR”、俄罗斯用“P3”，我国多用“RE”表示，单独表示镧系元素用“Ln”^[1]。

1.1.2 稀土元素的发现和在地壳中的丰度

1787 年，瑞典人阿伦尼乌斯(C. A. Arrhenius)发现了一种新矿物，1794 年芬兰化学家加多林(J. Gadolin)分析此矿物时发现有无知新元素，因其氧化物像土，故被称为“新土”，后命名为“钇土”，它实际上是包含钇在内的混合稀土氧化物。阿伦尼乌斯发现这种矿物即为硅铈钇矿。因此有人将发现钇土的 1794 年作为稀土发展的年代。1843 年，莫桑德(K. G. Mosander)在研究钇土时发现了除钇(Y)以外的两种新元素，即铽(Tb)和铒(Er)；1878 年，马利格纳克(J. C. G. de Marignac)发现了镱(Yb)；1879 年，克里夫(P. T. Cleve)发现了铥(Ho)和铥(Tm)；1886 年，波伊斯包德朗(L. de Boisbaudran)发现了镝(Dy)；1907 年，镨(Lu)被发现。至此，从 1794 年发现钇土到 1907 年发现镨共发现 8 种元素，经历了 113 年。

轻稀土的发现晚于重稀土。1803 年人们在分析瑞典产的 Tungsten 矿样时，发现了一种新的“土”，取名为“铈土”；将 Tungsten 矿改名为 Cerite(硅铈石)。1839 年莫桑德(K. G. Mosander)在铈土中发现了新元素镧(La)，而在 1841 年他又在镧中发现有新元素，命名为镨(dysprosium)；1879 年钐(Sm)又从镨中被发现，同年，钪(Sc)又被发现；1880 年钆(Gd)被马利格纳克发现；1885 年韦尔斯巴克从 Tungsten 矿中分离出两个新元素，即钕(Nd)和镨(Pr)；1901 年德马克(E. A. Demarcay)从“钐”中发现了铕(Eu)；到 1947 年放射性元素钷从核反应堆裂变产物中被分离出来。

稀土在地壳中的含量并不稀少，它们在地壳中的平均质量分数(丰度或克拉克值)见表 1-2。这组元素的丰度达 0.0236%，其中铈组元素为 0.01592%，钇组元素为 0.0077%，比常见元素如铜(0.01%)、锌(0.005%)、锡(0.004%)、铅(0.0016%)、镍(0.008%)、钴(0.003%)等都多。

表 1-2 稀土元素在地壳中的丰度

元素名称	元素符号	原子序数	地壳丰度/ppm*
钪	Sc	21	25
钇	Y	39	31
镧	La	57	35
铈	Ce	58	66
镨	Pr	59	9.1
钕	Nd	60	40
铈	Pm	61	0.45
钐	Sm	62	7.06
铕	Eu	63	2.1
钆	Gd	64	6.1
铽	Tb	65	1.2
镝	Dy	66	4.5
钬	Ho	67	1.3
铒	Er	68	1.3
铥	Tm	69	0.5
镱	Yb	70	3.1
镱	Lu	71	0.8

* 1ppm= 10^{-6} 。

稀土元素在地壳中的分布主要有如下特点:

(1) 稀土元素在地壳中的总含量为 165.37g/t, 这个数值已大大超过了常见金属铜、铅、锌、锡等的含量, 可见稀土元素并不稀少。

(2) 铈组元素(镧、铈、镨、钕、钐、铕)的分布量大于钇组元素(钇、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镱)的分布量, 铈组元素约为 121.6g/t, 钇组为 33.77g/t。

(3) 各种稀土元素在地壳中的平均含量相差很大。稀土元素从镧至镱, 在地壳中的分布量是呈波浪式下降的趋势。通常是原子序数为偶数的稀土元素的分布量大于相邻的原子序数为奇数的稀土元素的分布量, 仅个别矿物与上述特点稍有出入^[2]。

1.1.3 稀土元素的电子层结构和镧系收缩

1. 稀土元素的电子层结构

根据能量最低原理, 镧系元素的原子电子组态有两种类型, 即 $[\text{Xe}]4f^n6s^2$ 和 $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$, $[\text{Xe}]$ 是氙的电子组态, 即 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^6$ 。钪和钇虽然没有 4f 电子, 但最外层电子具有 $(n-1)d^1ns^2$ 组态。因此, 其化学性质与镧系元素有相似之处, 采用普通方法很难分离。这就是将它们归为稀土元素的原

因。表 1-3 为稀土元素的外部电子层结构。

表 1-3 稀土元素的外部电子层结构

元素名称	元素符号	原子序数	原子的电子组态					原子半径 / $\times 10^{-1}\text{nm}$	RE^{3+} 半径 / $\times 10^{-1}\text{nm}$	化合价	
				4f	5s	5p	5d				6s
镧	La	57	内部各层已填满，共 46 个电子	0	2	6	1	2	1.877	1.061	+3
铈	Ce	58		1	2	6	1	2	1.824	1.034	+3
镨	Pr	59		3	2	6		2	1.828	1.013	+3
钕	Nd	60		4	2	6		2	1.821	0.995	+3、+4
钷	Pm	61		5	2	6		2	(1.810)	(0.98)	+3、+4
铈	Sm	62		6	2	6		2	1.802	0.964	+3
铕	Eu	63		7	2	6		2	2.042	0.950	+3
铈	Gd	64		7	2	6	1	2	1.802	0.938	+2、+3
铽	Tb	65		9	2	6		2	1.782	0.923	+2、+3
镝	Dy	66		10	2	6		2	1.773	0.908	+3
钬	Ho	67		11	2	6		2	1.766	0.894	+3、+4
铒	Er	68		12	2	6		2	1.757	0.881	+3
铥	Tm	69		13	2	6		2	1.746	0.869	+3
镱	Yb	70		14	2	6		2	1.940	0.858	+3
镱	Lu	71		14	2	6		2	1.734	0.848	+3
			内部各层已填满，共 18 个电子	3d	4s	4p	4d	5s			
钪	Sc	21		1	2				1.641	0.68	+2、+3
钇	Y	39		10	2	6	1	2	1.801	0.88	+3

从表 1-3 可以看出, 镧系元素随着原子序数的增加, 其原子的最外两电子层(O 层及 P 层)的结构几乎没有变化。这是因为填充的电子填入了尚未填满的受外层电子屏蔽但不受邻近原子电磁场影响的较内层的 4f 亚层上。La、Gd、Lu 呈现稳定的三价状态, 这是由于最外层的两个 6s 亚层电子和一个 5d 亚层电子参与价键。它们之后的 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} 分别比稳定的电子组态多 1 个或 2 个电子, 因此它们可以进一步氧化为 +4 价, 而 Sm、Eu、Yb 分别比稳定的电子组态少 1 个或 2 个电子, 因此可以还原为 +2 价, 这是这几种元素具有反常价态的原因。

除上述电子层结构的原因外, 稀土元素的化合价还受动力学和热力学因素影响, 在合金中也易出现其他形式的价态。近年来, 由于合成条件不断完善, 具有反常价态的稀土元素不断扩充, 如除了四价的 Ce、Pr、Tb 和二价的 Sm、Eu、Yb 以外, 又合成了一些新的四价化合物, 几乎所有的稀土元素的二价化合物均已形成, 但是其中一部分并不是真正的二价化合物。

2. 镧系收缩

稀土元素之间的性质十分相近，这除与它们的参键电子有关以外，还与它们的原子半径和三价离子半径有关。表 1-3 中列出了稀土元素的原子半径和三价离子半径。从表中可以看出，稀土元素的原子半径和三价离子半径，从钪到镧依次增加，这是电子层增多的缘故。从镧到镱由于电子的内迁移特性，其原子半径(铈、镨和镱例外)和三价离子半径却随着原子序数的增加而逐渐减小，这种现象称为“镧系收缩”，如图 1-1 和图 1-2 所示。

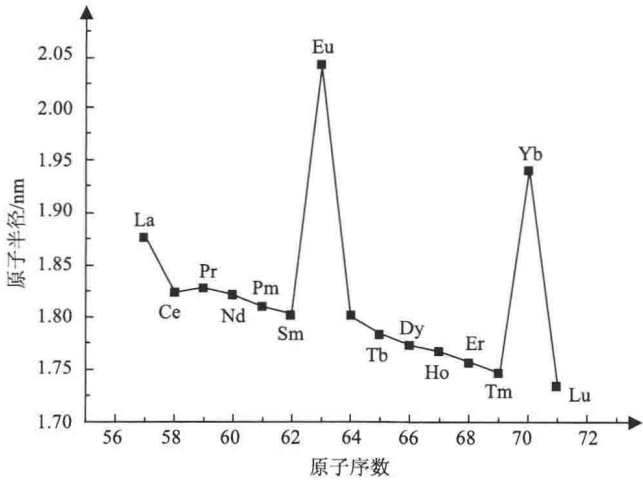


图 1-1 镧系元素的原子半径与原子序数的关系

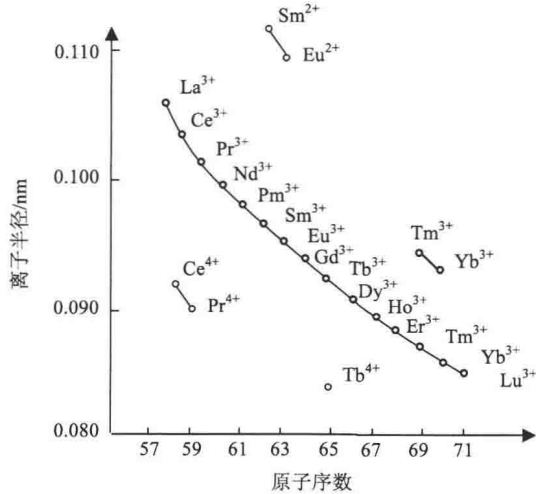


图 1-2 三价镧系离子半径与原子序数的关系