

605115

有色金属工人技术理论教材

稀土火法冶炼工艺学

(试 用)

中国有色金属工业总公司职工教育教材编审办公室

有色金属工人技术理论教材

稀土火法冶炼工艺学

金贵铸总编 郑云万副总编

袁茂林 主编

中国有色金属工业总公司职工教育教材编审办公室

一九八六年三月

前 言

为进一步贯彻落实中共中央、国务院《关于加强职工教育工作的决定》，适应当前工人技术补课和开展中级技术理论教育的需要，我们组织编写了有色金属工业二十九个专业(工种)技术工人的技术理论教材，供有色金属工业企业职工培训试用，内部发行。

这套教材的内容是以一九八三年中国有色金属工业总公司组织编印的有关专业(工种)的工人初级、中级技术理论教学计划、教学大纲所规定的范围和深度为依据的。教材的主要读者是具有初中文化程度的青壮年工人，以这些教材为课本，通过有组织的讲授和自学，丰富他们的专业基础知识和技术理论，把已有的实践经验和基础技术理论结合起来，以提高操作水平，提高产品质量和劳动生产率。

各专业(工种)的初级工和中级工教材都分别合编为一本，深度以中级工大纲为准，但包括了初级工大纲所要求的内容。在讲授时，要根据不同对象，按初、中级工大纲的不同要求合理取舍；同时必须注意结合本单位的生产实际，在不降低培训要求的前提下，对教学内容和教学课时可做适当调整。培训所需的文化课和专业基础课教材，可借用有关技校或中专教材，适当增删，也可自编讲义。

编写这套教材，得到各地区公司、有关企业、学校、科研单位的领导、工程技术人员和教师的支持、指导和帮助，在此致以衷心感谢。

本书是根据《稀土冶炼工人初、中级技术理论教学计划和教学大纲》编写的，内容着重介绍稀土火法冶炼过程中用热还原或熔盐电解方法从稀土化合物中制取混合稀土金属，单一稀土金属，稀土硅铁合金，稀土打火石，稀土永磁等稀土金属材料以及它们的加工技术及其工艺设备等，是火法冶炼工人的技术理论培训教材，也可供从事稀土冶炼技术的科研、教学人员和有关厂矿的工程技术人员、管理人员的参考之用。

本书是上海跃龙化工厂负责主编的稀土冶炼专业工人技术理论教材之一，由上海跃龙化工厂、湖南稀土金属材料研究所、包钢稀土一厂共同编写，并经北京稀土研究所、哈尔滨火石厂、江西九江有色金属冶炼厂等单位两次审稿，最后由跃龙化工厂高级工程师金贵铸审定。

本书总编：金贵涛、副总编：郑云万、主编：袁茂林。其它主要编写人员：冯明星(第一篇、第七篇一、二、四章)、卢在漳(第二篇一、二、三、四、五章)、陈凯(第二篇六、七章)、夏武庭(第三篇)、梁荣康(第四篇)、梁江陵(第五篇)、袁茂林(第六篇第一、二、三、五章)、唐仁生(第六篇第四章)、朱成刚(第七篇第三章，1—3，5—6节)、高清海(第七篇第三章第四节)、熊建成(附录1—3节)，本书在编写过程中曾参考国内外有关书刊文献，对涉及到有关作者深表感谢。由于时间仓促，调查研究不够加之编写经验不足，书中缺点错误在所难免，我们恳切地希望各单位在试用过程中注意总结经验，提出意见，以便再版时修正。

中国有色金属工业总公司职工教育教材编审办公室

一九八六年三月

目 录

第一篇 稀土金属与合金及其冶金物化基础

第一章 稀土元素	1
第一节 稀土元素的概念	1
第二节 稀土元素在地壳中的分布及主要矿物	2
第三节 稀土元素的原子结构和特性	2
第四节 稀土金属及重要化合物	4
第五节 稀土元素的应用	10
第二章 冶金过程物理化学基本原理	15
第一节 冶金热力学	15
第二节 化学动力学	26
第三章 稀土金属学基础	28
第一节 金属与合金及其性能	28
第二节 晶体结构	31
第三节 合金及其相图	41

第二篇 稀土硅铁合金

第一章 概论	50
第一节 稀土硅铁合金在国民经济中的作用	50
第二节 稀土硅铁合金的生产方法	51
第二章 稀土硅铁合金冶炼的物理化学基础知识	52
第一节 冶炼过程的分解反应与分解压力	52
第二节 冶炼过程的氧化和还原反应	54
第三节 炉渣	57
第四节 稀土合金生产工艺的物理化学原理	59
第三章 电弧炉的机械设备	60
第一节 概述	60
第二节 炉子主体部份	64
第三节 电极夹持及升降系统	66
第四章 电弧炉的电气设备	69
第一节 电弧炉变压器	69
第二节 电抗器	70

第三节	电极升降调节器	71
第四节	其它电气装置	72
第五节	电弧炉的电气操作及降低电能消耗的方法	73
第五章	炉衬	74
第一节	炉衬用耐火材料	74
第二节	炉衬的砌筑	79
第三节	炉衬的维修	81
第六章	稀土硅铁合金原料的制备	82
第一节	稀土富渣	82
第二节	稀土精矿渣	86
第三节	石灰	91
第四节	硅铁	92
第七章	稀土合金生产工艺	95
第一节	概述	95
第二节	电弧炉生产工艺	96
第三节	中频感应炉生产稀土合金工艺	121
第四节	矿热炉生产稀土合金工艺	124
第五节	稀土镁硅铁合金的组成	128
第六节	稀土合金的粉化	129

第三篇 熔盐电解制取稀土金属

第一章	稀土熔盐电解概况	132
第一节	概述	132
第二节	稀土熔盐电解生产过程简介	133
第三节	产品名称、性质、用途及其质量指标	134
第四节	稀土电解用的原材料	136
第二章	稀土熔盐电解生产基本原理	138
第一节	无水氯化物的制备基础	138
第二节	电化学基本概念	144
第三节	稀土氯化物电解工艺特殊性	151
第四节	稀土电解质的基本性质	152
第五节	稀土氯化物电解的电极过程	159
第六节	电流效率及影响电流效率的因素	161
第三章	电解槽的砌筑和安装	171
第一节	稀土电解槽的结构、名称和筑炉材料	171
第二节	电解槽的砌筑程序和要求	172

第三节 电解槽母线安装和电气绝缘.....	173
第四章 稀土氯化物熔盐电解操作工艺及设备	175
第一节 制备无水氯化稀土的操作工艺及设备.....	175
第二节 电解操作工艺及设备.....	181
第三节 电解尾气净化处理工艺及设备.....	183
第五章 稀土氧化物在氟化物熔体中的电解	186
第一节 稀土氧化物——氟化物熔体电解基础.....	187
第二节 电解工艺及结果.....	189
第三节 稀土氯化物和稀土氟化物电解的比较.....	193

第四篇 真空热还原

第一章 真空技术	195
第一节 真空知识的一般介绍.....	195
第二节 各类真空泵.....	205
第三节 真空检漏.....	219
第二章 真空电炉	231
第一节 概述.....	231
第二节 感应电炉.....	232
第三节 电阻炉.....	239
第四节 电弧炉.....	244
第三章 稀土金属制备的冶炼工艺	250
第一节 稀土金属的钙热还原法.....	250
第二节 稀土氯化物的钨、铈热还原法.....	259
第三节 中间合金法制取稀土金属.....	265
第四节 稀土金属提纯.....	269
第五节 稀土金属粉末的制备.....	281

第五篇 稀土金属材料加工

第一章 稀土金属压力加工基础	287
第一节 金属的塑性变形.....	287
第二节 应力和变形.....	292
第三节 金属塑性变形的规律.....	294
第四节 回复和再结晶.....	295
第五节 金属组织观察.....	296
第六节 常用力学性能和物理性能的测试.....	298
第二章 挤压	303

第一节 挤压原理.....	303
第二节 挤压设备、挤压工具和模具.....	311
第三节 挤压工艺.....	317
第四节 挤压中的缺陷和废品分析.....	319
第五节 挤压方法的新发展.....	321
第三章 轧制	322
第一节 轧制原理.....	322
第二节 轧机及其发展.....	330
第三节 轧制工艺.....	335
第四节 轧制中的制品缺陷和废品分析.....	337
第四章 拉伸	338
第一节 拉伸的理论基础.....	338
第二节 拉伸设备.....	343
第三节 拉伸工具.....	346
第四节 拉伸工艺.....	347
第五节 拉伸方法和拉伸机的发展.....	348
第五章 稀土金属材料及其生产工艺	349
第一节 概述.....	349
第二节 熔炼和铸锭.....	350
第三节 退火.....	353
第四节 板材和箔材生产.....	355
第五节 棒材和线材生产.....	358

第六篇 稀土打火石生产

第一章 打火石生产概况	361
第一节 打火石发展简史和现状.....	361
第二节 打火石成形工艺方法.....	362
第三节 打火石合金成份、组织、性能及用途.....	364
第四节 炉料.....	367
第二章 打火石合金熔炼及浇铸原理	371
第一节 概述.....	371
第二节 合金熔炼基本知识.....	371
第三节 中频感应电炉熔炼.....	373
第四节 合金熔炼浇铸工艺过程.....	377
第三章 打火石挤压成形工艺	378
第一节 基本概念.....	378

第二节 挤压工艺	380
第三节 挤压设备	383
第四节 挤压工艺过程	385
第四章 打火石后加工工艺	387
第一节 切粒与选粒	387
第二节 喷漆	391
第五章 打火石质量分析及检验	394
第一节 铸锭挤压中的缺陷分析	394
第二节 打火石检验方法	396

第七篇 稀土永磁材料

第一章 磁学基础知识	398
第一节 磁体和磁化现象	398
第二节 磁和电的关系	398
第三节 磁介质	402
第四节 铁磁性的来源	408
第二章 铁磁材料分类简介及稀土永磁材料	422
第一节 铁磁材料分类简介	422
第二节 稀土永磁材料	423
第三章 稀土永磁材料的生产过程及工艺原理	439
第一节 概述	439
第二节 熔炼	441
第三节 制粉	444
第四节 还原—扩散制合金粉	447
第五节 取向压制	455
第六节 烧结	462
第七节 粘结型永磁体	467
第八节 磁体的精加工	469
第四章 稀土永磁材料料的应用	470
第一节 充磁与退磁	470
第二节 稀土永磁材料的稳定性	474
第三节 磁路与磁性器件	476

附录： 安全生产知识概述

第一节 常见的安全工作	484
第二节 有关原材料、半成品和产品的性质及安全使用	489
第三节 有关设备的安全使用	494

第一篇 稀土金属与合金及其冶金物化基础

第一章 稀土元素

第一节 稀土元素的概念

我们打开元素周期表时,一百多个元素巧妙而有趣的排列将展现在眼前。其中第三列ⅢB族,是钪分族元素,它包括钪(Sc)、钇(Y)、镧系、锕系(后两者每个格子内包括15个元素,分别列在周期表的下面),共有32个元素,其中有半数的元素与我们投身的事业密切相关。

所谓“稀土元素”是钪、钇及镧系共17个元素的总称。由于钪在自然界与其他16个元素共生关系不大密切,而镧系中的Pm在自然界中极其稀少,所以对于我们所从事的稀土冶炼来说主要是指钇及镧系中除Pm之外的14个元素,加起来共15个元素。

稀土元素是从1794年开始至1972年才全部从自然界找到。十八世纪时所找到的稀土矿很少,人们只能用化学方法好不容易才制得少量不溶于水的混合稀土氧化物,当时习惯上把不溶于水的固体氧化物称为“土”,故称为“稀土”。稀土元素在周期表中紧挤在一起,其化学性质极为相似,提取分离较为困难,百余年来,中外科学家、工程师和工人努力奋斗,不知付出了多少代价,才使稀土工业发展到当今的水平。

根据稀土元素性质的微小差异和矿物形成特点以及分离工艺的要求,可将稀土元素分成若干组,分法有几种,如表1—1—1所示。

表 1—1—1 稀土元素的分组

镧	铈	镨	钕	钐	铕	钆	铽	镱	(钇)	铥	镱	镱	镱	镱	镱
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
轻稀土 (镧组)							重稀土 (钇组)								
镧组 (硫酸复盐难溶)				铈组 (硫酸复盐微溶)					钇组 (硫酸复盐可溶)						
轻稀土 (P204弱酸度萃取)				中稀土 (P204低酸度萃取)					重稀土 (P204中酸度萃取)						

镧系元素代号为 Ln,国际上通用以 R 代表稀土元素。(有时人们以 RE 来代表稀土元素)。

第二节 稀土元素在地壳中的分布以及主要矿物

地壳即地球的外层部分，它厚 16 千米，主要由岩石圈构成，另外还包括全部的水圈和部分大气圈。用元素在地壳中所占的重量百分数即克拉克值来表示它在地壳中的丰度。

稀土并不稀少，17 种稀土元素总量在地壳中占 0.0153%，铈组为 0.0101%，钇组为 0.0052%。其中铈最多：0.0046%，其次是钇、铈、镧，与常见的元素锌、锡、钴等差不多，就是铈、镧、铈、镧、铈等也比铈、银、汞等多。钪的丰度最小： $4.52 \times 10^{-2}\%$ 。只不过稀土被人类发现较晚，提取分离困难，开发得较迟，用途暂时还不被人们所熟知，所以屈居稀有金属之列。

稀土元素在地壳中主要以矿物形式存在，有三种赋存状态：

参加矿物晶格，构成矿石不可缺少部分。例如独居石、氟碳铈矿等，它们是工业利用主要对象。

以类质同象置换(钙、锶、钡、锰、锆、钽等元素)的形式分散于许多造岩矿物和另外一些稀有矿物中，如萤石、磷灰石、钛铀矿等。

呈吸附状态存在于一些矿物表面和颗粒间，如粘土矿物，云母矿物。我国江西寻乌、龙南地区稀土矿就属这种类型，它们无需选矿，极易直接从原矿提取。

稀土在我们伟大的祖国应称为“富土”。我国的稀土资源非常丰富，铈组和钇组稀土的储量均占世界首位，已查明的稀土工业储量超过世界各国工业储量的总和，并具有分布较广，品种全和类型多的特点。仅钪的资源较为分散。

工业开采的铈组稀土矿物主要有包头混合型稀土矿(氟碳铈矿和独居石混合矿物)、独居石、氟碳铈矿及离子型吸附矿。钇组稀土矿物主要有江西离子型吸附矿、磷钇矿、褐钇钽矿和硅钇钽矿。我国稀土资源地理分布范围很广，主要在内蒙古、江西、广东、广西、福建、湖南、云南、山东等地。在我们美丽富饶的国土上，稀土难道不正成为我们经济起飞、实现“四化”、振兴中华的一块基石吗？

第三节 稀土元素的原子结构和特性

稀土元素在周期表中的位置以及它们化学性质十分相似而又有细微差别，这主要与稀土元素核外电子排布有关。

一、从表 1-1-2 可见稀土元素最外两层电子层的结构基本相同，易于电离掉最外层的两个 s 电子和一个 d 电子或再内一层的一个 f 电子，是典型的金属元素，活泼性仅次于碱土金属，主要化学价是 +3 价，这是它们的共性。但根据核外电子排布的“洪特规则”，当同一亚层处于全空，全满或半满的状态时比较稳定，所以 $4f^0$ 的 La^{3+} 、 $4f^7$ 的 Gd^{3+} 及 $4f^{14}$ 的 Lu^{3+} 较稳定；而 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} 比稳定状态多 1 或 2 个电子，故可再失一个电子氧化成 4 价；相反 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Yb^{3+} 比稳定状态少 1 或 2 个电子，故可获得一个电子成 2 价。这是它们的个性，利用这种变价特点可将其相互分离。

二、从表 1-1-2 亦可见到稀土金属的原子半径除镧与铈有反常外，从镧到镨略有缩小的趋势。而三价稀土离子的半径随电子层数增加从 Sc^{3+} 到 La^{3+} 依次增大，三价稀土离子的

表 1—1—2 稀土元素的原子结构和有关性质

元 素	原子 序数	电 子 层 结 构											R ³⁺ 半径 (10 ⁻¹⁰ 米)	主要化 学价态	R ³⁺ 热中子 俘获截面 10 ⁻²⁸ 米 ²					
		K		L		M			N							O			P	
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s				5p	5d	6s		
Sc	21						1*	2*								0.68	+3	无	(10+13)	
Y	39									1*						0.88	+3	无	1.31	
La	57														1*	2*	1.061	+3	无	9.3
Ce	58										1*				1*	2*	1.034	+3, +4	无	0.73
Pr	59										1+1*+1*					2*	1.013	+3, +4	绿	11.6
Nd	60										3+1*					2*	0.995	+3	淡红	46
Pm	61										4+1*					2*	(0.98)	+3	粉红	—
Sm	62										5+1*					2*	0.964	+2, +3	黄	5600
Eu	63										6+1*					2*	0.950	+2, +3	无	4300
Gd	64	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1*	2*	0.938	+3	无	46000	
Tb	65										7+1*+1*					2*	0.932	+3, +4	无	46
Dy	66										9+1*					2*	0.908	+3	黄	950
Ho	67										10+1*					2*	0.894	+3	粉红	65
Er	68										11+1*					2*	0.881	+3	淡红	173
Tm	69										12+1*					2*	0.869	+3	绿	9
Yb	70										13+1*					2*	0.858	+2, +3	无	37
Lu	71										14				1*	2*	0.848	+3	无	115

注：在框内亚电子层电子数相同，* 者表示价电子。

半径与同价的其他普通金属离子相比是比较大的，如 $\text{Al}^{3+} 0.55 \times 10^{-10}$ 米， $\text{Fe}^{3+} 0.67 \times 10^{-10}$ 米。除了 Sc^{3+} ， R^{3+} 的半径均在 $1.06 \sim 0.85 \times 10^{-10}$ 米间，各个稀土离子的半径相差太小，性质相似，分离困难。然而随原子序数增大， R^{3+} 半径从 La^{3+} 至 Lu^{3+} 反而缩小，这就是“镧系收缩”的现象。这是因为 Lu^{3+} 是惰性气体氙 (Xe) 的稳定电子构型，而 La^{3+} 后面的 R^{3+} 中的 $4f$ 电子处在外面的第二层，屏蔽抵消原子核正电荷的作用减弱，原子核拉外面电子层的能力随核正电荷（即随原子序数）增加而增加，使之向中间收拢， R^{3+} 半径逐个缩小，然而 R^{3+} 的络合能力逐个增强，利用这种微小差别，有可能将 R^{3+} 逐个分离。 Y^{3+} 的离子半径为 0.88×10^{-10} 米，与重稀土相近，故归重稀土。

三、 $4f$ 亚电子层共有 7 个轨道，除 La^{3+} 全空和 Lu^{3+} 全部排满 14 个电子外，其余镧系元素的 $4f$ 电子可在这 7 个轨道间任意排布，从而比一般元素产生更多种多样的能级。电子还可以在这些能级间跳来跳去，发生“跃迁”，这当然要吸收光子的能量从低能级跃迁到高能级，或放出光子从高能级返回低能级，所以它们能吸收或发射各种波长的紫外光、可见光和红外光。因此在与光学有关的领域内稀土元素取得极其广泛的应用。

四、由于 $4f$ 亚电子层有 7 个轨道，Ce 在一个轨道内排一个电子，Pr 在另一轨道再排上一个电子，依次类推，到 Gd 7 个轨道各有一个电子，Tb 在某一已排上一个电子的轨道上再排

五、稀土元素的核性质是多种多样的。从表 1—1—2 中可见热中子俘获截面数值, 对核反应堆中热中子的俘获能力很大的有钐、铕、钆, 也有很小的钷, 它们在核技术中起重要作用。稀土元素天然存在的放射性同位素很少, 而且都很弱。

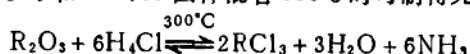
表 1—1—3 稀土卤化物物理性质

分 子 式	颜 色	密度(千克/米 ³)	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)
ScF ₃	白		1227	1527
YF ₃	白	5070	1387	2227
LaF ₃	白	5940	1427	2327
CeF ₃	白带黄	6180	977	分解
PrF ₃	淡绿	6140	1370	2327
NdF ₃	淡紫		1410	2327
PmF ₃			1410	2330
SmF ₃	白带黄	6700	1397	2377
EuF ₃	白	6800	1387	2327
GdF ₃	白	7040	1377	2277
TbF ₃	白	7230	1367	2277
DyF ₃	白	7460	1357	2277
HoF ₃	白带黄	7640	1357	2277
ErF ₃	白带黄	7810	1347	2277
TmF ₃	白	7970	1337	2223
YbF ₃	白	8160	1327	2227
LuF ₃	白	8330	1317	2227
ScCl ₃	白	2390	960	1240
YCl ₃	白	2810	700	1780
LaCl ₃	白	3790	852	2020
CeCl ₃	淡黄	3920	802	2000
PrCl ₃	淡绿	4020	776	1980
NdCl ₃	紫	4140	760	1890
PmCl ₃			740	1670
SmCl ₃	黄	4270	728	分解
FuCl ₃	白	4410	623	分解
GdCl ₃	白	4520	609	1850
TbCl ₃	白	4350	588	1820
DyCl ₃	白带微黄	3870	654	1800
ErCl ₃	粉红		774	1770
TmCl ₃	淡绿	4340	821	1760
YbCl ₃	白		854	分解
LuCl ₃	白		892	1750

二、卤化物

在稀土溶液中加入氢氟酸或可溶性氟化物,即生成白色胶状氟化稀土 $RF_3 \cdot xH_2O$ 沉淀,加热后可转化为粒状沉淀, $200^\circ C$ 失水。稀土氟化物是溶解度最小的一种稀土化合物,不溶于水、稀无机酸和过量的沉淀剂中。用氧化稀土和氟化氢气或氟化铵加热下作用可得到无水的氟化稀土。

在稀土金属、氧化物、氢氧化物或碳酸盐中加入盐酸可得到呈微酸性的氯化稀土溶液,一般说,稀土氯化物的溶解度约 1 升水中能溶解相当于 500 克左右的氧化稀土。La、Ce、Pr 常见的有水盐是 $RCl \cdot 7H_2O$ 形式,其余是 $RCl_3 \cdot 6H_2O$,都易潮解。加热时脱水,并易水解形成氯氧化物 $ROCl$ 。将 R_2O_3 和 NH_4Cl 固体混合 $300^\circ C$ 时可制得无水氯化稀土:



三、氧化物

稀土金属在空气中氧化或在 $800 \sim 950^\circ C$ 灼烧氢氧化稀土、含挥发性酸根的稀土盐(如草酸盐、碳酸盐、硫酸盐等)可得到氧化稀土。其中有 CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 , 其他为 R_2O_3 形式。它们的熔点高于 $2000^\circ C$, 稀土氧化物具有碱性,随着原子序数增加而递减。稀土氧化物不溶于水,但能与水化合转变为氢氧化物。稀土氧化物能从空气中吸收水分和二氧化碳。 La_2O_3 及 Nd_2O_3 的吸收能力最强,随原子序数增加而减弱。经低温灼烧后的氧化物易溶于稀盐酸、硝酸、硫酸、醋酸中,生成相应的三价盐。在高温下灼烧时间越长则越不易溶于酸, CeO_2 尤其如此,它难溶于盐酸或硝酸,但能溶于浓硫酸, La_2O_3 例外。

表 1—1—4 稀土氧化物的物理性质

氧化物	颜色	密度(千克/米 ³)	熔点($^\circ C$)
Sc_2O_3	白	3864	2300
Y_2O_3	白	5010	2410
La_2O_3	白	6510	2217
Ce_2O_3	灰绿	6860	2142
CeO_2	黄白	7132	2397
Pr_2O_3	浅绿	7070	2127
PrO_2	棕黑	6820	
Pr_6O_{11}	黑	6830	2042
Nd_2O_3	蓝紫	7240	2211
Pm_2O_3		7300	
Sm_2O_3	黄白	7680	2262
Eu_2O_3	紫红	7420	2002
EuO	暗红	8210	
Eu_2O_4	棕红	8110	
Gd_2O_3	白	7407	2322
Tb_2O_3	白	8330	2292
Tb_4O_7	棕	—	2337
Dy_2O_3	白	7810	2352
Ho_2O_3	淡黄	8360	2405
Er_2O_3	淡红	8640	2387
Tm_2O_3	绿白	8770	2392
Yb_2O_3	白	9170	2372
Lu_2O_3	白	942	2467

四、氢氧化物

加碱于稀土盐溶液即能生成体积较大的稀土氢氧化物沉淀。三价稀土氢氧化物的碱性与碱土金属氢氧化物相似，但随离子半径减小而减弱，沉淀的 pH 值逐降。

表 1—1—5 稀土氢氧化物开始沉淀的 pH 值及颜色

稀 土 离 子	氯化物体系	硫酸盐体系	硝酸盐体系	醋酸盐体系	氢氧化物颜色
Sc ³⁺	4.8			6.1	
Y ³⁺	6.78	6.83	6.95	6.83	白
La ³⁺	8.03	7.41	7.62	7.93	白
Ce ³⁺	7.41	7.35	7.60	7.77	白
Ce ⁴⁺			0.7~1.0	—	黄
Pr ³⁺	7.05	7.17	7.35	7.66	浅绿
Nd ³⁺	7.40	6.95	7.31	7.59	紫红
Sm ³⁺	6.83	6.70	6.92	7.40	黄
Eu ³⁺		6.68	6.82	7.18	浅红
Gd ³⁺		6.75	6.83	7.10	白
Tb ³⁺					白
Dy ³⁺					黄
Ho ³⁺					黄
Er ³⁺		6.50	6.76	6.59	浅红
Tm ³⁺		6.21	6.40	6.53	绿
Yb ³⁺		6.18	6.30	6.50	白
Lu ³⁺		6.18	6.30	6.46	白

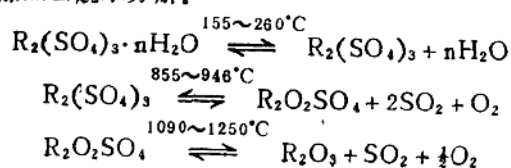
表 1—1—5 中所列沉淀 pH 值是指稀溶液而言，当浓度增加时，沉淀 pH 值则下降。氢氧化稀土在水中平均溶解度约 10^{-6} 摩尔/升，随温度升高而下降，沉淀在 110℃ 干燥组成基本上是 $R(OH)_3$ ，200~300℃ 生成 $RO(OH)$ ，300~400℃ 转变成氧化物。含水 $Ce(OH)_3$ 可被空气直接氧化成 $Ce(OH)_4$ ，加热氧化更快。

$R(OH)_3$ 难溶于碱液，能溶于无机酸。 $Ce(OH)_4$ 在稀硝酸中不易溶解，溶于较浓的硝酸。溶于盐酸时生成 $CeCl_3$ 和 Cl_2 ，

五、硫酸盐

将稀土金属或氧化物、氢氧化物等溶于硫酸可得到稀土硫酸盐。硫酸稀土能溶于水，但随温度升高，其溶解度反而降低。（见图 1—1—1）

室温下结晶有 $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ ， $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ， $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ， $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ，其他均为八水盐。将其加热会脱水分解。



在硫酸稀土溶液中加入 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 或 $(NH_4)_2SO_4$ 时便形成复盐 $R_2(SO_4)_3 \cdot M_2ISO_4 \cdot XH_2O$ ($M' = Na^+, K^+, NH_4^+$) 而析出。它们的溶解度从 La 到 Lu 依次增大, 并按 $NH_4^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+$ 顺序而降低, 而且随温度上升而下降。按溶解度

可将硫酸钠复盐分为三组: 铈组(难溶)——La、Ce、Pr、Nd、Sm; 铕组(微溶)——Eu、Gd、Tb; 钇组(可溶)——Y、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu。稀土硫酸复盐与热浓碱液作用转化为氢氧化稀土。

六、硝酸盐

将稀土金属、氧化物、氢氧化物或碳酸盐溶于硝酸可制得硝酸稀土, 结晶多数是六水盐, 易潮解, 很易溶于水, $125^\circ C$ 开始分解, $360^\circ C$ 变为氧化物。硝酸稀土能与 NH_4NO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 生成复盐: $R(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$, $2R(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$, 其溶解度比硝酸稀土小, 并由 La 至 Sm 递增, 以前曾利用这性质分步结晶分离稀土。CeO₂ 溶于 8~16N 硝酸得 $Ce(NO_3)_4$ 。Ce(NO₃)₄·2NH₄NO₃ 是一种相当稳定的复盐, 可作分析试剂。

七、磷酸盐

在 pH 4.5 的稀土溶液中加入磷酸钠就产生磷酸稀土沉淀, $25^\circ C$ 时溶解度比相应的氢氧化物小。独居石及磷钇矿都是稀土的磷酸盐, 只有在 $140^\circ C$ 加入过量的 50% 浓碱液才能转化为氢氧化物。

八、碳酸盐

在 pH 5~6 的稀土溶液中加入可溶性碳酸盐可得到 $R_2(CO_3)_3 \cdot XH_2O$ 沉淀, 如加热煮沸水解变成 $R(OH)CO_3$, 如加入过量可溶性碳酸盐亦可生成复盐。碳酸盐的热分解温度: 碳酸镧为 $380^\circ C$, 碳酸铈为 $670^\circ C$, 碳酸镨为 $650^\circ C$, 碳酸钆为 $575^\circ C$, 碳酸钪为 $570^\circ C$ 。

九、草酸盐

草酸盐是一种最重要的盐类, 它难溶于水及酸中, 可与其他许多金属离子分离, 但随酸度的增高, 溶解度增大, (见图 1-1-2、3)

多数草酸盐含 10 个结晶水。如将其加热开始脱水的温度为 $40 \sim 60^\circ C$, 继续加热, 经过中间水合物的形式以及无水物的分解, 最后在 $360 \sim 800^\circ C$ 范围内得到氧化物。这是制取稀土氧化物的重要方法。

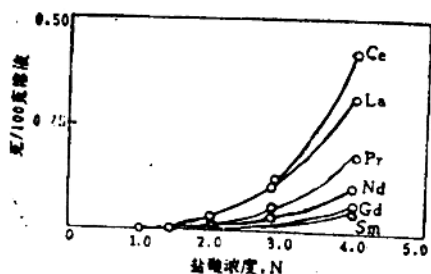


图 1-1-2 草酸盐在盐酸—0.5N 草酸溶液中的溶解度

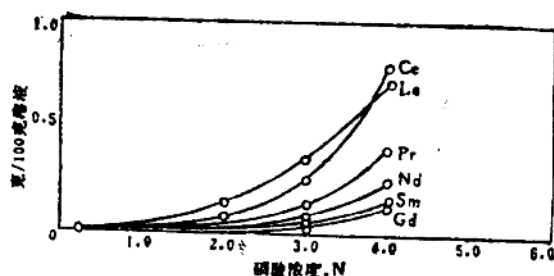


图 1-1-3 草酸盐在硝酸—0.5N 草酸溶液的溶解度

十、重要的有机络合物

请见表 1—1—6。

表 1—1—6 稀土重要的有机络合物

络 合 剂 (代号)	络 合 剂 结 构 式	R ³⁺ 络 合 剂
二乙胺四乙酸 (EDTA)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2\text{COOH} \\ \searrow \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2\text{COOH} \\ \searrow \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \end{array} $	1:1
二乙基三胺—N、N、N'、 N'', N''—五乙酸 (DTPA)	$ \begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2\text{COOH} \\ \searrow \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_2-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2\text{COOH} \\ \searrow \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \end{array} $	1:1
甲基磷酸二甲庚酯 (P350)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{P} \\ \nearrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO} \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	1:3
二(2-乙基己基)磷酸	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{CHCH}_2\text{O} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{P} \\ \nearrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{CHCH}_2\text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	1:6
2-乙基己基磷酸单 2-乙基己酯	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2\text{O} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{P} \\ \nearrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2\text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	1:6
氯化三烷基甲胺 (N-263)	$ \text{CH}_3\text{N}[-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{6-10}\text{CH}_3]_3\text{Cl}^- $	1:3
烷环酸	$ \text{R}-\text{C}_5\text{H}_9-\text{COOH} $	1:3