

吴文远 主编

稀土冶金学



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

稀土冶金学

吴文远 主编



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

稀土冶金学/吴文远主编. —北京: 化学工业出版社,
2005. 6

ISBN 7-5025-7214-7

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 063204 号

稀土冶金学

吴文远 主编

责任编辑: 窦 臻

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 凌亚男

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 19½ 字数 440 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7214-7

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

编著人员名单

主 编 吴文远

编著人员 (按姓氏笔画排列)

王 军 孙树臣 吴文远 张世荣

张志宏 柳召刚 涂赣峰

前言

稀土元素因具有优异的化学和物理性能，而广泛地应用于冶金、化工、石油、电子、医药、农业等行业中。特别是在高科技领域，如在永磁材料、磁光储存材料、磁致伸缩材料、发光材料、催化材料中发挥着重要的作用。

我国稀土资源分布广，遍及内蒙古、四川、江西、广东、福建、湖南、山东等地区，其矿物种类包括独居石、氟碳铈矿、独居石与氟碳铈混合型矿以及离子吸附型矿。现已经探明的稀土储量 4300 万吨，占世界总储量的 43%。我国稀土冶金行业起步较晚，20 世纪 50 年代全国仅在上海和哈尔滨分别有两家以生产打火石为主要产品的工厂，60 年代随着内蒙古大型稀土矿的发现和开发，稀土生产在我国才初见规模，80 年代中期由于江西矿和四川矿的发现和开发，我国的稀土生产进入了高速发展时期，从 80 年代至今，每年平均以约 10%~20% 以上的速度增长。目前稀土产品的生产量位居世界第一。稀土冶金行业发展速度之快的主要原因是：稀土元素的特殊性能符合了现代科技发展中新材料的需求。并且，随科学技术的发展，稀土冶金行业将不断地扩大。

伴随现代科学水平的发展，稀土冶金技术不断推陈出新。特别是稀土元素的分离，由最初的分级结晶和分步沉淀方法，20 世纪 40 年代发展起来的离子交换法，最终被 60 年代开始出现的溶剂萃取方法所取代，全过程经历了三个发展阶段。溶剂萃取分离稀土元素工艺的应用降低了生产成本，使得大规模生产高纯单一稀土成为可能。低价格高纯单一稀土生产量的增加促进了新材料的开发与应用，各种含稀土材料的应用和普及反过来又进一步刺激了稀土冶金行业的发展。在 80~90 年代掀起的稀土冶金方法和应用研究热潮，创造了氟碳铈矿与独居石混合稀土精矿的硫酸强化焙烧分解工艺， P_{507} -HCl 体系连续分离单一稀土工艺，氟盐体系熔盐电解制备单一稀土金属工艺和碳热还原法制取稀土硅铁合金方法等一批世界领先水平的科研成果。这些成果在近年来被广泛应用于生产中，并不断地完善，现已基本形成了我国独特的稀土冶金理论和技术体系。

本书正是以我国独特的稀土冶金理论和技术体系为基础进行编写的，书中系统地讲述了由稀土资源提取稀土元素和制备稀土金属的全过程。为了适应社会发展的需要，笔者将环境保护和冶金过程与稀土材料制备过程相耦合的增值冶金的意识贯穿于全书中。例如，全书共分为十章，内容包括稀土元素的物理和化学性质、稀土的资源及精矿的分解方法、稀土元素的分离方法及化合物的制取方法、稀土金属及稀土合金的制取方法和稀土生产过程的废物处理，在这些内容中除了第 10 章集中讲述稀土生产中的废物处理外，在精矿分解中特别论述了具有清洁冶金特点的分解方法 and 研究进展，在溶剂萃取工艺中讲述了利用难萃组分回流和蒸发方法从萃取废水中回收氯化铵及离子交换淋洗液回收利用等内容。又如，为了使读者了解稀土应用范围和主要

稀土材料的制备方法,在第1章中从稀土元素的物理和化学性质出发介绍了稀土元素的应用,并在第6章中编入了高纯、超细稀土化合物提取及稀土抛光粉与稀土发光材料制备技术,在第7章稀土金属制取内容中加入了稀土合金的制取方法。另外,近年来稀土在铸铁和钢的应用效果已被人们所认同,这使得稀土硅铁合金的用量稳定增加,生产企业逐渐规模化,为了适应此行业发展的需求,书中编入了火法冶炼生产稀土硅铁基合金的内容。

本书力求以我国稀土行业目前所采用的先进生产工艺为主,精炼了传统的经典工艺方法,删除了陈旧的内容。重点讲述了稀土资源的特点和分解方法、溶剂萃取和多组分多出口串级萃取工艺的设计和计算机模拟方法以及具有发展前景的电解氧化还原-萃取、萃淋树脂色层和液膜萃取等先进工艺。书中加强了对工艺流程的理论分析,目的是帮助读者理解工艺参数的制定原理。书中另一个特点是编入了大量的应用实例,读者可以参考实例对工艺流程和原理加深理解。

至今为止,作为冶金学科系统介绍稀土冶金的教学用书只有两本,一本是1978年吕松涛、田雨琛编写的《稀土冶金学》;另一本是1993年吴炳乾、张启修、孙金治编写的《稀土冶金学》。今天重新编写的这本书正值稀土冶金由20世纪跨进21世纪的年代,她的出版无形中起到总结上世纪稀土冶金领域取得的成果,并从中提取精华,作为21世纪的稀土冶金事业发展和人才培养的基础,其意义深远。正是由此原因,本书选择了多年从事稀土研究或教学并同时具有实践经验的科技人员参加编写。书中融入了作者的研究成果和实践体会,希望能给读者以启迪。

本书用于有色金属冶金专业(本科)的专业课教材,也可以作为材料科学、化学工程等从事与稀土有关课题的研究生或科研人员以及工程技术人员参考用书,也可以选取书中的实践性较强的内容作为生产单位的岗位工人培训教材。书中的各章内容既有联系又有其独立性,读者可以依据自己的兴趣和需要选择其中的部分章节阅读。

本书由吴文远主编。参加本书编著的有东北大学吴文远(第1章~第5章)、包头稀土研究院柳召刚(第6章)和张志宏(第7章)、北京有色金属研究总院张世荣(第8章)、东北大学孙树臣(第9章)、内蒙古科技大学王军(第10章)。全书由吴文远和涂贇峰(东北大学)统一修改和定稿。

本书编写过程中引用或参考了许多图书和有关文献,并曾得到东北大学翟秀静教授、孙金治教授等人的关心并提出宝贵意见,在此向这些作者和关心本书的人们深表敬意和感谢。

由于水平有限,书中不妥之处,恳请批评指正。

编 者
2005年6月于沈阳

目 录

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 稀土元素的电子层结构和特征	2
1.2 稀土元素的物理和化学性质	3
1.2.1 稀土元素的物理性质	3
1.2.2 稀土元素的化学性质	4
1.3 稀土元素的主要化合物	6
1.3.1 氧化物	6
1.3.2 氢氧化物	6
1.3.3 硫酸盐及硫酸复盐	8
1.3.4 硝酸盐及硝酸复盐	9
1.3.5 碳酸盐	10
1.3.6 草酸盐	11
1.3.7 稀土磷酸盐	12
1.3.8 稀土卤素化合物	12
1.3.9 稀土元素络合物	13
1.4 稀土元素的应用	16
1.4.1 稀土在冶金工业中的应用	16
1.4.2 稀土在石油化工方面的应用	17
1.4.3 稀土在玻璃和陶瓷工业的应用	17
1.4.4 稀土在新材料中的应用	18
1.4.5 稀土在其他领域的应用	20
参考文献	20
第2章 稀土矿物及其精矿处理方法	21
2.1 稀土资源	21
2.1.1 稀土矿物的分类	22
2.1.2 重要的稀土矿物	23
2.2 稀土矿物富集及其精矿的处理概述	25
2.2.1 从原矿石中富集稀土矿物	25
2.2.2 稀土精矿分解方法概述	30
2.3 独居石稀土精矿的分解	32
2.3.1 氢氧化钠分解方法	32
2.3.2 独居石的其他分解方法	38
2.4 氟碳铈矿-独居石混合稀土精矿的分解	40
2.4.1 硫酸焙烧分解方法	41

2.4.2 氢氧化钠分解方法	47
2.4.3 其他分解方法及研究进展	50
2.5 氟碳铈矿的分解	56
2.5.1 空气氧化焙烧分解氟碳铈矿	56
2.5.2 其他分解氟碳铈矿的方法	60
2.6 风化壳淋积型稀土矿物的处理	60
2.6.1 风化壳淋积型稀土矿的矿床特征	60
2.6.2 渗浸法处理风化淋积型稀土矿的基本原理	62
2.6.3 渗浸工艺	62
2.6.4 从渗浸液中提取稀土的方法	64
2.7 其他稀土矿物的处理方法	65
2.7.1 褐钇铈矿的氢氟酸分解	65
2.7.2 磷钇矿的处理	66
2.8 钽资源及回收处理方法	66
2.8.1 钽的资源	66
2.8.2 钽的回收处理方法	67
参考文献	69
第3章 溶剂萃取法分离稀土元素	71
3.1 溶剂萃取的基本知识	71
3.1.1 萃取体系的组成	71
3.1.2 萃取体系分类	72
3.1.3 萃取过程的基本参数	72
3.2 分馏串级萃取工艺	74
3.2.1 分馏萃取过程的主要阶段	74
3.2.2 分馏萃取理论基础	75
3.3 多组分多出口分馏串级萃取工艺	84
3.3.1 多组分两出口工艺各组分在各级中的分布	84
3.3.2 三出口萃取工艺的设计	86
3.3.3 三出口工艺设计实例	91
3.3.4 四组分四出口体系萃取分离工艺	93
3.4 分馏串级萃取试验的计算机模拟	97
3.4.1 计算机串级萃取模拟试验程序设计原理	97
3.4.2 计算机串级萃取模拟试验程序	101
3.4.3 计算机串级萃取模拟试验实例	103
3.5 中性络合萃取体系分离稀土元素	104
3.5.1 中性络合萃取的特点	104
3.5.2 中性萃取剂	104
3.5.3 中性磷氧型萃取剂的基本萃取反应	104
3.5.4 影响分配比和分离系数的因素	105

3.5.5 中性磷氧型萃取剂应用实例	107
3.6 酸性络合萃取体系分离稀土元素	109
3.6.1 酸性络合萃取的特点	109
3.6.2 酸性萃取剂	109
3.6.3 萃取反应及影响分配比和分离系数的因素	112
3.6.4 酸型萃取剂的应用实例	118
3.7 离子缔合萃取体系分离稀土元素	124
3.7.1 萃取剂及萃取特点	124
3.7.2 N_{1923} 萃取剂的萃取稀土元素的反应机理	124
3.7.3 N_{1923} 从混合型稀土精矿硫酸浸出液分离钪和稀土工艺流程	125
参考文献	127
第4章 离子交换色层法分离稀土元素	128
4.1 树脂离子交换法的基础知识	128
4.1.1 离子交换树脂的类型与性质	128
4.1.2 树脂离子交换过程的基本参数	129
4.2 离子交换色层法分离稀土元素的原理	131
4.2.1 离子交换色层法分离稀土元素的工艺过程	131
4.2.2 吸附过程	132
4.2.3 淋洗过程	132
4.2.4 影响稀土离子交换色层分离的因素	135
4.3 稀土元素离子交换色层分离的应用	137
4.3.1 操作程序	137
4.3.2 以 EDTA 为淋洗剂分离锗和钽	138
参考文献	140
第5章 分离稀土元素的其他方法	141
5.1 概述	141
5.1.1 分级结晶法	141
5.1.2 分步沉淀法	142
5.1.3 化学气相传输法	142
5.2 选择性氧化还原法分离变价稀土元素	143
5.2.1 铈的氧化分离	143
5.2.2 铈的还原分离	151
5.3 萃取树脂色层法分离稀土元素	155
5.3.1 萃取树脂色层法分离的原理	156
5.3.2 稀土元素的分离	158
5.3.3 应用实例	161
5.4 液膜萃取稀土元素	162
5.4.1 液膜的分类	162

5.4.2 含载体液膜的传质机理	163
5.4.3 乳状有载体液膜萃取的主要工艺过程	164
5.4.4 影响乳状有载体液膜萃取的主要因素	165
5.4.5 应用实例	165
参考文献	166
第6章 稀土化合物的制备	168
6.1 稀土元素与非稀土杂质分离方法	168
6.1.1 中和法	168
6.1.2 草酸盐沉淀法	169
6.1.3 硫化物沉淀法	169
6.1.4 萃取法	170
6.1.5 非金属杂质 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的分离	171
6.2 晶型稀土碳酸盐的制备	171
6.3 稀土氧化物及超细粉体的制备 (包括 CeO_2 - ZrO_2)	173
6.3.1 超细稀土氧化物的制备	174
6.3.2 大比表面积 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物的制备	175
6.4 稀土氯化物的制备 (氯化物脱水与提纯)	176
6.4.1 金属直接氯化	176
6.4.2 用水合稀土氯化物脱水	176
6.4.3 用氧化物制备无水氯化稀土	178
6.4.4 稀土氯化物的净化	180
6.5 稀土氟化物的制备 (包括脱水)	180
6.5.1 氢氟酸沉淀-脱水法	180
6.5.2 氟化氢铵氟化法	182
6.5.3 氟化氢气体氟化法	182
6.6 稀土硝酸盐的制备	183
6.7 稀土抛光粉的制备	184
6.7.1 抛光粉简介	184
6.7.2 抛光粉的制备	185
6.8 稀土发光材料的制备	188
6.8.1 照明用发光材料	188
6.8.2 稀土显示用发光材料	191
6.8.3 稀土长余辉发光材料	193
参考文献	196
第7章 稀土金属及其合金的制取	198
7.1 概述	198
7.2 稀土氯化物熔盐电解制取稀土金属	198
7.2.1 稀土氯化物熔盐电解质的组成与性质	198

7.2.2	稀土氯化物熔盐电解的电极过程	205
7.2.3	电流效率及影响电流效率的因素	207
7.2.4	稀土氯化物熔盐电解操作工艺及设备	211
7.3	稀土氧化物熔盐电解制取稀土金属	213
7.3.1	稀土氧化物熔盐电解质的组成与性质	213
7.3.2	稀土氧化物熔盐电解的电极过程	214
7.3.3	稀土氧化物熔盐电解操作工艺及设备	216
7.4	熔盐电解制取稀土合金	218
7.4.1	电解共析法制取稀土合金 (RE-Al)	218
7.4.2	液体阴极电解制取稀土合金 (RE-Mg)	220
7.4.3	自耗阴极电解制取稀土合金 (Nd-Fe)	221
7.5	金属热还原法制取稀土金属	222
7.5.1	金属热还原原理	222
7.5.2	钙还原稀土氯化物	223
7.5.3	钙或锂还原稀土氯化物	226
7.5.4	铜或铈还原稀土氧化物	227
	参考文献	231
第8章	稀土金属的提纯	232
8.1	概述	232
8.2	真空蒸馏法提纯稀土金属	232
8.2.1	基本原理	233
8.2.2	真空蒸馏工艺方法及影响因素	234
8.2.3	应用实例	235
8.3	电迁移法提纯稀土金属	237
8.3.1	基本原理	237
8.3.2	电迁移法精炼提纯稀土金属工艺方法及影响因素	238
8.3.3	应用实例	238
8.4	区域熔炼法提纯稀土金属	239
8.4.1	基本原理	239
8.4.2	区域熔炼的方法及影响因素	239
8.4.3	应用实例	241
8.5	稀土金属提纯的其他方法	241
8.5.1	电解精炼法提纯稀土金属	241
8.5.2	区熔-电迁移联合法	242
8.5.3	熔盐萃取法提纯稀土金属	242
	参考文献	243
第9章	火法冶炼生产稀土硅铁基合金	244
9.1	概述	244

9.1.1 稀土硅铁基合金生产发展史	244
9.1.2 稀土硅铁合金产品及系列化	245
9.2 硅热还原法制取稀土硅铁合金的热力学原理	247
9.2.1 硅热还原法制取稀土硅铁合金的反应热力学	247
9.2.2 硅热还原法制取稀土硅铁合金的反应机理	252
9.3 硅热还原法制取稀土硅铁合金	254
9.3.1 原料制备	254
9.3.2 冶炼设备	260
9.3.3 生产工艺	261
9.3.4 硅热还原法制取稀土硅铁合金工艺的趋向	266
9.4 碳热还原法制取稀土硅铁合金	267
9.4.1 碳热还原法制取稀土硅铁合金的基本原理	268
9.4.2 矿热炉碳热还原一步法治炼稀土硅化物合金	270
9.4.3 碳热还原法与硅热还原法的比较	274
9.4.4 稀土硅铁合金的粉化及防治措施	274
参考文献	277
第 10 章 稀土生产过程的三废处理与放射性防护	278
10.1 概述	278
10.2 废气的产生及处理方法	279
10.2.1 稀土生产中废气的产生过程及组成	279
10.2.2 常用的废气处理方法	281
10.3 废水的产生及处理方法	285
10.3.1 稀土生产中废水的来源及组成	285
10.3.2 稀土生产中废水处理的方法	286
10.4 固体废物的产生及处理方法	289
10.4.1 稀土生产中固体废物的产生及特点	289
10.4.2 稀土生产中固体废物的处理方法	289
10.5 稀土生产中的放射性防护	292
10.5.1 放射性的基本知识	292
10.5.2 稀土生产中的放射性分布	294
10.5.3 稀土生产中的放射性防护	295
参考文献	296

第1章

绪论

1.1 稀土元素^[1,2]

1.1.1 稀土元素的概念

“稀土”这一名词起源于1794年，原意是指镧及镧系元素以及与其化学性质十分相似的铈、钇17个元素的氧化物而言。现在人们也常称这17个元素为稀土元素。

全部稀土元素的发现从1794年发现钇至1947年从核反应堆裂变产物中分裂出钷，历时150年。其中，钪是典型的分散元素，钷是自然界中极为稀少的放射性元素。这两个元素与其他稀土元素在矿物中很少共生，故在稀土生产中一般不包括它们。

稀土元素同属于元素周期表第ⅢB族，化学性质十分相近。除钷、钪以外，根据稀土矿物的形成特点，分离工艺上的要求，将其分为两组或三组。常见的分组方法如表1-1所示。应当指出：分组的界限并没有严格的统一标准。

表 1-1 稀土元素及分组表

稀 土 元 素					分 组		
中文	英 文	序号	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	钇组 (重稀土)	铽组 (硫酸复盐微溶)	中稀土 (P ₂₀₄ 低酸度萃取)
铕	europium	63	Eu	151.96			
钆	gadolinium	64	Gd	157.25			
铽	terbium	65	Tb	158.92			
镱	dysprosium	66	Dy	162.50			
铥	holmium	67	Ho	164.93		钇组 (硫酸复盐易溶)	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	174.97			
钇	yttrium	39	Y	88.91			
钪	scandium	21	Sc	44.96			

表示稀土元素的符号，国际上常用“R”表示，此外有的国家如德国用“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”表示。

1.1.2 稀土元素的电子层结构和特征

(1) 稀土元素的电子层结构 稀土元素的外部电子层结构如表 1-2 所示。镧系元素的最外层电子已填充到 $6s^2$ ，次外层 $5s^2 5p^6$ 也已填满，5d 还空着或仅有一个电子，而处于内层的 4f 电子却刚刚开始填充，从铈到镱充满共有 14 个电子。即镧系元素的最外层电子结构可以示为 $5s^2 5p^6 5d^{(0,1)} 6s^2$ ，与铊、铋的最外层两层电子结构 $3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ 和 $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$ 相比较，可知结构基本相同，都是 $ns^2 (n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{(0,1)} 5s^2$ ，故使得 17 个元素的化学性质十分相近，用普通的化学方法很难分离。

表 1-2 稀土元素的外部电子层结构

元素 符号	外部电子层结构											原子半径 /nm	离子半径 RE ³⁺ /nm	化合价
	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s			
Sc	2	6	1	2								0.1641	0.0732	+3
Y	2	6	10	2	6	1		2				0.1803	0.0893	+3
La	2	6	10	2	6	10		2	6	1	2	0.1877	0.1061	+3
Ce	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	2	0.1824	0.1034	+3、+4
Pr	2	6	10	2	6	10	3	2	6		2	0.1828	0.1013	+3、+4
Nd	2	6	10	2	6	10	4	2	6		2	0.1822	0.0995	+3
Pm	2	6	10	2	6	10	5	2	6		2	0.1811	0.0979	+3
Sm	2	6	10	2	6	10	6	2	6		2	0.1802	0.0964	+2、+3
Eu	2	6	10	2	6	10	7	2	6		2	0.1983	0.0950	+2、+3
Gd	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2	0.1801	0.0038	+3
Tb	2	6	10	2	6	10	9	2	6		2	0.1783	0.0923	+3、+4
Dy	2	6	10	2	6	10	10	2	6		2	0.1775	0.0908	+3
Ho	2	6	10	2	6	10	11	2	6		2	0.1767	0.0894	+3
Er	2	6	10	2	6	10	12	2	6		2	0.1758	0.0881	+3
Tm	2	6	10	2	6	10	13	2	6		2	0.1747	0.087	+3
Yb	2	6	10	2	6	10	14	2	6		2	0.1939	0.0858	+2、+3
Lu	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2	0.1735	0.085	+3

(2) 稀土元素的价态 稀土元素易于电离掉 $ns^2 (n-1)d^1$ 或 $4f^1$ 电子而呈正三价的离子，所以稀土是十分活泼的金属元素，活泼性仅此于碱土金属，这是稀土元素的共性。此外，根据洪特规则，在原子或离子的电子层结构中，当同一亚层处于全空、全满或半丰满状态时比较稳定，所以 4f 亚层处于 $4f^0 (La^{+3})$ 、 $4f^7 (Gd^{+3})$ 和 $4f^{14} (Lu^{+3})$ 时比较稳定。在它们左侧的元素，铈和镨，最初填充时 4f 电子结合力较弱，铈趋向于形成稳定的钅结构，因而这些元素在外界氧化剂作用下表现出四价状态。而在左侧的元素钐、铈、镱 4f 电子处于比较稳定状态，故在外界还原剂的作用下，参与价键的只 6s 电子而呈二价状态。除电子层结构原因以外，利用动力学和热力学因素的影响也常出现其他形式的变价。

(3) 镧系收缩 镧系元素的离子中，电子层次都是五层，但是由于镧系原子核离子的最高能级中电子的有效电荷 Z 随原子序数的增加而增加，因而对外层电子吸引力增加，故使镧系的原子半径，离子半径随原子序数的增加而减少，这一现象称为镧系收缩。

镧系收缩的结果,使三价稀土离子半径从 0.1061nm 到 0.085nm,平均两个相邻元素之间差为 0.0015nm,变化很小,所以它们在矿物晶格中彼此可以相互取代,常呈类质同晶现象。钇的离子半径和重稀土相近,所以常与重稀土共存于矿物中;而铈的离子半径相差较大,故一般不与稀土矿物共存。

镧系收缩现象可以用来解释化合物的某些性质。如镧系元素碱性的变化,随原子序数的增加而减弱;络合物的稳定性随原子序数增加而增强。

金属原子的电子层比离子多,故半径大于离子。稀土金属原子的最外层电子层为 6s,而 4f 层对核电荷引力的屏蔽作用由 85% 增加至近 100%,因此虽然随原子序数增加原子半径减小,但远不如离子半径减少的明显。

金属的原子半径是指金属晶体中两个原子核之间距离的一半,即半径大致相当于最外层电子云密度最大的地方。因此在金属中,最外层电子在相邻原子之间是相互重叠的,它们可以在晶格之间自由运动而成为传导电子。除铈和镱以外的镧系金属原子有 3 个传导电子时,4f 中有一个是传导电子。而铈和镱只有两个传导电子,即 $6s^2$,并由此使 $4f^7$ 和 $4f^{14}$ 保持稳的状态,因此使这两个金属的原子半径远大于其他镧系金属原子半径。

1.2 稀土元素的物理和化学性质^[1~4]

1.2.1 稀土元素的物理性质

稀土金属是典型金属,多数呈银灰色,而镨和钕略带淡黄色。稀土金属的某些物理性质列于表 1-3 中。晶体结构呈六方密集或面心立方晶系,但钐(三方晶系)和铈(体心立方晶系)则例外,而铈、钇、镧、铈、钐、镨、钕、钐、钐、铈都具有同位素异晶变体。

表 1-3 稀土金属的某些物理性质

元素 符号	密度 /(g/cm ³)	熔点 /℃	沸点 /℃	电阻率(25℃) / $\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$	热中子俘获 截面/b ^①	磁化率 B·M (RE ³⁺)	晶体 结构	晶格参数/nm
Sc	2.992	1539	2730	66	24.0	0.00	六方密集	$a=0.3309$ $c=0.5268$
Y	4.478	1510	2930	53	1.38	0.00	六方密集	$a=0.3650$ $c=0.5741$
La	6.174	920	3470	57	9.3 ± 0.3	0.00	六方密集	$a=0.3772$ $c=1.2144$
Ce	6.771	795	3470	75	0.73 ± 0.1	2.56	面心立方	$a=0.5161$
Pr	6.782	935	3130	68	11.6 ± 0.6	3.62	六方密集	$a=0.3672$ $c=1.1833$
Nd	7.004	1024	3030	64	46 ± 2	3.68	六方密集	$a=0.3695$ $c=1.1799$
Sm	7.537	1072	1900	92	6500	1.50	菱形	$a=0.899$ $\alpha=23^\circ 13'$
Eu	5.253	826	1440	81	4500	3.45	体心立方	$a=0.4580$
Gd	7.895	1312	3000	134	44000	7.94	六方密集	$a=0.3634$ $c=0.5781$
Tb	8.234	1356	2800	116	44	9.7	六方密集	$a=0.3604$ $c=0.5698$
Dy	8.536	1407	2600	91	1100	10.6	六方密集	$a=0.3593$ $c=0.5655$
Ho	8.803	1461	2600	94	64	10.6	六方密集	$a=0.3578$ $c=0.5626$
Er	9.051	1497	2900	86	116	9.6	六方密集	$a=0.3560$ $c=0.5595$
Tm	9.332	1545	1730	90	118	7.6	六方密集	$a=0.3537$ $c=0.5558$
Yb	6.977	824	1430	28	36	4.5	面心立方	$a=0.5483$
Lu	9.482	1652	3330	68	13	0.00	六方密集	$a=0.3505$ $c=0.5553$

① 靶恩 (b), $1b=10^{-28} \text{m}^2$ 。

除镱外,钇组稀土金属的熔点(1312~1652℃)都高于铈组稀土金属,然而沸点,

铈组（除钐、铕）却高于钇组（除铽、镱和铕外），其中沸点以钐、铕、铽为最低。

钐、铕、钆热中子俘获截面分别为 5600b、4300b 和 4600b，远高于现反应堆作热中子俘获材料用的镉（2500b）和硼（1715b）。

高纯稀土金属是可塑的，其硬度约为 20~30 个布氏硬度单位。硬度随原子序数的增加而增加，其中铽和钐的可塑性最佳。

稀土金属的导电性能较低，镧在热力学温度 47K 时，出现超导电性。

稀土金属都是顺磁性的，而钆、镱和铥具有铁磁性。钆前边的金属和镱在低温时都出现铁磁性。镧系元素的原子磁矩如图 1-1 所示。

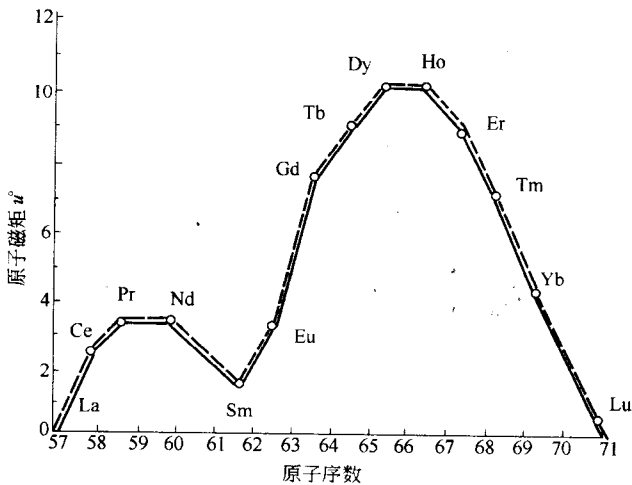


图 1-1 原子序数与原子磁矩关系

稀土元素除镧和铈的 4f 亚层为全空或全满外，其余元素的 4f 电子可在 7 个电子轨道间任意排布，从而产生千变万化的能级和谱线。例如表 1-4 中镨和钆原子外层电子在不同的排布时所显示出能级的多样化。

表 1-4 镨和钆原子外层电子在不同的排布时的能级

元 素	镨					钆	
电子排布	4f ² 6s ²	4f ³ 6s ¹ 6p ¹	4f ² 5d ¹ 6s ²	4f ³ 5d ¹ 6s ¹	4f ³ 5d ² 4f ⁷	5d ¹ 6s ² 4f ⁷	5d ¹ 6s ¹ 6p ¹
能 级	41	500	100	750	1700	3106	36000

通常具有未充满的 4f 电子层的原子或离子大约有 30000 条可观察到的谱线，远多于 d 层和 p 层电子未充满的原子或离子。因此，稀土元素可以吸收或发射从紫外至红外光区的各种光谱线。

稀土离子有些激发态的平均寿命长达 10⁻²~10⁻⁶ s，高于一般原子或离子的 10⁻⁸~10⁻¹⁰ s。利用这一性质可以制备长余辉发光材料。

1.2.2 稀土元素的化学性质

稀土金属化学活性很高，其程度按铈、钇、镧递增。其中以镧、铈和铕为最活泼，而后按镨、钆至镱递减。稀土金属燃点很低，铈为 160℃；镨为 290℃；钆为 270℃。极容

易同氧、氢、卤素元素、硫、氮、碳等生成稳定的化合物。稀土金属可使水分解，能溶于无机酸，但与碱不发生作用。稀土金属能同多种金属元素生成金属间化合物或合金。

(1) 与氧作用 稀土金属在室温下，能与空气中的氧作用，首先在金属表面上氧化。继续氧化的程度，依所生成的氧化物的结构性质不同而有所不同。如镧、铈、镨等在空气中腐蚀很快；而钕、钐、钇的氧化程度就不大，能在空气中经较长时间，还保持其金属光泽。铈最初氧化生成 Ce_2O_3 ，它很容易再继续氧化生成 CeO_2 ，这也是铈具有自燃性的原因。首先是在金属铈表面上氧化成立方结构的 Ce_2O_3 ，当它继续氧化时，则生成疏松的且有裂纹的 CeO_2 。由于 CeO_2 比金属铈和 Ce_2O_3 的摩尔体积都小，这就是金属铈不同于其他稀土金属而氧化的原因。致密的金属铈在 320°C 下燃烧，并放出足以使所生成的氧化铈熔化的热量。

所有稀土金属在空气中加热至 200°C 以上时迅速氧化，铈生成 CeO_2 ；镨生成 Pr_6O_{11} （即 $4\text{PrO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$ ）；铽生成 Tb_4O_7 （即 $2\text{TbO}_2 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3$ ）；其他则生成 RE_2O_3 型氧化物。

(2) 与氢作用 稀土金属在室温下能吸收氢，温度升高则加快，当加热到 250°C 以上时，激烈地吸收氢，生成组成为 REH_x （ $x=2, 3, \dots$ ）的氢化合物。然而在真空条件下加热到 1000°C 以上，可以完全排除氢。

(3) 与碳、氮作用 无论是熔融金属还是固体金属，在高温下均能生成组成为 REC_2 型的碳化物和组成为 REN 型氮化物，碳化物遇湿空气容易被水分解生成乙炔和碳氢化合物（约 70% C_2H_2 和 20% CH_4 ）。碳化物能固溶在稀土金属中。

(4) 与硫作用 稀土金属与硫蒸气作用生成组成为 RE_2S_3 及 RE_3S_4 和 RES 型硫化物（用硫化氢作用于金属氯化物亦可制得），硫化物特点是熔点高、化学稳定性强和耐蚀。某些稀土元素硫化物的熔点如表 1-5 所示。

表 1-5 某些稀土元素硫化物的熔点

单位： $^\circ\text{C}$

硫化物	熔 点	硫化物	熔 点
La_2S_3	2100~2150	Nd_2S_3	2200
Ce_2S_3	2000~2200	Sm_2S_3	1900
Ce_3S_4	2500	Y_2S_3	1900~1950

(5) 与卤素作用 在高于 200°C 的温度下，稀土金属均能与卤素发生剧烈反应，而主要生成 REX_3 型的三价盐，其作用强度由氟向碘递减。而钐、铈还能生成 REX_2 型、铈生成 REX_4 型的盐，但不稳定。除氟化物外，所有无水卤化物都有很强的吸湿性，水解而生成 REOX 型的卤氧化物，其强度由氯向碘递增。

(6) 与金属元素作用 稀土能与铍、镁、铝、镓、铟、铊、铜、银、金、锌、镉、汞、铋、锡、钴、镍、铁等作用生成组成不同的金属间化合物。例如，与镁生成 REMg 、 REMg_2 、 REMg_4 等化合物。稀土金属微溶于镁中，除 La 外，其溶解度随原子序数增加而逐渐增大；与铝生成 RE_3Al 、 RE_3Al_2 、 REAl 、 REAl_2 、 REAl_3 、 REAl_4 等；与钴生成 RECo_2 、 RECo_3 、 RECo_4 、 RECo_5 、 $\text{RE}_2\text{Co}_{17}$ 等磁性化合物，其中以 SmCo_5 的磁性最强；与镍生成 LaNi 、 LaNi_5 、 La_3Ni_5 等化合物；与铜生成 YCu 、 YCu_2 、 YCu_4 、 YCu_6 、 NdCu_5 、 CeCu 、 CeCu_2 、 CeCu_4 、 CeCu_6 等化合物；与铁生成 CeFe_3 、 CeFe_2 、 Ce_2Fe_3 、 YFe_2 等化合物，但镧与铁只生成低共熔体，镧铁合金的延展性很好。

稀土与碱金属及钙等生成不互溶的体系。稀土在锆、铌、钽中溶解度很小，一般只