

稀有金属文集

第 5 輯

稀 土 金 屬

吳 文 章 譯

冶金工业出版社

稀有金屬文集

第五輯

稀 土 金 屬

吳文章 譯

冶金工业出版社

稀有金屬文集 第五輯

稀土金屬

吳文章 譯

冶金工业出版社出版(地址: 北京市灯市口甲45号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第093号

北京西四印刷厂印 新华書店发行

— * —

1959 年 11 月 第 一 版

1959 年 11 月北京第一次印刷

印数 1—3,012 册

开本 $850 \times 1168 \cdot \frac{1}{32}$ • 74,000 字 • 印张 $3\frac{18}{32}$

— * —

統一書号 15062·1971 定价 0.48 元

這一輯共包括有關稀土金屬的論文12篇，大部分選譯自蘇聯外文出版社1957年出版的“稀土金屬譯文選”一書，該書是從近幾年國外的期刊中選編的。有幾篇則是譯自蘇聯“有色金屬”雜誌和蘇聯科學院技術情報研究所的技術快報。所有論文的内容都屬於稀土金屬的性質、用途和制取方法等。

本文集的对象是与稀有金屬的生产和研究有关的科学研究工作者、生产技术人员，以及高等学校的师生。

统一书号: 15062 · 1971

定 价: 0.48 元

目 录

目前对稀土金属及其化合物的需用情况	1
稀土金属的性质和制取	23
关于稀土金属的蒸汽压及其分离和净化	49
稀土金属的制取	57
用离子交换法分离镧和钪	63
用离子交换分离稀土元素方法的改进	71
金属钪的制取	74
钪和一些重稀土金属的制取	81
✓ 金属钇的制取	87
✓ 利用加钙反应法制取金属钇	89
利用电解法分离铈和钇	92
纯氧化钪的制取方法	103
美国林德谢公司所产稀土元素化合物的价格	106

目前对稀土金属及其化合物的需用情况

5 Л. Н. 科米薩洛娃 В. Е. 普留舍夫

各种综合性原料中均含有多种稀土元素，并可以在处理这些综合原料时，将这些稀土元素顺便提取出来。这类稀土元素的原料资源目前远远超过它们的应用范围[1]。

从地壳中钪的含量多于锡，而钇或铽的含量多于铅这一点，就足以得出稀土元素在自然界中的分布情况的概念。根据分布情况来看，任何一种稀土元素都比银及某些其他常见的不属于稀有的金属要多。同时还应该指出，稀土元素的个别工业矿床很大，其储量以百万吨计(各元素的总和)[2]。

很多矿物都含有稀土元素，大约有180种，但是目前具有工业价值的仅有独居石($\text{Ce, La} \dots$) PO_4 、氟铈酸钠钪矿($\text{Ce, Na, Ca}(\text{Ti, Nb})\text{O}_6$)、氟碳钪钇矿($\text{Ce, La} \dots$) $\text{F}(\text{CO}_2)$ 及其伴生的氟碳酸盐以及磷钇矿(YPO_4)、黑稀金矿($\text{Y, Ce, Ca} \dots$)($\text{Nb, Ta, Ti} \dots$) O_6 和一些其他矿物[1, 3, 4]。

独居石、氟铈酸钠钪矿和氟碳钪钇矿是制取钪族元素($\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$)的主要来源；它们在自然界中的分布比其他稀土元素更为广泛；磷钇矿和黑稀金矿是制取更为稀有的钇族元素(钇和由钪到铈的钇族)化合物的原料。

具有钪族元素的矿物含有10~30%的钪族元素(其中钪的含量为最小)，而钇族矿物中稀土元素的含量则非常低，其总含量有时仅为万分之几。

目前制取钪族元素化合物的工艺可以说几乎掌握了。根据参考文献[8]来看，钪族元素化合物几乎都是从生产钪的唯一

原料資源独居石中和氟碳鋇鐳矿中順便提取出来的(美国)。

通常將氟碳鋇鐳矿和独居石矿加熱用硫酸分解，此時生成的硫酸鹽溶于水。如果从独居石中制取稀土元素化合物，則可用各種不同方法使鈰与稀土元素分离，其中应用最广泛的方法仍是从含鈰及稀土元素的硫酸溶液中使焦磷酸鈰沉淀析出[3]。而稀土元素呈草酸盐或含硫酸鈉的复硫酸鹽状态由溶液中沉淀出来，此后使这些化合物变成工业鹽类[5]。

对鈰族元素的研究是很不够的。用来提取这些元素的化合物的磷鈰矿須进行酸性分解，或与硷金屬硫酸氢鹽熔合；黑稀金矿最好是在高温下进行氯化处理，以便获得非挥发性的熔融氯化物——唯一的稀土元素濃縮物。

大部分稀土元素化合物是呈工业氧化物、氟化物、氯化物，氧化鈰和氢氧化鈰状态获得；而較小部分是呈不同純度的其他化合物状态制取出来[3]。

稀土金屬及其合金是用电解工业无水氯化物：稀土元素氯化物的混合物，鈰鎔-氯化物^①和氯化鈰的方法制取。由独居石中提取的称做工业氯化物的标准組成列入表1中[3]。仅对氯化物中的稀土元素做了分析，其总含量取做100%。稀土金屬合金和工业金屬(混合金屬，鈰鎔金屬及金屬鈰)与这些氯化物相符合。由工业氯化物中提取的金屬按組成(对各別的一些元素)与它們有所不同，因为原子序数較高的稀土元素化合物比原子序数較低的稀土元素化合物难以进行电解。

除了混合金屬或鈰鎔-金屬以外，还生产其他稀土金屬合金，例如，富集鐳的混合金屬以及其他工业金屬。这些金屬的

① “鈰鎔”这个技术术语，一般的概念和在工业上的概念不同；前者是指稀土元素分离所获得的不含鈰的鈰鎔化合物而言，后者是指不含鈰的稀土元素氯化物而言。

由独居石中提取的工业氯化物中稀土元素的含量 表 1

元素	元 素 含 量, 重 量 %		
	氯化物混合物	铈-镨-氯化物	氯化 镨
Ce	46.9	微量—1.0	97.0~99.0
La	24.5	44.7	由 3.0 至 1.0
Pr	6.0	10.5	
Nd	19.5	37.6	
Sm	2.1	4.2	
Gd	0.5	1.0	
Y 及其他	0.5	1.0	

組成(根据仅对稀土金属含量分析的数据)可用表 2 中的数据来说明[3]。大部分工业稀土金属都含有 94~99% 稀土元素, 而杂质为 1~2% Fe, 1% 以下的 Si 和微量的 Ca, C, Al。

工业稀土金属的组成

表 2

金 属	稀 土 金 属 含 量, 重 量 %				
	Ce	La 及其他	Pr	Nd	Sm
Ce	97.0	1.5	0.5	0.9	0.1
La	<0.1	99.9	<0.1	<0.1	<0.1
Pr	3.0	36.0	55.0	5.0	1.0
Nd	1.0	4.0	15.0	78.0	2.0
混合金属	52.0	24.0	5.0	18.0	1.0
富集镨的混合金属	47.0	27.0	6.0	19.0	1.0

制取更高纯度的稀土金属是可能的, 但是由于其价格昂贵, 从而限制了它们的使用[3]。

应 用 范 围

在前世纪的后半世纪就开始显著地利用稀土元素化合物了。自 1885 年起稀土元素化合物就用来生产煤气照明灯用的白熾灯网或紗罩。

这种灯网是用 ThO_2 加 1% 氧化铈制成的。氧化铈和氧化铈混合物是利用煅烧浸有硝酸铈及硝酸铈溶液的織物的方法得到的。这种混合物能够达到最大的白熾光度。目前由于技术上的成就，已不需要将稀土元素用来照明了，但是在那些无电的地方仍然采用氧化铈和氧化铈灯网用于煤气或煤油照明。

目前稀土金属及其化合物的用途是多种多样的。其使用单位有：1) 电气工业；2) 硅酸盐工业；3) 化学工业；4) 輕工业；5) 医学；6) 农业；7) 原子能工业；8) 无线电及电子工业；9) 黑色冶金工业；10) 有色冶金工业。

大部分稀土元素是以或多或少不同族的元素组成的化合物获得了应用，因为制取各种化合物混合物没有特殊的技术困难。在这方面还应该指出，多年来一直未专门进行过稀土元素的开采工作，这是因为在处理独居石制取铈化合物时能顺便地提取出稀土元素的緣故。更重要的是各工业部門尚未全部使用已开采出来的稀土金属[6]。现在情况完全变了，因而稀土金属合金使用价值也日益提高了。

电气工业 远在稀土元素化合物被利用的早期，它们在电气工业中就有了很大的应用价值。这些化合物是各种氟化物（主要是氟化铈）。它们系用来制造照明灯及弧光灯的碳电极和用于增强光度及保持发光常久性的探照灯方面[2, 6]。在制造此种电极时，是将氟化物(CeF_3)与 CaF_2 ，磷酸鈉或硼酸鈉混合和把混合物加在电极物中[6]。

在第一次世界大战时期，稀土元素氟化物在作为探照灯碳电极方面获得了广泛的应用；在 1913~1917 年間都利用了不同程度的稀有元素，特别是稀土元素[7]。以后用于上述目的的稀土元素氟化物又大大地增加了，因此，在第二次世界大战以后，碳电极的碎屑都变成制取輕金属族元素的再生原料了。

硅酸盐工业 在硅酸盐工业中利用稀土元素化合物生产玻璃、陶瓷制品及磨料有很大价值。在生产各种等级的玻璃时，既采用各种氧化物也采用某些单独的稀土元素氧化物。远在很早以前就利用 CeO_2 使玻璃消色。利用钕族元素氧化物代替玻璃中的部分石灰能使玻璃具有钾玻璃的性质。

此外，在玻璃制造业中很早就采用了稀土元素氧化物来制造带色玻璃。例如氧化钪 (1%) 能使玻璃呈纯黄色；如果氧化钪多于 1%，则使玻璃呈棕色 [6]。氧化铽能使玻璃呈鲜红色。氧化镨——呈绿色，而氧化铽与氧化镨的混合物使玻璃变成浅蓝色。在生产无色玻璃中，铽盐和钬盐可以代替稀贵的铈 [6]。

大家都清楚的知道，加入镧系元素化合物的玻璃具有吸收紫外线的 ability。因此，含有镧系元素的玻璃适合于许多专门的用途。例如含铽的玻璃可以用来制造防阳光的镜子 (保护镜)；铽镨玻璃可用来制造适合于吹玻璃，焊接及其他工作用的保护镜 [2]。含钪的玻璃也可以用于此目的 [4]；加入 2~4% Ce_2O_3 可使玻璃完全不受紫外线穿过 [8]。

还确定出，含镧系元素的玻璃能吸收红外线。

镧化合物在光学玻璃中的用途正在日益扩大。推测，这种镧化合物在硼硅酸盐玻璃中能很好地溶解，并且能在不增大色散的情况下提高折射指标。这种镧硼硅酸盐玻璃大约含有 35% Ta_2O_5 , ThO_2 或 WO_3 ，且属于重玻璃，但是可惜这种玻璃会失去透明性。氧化镧在制造照象机镜头用的无硅玻璃中得到了应用。这种玻璃是以 La_2O_3 为主的稀土元素氧化物组成的，它能保证映象物异常清晰 [9]。

对 $\text{Li}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系的研究指出，此系的许多相都能用来制不含碱土金属的玻璃。其中某些玻璃非常耐久，且有较高的导电性。这些玻璃适合测定 pH 值用。在选择它们的成分

时,要考虑到玻璃的易熔性,并能防止透明的消失和防止极化作用[10]。

比較稀有的釹化合物在生产玻璃中的应用也愈来愈广了。例如加入 Nd_2O_3 和 V_2O_5 的玻璃可以用来制造光度計以及尼柯尔稜鏡,金达尔仪器的特殊光学零件[11]。釹玻璃及釹盐溶液可用来作为做 X 光結構分析的滤光鏡及作天文物理研究时的标准試样[8]。

稀土元素氧化物还可以用来生产輕質光学玻璃及人造宝石[4]。

个别稀土元素化合物在生产特种玻璃,特别是在軍事方面获得了新的应用[7]。

制造含鈾的玻璃对原子能工业有很大的意义。这种玻璃在輻射作用下不会失去透明性,因而在核子反应堆中用来防止輻射[2,4]。

在生产陶瓷中,鑷系元素化合物具有各种用途。例如难熔硫化鈾可以制造在 1800° 以内进行还原熔炼金屬用的特种坩堝[12]。

将鑷系元素氧化物做为陶瓷加料可以减少搪瓷破裂,增强光澤,并能使其具有各种顏色。例如氟化鈾能使玻璃及搪瓷不透明,在这方面可以代替錫化合物[6]。在与 TiO_2 的混合物中,它是一种良好的介質,而在与 SrO 混合物中,它可以用来制造无綫电陶瓷材料。这些都說明了最近对 CoO_2 - SrO 系的研究所获得的成就[13,14]。

氧化釹也是一种綫膨胀系数不太大的良好介質,因此它在电子仪器中获得了应用[4,9]。

稀土元素氧化物在制造研磨光学玻璃和工业玻璃的磨料方面获得了极广泛的应用。在这方面氧化鈾具有特殊的价值,它

在 15 年以前就有效地用于研磨技术中。

这种新的有价值的磨料的技术术语称为磨光剂。在为了制取氧化物改变煅烧稀土元素化合物的温度时，就可以获得具有各种不同研磨性质的磨粉。在磨光重玻璃，冕牌玻璃及其他等级的玻璃时，可以使用很多种类的磨光剂。与一般的磨粉相比较，这种磨光剂能使研磨过程强化 1~2 倍，并能保证加工产品的质量很高 [9]。研磨时能使表面以及周边都很平滑。此外磨光剂的惰性易从玻璃表面消除其痕迹能够提高精磨的持久性。

更重要的是，用过的稀土元素氧化物磨料几乎可以完全再生，随后再用于其他技术部门。

化学工业 稀土元素的化合物在化学工业中是用来生产颜料、漆、萤光粉(发光成分)，催化剂及各种化学试剂。

颜料及漆 利用个别稀土元素的氧化物可以生产颜料(瓷器用)。钪族元素的氧化物在瓷器业中可做浅棕色颜料，锆的纯盐可做绿色，铈可做紫红色颜料，磷酸铈可使制品呈肉色 [6]。制耐久的纯黄色颜料要加钛酸钪，淡黄色颜料要加钼酸钪，在高温焙烧后加入钨酸钪可以增加浅绿淡青色 [6]。

最好把钪加入到复式松脂酸盐(松脂酸钪及钪，松脂酸钪，松脂酸钪)和三式松脂酸盐(松脂酸钪，松脂酸钪，松脂酸钪)的复式快干剂中，以提高其质量 [6]。

往多元醇酯中加入 0.1—0.2% 环烷酸钪能使其快干和长久地保持透明 [2]。

萤光粉 稀土元素的化合物可作为萤光粉的主要成分或活化剂 [7]。作为活化剂使用的高纯度 La, Ce, Sm 和 Eu 盐在由红射线转到红外线的范围内具有发光性能。

磷中的主要活化剂通常是钪和铈的化合物，但是在这方

面，显然大多数钪族化合物亦可适用。

曾經把 Ce、Sm 和 Eu 的化合物作为磷荧光的敏化剂进行了試驗。在硷性磷中利用鑷族元素可以增加发光時間。

催化剂 稀土元素的盐类曾推荐在氨合成时及在有机化学氧化的过程中作催化剂使用[6]。

氧化銻能对醇脫氢反应起催化作用[15]。已經确定出来了在电化学氧化苯胺成醌时銻的催化活度[16]。銻是由輕油分凝蒸餾成汽油之混合催化剂(如与鎂)的成分之一。銻盐及稀土元素的氧化混合物，在碳氢化合物酯化及氢化过程中作含氧的催化剂用[2]。硫酸銻及銻族元素的硫酸盐混合物相似，也是在氧化 SO_2 为 SO_3 时的催化剂[6]。

因此，为了达到催化的目的，更多地研究了銻的化合物。在其他稀土元素的化合物中采用了錳酸銻催化氧化 CO [2]；对其他一些鑷系元素化合物的催化性質也做了专门的研究。因此产生了一种看法，即鑷及鈦的化合物应具有很好的催化性質，但是由于很稀少，可能对其广泛使用受到限制。

但是应当指出，近年来对鑷系元素的催化性还研究得很不够，在这方面还有必要进行专门的研究。特别是要使生产硫酸、硝酸及在有机合成方面利用新的催化剂。

化学试剂 由于 $Ce(IV)$ 是活性氧化剂 (Ce^{4+}/Ce^{3+} 系中的氧化还原电位等于 1.44 伏)，所以 $Ce(IV)$ 化合物在分析化学中是作氧化滴定用[9]。銻的正盐在光学剂中也获得了应用，比如硫酸(正)銻用来作冲淡剂，其作用是解除过程中溶解部分还原銀的酸的还原作用[6]。但是，生产的大部分试剂均为輕工业企业所采用。

輕工业 稀土元素的化合物几乎都是用在加工各种紡織品的工艺过程中(染色，加固及使其有特殊性質)。例如，銻的正

盐是在有还原剂存在下染皮革用；硝酸铈是作茜素染料的媒染剂用，而酸式硫酸铈溶液与 $K_2Cr_2O_7$ 溶液在一起可供在用茜素染料[2]染紡織品时作为輔盐用[2]。

稀土元素的氯化物和乙酸盐是用来使紡織品及工业用布不透水以及使其耐久和增强抗酸溶液及蒸汽的作用[8]。稀土元素的化合物也用来作鞣酸剂[4]。

显然，稀土元素盐类在輕工业中的用途还可能扩大，特别是对于紡織品印花及使絲加重來說尤为重要。

医学 大家都知道，稀土元素的盐类可以用来制造医治肺病，癌肿，疯病，湿疹，痛风，风湿症的某些药品；此外这种盐类对胃病也起止腐烂作用。但是这些药品的效能需要检查[6]。

某些稀土元素的盐类也用来作香脂[4]。

农业 稀土元素的化合物在农业中是用来作杀虫杀菌剂及肥料[10]。

原子能工业 这是采用稀土元素及其化合物的一个新的发展方向，其中某些稀土元素及其化合物是用来作核子反应堆中热中子的吸收剂。吸收中子很强的氧化物 Gd_2O_3 和 Sm_2O_3 是原子能设备用的特殊陶瓷涂料的一种成分。

镧盐是制取和分离超铀元素时作为吸收剂，特别是对于分离 u 和 Pu 以及 Np [2, 4]。

最近鈰很引人注意。鈰在核子反应堆内照射以后成为 γ -辐射体[4]。用此法所得到的 Tu^{170} 用来作代替现代 X 光装置的弱 X 光射线的携带电源。这种辐射体可进行医学 X 光诊断和探伤研究，这样就可以不利用笨重的设备和电源了。目前美国正在掌握生产 100,000 个可携带的弱 X 光射线的鈰发电器[2]。

无线电及电子工业 稀土元素及其化合物的多种多样的物理性质，为在无线电及电子工业中利用稀土元素及化合物創造了良好的前景。例如，大家都知道，钕及其化合物是贵重的磁性材料，如同钹化合物一样，具有重要的介电性质（見前面所述）。在导电率为 $1 \sim 1.3 \cdot 10^{-8} \text{OM}^{-1}$ 的不良导体（Ce, Pr, Nb）上可以分离出超导体——钕。

稀土元素在电子管工业中也广泛地用来作为吸气剂（除气剂）[8]。

黑色冶金工业 稀土金属在黑色冶金方面是用来作各种牌号的钢（耐热钢、工具钢、结构钢、不锈钢等）及黑色金属合金的脱氧，脱硫，除其他杂质，变性处理及制合金用。

在最近二十五年內，无论是在黑色冶金方面，或在有色冶金方面，稀土金属的应用都取得了重要的技术成就。

从1950年起，能生产一些贵重牌号的钢的原因，就是由于发现了稀土金属对钢的性质有各种有效作用。近2~3年，稀土金属在美国已广泛地用来作合金钢了。

虽然，全部稀土金属容易与其它金属相熔合，但是在实际中则很少以纯金属作为加料来用。此外，必须指出，在全部稀土金属中用于钢的生产和生产各种合金的主要是钪。加入钢和合金中的是钪铁（铁合金）和混合金属（主要是钪的合金）。可以列举含有94~99% 稀土金属，5% 左右 Fe, 0.1~0.3% Si, 微量 C, Ca 及 Al 的合金作为这种混合金属的例子。

全部稀土金属的化学性质均非常类似黑色金属中的准金属（O, S, N, C, P 和 H），并且在热状态下相互作用，并作为有效的吸收剂用。

铸铁中加入钪能使之很快地脱氧及脱硫；钪也能排出氢气 [8]。含钪量高的混合金属（钪 < 3%，钪 45~50%，钹钪及钇

20~24%，鉄及未还原的盐类1%)脱硫作用较强。加这种合金能将电爐炼鋼的含硫量降低到0.008%，而平爐炼鋼能降低到0.012~0.014%，此时混合金屬的消耗量是，1吨鋼为1.4和0.9公斤。

稀土金屬的脱硫能力可能远远超过所預想的加入量的能力。所以可以说，这些金屬的作用不能与普通除硫的过程相混淆。这个有效作用的性質很复杂，至今还不够明确。

虽然稀土金屬是鋼的良好脱氧及脱硫剂，但是还不能与其他普通的較便宜的金屬相比[3]。

但是，向鑄鉄及鋼中加入稀土金屬作为加料，以提高其質量以及制造黑色金屬特殊合金用，是有很大发展前途的。

向鑄鉄里加入0.15%的鋤，能提高鑄鉄的流动性，改进物理机械性能和灰口鉄鑄錠的加工性能[8]。通常将鋤同鎂一起加入鑄鉄中，此时能使鑄鉄的結構变性[17]。根据其他資料[3]，为制取不需补充热处理的优質鑄鉄，在熔鑄前向1吨鑄鉄中加入1.8公斤的混合金屬。此时如果鑄鉄中含硫量超过0.015%，則混合金屬在熔炼前作为脱硫剂加入。

炼鋼时，向吊桶里加入0.75%混合金屬，在某些场合下有利于热态的流动性和加工性能，并且有防止氧化的能力和提高其强度。在美国和英国，目前为了提高鋼及鋼制品的結構和質量，某些品种的鋼在鑄錠以前，往吊桶里加入1公斤稀土金屬合金[17]。总之，一吨鑄錠加0.3至2.7公斤的稀土金屬会提高任何一种鋼的鑄造性質，并不降低其可鍛性。

已經确定出，加入稀土金屬对合金不銹鋼，高速切削鋼，耐热鋼及一些其他牌号鋼的有效影响会改进其物理机械性能，增强其抗蝕性及在高温下的氧化性。比如，一吨鋼加680克Al, 1360克Ca, Mg, Si合金和900克混合金屬的鋼在低温下具