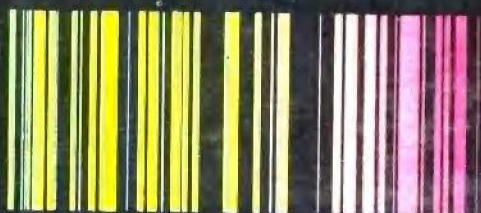


稀土化学

苏 锵 著
河南科学技术出版社

Chemistry
of Rare
Earths



XIPUHUAXUEXITUTUHUAXUEXITUTUHUAXUEXITUTUHUAXUEXITUTUHUAXUEXITUTUHUAXUEXITUTUHUAXUE



稀土化学

苏 锵 著

Chemistry
of Rare
Earths

河南科学技术出版社

豫新登字 02 号

稀土化学

苏 锵著

责任编辑 韩家显

河南科学技术出版社出版

(郑州市农业路 73 号)

郑州市丽华胶印厂印刷

河南省新华书店发行

850×1168 毫米 32 开本 11.125 印张 272 千字

1993 年 8 月第 1 版 1993 年 8 月第 1 次印刷

印数: 1—1040 册

ISBN7-5349-1169-9 / G · 265

定价: 13.30 元

内 容 提 要

稀土元素具有很多优异的性能,已成为寻找新型高新技术材料的主要研究对象。本书系统地论述了稀土的矿物、提取分离方法、化合物的制备和性质及应用等。全书共分八章,包括稀土元素的基本性质、主要矿物和地球化学、分离化学、配位化学、结构化学、固体化学,以及表征其特性的热化学、磁化学和光谱性质与应用等。

本书可供科研和生产单位的有关人员及大专院校有关专业的教师、研究生和高年级学生参考。

序

我国盛产稀土元素,储量占世界首位。近年来,稀土的产量也跃居世界的前列。因此,在我国发展稀土的应用具有很大的资源优势。

稀土元素的数目高达 16 个(包括从镧至镱 15 个镧系元素和钪,本书未包括铀),约占周期表中全部元素的 $1/7$ 。由于电子组态和 $4f$ 电子的运动特性,使它们具有很多优异的性能,成为寻找新型高新技术材料的主要研究对象。

40 多年来,我国在稀土矿床的勘探、稀土的提取分离与应用及基础研究等方面都进行了大量的工作,在科研、教学与生产等方面都已形成了一支日益强大的队伍。

本书是在历年为中国科学院长春应用化学研究所稀土专业的研究生讲授稀土化学课程的讲义基础上,经补充、修订而成的。全书共分八章。第一章从稀土的发现简史、电子组态、原子半径和离子半径、电负性及价态等基本性质开始,介绍了稀土的丰度、主要矿物和地球化学性质。了解了稀土的矿产资源之后,在第二章的稀土分离化学中介绍了矿物的分解及从矿物中提取分离全部纯稀土元素的方法。由于稀土元素的化学性质很相似,彼此分离并获得纯的单一稀土是无机化学中的难题之一,所以本章综述和评议了分级结晶、分级沉淀、氧化还原、离子交换和溶剂萃取等各种分离方法。目前的稀土分离方法,很多都是利用稀土溶液配合物的性质的差异而实现的,因此,在第三章介绍了稀土的配位化学,讨论了稀

土与各类无机及有机配体生成的配合物,特别是与稀土分离、分析有关的配合物。对稀土配合物的热力学性质,如稳定常数、焓和熵随原子序数的变化规律也有所论述。第四章按配位数的不同,对稀土化合物的结构化学作了介绍,并归纳了稀土结构化学的几点特征。第五章介绍了稀土的热化学,对稀土离子的水合焓、生成自由能、标准还原电位、电离势和利用玻恩—哈伯循环计算热化学的方法作了论述。随着稀土分离问题的逐步解决和较易获得纯稀土,如何制得各种稀土固体材料,研究其组成、结构及性质,并加以利用,已成为当前稀土化学的主要问题。因此,第六章从稀土的溶液化学转入介绍稀土的固体化学,着重介绍用途广泛的稀土复合氧化物、硫属化合物和复合卤化物。第七章介绍了稀土的光谱性质,对稀土的谱带位移、劈裂和强度进行了论述,并介绍了稀土在发光和激光材料上的应用。第八章介绍了稀土的磁化学,讨论了利用磁化学的方法研究稀土化合物的组成与价态。本书还对具有 $4f$ 电子的稀土元素与具有 d 电子的 d 过渡元素的物理化学性质加以比较,借以阐明稀土的特性。

由于时间匆促和作者水平所限,错误不当之处,敬请读者批评指正。

苏 锵

1992 年 4 月于长春

目 录

第一章 引言.....	(1)
一、稀土元素的发现及命名	(1)
二、稀土原子和离子的电子组态	(5)
三、稀土的原子半径和离子半径	(6)
四、稀土离子的价态.....	(11)
五、稀土的丰度与地球化学性质.....	(19)
参考文献	(38)
第二章 稀土的分离化学	(40)
一、矿石的分解.....	(40)
二、稀土元素的分离.....	(44)
参考文献	(94)
第三章 稀土的配位化学	(98)
一、稀土配合物与 d 过渡金属配合物的比较	(98)
二、稀土配合物的合成.....	(99)
三、稀土配合物的热力学性质	(101)
四、稀土与无机配体生成的配合物	(107)
五、稀土与有机配体通过氧生成的配合物	(111)
六、稀土与有机配体通过氮原子或氮与氧原子生成的 配合物.....	(124)
七、稀土与大环配体及其开链类似物生成的配合物 ...	(143)

八、稀土通过硼或氢生成的配合物	(153)
九、稀土的有色配合物	(154)
十、稀土通过碳生成的金属有机配合物	(157)
参考文献.....	(158)
第四章 稀土的结构化学.....	(161)
一、稀土结构化学的特征	(161)
二、稀土化合物的配位数及影响因素	(162)
三、配位数为 3、4、5、6、7 的稀土化合物	(165)
四、配位数为 8 的稀土化合物	(168)
五、配位数为 9 的稀土化合物	(171)
六、配位数为 10 的稀土化合物.....	(175)
七、配位数为 11、12 的稀土化合物	(177)
八、配位数与键长	(178)
参考文献.....	(179)
第五章 稀土的热化学.....	(181)
一、熵	(181)
二、焓	(183)
三、电离势	(194)
参考文献.....	(200)
第六章 稀土的固体化学.....	(202)
一、稀土氧化物	(203)
二、稀土复合氧化物	(210)
三、稀土硫属化合物	(223)
四、稀土卤化物	(235)
参考文献.....	(259)
第七章 稀土的光谱性质.....	(261)

一、镧系三价离子的基态光谱项和量子数随原子序数的 变化规律·····	(261)
二、镧系三价离子的能级图·····	(262)
三、稀土在激光和发光材料中的应用·····	(269)
四、谱线位移·····	(285)
五、谱线强度·····	(288)
六、谱线劈裂·····	(304)
七、稀土离子的 $f-d$ 跃迁·····	(314)
八、稀土离子的电荷迁移带·····	(321)
参考文献·····	(330)
第八章 稀土的磁化学 ·····	(334)
一、稀土元素与 d 过渡元素磁性的对比·····	(334)
二、稀土顺磁离子的磁化率和有效磁矩·····	(336)
三、稀土的顺磁性与光谱能级·····	(340)
四、稀土的磁化学在价态测定中的应用·····	(342)
五、稀土的磁化学在组成测定和分析中的应用·····	(345)
参考文献·····	(347)

第一章 引言

在周期表的钡和铅之间,存在一系元素,其特征是在内层的 $4f$ 轨道内逐一填充电子,这就是原子序为 57 的镧(La)至 71 的镥(Lu)的 15 个镧系元素(以符号 L_n 表示)。由于镧系离子和同属 III B 族的原子序为 39 的钇离子的特征价态都是 +3,而且,由于镧系的离子半径随原子序的增大而发生收缩,使三价镧和铽的离子半径类似于三价钇,因此,它们的化学性质很近似而常共存于矿物中,人们称这 16 个元素为稀土(也有把 III B 族的铈包括在内的,本书只着重讨论镧系元素和钇)。

由于稀土元素化学性质的近似,彼此很难分离,使它们经历了从 1787 年至 1947 年共 160 年的漫长时间才被全部发现。

一、稀土元素的发现及命名

1787 年,瑞典人 C. A. Arrhenius 在离斯德哥尔摩不远的小镇 Ytterby 的一个采石场中发现了一种黑色的矿石。1794 年,在 Abo 大学工作的芬兰化学家 J. Gadolin 从中分离出一种新的氧化物。1797 年,为纪念 J. Gadolin,在 Uppsala 工作的 A. G. Ekeberg 将此矿命名为 Gadolinite(硅铍钇矿),并取小镇名字的一部分,将此氧化物命名为 Yttria。随后,从此矿中陆续发现了一系列的钇族元素。

1751 年,A. F. Cronstedt 在 Ryddarkytan 的一个采石场中发

现了一种重矿石。1803 年,德国研究人员 M. H. Klaproth、瑞典化学家 J. J. Berzelius 及其合作者 W. Hisinger 从中分离出一种氧化物,为纪念当时发现的行星 Ceres(谷神星),将此矿命名为 Cerite(硅铈石),将此氧化物命名为 Ceria。随后,从此矿中陆续发现了一系列的铈族元素。

现将各个稀土元素的发现年份、发现人和名称来源与涵义列于表 1—1。

表 1—1 稀土元素的发现年份、发现人和名称来源与涵义

年份	元素	发现人	名称来源与涵义
1794	Yttria	J. Gadolin	来自小镇名 <u>Ytterby</u>
1803	Ceria	M. H. Klaproth J. J. Berzelius W. Hisinger	纪念当时发现的谷神星 Ceres
1814	Cerium(Ce)	J. J. Berzelius	同上
1839—41	Lanthanum (La)	C. G. Mosander	希腊字意为隐藏起来的
1839—41	Didymia(Di)	C. G. Mosander	希腊字意为孪生兄弟
1843	Yttrium(Y)	C. G. Mosander	来自小镇名 <u>Ytterby</u>
1878	Terbium(Tb)	M. Delafontaine J. C. G. de Marignac	来自小镇名 <u>Ytterby</u>
1878	Erbium(Er)	J. C. G. de Marignac	来自小镇名 <u>Ytterby</u>
1878	Ytterbium (Yb)	J. C. G. de Marignac	来自小镇名 <u>Ytterby</u>
1879	Samarium (Sm)	L. de Boisbaudran	从以俄国人 B. E. Самарский 命名的 Samarskite 矿(铌钇矿)中提取而得名

续表

年份	元素	发现人	名称来源与涵义
1879	Thulium (Tm)	P. T. Cleve	以斯堪的纳维亚的古老 名称 <u>Thule</u> 命名
1879	Holmium (Ho)	P. T. Cleve	以瑞典首都斯德哥尔摩 <u>Stockholm</u> 命名
1880	Gadolinium (Gd)	J. C. G. de Marignac	以 J. Gadolin 的 名字命名
1885	Neodymium (Nd)	C. A. von Welsbach	希腊字意为 新的孪生子
1885	Praseody- mium(Pr)	C. A. von Welsbach	希腊字意为绿色 的孪生子
1886	Dysprosium (Dy)	L. de Boisbaudran	希腊字意为难以 接近的
1896— 1901	Europium (Eu)	E. A. Demarcay	以欧洲 <u>Europe</u> 命名
1907	Lutetium (Lu)	G. Urbain C. Jane C. A. von Welsbach	以巴黎的古老名称 <u>Lutetia</u> 命名
1947	Promethium (Pm)	J. A. Marinsky L. E. Glendenin C. D. Coryell	以希腊神话中盗火种给 人类的普罗美修斯 Prometheus 命名

在这漫长的发现历史中,一些人曾长年累月、坚持不懈地以分级结晶和分级沉淀等古老的分离方法,以惊人的毅力,克服了分离和分析鉴定上的种种困难,才发现新的稀土元素,但也曾发生过

很多错误和混乱。有关稀土元素的数目问题,只有在 1913 年 H. G. J. Moseley 提出元素的 X 射线谱中 L_{α} 系列谱线的频率 ν 的平方根与原子序 Z 之间存在 $\sqrt{\nu} = a(Z - \sigma)$ 的直线关系(其中 a 为常数, L_{α} 谱线的 σ 约为 7.4),才澄清了一些错误和混乱,明确表明在 La 和 Hf 之间只有 14 个稀土元素存在。从目前的理论来看,这已是众所周知的了,因为镧系属内过渡元素,其未充满的轨道处于内部的 $4f$ 层,对于 f 轨道来说,其轨道量子数 $l = 3$,磁量子数 $M_l = 2l + 1 = 7$,可容纳的电子数是 $2 \times 7 = 14$,故从 $4f$ 电子数为 0 的镧至 $4f$ 电子数全充满的铪只能容纳从铈至铪的 14 个元素。但由于稀土的化学性质很近似,在当时的分离和分析鉴定的技术都不太好的情况下,对稀土的数目和发现都发生过错误,使一些稀土元素的符号和命名发生了混乱。例如,表 1—1 中的 Yttria、Ceria 和 Didymia 都不是纯的单一的稀土元素,其中的 Di 是镨和钕的富集物。又如,在早期的文献中有把 Pm 写为 Il 的,或命名为 Florentium 的,这是因为在 1924 年,意大利人 I. Rolla 认为发现了这一个 61 号元素,为纪念 Florence 大学,把它命名为 Florentium;在 1926 年, B. S. Hopkin 认为从独居石的 Sm 和 Nd 之间分离获得一个新元素,为纪念 Illinois 大学,把它命名为 Illinium(Il),随后证明,他们的发现都是错误的。直至 1947 年,才从铀的裂变产物中发现这一个原子序为 61 的人工放射性元素,命名为 Pm。又如, G. Urbain 和 C. A. von Welsbach 曾把镥(Lu)命名为 Casseopium(Cp),这种命名现在已经不用了。

在混合稀土的命名中,有根据分离过程中所得的分族和富集物,以族中的主量元素命名的,把稀土分为铈族稀土和钇族稀土等。有根据原子量的大小把稀土分为轻镧系、中镧系、重镧系或轻稀土、中稀土和重稀土的,轻、中、重的分界线并不严格。我们认为,

把重镧系元素连同钇称为“重”稀土是不恰当的,因为常与重镧系元素伴生而又常占主量的钇,其原子量比镧系元素轻,不宜称为“重”,因此,本书不使用“重稀土”这一命名,而把重镧系元素连同钇称为钇族稀土,不包括钇时称为重镧系元素。

二、稀土原子和离子的电子组态

钇的电子组态为:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1 5s^2 \quad (1-1)$$

镧系原子的电子组态为:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6 5d^m 6s^2 \quad (1-2)$$

或可写成 $[\text{Xe}]4f^n 5d^m 6s^2$,其中的 $[\text{Xe}]$ 为氙的电子组态, $n=0-14$, $m=0$ 或 1 。

钇和镧系离子的特征价态为 $+3$,当形成正三价离子时,其电子组态为:

$$\text{Y}^{3+} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \quad (1-3)$$

$$\text{Ln}^{3+} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6 \quad (1-4)$$

镧系原子和离子的电子组态列于表 1—2^[1],具有如下的特征:

在中性原子中,没有 $4f$ 电子的 $\text{La}(4f^0)$, $4f$ 电子半充满的 $\text{Gd}(4f^7)$ 和 $4f$ 电子全充满的 $\text{Lu}(4f^{14})$ 都有一个 $5d$ 电子,即 $m=1$;此外,铈原子也有一个 $5d$ 电子,其他镧系原子的 m 都为 0 。

对于三价镧系离子(Ln^{3+}),在其内层的 $4f$ 轨道中,从 Ce^{3+} 的 $4f^1$ 开始逐一填充电子,依次递增至 Lu^{3+} 的 $4f^{14}$ 。这些 $4f$ 电子在空间上受外层的 $5s^2 5p^6$ 充满电子的壳层所屏蔽(图 1—1)^[2],故受外界的电场、磁场和配位场等影响较小,使它们的性质显著不同于

d 电子裸露在外的 *d* 过渡元素的离子。

表 1—2 镧系原子和离子的电子组态^{〔1〕}

原子序	元素	Ln	Ln ⁺	Ln ²⁺	Ln ³⁺
57	镧 La	4 <i>f</i> ⁰ 5 <i>d</i> 6 <i>s</i> ² (² D _{3/2})	4 <i>f</i> ⁰ 6 <i>s</i> ² (¹ S ₀)	4 <i>f</i> ⁰ 6 <i>s</i> (² S _{1/2})	4 <i>f</i> ⁰ (¹ S ₀)
58	铈 Ce	4 <i>f</i> 5 <i>d</i> 6 <i>s</i> ² (¹ G ₄)	4 <i>f</i> 5 <i>d</i> 6 <i>s</i> (² G _{7/2})	4 <i>f</i> ² (³ H ₄)	4 <i>f</i> (² F _{5/2})
59	镨 Pr	4 <i>f</i> ³ 6 <i>s</i> ² (⁴ I _{9/2})	4 <i>f</i> ³ 6 <i>s</i> (⁵ I ₄)	4 <i>f</i> ³ (⁴ I _{9/2})	4 <i>f</i> ² (³ H ₄)
60	钕 Nd	4 <i>f</i> ⁴ 6 <i>s</i> ² (⁵ I ₄)	4 <i>f</i> ⁴ 6 <i>s</i> (⁶ I _{7/2})	4 <i>f</i> ⁴ (⁵ I ₄)	4 <i>f</i> ³ (⁴ I _{9/2})
61	钐 Pm	4 <i>f</i> ⁵ 6 <i>s</i> ² (⁶ H _{5/2})	4 <i>f</i> ⁵ 6 <i>s</i> (⁷ H ₂)	4 <i>f</i> ⁵ (⁶ H _{5/2})	4 <i>f</i> ⁴ (⁵ I ₄)
62	铈 Sm	4 <i>f</i> ⁶ 6 <i>s</i> ² (⁷ F ₀)	4 <i>f</i> ⁶ 6 <i>s</i> (⁸ F _{1/2})	4 <i>f</i> ⁶ (⁷ F ₀)	4 <i>f</i> ⁵ (⁶ H _{5/2})
63	铕 Eu	4 <i>f</i> ⁷ 6 <i>s</i> ² (⁸ S _{7/2})	4 <i>f</i> ⁷ 6 <i>s</i> (⁹ S ₄)	4 <i>f</i> ⁷ (⁸ S _{7/2})	4 <i>f</i> ⁶ (⁷ F ₀)
64	钆 Gd	4 <i>f</i> ⁷ 5 <i>d</i> 6 <i>s</i> ² (⁹ D ₂)	4 <i>f</i> ⁷ 5 <i>d</i> 6 <i>s</i> (¹⁰ D _{5/2})	4 <i>f</i> ⁷ 5 <i>d</i> (⁹ D ₂)	4 <i>f</i> ⁷ (⁸ S _{7/2})
65	铽 Tb	4 <i>f</i> ⁹ 6 <i>s</i> ² (⁶ H _{15/2})	4 <i>f</i> ⁹ 6 <i>s</i> (⁷ H ₈)	4 <i>f</i> ⁹ (⁶ H _{15/2})	4 <i>f</i> ⁸ (⁷ F ₆)
66	镝 Dy	4 <i>f</i> ¹⁰ 6 <i>s</i> ² (⁵ I ₈)	4 <i>f</i> ¹⁰ 6 <i>s</i> (⁵ I _{17/2})	4 <i>f</i> ¹⁰ (⁵ I ₈)	4 <i>f</i> ⁹ (⁶ H _{15/2})
67	钬 Ho	4 <i>f</i> ¹¹ 6 <i>s</i> ² (⁴ I _{15/2})	4 <i>f</i> ¹¹ 6 <i>s</i> (⁵ I ₈)	4 <i>f</i> ¹¹ (⁴ I _{15/2})	4 <i>f</i> ¹⁰ (⁵ I ₈)
68	铒 Er	4 <i>f</i> ¹² 6 <i>s</i> ² (³ H ₆)	4 <i>f</i> ¹² 6 <i>s</i> (⁴ H _{13/2})	4 <i>f</i> ¹² (³ H ₆)	4 <i>f</i> ¹¹ (⁴ I _{15/2})
69	铥 Tm	4 <i>f</i> ¹³ 6 <i>s</i> ² (² F _{7/2})	4 <i>f</i> ¹³ 6 <i>s</i> (³ F ₄)	4 <i>f</i> ¹³ (² F _{7/2})	4 <i>f</i> ¹² (³ H ₆)
70	镱 Yb	4 <i>f</i> ¹⁴ 6 <i>s</i> ² (¹ S ₀)	4 <i>f</i> ¹⁴ 6 <i>s</i> (² S _{1/2})	4 <i>f</i> ¹⁴ (¹ S ₀)	4 <i>f</i> ¹³ (² F _{7/2})
71	镱 Lu	4 <i>f</i> ¹⁴ 5 <i>d</i> 6 <i>s</i> ² (² D _{3/2})	4 <i>f</i> ¹⁴ 6 <i>s</i> ² (¹ S ₀)	4 <i>f</i> ¹⁴ 6 <i>s</i> (² S _{1/2})	4 <i>f</i> ¹⁴ (¹ S ₀)

注：括号内为基态的光谱项。其中 Tb 和 Tb⁺ 的基态并未被明确地确定。

三、稀土的原子半径和离子半径

镧系的原子半径^{〔3〕}和离子半径^{〔4〕}都较大(表 1—3, 1—4)。在填充内部的 4*f* 壳层时, 由于在同一 4*f* 壳层中的一个电子被另一个电子的屏蔽是不完全的, 因此, 作用在每个 4*f* 电子的有效核电荷是随原子序的增大而增大, 从而引起 4*f* 壳层及半径随原子序的增大而收缩(图 1—2, 1—3), 这就是“镧系收缩”。当配位数为 8 时, 从 La³⁺ 至 Lu³⁺, 离子半径约收缩 15. 8%, 致使 Y³⁺ 的离子半

径(101.9pm)位于重镧系的 Dy^{3+} (102.7pm)和 Ho^{3+} (101.5pm) 之间。原子半径约收缩 7.6%，使 Y 的原子半径(180.1pm)接近轻镧系的 Sm(180.2pm)。这就是 Y 在镧系元素中的位置会随化学键共价程度的不同而发生变化的原因。

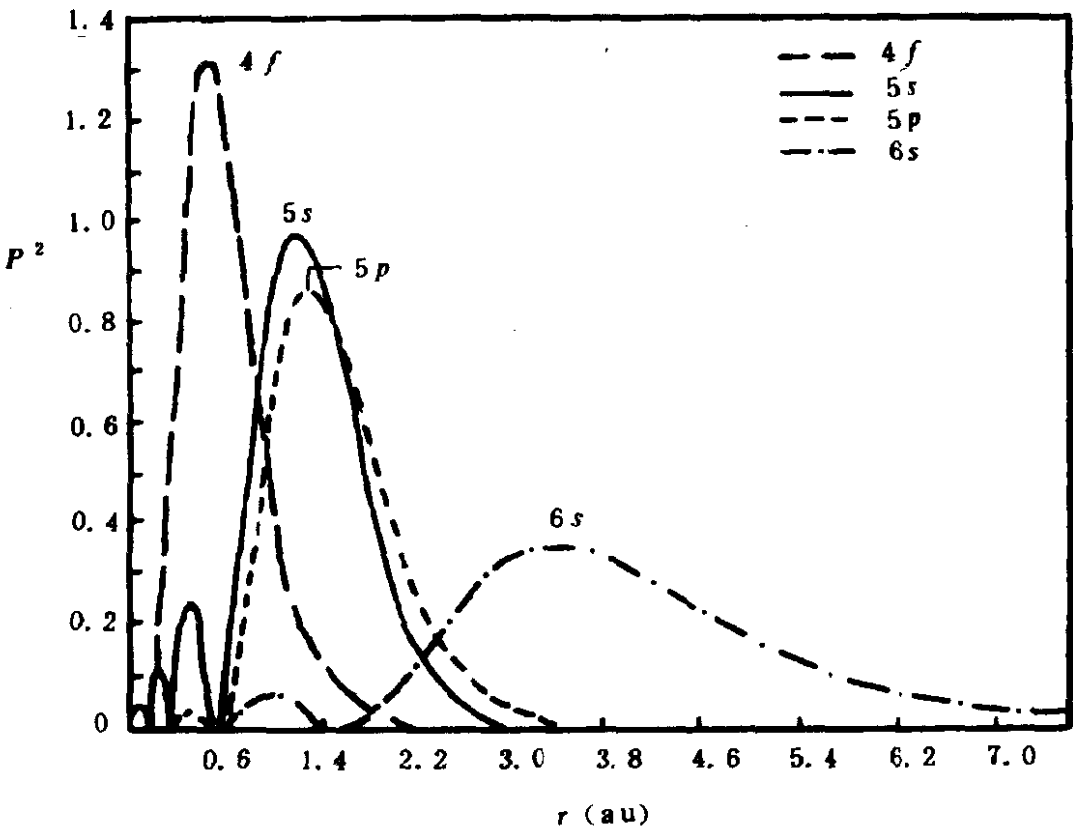


图 1—1 不同波函数的电子密度的径向分布几率 p^2

表 1—3 稀土的原子量与原子半径

原 子	原子量	原子半径(pm)
La	138.9055	187.7
Ce	140.12	182.5
Pr	140.9077	182.8
Nd	144.24	182.1
Pm	(147)	181.0

续表

原 子	原子量	原子半径(pm)
Sm	150.35	180.2
Eu	151.96	204.2
Gd	157.25	180.2
Tb	158.9254	178.2
Dy	162.50	177.3
Ho	164.9304	176.6
Er	167.26	175.7
Tm	168.9342	174.6
Yb	173.04	194.0
Lu	174.97	173.4
Y	88.905	180.1

表 1—4 不同价态的稀土离子及其他一些离子在
不同配位数时的有效离子半径(pm)^[4]

离子	配位数					
	6	7	8	9	10	12
La ³⁺	103.2	110.0	116.0	121.6	127	136
Ce ³⁺	101	107	114.3	119.6	125	134
Ce ⁴⁺	87		97		107	114
Pr ³⁺	99		112.6	117.9		
Pr ⁴⁺	85		96			
Nd ²⁺			129	135		
Nd ³⁺	98.3		110.9	116.3		127
Sm ²⁺		122	127	132		
Sm ³⁺	95.8	102	107.9	113.2		124