

科学出版社

光学玻璃

邱关明 黄良钊 张希艳 编著

兵器工业出版社

65
6

31-5865
7786

稀 土 光 学 玻 璃

邱关明 黄良钊 张希艳 编著

兵器工业出版社

内 容 简 介

全书共分九章，前二章介绍常用稀土化学，第三、四两章论述稀土光学玻璃的结构和形成机理；第五至第八章分别阐述稀土光学玻璃在制备和使用中产生的析晶、着色、化学稳定性、工艺过程及其特点；第九章描述稀土在其它玻璃态方面的诸多应用和发展。

本书供光学玻璃工作者和应用稀土光学玻璃的科技工作者参考；本书也宜作材料科学与工程等有关专业大学高年级学生、研究生的教材或教学参考书。

稀土光学玻璃

邱关明 黄良钊 张希艳 编著

※

兵器工业出版社 出版发行

(北京市海淀区车道沟10号)

各地新华书店经销

北京通县建新印刷厂印装

※

开本：787×1092 1/16 印张：20.75 字数：516千字

1989年10月第1版 1989年10月第1次印装

印数：2000 定价：13.00元

ISBN 7-80038-086-6/TQ·3

序 言

玻璃的制造已有约五千多年的历史，光学玻璃的生产也有近二百年的历史，但稀土元素应用于玻璃制造却只是近百年的事情。19世纪末，国外开始有人研究用氧化铈做玻璃脱色剂。1925年美国摩莱 (G.W. Morey) 首先开始研究稀土硼酸盐玻璃。1938年美国首先制造了具有高折射率低色散特性的含镧光学玻璃，从而扩大了光学玻璃的光学常数范围。第二次世界大战以后，随着光学事业和稀土工业的发展，稀土元素在玻璃工业中的应用日益扩大，各国相继把稀土氧化物引入玻璃，从而获得镧冕 (LaK)、镧火石 (LaF) 和重镧火石 (ZLaF) 等一系列稀土光学玻璃。目前，稀土光学玻璃品种已有几十种，被广泛地用作航空摄影、高级照相机、摄象机和其它光学仪器中的光学元件。稀土光学玻璃的发展对于提高成像质量、简化镜头设计、扩大相对孔径具有十分重要的意义。近30年来由于信息、通讯、原子能、电子工业和空间技术的发展，促使研制和开发各种功能的新型光学玻璃。稀土元素氧化物已成为激光玻璃、磁光玻璃、光学纤维、耐辐射玻璃等光功能玻璃的重要成分。

此外，稀土元素在玻璃工业中还可起着澄清、脱色、着色和抛光作用。在其它无机材料工业中也有广泛应用，如制备有色陶瓷、PLZT 系透明陶瓷、稀土类磁性陶瓷、高温陶瓷、锆钽刚玉、铈碳化硅、激光晶体、磁性晶体、光色晶体、稀土发光材料等。稀土元素的应用正在扩展之中。

目前，世界上每年用于玻璃制造业的稀土氧化物大约为350t，再加上玻璃加工中作为优质抛光粉的富铈氧化物和陶瓷工业中的稀土用量，可占稀土总用量的30%左右，仅次于冶金工业的消费市场。

我国有着丰富的稀土资源，现已查明的稀土储量相当于世界各国储量的四倍多，因此我国稀土资源处于绝对优势。这将促进我国稀土的开发和应用，也必将使稀土光学玻璃得到进一步发展。在这种形势下，迫切需要一本系统总结和论述稀土光学玻璃的论著，面对这种情况，我们在编著本书过程中，广泛参考了国内外稀土光学玻璃理论研究和实验试制资料，也采用了作者的一些研究结果和实验数据，本书主要介绍稀土光学玻璃的形成、结构、析晶、光吸收、工艺特点及其应用。

本书由邱关明主编。参加编写的有：邱关明（第一章、第二章、第三章§3-3、第四章§4-1、第五章§5-2.3、第六章§6-1、第七章§7-4、第八章§8-4、第九章§9-5）；黄良钊（第三章、第四章、第九章），张希艳（第五章、第六章、第七章、第八章）。

由于我们水平有限，本书定有缺点和错误，恳请读者批评指正。

作者

1988.3

目 录

序言	(1)
第一章 稀土元素及其化合物	(1)
§ 1-1 概 述	(1)
§ 1-2 稀土元素的电子层结构	(3)
§ 1-3 稀土元素的晶体结构	(6)
§ 1-4 稀土元素的化学性质	(10)
§ 1-5 稀土元素的物理性质	(15)
参考文献	(23)
第二章 稀土元素络合物	(24)
§ 2-1 络合物的概念及络合物的分类	(24)
§ 2-2 稀土元素的配位键与配位数	(26)
§ 2-3 稀土络合物的类型	(27)
§ 2-4 稀土元素络合物的稳定性	(29)
§ 2-5 无机配位体络合物	(34)
§ 2-6 有机含氧配位体络合物	(37)
§ 2-7 有机含氧及氮配位体络合物	(46)
§ 2-8 研究络合物结构的方法	(49)
参考文献	(52)
第三章 稀土光学玻璃结构	(54)
§ 3-1 玻璃结构的一般理论	(54)
§ 3-2 玻璃态物质的结构分析	(58)
§ 3-3 稀土光学玻璃基础结构	(67)
§ 3-4 稀土元素在玻璃中的结构状态	(80)
参考文献	(89)
第四章 稀土光学玻璃的形成	(90)
§ 4-1 玻璃态物质的制备方法	(90)
§ 4-2 玻璃形成理论概述	(98)
§ 4-3 含稀土系统玻璃形成区域图	(109)
§ 4-4 稀土光学玻璃系统	(119)
参考文献	(137)
第五章 稀土光学玻璃的析晶	(139)
§ 5-1 玻璃析晶的一般理论	(139)
§ 5-2 玻璃分相与析晶的关系	(159)
§ 5-3 影响结晶速度的因素	(160)

§ 5-4 稀土光学玻璃的析晶相及其形貌	(162)
§ 5-5 稀土光学玻璃析晶速度	(163)
§ 5-6 稀土光学玻璃的析晶本领	(164)
§ 5-7 稀土光学玻璃的析晶动力学	(166)
§ 5-8 防止稀土光学玻璃析晶的措施	(168)
参考文献	(169)
第六章 稀土光学玻璃的着色	(171)
§ 6-1 玻璃着色机理	(171)
§ 6-2 各着色离子在玻璃中的着色	(176)
§ 6-3 稀土光学玻璃的着色	(188)
参考文献	(198)
第七章 稀土光学玻璃的化学稳定性	(199)
§ 7-1 玻璃表面的侵蚀机理	(199)
§ 7-2 光学玻璃化学稳定性的测定方法	(205)
§ 7-3 光学玻璃的化学稳定性	(218)
§ 7-4 稀土光学玻璃的化学稳定性	(234)
参考文献	(241)
第八章 稀土光学玻璃工艺	(242)
§ 8-1 玻璃成分设计	(242)
§ 8-2 玻璃的原料和配料	(243)
§ 8-3 稀土光学玻璃的粘度	(246)
§ 8-4 玻璃的熔制	(250)
§ 8-5 玻璃的成型	(258)
§ 8-6 玻璃的精密退火	(259)
§ 8-7 玻璃的冷加工	(264)
§ 8-8 高频熔炼稀土光学玻璃	(265)
§ 8-9 玻璃液对铂坩埚的侵蚀及使用铂坩埚的注意事项	(266)
参考文献	(267)
第九章 稀土在其它玻璃态方面的应用	(268)
§ 9-1 稀土红外光学玻璃	(268)
§ 9-2 含稀土的有色光学玻璃	(272)
§ 9-3 含稀土的光学眼镜玻璃	(274)
§ 9-4 含稀土的光学功能玻璃	(278)
§ 9-5 玻璃中稀土着色剂的应用	(294)
§ 9-6 稀土澄清剂和稀土脱色剂	(309)
§ 9-7 稀土在玻璃中的其它应用	(315)
参考文献	(326)

第一章 稀土元素及其化合物

§1-1 概 述

稀土元素共包括17个元素,即属于元素周期表中ⅢB族的15个镧系元素(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)和同属于ⅢB族的钪 Sc 和钇 Y 二个元素。由于钪的化学性质与其它16个元素有较大的差别,所以通常提到稀土一词时,一般仅指钪以外的16个稀土元素。

稀土元素可简称为稀土,常用 RE(Rare Earth)表示。其中镧系元素可用 Ln 表示。

根据稀土元素的电子层结构以及由此反映的物理、化学性质可将稀土元素分为两组:钪组稀土包括镧、铈、镨、钕、钷、钐和铕;钇组稀土包括钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇。若考虑到稀土在岩石和矿物中的共生情况,也可将铕划入钇组中。钪组稀土和钇组稀土习惯上分别称为轻稀土和重稀土。

根据稀土的分离工艺还可将稀土分为三组:钪组稀土、铽组稀土和钇组稀土,分别称为轻、中、重稀土。其组间的界限随稀土分离工艺的不同而稍有差别。

“稀土”名称的由来是18世纪人们开始研究稀土,当时被发现的稀土矿物很少,而且很难分离,因此被认为“稀”。所谓“土”是当时人们认为稀土是不溶于水的物质,合起来即称为稀土。现在看来稀土既不“稀”也不“土”,因为稀土在地壳中的储藏量非常丰富,它占地壳总重量的0.0153%,在地壳中的总丰度为195g/t。大多数稀土元素在地壳中的丰度比锡和钨等常见元素还要高。此外稀土也微溶于水。

稀土元素是1794年由加多林(J. Gadolin)首先发现的,他从硅铍钇矿中分离出当时称为“钇土”的混合稀土氧化物。由于各种稀土元素的性质极为相似,加上早期科学技术水平的限制,直到1947年从铀裂变产物中分离出钷,经过长达150多年的时间,才发现了全部稀土元素。

稀土元素的分离、发现的历史往往涉及到稀土金属元素的性质。即便从元素的名称来看也是如此。例如,钇的名称 Yttrium 就是根据发现它的那种矿物名称而命名的。该矿物(名称为 Ytterbite,后来为了纪念稀土金属的研究者加多林,而改称为 Gadolinite)产于斯德哥尔摩附近的雷萨勒(Resalö)小岛上的小村意特比(Ytterby)的伟晶岩中,其名称也源于产地意特比。不过,后来逐渐搞清楚了当时被认为是一种元素钇的物质就是数种未知元素的混合物。由于这样的缘故,铽、铒、镱的名称都是根据 Ytterby 而命名的。

1803年,曾分析过瑞典巴斯特内斯(Bastnas)矿山矿物(后来被命名为钷硅石 Cerite—— $(\text{Ca}, \text{Fe}) \text{Ce}_3\text{H}[(\text{OH})_2 | \text{SiO}_4 | \text{Si}_2\text{O}_7]$)的伯齐利厄斯(J. J. Berzelius, 瑞典),与希辛格尔(W. Hisinger)和克拉普罗特(M. H. Klaproth, 德国)各自独立地将这种新的氧化物进行了分离。伯齐利厄斯根据当时发现的新行星 Ceres,将该氧化物命名为 Ceria(元素名称为 Cerium)。

应该指出, 这些氧化物由于刚发现不久, 所以还不是纯的物质。从1826年开始, 莫桑德尔(C.G. Mosander)与伯齐利厄斯一同进行分离研究。在1839年至1840年期间, 将Ceria分为三部分, 即是镧(希腊语的 lanthanein——隐藏, 因为隐藏于铈中)、铈和铈镨(希腊语的 didymoi——孪生, 因为同时含有镧)。利用铈的不同氧化态进行铈的分离, 通过硫酸盐的分步结晶进行镧和铈镨的分离。

莫桑德尔还研究了硅铈矿。1843年将它分为三种元素的氧化物, 即铈、铈和铈。分离的方法是采用氨和乙二酸的分步沉淀。于是, 稀土元素就成了已知6种元素的状况(铈、镧、铈、铈镨、铈、铈等)。后来一段时间没有发现新的元素, 但研究稀土金属化合物的工作在缓慢地进行。1859年本生和基希霍夫创建的光谱分析法, 对于稀土元素的研究作出了很大贡献, 而1869年、1871年门捷列夫的周期表产生才使稀土元素的研究迅速发展起来。

1879年, 尼尔森(Nilson)从硅铈矿的稀土元素中分离出碱性非常弱的、当量小的元素, 根据地名斯堪的纳维亚(Scandinavia)而命名为 Scandium (钪)。

1878年, 马里纳克(J.G.G. de Marignac, 瑞士)采用硝酸盐的分步结晶法从当时的氧化铈中又分离出一个新元素, 并将该元素命名为 Ytterbium (铈)。

1879年, 克列维(P.T. Cleve, 瑞典)再将氧化铈进行分离, 得到3种新元素的化合物。其一, 根据斯德哥尔摩而命名为 Holmium (钬); 其二根据斯堪的纳维亚的古名 Thuel 而命名为 Thulium (铥); 其三: 剩下的原来名称为 Erbium (铒)。

过去研究稀土元素所用的原料主要是硅铈矿、铈硅石、褐帘石等。可是, 在1878年发现, 由铈矿所得到的铈镨的吸收光谱与其它矿物所得到的铈镨的吸收光谱不同。铈矿 $[(Y, Er, Ce, U, Ca)(Nb, Ta, Ti)_2O_2]$ 最先是在乌拉尔的米阿斯克(Miask)发现的, 根据矿山技师萨马尔斯基(Samarski)之名, 命名为 Samarskite。美国北卡罗来纳州米切尔公司大量采掘铈矿, 从中得到氧化铈镨。在1879年, 法国化学家布瓦斯博德朗从氧化铈镨中分离出一种新元素的化合物, 根据矿物的名称, 将该元素命名为 Samarium (钐)。

1880年, 马里纳克从铈矿中分离出两种新元素的化合物。其一, 与钐相同, 而另一证明是一种新元素。为了纪念加多林而命名有 Gadolinium (钆)。

19世纪末叶已经知道, 含铈的氧化钍通过加热发出强光。1884年, 韦尔斯巴赫(C. Auer von Welsbach)将其应用于燃气罩。作为原料的独居石 $[(Ce, Th)(P, Si)O_4]$ 矿砂在巴西等地发现, 铈族稀土元素得到大量供应。在当时, 分离了钐之后, 铈镨的原子量还是不能确定, 因此据测铈镨是一种混合物。1885年, 奥地利化学家韦尔斯巴赫采用硝酸铵的复盐的分步结晶法, 将铈镨分为两种成分。其一, 由于生成绿色的盐, 所以根据希腊语 Prason(绿)而命名为 Praseodymium(镨); 另一个意味着新的铈镨而命名为 Neodidymium(现已缩为 Neodymium), 称之为钕。

1886年, 法国化学家布瓦斯博德朗根据吸收光谱, 证实了钐化合物中含有其它元素, 并将该元素命名为 Dysprosium (希腊语 dysprositos——难以接近的意思), 称之为镝。

1896年, 代马尔凯(E. Demarcay, 法国)采用硝酸铈的复盐的分步结晶法, 从氧化钐中分离出新的稀土元素化合物, 将该元素命名为 europium (源于 Europe), 称之为铕。

进入到20世纪, 1905年韦尔斯巴赫研究了铈化合物的发射光谱, 了解到其中含有其它的元素。采用乙二酸铵复盐的分步结晶法, 分离出了新元素(1907)年, 其一, 命名为 Cassiopeium (镱), 现在称为 Lutecium, 其二当时命名为 Albebaranium(源于星的名称),

即是镱。

1947年美国的马林斯基 (Marinsky) 等三人从铀的核裂变产物中分离出钷, 根据神话的 Prometheus 名称而命名为 Promethium。现已知有十几种同位素, 但半衰期短 (30s~18年)。

在自然界, 稀土元素总是共生的。已知的稀土矿物有250多种, 按化学组成可分为十几类, 常见的有: 磷酸盐矿物、氟碳酸盐矿物、硅酸盐矿物、铈钼酸盐矿物和钛铈钼酸盐矿物等。其中能用作稀土工业原料的矿物主要有氟碳铈矿、独居石、褐钨铈矿和磷钨矿等。

§1-2 稀土元素的电子层结构

一、稀土元素的电子层结构

稀土元素原子核外电子的分布如表1-1所示。钪失去3d, 4s 电子, 钇失去4d、5s 电子,

表1-1 稀土元素原子核外电子的分布 (电子构型)

原子序	元素	电 子 层																		
		K		L		M			N				O				P			Q
		1S	2S	2P	3S	3P	3d	4S	4P	4d	4f	5S	5P	5d	5f	6S	6P	6d	7S	
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2												
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2				
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2				
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2				
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2				
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2				
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2				
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2				
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2				
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2				
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2				
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2				
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2				
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2				
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2				
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2				

镧失去5d、6s 电子后, 均呈惰性气体的电子分布。镧以后的其它镧系元素, 由于电子层能量交错, 新增的电子都在5s²、5p⁶两亚层的八电子壳层之外的4f 上, 因而有失去三个电子的趋向, 所以这些稀土元素均呈三价状态。

镧系元素有变价, 铈有四价铈盐、镨、铽也有四价氧化物。钐、铕、镱均有二价化合物, 这就是失去较少或较多的电子后达到稳定的构型。全空、半充满或全充满均为原子内各支层电子最稳定的构型。四价铈的4f 已全空, 四价镨的氧化物接近全空, 四价铽氧化物以及二价铕化合物的4f 均呈半充满状态, 二价镱呈全充满状态。因此铈、铕比其它变价化合物要稳定些 (见表1-2)。

表1-2 稀土元素氧化态的电子分布

原子序	元素	电 子 构 型			
		0	+2	+3	+4
21	Sc	3d ¹ 4s ²		4f ⁰	
39	Y	4d ¹ 5s ²		4f ⁰	
57	La	5d ¹ 6s ²		4f ⁰	
58	Ce	4f ² 6s ² *	4f ² (CeCl ₃)	4f ¹	4f ⁰ (CeO ₂ , CeF ₄ , Ce ⁴⁺)
59	Pr	4f ³ 6s ²		4f ²	4f ¹ (PrO ₂ , PrF ₄ , K ₂ PrF ₆)
60	Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴ (NdI ₂)	4f ³	4f ² (Cs ₃ NdF ₇)
61	Pm	4f ⁵ 6s ²		4f ⁴	
62	Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶ (SmX ₂ , SmO)	4f ⁵	
63	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷ (Eu ²⁺)	4f ⁶	
64	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		4f ⁷	
65	Tb	4f ⁹ 6s ² **		4f ⁸	4f ⁷ (TbO ₂ , TbF ₄ , Cs ₃ TbF ₇)
66	Dy	4f ¹⁰ 6s ²		4f ⁹	4f ⁸ (Cs ₃ DyF ₇)
67	Ho	4f ¹¹ 6s ²		4f ¹⁰	
68	Er	4f ¹² 6s ²		4f ¹¹	
69	Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³ (TmI ₂)	4f ¹²	
70	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ (YbX ₂ , Yb ²⁺)	4f ¹³	
71	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		4f ¹⁴	

*Ce有些书上是4f¹⁵d¹6s²。**Tb有些书上是4f⁸5d¹6s²。

5d 能量较4f 略高, 电子应充满4f 后, 再添加到5d上去。镧、钪却不是 s²f¹、s²f⁸, 而是 s²f⁰d¹、s²f⁷d¹, 这是由于 f⁰或 f⁷的结构特别稳定的缘故。

镧系元素的共同特征是最外电子层6s²都是满的, 次外层5d也基本上一致, 只是外数第三层的4f 电子数目不同, 即由镧的0到镱的14。由于对元素性质的影响主要是最外层和次外层电子, 因此镧系元素的性质基本相近。然而其中铕和铥的次外层没有5d电子, 且又具有比较稳定的 f⁷和 f¹⁴构型, 在镧系元素的金属晶体中, 铕和铥只有二个6s²自由电子参与形成金属键, 而其它13个元素都有三个自由电子参与形成金属键, 所以铕和铥的金属键结合不如其它镧系元素牢固, 它们的性质也就和其它镧系元素表现出显著的差别, 如它们的熔点处于最低点, 而电离第三个电子的第三电离能在铕和铥处出现两个极大值。

二、镧系收缩

镧系元素的原子半径和离子半径随着原子序数的增加一般地说逐渐减小, 这个趋向称为镧系收缩。稀土元素的原子及离子半径见表1-3。其中从原子半径看, 没有明显的谷, 却有两个显著的峰, 它们是铕和铥。其它镧系元素都逐渐变小, 见图1-1。铕和铥的原子半径有明显的增加是因为原子内4f 层电子, 一个达到半充满的稳定状态, 一个达到全充满的稳定状态, 对核电荷的屏蔽效应增加, 致使最外层的两个6s 电子离核较远。如果按镧系元素的三价离子半径来排列, 就可以看到规律性的逐渐缩小。见图1-2。

三价离子 L_n³⁺, 从 f⁰到 f¹⁴逐个地增加一个电子, 有效核电荷依次增加, 因此半径作单向而有规律的收缩, 而且比原子半径的收缩更为强烈。在 Gd³⁺处出现微小的但是可以觉

察到的不连续性,这是因为半充满的4f 电子屏蔽效应大,有效核电荷减小,离子半径 微有增加的缘故。

表1-3 稀土元素的原子及离子半径

原子序	元素	原子半径 (nm)	离子半径 (nm)		
			$R_{E^{2+}}$	$R_{E^{3+}}$	$R_{E^{4+}}$
21	Sc	0.1641		0.068	
39	Y	0.1801		0.088	
57	La	0.1877		0.1061	
58	Ce	0.1824		0.1034	0.092
59	Pr	0.1828		0.1013	0.090
60	Nd	0.1821		0.0995	
61	Pm	(0.1810)		(0.0979)	
62	Sm	0.1802	0.111	0.0964	
63	Eu	0.2042	0.109	0.0950	
64	Gd	0.1802		0.0938	
65	Tb	0.1782		0.0923	0.084
66	Dy	0.1773		0.0908	
67	Ho	0.1766		0.0894	
68	Er	0.1757		0.0881	
69	Tm	0.1746	0.094	0.0869	
70	Yb	0.1940	0.093	0.0858	
71	Lu	0.1734		0.0848	

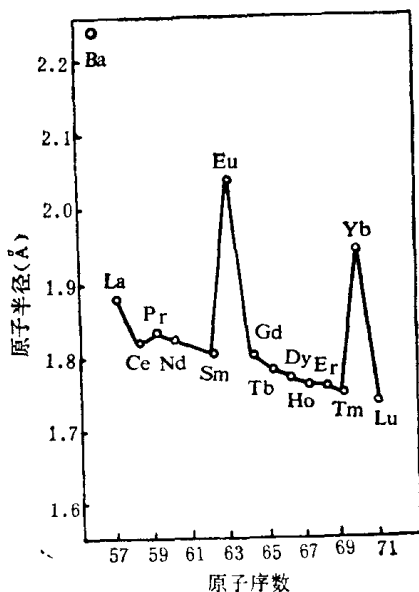


图1-1 镧系元素的原子半径与原子序数曲线

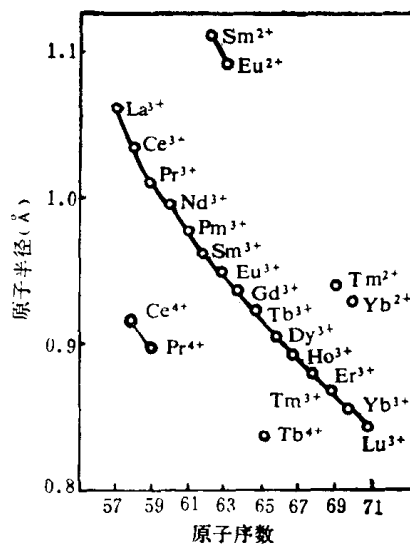
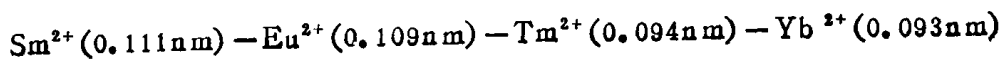
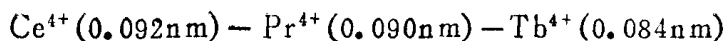


图1-2 晶体中 Ln^{2+} , Ln^{3+} 及 Ln^{4+} 离子半径 (Å) 与原子序数曲线

非三价镧系元素的离子半径也有同三价离子半径相似的收缩趋势, 如:





而且按 $\text{Ln}^{2+} - \text{Ln}^{3+} - \text{Ln}^{4+}$ 顺序,离子半径依次下降。

镧系收缩的原因是由于在同一亚层内电子互相屏蔽不完全。从La到Lu,逐步增加一个核电荷和一个4f电子。由于轨道的形状,4f电子互相屏蔽很不完全(比d电子间互相屏蔽更不完全),因此每增加一个4f电子,每个4f电子所受到的有效核电荷在逐渐增加,因此引起整个4f亚层的体积缩小。这种连续收缩的积累便是总的镧系收缩。

由于镧系收缩,使得Lu以后的Hf,在原子半径或离子半径方面与同族的Zr相近。Ti、Zr、Hf的原子半径依次为0.147、0.160、0.167nm; Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 的离子半径依次为0.068、0.080、0.081nm。第V类副族的V、Nb、Ta及以后各副族元素都受到这一影响,甚至在第VIII类元素中还可以看到“镧系收缩”的后果。总之,第一过渡系元素与第二过渡系元素(Ti与Zr、V与Nb等)性质差别较大;而第二过渡系元素与第三过渡系元素(Zr与Hf、Nb与Ta等)性质差别很小;在第VIII类元素中情况也是如此,Fe、Co、Ni与Ru、Rh、Pd性质不相似,而Ru、Rh、Pd和Os、Ir、Pt却很相似,为此,通常把Ru、Rh、Pd和Os、Ir、Pt合称为铂族元素。

稀土元素的盐类其溶解度,随着离子半径的缩小而增大,这是由于较小的离子半径和极性的水分子间的吸引力比较大,因此,一般情况下,镧盐最难溶,镨盐最易溶。

§1-3 稀土元素的晶体结构

一、稀土元素的晶体结构

稀土元素全都属于金属性的,它们大多具有典型金属的三种特征晶体结构(立方密堆积结构,可惯用符号 A_1 表示;立方体心结构,习惯用符号 A_2 表示;六方密堆积结构,习惯用符号 A_3 表示)中一种以上的结构。表1-4列出了稀土元素的晶体结构。表中的元素结构

表1-4 稀土元素的晶体结构

元 素	结 构	元 素	结 构	元 素	结 构	元 素	结 构	元 素	结 构
Sc	A1, A3	Ce	A1, A3	Sm	X	Dy	A3	Yb	A1
Y	A2	Pr	A1, X	Eu	A2	Ho	A3	Lu	A3
La	A1, A3	Nd	X	Gd	A3	Er	A3		
		Pm	—	Tb	A3	Tm	A3		

是用金属元素结构符号表示的,符号X的意思是存在一种或一种以上不同的且更复杂的结构。由表可见,稀土元素晶体结构中六方密堆积排列是常见的。这些金属常常发生同质多象性。镨、钕和钐因具有层次为



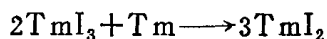
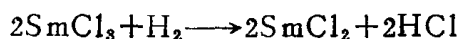
的密堆积结构而引人注目。因为该结构具有立方和六方密堆积相混合的结构,所不同的是该结构的层序是规则的(每到第四层即重复)而不是层序为杂乱的。所以,这种排列就不是缺

陷结构而可看作理想的六方晶胞，在主轴方向的重复距离（以及其轴率 c/a ）为简单 A_3 结构的两倍。

二、稀土化合物的晶体结构

1. 二价化合物晶体

当 Sm、Eu、Tm 和 Yb 的三卤化物用氢或金属还原时，生成二卤化物晶体：



在结构方面，这些化合物通常和相应的钡化合物类似，例如 SmF_2 和 YbF_2 都象 BaF_2 一样具有萤石型结构，而 SmCl_2 与 BaCl_2 是同结构的。

Sm、Eu 和 Yb 都有一氧化物，它们可在 1300~1600K 的氩气氛中用金属将 Ln_2O_3 还原而制得。SmO 和 YbO 如同相应的硫化物 EuS 和 YbS 晶体一样具有 NaCl 型结构。

2. 三价化合物晶体

三价稀土离子可与多种阴离子结合生成结晶化合物。它们常常形成带有 6 或 7 个 H_2O 的水合物，如 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。其溴化物和碘化物类似于氯化物。它们的结构通常相当复杂， R_3^{3+} 离子往往具有高配位数。例如： LaF_3 所属氟钪钨矿型结构是许多三氟化物所共有的结构，也是镧系卤化物中较简单的一种结构。它是由 La^{3+} 与 F^- 离子组成的六角形网所构成的一种层状结构，在每一层的上下侧都有 F^- 离子，使得每个 La^{3+} 共有 5 个离得最近的 F^- 离子，它们与 La^{3+} 相距 0.236nm，排列成一个三角双锥体。然而这层的上下层是这样排列的，使得每个 La^{3+} 在 0.270nm 处又多了 6 个 F^- 离子，它们排列成一个三棱柱体，因此这种结构可以认为是配位数为 5 与配位数为 11 的两种结构的一种过渡结构。

稀土元素的三价氧化物具有两种结构型式： La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Pr_2O_3 和 Nd_2O_3 属于 A 型；其余的氧化物属于 C 型。

三价镧系硫酸盐不能形成矾类，因为象 Al^{3+} ($r=50\text{pm}$) 和 Cr^{3+} ($r=64\text{pm}$) 这样小的离子可以被八面体上的 6 个水分子所包围；而三价镧系离子 ($r=85\sim 106\text{pm}$) 太大，不能按这种方式为水分子所配位。不过它们有许多硫酸盐的复盐，其最常见的类型是



三价镧系元素的水合盐类中，同晶现象是普遍的。 Ln^{3+} 离子的配位数通常很高，例如在 $\text{Ln}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 系列中，金属离子被排列在三帽三棱柱体各顶角的 9 个水分子所包围。

正三价镧系元素的络合物在数量上相当少（见第二章）。典型的螯合络合物其配位数往往超过 6。例如在 $\text{Y}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中，有 7 个氧原子围绕着钇原子排列在单帽三棱柱体的各顶角上，在 $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中有 8 个氧原子排列在正方扭棱柱体的各顶角上。

3. 四价化合物晶体

氧化物 CeO_2 在 918K 以上，其固体具有萤石型结构，即当存在着的阴离子空位使组成降低到如 $\text{CeO}_{1.72}$ 那样低时，还保持着萤石型结构。在室温条件下，情况就更为复杂，在同一个组成范围内，可有几个二相区，例如组成在 CeO_2 与 $\text{CeO}_{1.8}$ 之间存在着两个平衡的物相：一个为 α 相，它差不多是按化学计量的 CeO_2 ；另一个为 β 相 $\text{Ce}_{32}\text{O}_{58}$ ，它是由 8 个 CeO_2 晶胞具有 6 个 O^{2-} 空位的超晶格有序化所衍生出来的。

化学式为 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ 的可溶性硝酸盐的复盐中含有 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ 离子，在这

络阴离子中, NO_3^- 离子起双齿配位体的作用, 配位氧原子围绕着铈原子排列成正二十面体。

其它的四价稀土氧化物如 PrO_2 属萤石结构, 这种结构是由稀土离子与氧离子半径之比决定的, (CeO_2 的 $r^+/r^- = 0.72$, PrO_2 的 $r^+/r^- = 0.66$)。

4. 其它化合物的晶体结构

一些稀土元素可与碳结合生成典型的离子晶体, 例如, 碳化物 LaC_2 、 CeC_2 、 PrC_2 、 NdC_2 全都具有与 SrO_2 结构相似的四方结构, 以 C_2^{2-} 代替 O_2^{2-} , 其轴率 $c/a > 1$ 。

钙钛矿 CaTiO_3 结构属于 ABX_3 结构, LaAlO_3 、 YAlO_3 、 LaCrO_3 、 LaMnO_3 、 LaFeO_3 以及 CaCeO_3 、 SrCeO_3 、 BaCeO_3 、 CdCeO_3 、 PbCeO_3 都属于这类结构。在这类结构中并不只限于 A 离子和 B 离子分别为二价和四价的那些化合物。由此可见, 结构中各个阳离子的原子价仅仅是次要的, 同时, 若任一对离子半径适合于配位的条件, 而它们的原子价总和为 6 以使整个结构呈电中性, 那么, 它们就能采取这种结构。上述氧化物的 A 和 B 阳离子的原子价是 2 和 4 以及 3 和 3。此外, 还发现许多 A 和 (或) B 的位置上全不是被同种原子所占有的氧化物中, 也发现具有钙钛矿结构。例如, $(\text{K}_{\frac{1}{2}} \text{La}_{\frac{1}{2}} \text{TiO}_3)$ 是钙钛矿结构, 它的 A 离子被数目相等的 K 离子和 La 离子所取代。当然这种排列显然必定构成缺陷结构, 因为仅当我们认为 A 和 (或) B 位置上统计地被数目相等的取代离子占有时, 一个单一的晶胞才可以代表整个晶体结构。

三、稀土元素矿物

根据稀土配分的特点, 将稀土矿物划分为若干类型。一般分为两大类: 完全配分型和选择配分型。前者的稀土矿物含有全部稀土元素, 铈组稀土的含量和钇组稀土含量相差不大, 例如, 硅铍钇矿、褐帘石和钇萤石; 选择配分型的稀土矿物, 其中一组的稀土含量显著地高于另一组, 有些矿物的某一种或二种稀土的含量特别高, 例如独居石、氟碳铈矿、褐钇铈矿和磷钇矿。

已知的稀土矿物有 250 多种, 其中稀土含量超过 5~8% 的占 60~65%。许多稀土矿物中含有钍, 有的还含有铀。表 1-5 列出了一些重要的稀土矿物及稀土含量。稀土矿物的种类

表 1-5 一些重要的稀土矿物及其分子式和稀土含量

稀 土 矿 物	分 子 式	RE_2O_3 含量 (%)
独 居 石	$\text{Ce}[\text{PO}_4]$	~60
磷 钇 矿	$\text{Y}[\text{PO}_4]$	~60
氟 碳 铈 矿	$\text{Ce}[(\text{CO}_3)\text{F}]$	74~76.8
氟碳钙铈矿	$\text{Ce}_2\text{Ca}[(\text{CO}_3)_3\text{F}_2]$	54~60
硅 铍 钇 矿	$\text{Y}_2\text{FeBe}_2[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2$	~50
褐 帘 石	$(\text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Al}, \text{Fe})_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$	~20
黑希金-复希金矿	$(\text{Y}, \text{U})(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6-(\text{Y}, \text{U}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$	24.75~33.16
褐 钇 铈 矿	YNbO_4	31.36~42.20
铈 钇 矿	$(\text{Y}, \text{U}, \text{Fe})_2(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Fe})_2\text{O}_7$	9.2~22
易 解 石	$(\text{Ce}, \text{Th}, \text{Y})(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$	22.51~35.74

虽然很多, 但是用于稀土工业原料的矿物并不太多, 主要有氟碳铈矿、独居石、褐钇铈矿和

磷钇矿等。表 1-6 和表 1-7 分别列出了这四种稀土矿物的典型组成和稀土配分。这四种稀土矿物都属于选择配分型矿物。氟碳铈矿和独居石是提取铈组稀土的主要矿物原料，褐钇铈矿和磷钇矿是提取钇组稀土的主要矿物原料。

表 1-6 几种重要稀土矿物原料的稀土配分

稀 土 矿 物	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
氟碳铈矿	22.60	53.30	5.50	16.20	1.10	0.30	0.60	0.10
独居石	27.67	40.16	6.86	16.53	2.94	0.25	2.21	0.10
褐钇铈矿	—	—	—	—	—	0.50	4.50	1.20
磷钇石	0.87	3.97	0.25	1.86	1.49	0.79	5.34	0.75

稀 土 矿 物	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
氟碳铈矿	0.20	—	—	—	—	—	0.10
独居石	0.37	—	0.12	—	0.74	—	2.08
褐钇铈矿	11.20	3.40	6.90	1.30	7.40	1.86	56.20
磷钇矿	10.56	3.23	7.57	0.98	11.80	1.12	49.42

表 1-7 几种重要稀土矿物原料的典型组成

化 学 成 分	氟碳铈矿	独 居 石	褐 钇 铈 矿	磷 钇 矿
RE ₂ O ₃	74.89	65.13	39.94	62.02
ThO ₂	0.28	3.52	1.03	0.31
UO ₂	—	—	3.96	—
ZrO ₂	—	9.70	—	0.22
Nb ₂ O ₅	—	—	42.90	—
Ta ₂ O ₅	—	10.52	2.50	—
TiO ₂	—	0.80	1.51	—
P ₂ O ₅	—	26.09	—	33.93
CaO	0.14	痕	0.45	0.31
MgO	0.50	0.03	0.48	0.07
SrO	0.32	—	—	—
BaO	0.07	—	—	—
MnO	—	痕	0.05	0.12
PbO	—	—	0.23	—
Fe ₂ O ₃	0.13	0.59	0.59	0.86
FeO	—	0.62	0.19	—
Al ₂ O ₃	1.40	—	1.96	0.79
SiO ₂	0.52	2.76	0.13	1.05
CO ₂	17.31	—	—	—
F	7.01	—	—	—
-O=F ₂	-2.95	—	—	—
H ₂ O ⁺	未测	—	2.99	—
H ₂ O ⁻	0.37	—	0.31	—
烧失量	—	0.06	—	0.89
总量	99.99	100.82	99.22	100.57

§1-4 稀土元素的化学性质

一、稀土金属的活泼性

稀土金属的化学活泼性都很强，仅次于碱金属和碱土金属，其化学活泼性的次序从镧到镥是逐渐减弱的。在空气中镧和铈容易被氧化。镧在潮湿空气中逐渐转化成白色氢氧化物，但在干燥空气中仅表面生成一层蓝色薄膜，保护内部。铈则先氧化成氧化铈，接着又被氧化成二氧化铈，放出大量热而自燃，铈的熔点很低（165°C）。其它稀土金属无此现象。钆、钷作用比较缓慢，钆在空气中虽加热到900°C，也只有表面生成氧化物，金属钆在空气中放置数月仅表面生成一层灰白色的氧化物薄膜。它们与其它非金属如氯、硫等也均能起作用，生成稳定的氯化物和硫化物（见表1-8）。

表1-8 镧系元素主要化学反应

反 应 物	生 成 物	反 应 条 件
$X_2(F_2, Cl_2, Br_2, I_2)$	LnX_3	室温下缓慢，200°C以上燃烧
O_2	Ln_2O_3	室温下作用缓慢，150~180°C以上 燃烧 Ce, Pr, Tb生成 $LnOx(x=1.5\sim2.0)$
$H_2O + O_2$	$Ln_2O_3 \cdot xH_2O$	室温下轻稀土作用快，重稀土生成 Ln_2O_3 , Eu生成 $Eu(OH)_2 \cdot H_2O$
S_8	$Ln_2S_3(LnS, LnS_2, Ln_3S_4等)$	在硫的沸点反应，硒、碲也一样
N_2	LnN	1000°C以上
C	LnC_2, Ln_2C_3 (也存在 LnC, Ln_2C, Ln_3C, Ln_4C)	高 温
Si	$LnSi_2$ (也有其它硅化 物和Ln)	高 温
B	LnB_4, LnB_6 (低硼化物及Ln)	高 温
H_2	LnH_2, LnH_3	300°C以上反应快
H^+ (稀HCl, H_2SO_4 , $HClO_4$, CH_3COOH 等)	$Ln^{3+} () + H_2 ()$	即使在室温下，作用也快
H_2O	Ln_2O_3 或 $Ln_2O_3 \cdot xH_2O + H_2$	室温下作用慢，高温快
金属氧化物	金属及 Ln_2O_3	高温 (除CaO, MgO外)

稀土金属是强还原剂，它们的氧化物的生成热（ La_2O_3 的生成热为457kcal/mol）比氧化铝的生成热（378kcal/mol）还大。因此，混合稀土金属是比铝更好的金属还原剂，它能够将铁、钴、镍、铬、钒、铌、钽、铜、钛、锆及硅等元素的氧化物还原成金属。在黑色冶金中作为良好的脱硫脱氧的添加剂。

稀土金属和铝相似，与水能产生化学反应。在冷水中其作用缓慢，在热水中作用较快，

放出氢气。轻稀土元素中，铈作用最快，首先生成可溶性黄色 $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，随后转为无水 Eu_2O_3 。稀土金属溶于稀盐酸、硝酸、硫酸，较难溶于浓硫酸，微溶于氢氟酸和磷酸，这是由于反应生成了难溶的氟化物和磷酸盐覆盖在金属表面，阻止它们继续作用的缘故。

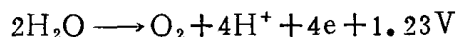
图 1-3 是镧系元素一些反应的图解。可以看出，不论在高温的反应中还是在溶液中的性质方面，它们的活泼性都和镁相似。

由于铈的离子半径较小，因此其化学性质与镧系元素和钇相差较大。它具有弱碱性和较强的络合能力。

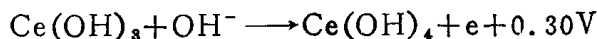
二、稀土元素的氧化还原性质

离子的氧化还原电位与其电子结构有关。当稀土元素的 4f 层电子全空、半充满和全充满时较为稳定，所以稳定性是 $\text{Ce}^{4+} > \text{Pr}^{4+}$ ， $\text{Eu}^{2+} > \text{Sm}^{2+}$ 。离子的标准氧化还原电位还与溶液的酸碱性有关。同时也受介质中阴离子的影响。在 1N 高氯酸溶液中， $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的标准氧化还原电位为

1.70V；在 1N 硝酸溶液中为 1.61V；在 1N 硫酸溶液中为 1.44V，数字各不相同。这种差异，除了离子活度影响外，络合作用也有影响。在酸性介质中， Ce^{3+} 只能被强氧化剂如 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 O_3 等所氧化，而 Ce^{4+} 却能将一系列还原剂如 Fe^{2+} 、 Sn^{2+} 、 I^- 、 H_2O_2 、有机化合物等氧化，所以在容量分析中，四价铈盐被作为一种重要氧化剂来使用。在碱性介质中，铈以氢氧化物状态存在， $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 较为稳定，而 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 却很容易被氧化成 $\text{Ce}(\text{OH})_6$ 。 H_2O_2 在不同条件下，也可以使铈的氧化还原转向不同的方向。例如，在碱性介质中， H_2O_2 可以将 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 氧化成 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ；而在酸性介质中， H_2O_2 又可将 Ce^{4+} 还原成 Ce^{3+} 。 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 氧化还原电位 (-0.43V) 介于 Fe^{2+}/Fe (-0.44V) 和 Cd^{2+}/Cd (-0.402V) 之间； $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ 的氧化还原电位 (-1.15V) 稍低于 Mn^{2+}/Mn (-1.10V)， $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ (-1.55V) 则与 Al^{3+}/Al (-1.70V) 接近。因此，在水中， H^+ 能迅速氧化 Yb^{2+} 和 Sm^{2+} ，同时放出氢气，对 Eu^{2+} 的氧化作用则比较缓慢。在酸性介质中， $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的氧化还原电位比在酸性条件下分解水而析出氧的电位要高。



因此， Ce^{3+} 在酸性介质中是比较稳定的。在碱性介质中，铈的氧化还原反应按另一种方式进行。在这种情况下，氧化还原电位比在酸性介质中低得多。



这一反应的氧化还原电位比在碱性条件下分解水的反应要低。

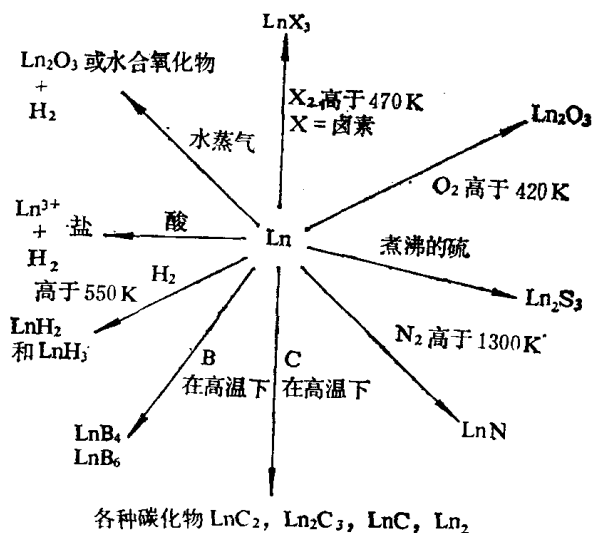
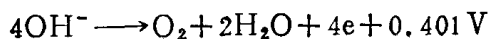


图1-3 镧系元素的反应