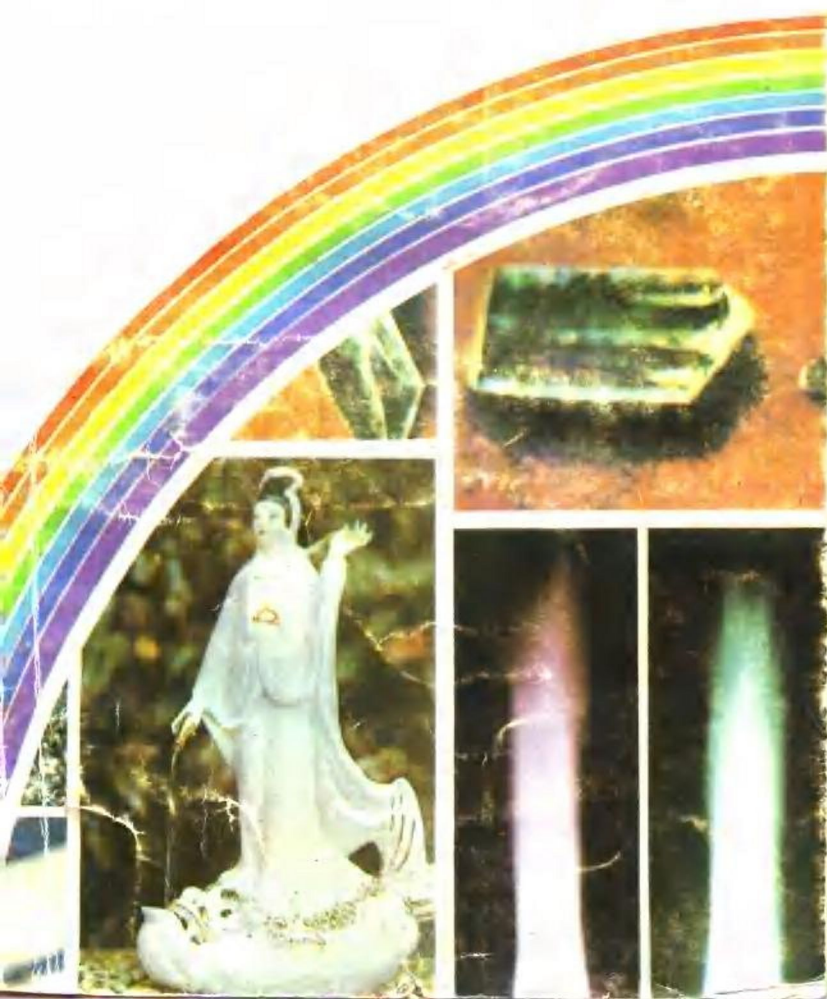


稀土元素的发现与应用

朱文祥 著

广西教育出版社



走向化学的明天丛书

稀土元素的发现与应用

朱文祥 著

江苏工业学院图书馆
藏书章

广西教育出版社

走向化学的明天丛书
稀土元素的发现与应用

朱文祥 著

☆

广西教育出版社出版

(南宁市民族大道 68 号)

广西新华书店发行 广西民族印刷厂印刷

*

开本 787×960 1/32 3.75 印张 插页 2 60 千字

1993 年 8 月第 1 版 1993 年 8 月第 1 次印刷

印 数:1—5,000 册

ISBN 7—5435—1899—6/O·6 定价:2.20 元

(桂)新登字 05 号

致青少年朋友

20 世纪即将过去,现在各行各业都在展望 21 世纪,各式各样的规划、计划和预测都在制订和研究之中。全世界的化学家们也在讨论如何用自己的研究和教育工作来迎接下一个世纪,探讨面临的挑战和可能获得的种种机会。在这样的时刻,广西教育出版社的领导和编辑同志却首先想到,应当为今天的青少年——21 世纪的主人编辑出版一套《走向化学的明天》丛书,帮助他们了解化学的现状、发展趋势和下个世纪化学家的任务、责任,以便做好充分的思想准备和心理准备。未雨绸缪,非常有远见卓识,因而得到化学界的广泛响应和支持。

如果以 1803 年道尔顿^f提出原子假说作为近代化学的起点,到现在不过 200 年的时间,化学已经发展成为一门重要的自然科学,有了自己的科学体系、特有的语言和研究方法。1869 年门捷列夫提出第一

个元素周期表的雏型时,已知的元素不过 63 种,到了 1974 年人工合成 106 号元素时,元素周期表中的所有“座位”已经“满员”,可以说是“座无虚席”了。重要的是化学家和物理学家们不仅逐一发现存在于自然界中的“未知元素”,而且在实验室中人工合成出那些在自然界中尚不存在的元素。化合物经过严格的校核,到 1990 年初编号已超过 1000 万种。现在化学家们不仅关心在地球的重力场作用下发生的化学过程,并已开始系统地研究物质在磁场、电场和光能、力能与声能作用下的化学反应,甚至尝试研究在太空失重和强辐射、高真空条件下的化学反应过程。回顾近 200 年来化学的发展过程,尤其是近 50 年化学的发展速度,用“飞速”这样的形容词来描写它是不为过分的。

今日化学的另一个特点是,积极向一些与国民经济和社会生活关系密切的学科的渗透,最突出的有能源科学、环境科学、生命科学、生物科学与技术、材料科学。在这些学科的发展中,化学的作用与地位日益显著。反过来,这种学科间的渗透也起到开阔化学家的视野,为化学研究提供新的课题和手段的重要作用。这一点正在为化学界所接受,因而使得化学逐渐摆脱经院式的基础研究的传统模式,积极参与和高新技术发展有关的应用基础研究已成为趋势,并对化学学科的充实和发展起着重要的作用。

大家都知道。人们面临的 21 世纪,并非只有经

济繁荣、生活水平提高和科学技术发达这样一些令人振奋的特征,由于人口的急剧增长,环境问题、资源问题(包括土地资源与水源)、能源问题等等这样一些早已困扰着人们的问题,将变得越来越严峻,探索有效的对策和出路的要求将日益迫切,同时化学的重要性和能动性也将日益显示出来。不少发达国家近年来对化学家的需求和待遇的上升趋势,充分证明了这个估计是可信的。

到 21 世纪我国人口将占世界总人口数的 $1/5—1/4$,资源的不足(包括土地资源与水源的不足)将变得更加突出。中国又是一个走向现代化的大国,对世界的和平与稳定,对世界科技事业的发展都承担着不可推卸的责任。这些光荣而艰巨的责任无可推脱地将落在今天的青少年朋友肩上。为此,让他们尽早对社会生产和科学技术的发展趋势有所认识,尽早继承前人为社会创造的精神财富,尽早对未来将面临的种种难题和机会有所了解,对他们今日的学习和明日的工作都是有益的。

《走向化学的明天》这套丛书的选题和写作,就是本着这样的意愿和设想来完成的。有些内容或叙述的深度也许已超出现在的化学教学大纲,这并没有什么可以责怪的。人类对自然现象的认识和制约能力总是发展着的,明天一定高于今天,明天的化学家一定超过今天的化学家,这并不取决于化学家个人的聪明才智和勤奋,而是一种历史的必然。

明天毕竟属于未来,即使是最有经验的人,对未来的预测都会具有相当的不确定性。但这种预测毕竟可以给青少年读者以一定的启示。其重要性并不逊于航海时的罗盘。只不过我们正航行在知识的海洋中,这里不会有在茫茫的大海中经常感到的寂寞与孤独,而能够享受到新知识、新现象的鼓舞和启迪,并能深刻地体会到广大科学家的创造热情和献身精神。你的眼界和心胸会变得像大海一样的广阔无垠,你会和大自然浑然一体,沉醉在它的难以穷尽的美妙与奥秘之中。

亲爱的青少年朋友们,化学的明天正在向你们走来,明天是属于你们的!

宋心琦

1992年8月于清华园

写在前面的话

历史是最好的教科书。它以生动具体的事例述说着社会、人生的真谛。稀土元素发现史是一个长达一个半世纪的科学故事。它像一首英雄史诗震撼心灵，催人奋进。它是由几代人几十位富于自我牺牲和艰苦奋斗精神的科学家共同写成的。它告诉我们一个真理——“在科学上没有平坦的道路可走，只有那在崎岖不平的道路上勇于登攀的人才有望到达光辉的顶点。”

为实现祖国四个现代化，我国人民特别是年轻一代正在努力学习科学、宣传科学、研究科学。为了大力发展科学技术这个第一生产力，为赶上世界先进国家的科学水平，无疑需要我们从前人、今人和外人学习一切有用的东西，其中包括学习在科学研究中百折不挠、顽强奋斗、英勇献身的精神。

我国是稀土丰产国，拥有发展稀土科学技术的得天独厚的条件。但是目前我们在稀土提纯、产品深加工技术以及应用于高新科技领域等方面，还落后

于一些工业发达国家。我们应当充分利用自己的有利条件,更加深入开展稀土科学技术的研究,继续研究推广稀土在各方面的应用,使我国不仅成为世界稀土生产大国,而且也能成为稀土应用大国。

青少年是国家的希望,社会的希望,是跨世纪的科学事业接班人。作者愿将这本小册子奉献给热爱科学、喜爱化学的青少年朋友们。愿你们在读完这本小书后,不仅对化学更加感到有兴趣,而且还萌发出一种对稀土元素的强烈热情。果能这样,作者便感到莫大欢慰。

朱文祥

1992年8月于北京

目 录

稀土元素的发现

- 一个漫长的故事 (1)
 - 两棵幼苗破土而出(2) “钇树”枝繁叶茂(3) “铈树”果实累累(6) 留给周期表的问题(11) 周期表的发展(12)
 - 寻找 61 号元素(14) 留给我们的启示(19)

稀土矿床

- 中国的又一枚金牌 (21)
 - 稀土并不稀(21) 中国独占鳌头(24)
 - 稀土的提取和生产(27)

稀土原子的结构和元素的性质

- 孪生兄弟的脾气 (32)
 - 原子的电子结构(32) 稀土原子的电子结构(36) 稀土原子的化合价(38) 镧系收缩(40) 稀土元素的性质(43)

稀土元素的分离

- 形影不离难舍难分 (48)
 - 具有历史功绩的方法(49) 选择性氧化

还原法(51) 离子交换色层法(53) 液-液溶剂萃取法(56)

稀土在冶金中的应用

——冶金工业的“维生素” (58)

稀土处理钢(58) 以铁代钢小材大用
(60) 稀土合金前途无量(62)

稀土催化剂

——石油化工的骄子 (64)

稀土分子筛(64) 汽车尾气净化剂(66)

稀土在玻璃陶瓷业中的应用

——锦上添花 (69)

物质的颜色(69) 玻璃的脱色与着色
(71) 玻璃抛光粉(72) 特种光学玻璃
(73) 陶瓷颜料(74)

稀土发光材料

——新一代发光材料 (75)

彩色电视荧光粉(75) 稀土节能荧光灯
(77) 其它用途的荧光粉(80)

稀土功能材料

——材料王国异军突起 (83)

稀土永磁材料(83) 磁致伸缩材料(88
) 高温超导材料(89) 稀土激光材料(91)
稀土贮氢材料(92) 特殊电池
(94) 反应堆材料(95)

稀土在医疗卫生方面的应用

——医生的得力助手 (96)

放射诊断(96) 放射治疗(98) 磁疗器
(98) 激光手术刀(99) 稀土药物(100)

稀土在农林牧副和印染业中的应用

——增产增收能手…………… (101)

稀土微肥(101) 稀土饲料(103) 稀土
助染(103)



稀土元素的发现

——一个漫长的故事

17 种稀土元素像是尼斯湖中的一群怪兽困惑了化学家 100 多年。它们像幽灵一样在实验室中时隐时现。有时像是近在咫尺的花环,吸引着众人奋力争夺,有时又像一望无边的沙漠中的海市蜃楼,令人望漠兴叹。在从 18 世纪末到 20 世纪中叶的一个半世纪的漫长岁月里,化学家们不断摸索着,试图搞清楚稀土元素的真面目。他们经历了千辛万苦,饱尝了甜酸苦辣。有时刚刚宣布为新发现的元素,过不多久又被证明是一个多组分的混合物,先后被命名过的“稀土元素”将近 100 种。无怪乎英国化学家克鲁克斯(W. Crookes)说道:“这些稀土元素使我们的研究产生困难,使我们的推理遭受挫折,在我们的梦中萦回。它们像一片未知的海洋,展现在我们面前,嘲弄着、迷惑着我们的发现,述说着奇异的希望。”

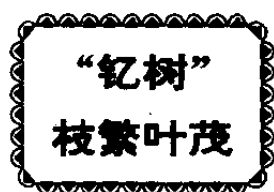
**两颗幼苗
破土而出**

发现第一个稀土元素的桂冠应该属于芬兰化学家加多林(J. Gadolin)。1794年,年仅34岁的加多林从一位研究矿物学的朋友那里,得到了一块奇特的黑颜色的石头,这块石头是在瑞典首都斯德哥尔摩附近的一个小镇乙特比(Ytterby)发现的。加多林对这块石头作了仔细的分析,发现其中有一种新金属氧化物含量达38%,它的性质部分地像氧化钙,部分地像氧化铝,但又不是这两者,于是认为在这种矿石里含有一种新的土性氧化物,即既难熔融又难溶解于水的氧化物。他相信这是一种新元素的氧化物,命名为yttria,以纪念发现地乙特比小镇,中译名为钇土,元素名称为钇,符号为Y。现在知道,加多林研究过的这种稀土矿石就是硅铍钇矿($Y_2FeBe_2Si_2O_{10}$)。尽管当时加多林得到的钇土还不纯,可是人们仍然认为这位化学家兼矿物学家是首先发现稀土元素的学者。后人为了纪念加多林的这一功绩,将上述矿石命名为加多林矿,将后来发现的另一稀土元素(64号元素)命名为gadolinium(中译名钆,音gǎ)。芬兰化学会在1935年设立了加多林基金,从1937年开始,每年给有突出贡献的芬兰青年化学家颁发一笔加多林奖金和一枚铸有加多林头像的奖章,以缅怀这位稀土化学的先驱。

1803年,德国化学家克拉普罗特(M. Klaproth)、瑞典化学家贝采里乌斯(J. J. Berzelius)

和希辛格(W. Hizinger)彼此独立地从瑞典瓦斯特拉斯地方的一块重矿石——铈硅石($H_2[Ce(Ca, Al)_3Si_3O_{13}]$)中发现了另一种新的土性氧化物,他们都认为这是一种新元素的氧化物,称之为 ceria,以纪念当时发现不久的一颗小行星——谷神星(Ceres),中译名为铈土,元素名称铈,符号为 Ce。从那时开始,化学家们便称上述两种元素为“稀土元素”,因为它们的存在是很稀少罕见的,而且性质很类似于当时已知的“土”,即金属氧化物如氧化钙(CaO)、氧化铝(Al_2O_3)和氧化镁(MgO)等。

钇和铈的发现具有重大意义。它们的发现不仅仅是发现了钇和铈本身,而且带来了其它稀土元素的发现。其它稀土元素的发现无不是从这两个元素的发现开始的。如果效仿政治家们栽种友谊之树以纪念重要的外事活动的做法,我们完全有理由在稀土林园之中为钇土和铈土的发现栽种下两棵化学元素之树——“钇树”和“铈树”。



钇和铈在自然界中的含量比较高,因此它们首先被发现。虽然当时一些化学家已经意识到,最初发现的钇和铈不是纯净的,但一直没弄清楚究竟还有什么稀土元素混在里面。大约 40 年后,大化学家贝采里乌斯的门徒瑞典化学家莫桑德尔(C. Mosander)对最初发现的钇土重新进行了仔细的分析研究。他在 1842 年发表的论文中指出,“最初发现的钇土不是

单纯 1 种元素的氧化物,而是 3 种元素氧化物的混合物”。他把其中一种仍称为铈土,其余两种分别命名为 *erbia* 和 *terbia*,中译名为铒土和铥土,元素名称为铒和铥,元素符号为 Er 和 Tb。这些命名都是为了纪念最初发现铈土的那块矿石的产地乙特比。莫桑德尔杰出的研究作为解开稀土元素之谜奠定了坚实的基础。然而铒和铥的发现对于全部稀土元素的“亮相”来说,还差得很远。同时,人们也会问道,这两种新发现的稀土元素会不会也像最初的铈土一样仍然隐藏着别的含量更少的新元素?

自 1843 年莫桑德尔从铈土中分离出铒土和铥土后又过了 35 年,1878 年法国光谱学家、化学家德拉方坦(M. Delafontaine)又从铈土中分离出一个新土称为 *philippium*,但这个新土没有得到承认。同年,瑞士化学家马利纳克(J. C. Galissard de Marignac)又从铒土中分离出一个新的土称为 *ytterbia*,中译名为镱土,元素名称为镱,符号为 Yb,也是为了纪念首次发现稀土元素矿石的瑞典乙特比小镇。

1879 年,瑞典化学家尼尔逊(L. Nilson)对镱土进行了详细的研究,期望能测定出稀土元素的化学和物理常数,藉以验证元素周期律。这项工作未获成功,然而他却证明了镱土也是一种混合物,并从中分离得到了又一个新的土,称为 *scandia* (钪土),为纪念瑞典所在的半岛斯堪的纳维亚

(Scandinavian),元素中译名为钪,符号为 Sc。瑞典化学家克利夫(P. Cleve)在研究了钪的一些性质后指出,它就是门捷列夫曾经预言的“类硼”。尼尔逊在德国化学协会关于发现钪的报导中写道:“毫无疑问,俄罗斯化学家的预言如此极其明显地被证实了。他不但使我们预见到他所命名的元素的存在,而且还预先举出了它的一些最重要的性质。”

同年,克利夫从制得的氧化铒中分离出氧化镱和氧化钪后,继续进行分离,结果又得到两个新元素氧化物,他分别称这两个新元素为 holmium 和 thulium,中译名为铈和铥,元素符号为 Ho 和 Tm。前者是为纪念他的出生地——瑞典首都斯德哥尔摩(古代人称它为 Holmia),后者是为纪念传说中的世界末端之国杜尔(Thule),含义是要分离出铥,其困难程度并不亚于到达遥远的世界末端国杜尔。

法国布瓦博德朗(L. de Boisbaudran)继续对氧化铈进行研究,1886 年他把氧化铈分为两种氧化物,全面研究了它们的光谱,证实其中的一种就是氧化铈。他还根据发现的两条新谱线,认定还存在一种新的未知元素,在多次重结晶除去杂质后,他得到了这种新的氧化物。他称后者为 dysprosia,即氧化镨,元素中译名为镨,元素符号为 Dy,它取意于希腊文 dysprositos,即“难以取得”。这样,就从氧化铒中先后分离出氧化镱、氧化钪、氧化铈、氧化铥以及氧化镨。但是问题仍然没有完,1905 年,法国化学家乌尔