

高等学校教材

Sc

Y

Sm

Gd

La

稀土元素 及其分析化学

Dy

李梅 柳召刚 吴锦绣 胡艳宏 编著

Eu

Ce Pr Nd Pm



化学工业出版社

高等学校教材

Sc

Sm

Gd

Y

La

稀土元素 及其分析化学

Dy

李梅 柳召刚 吴锦绣 胡艳宏 编著

Eu

Ce

Pr

Nd



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统地讲述了稀土元素的基本性质、稀土化合物的性质与合成、稀土化学反应的基本原理与应用以及稀土分析化学的基本知识。全书共分9章,第1章概论,介绍了稀土的基本知识;第2章系统地阐述了稀土元素的电子结构和镧系收缩;第3章主要介绍了稀土金属的性质和制备;第4章介绍了稀土元素的磁性和光学性质;第5、6章讨论了稀土元素各价态化合物的性质、制备及分析;第7章讲述了稀土配位化学和稀土元素配合物的某些规律;第8、9章介绍了稀土元素分析化学及一些分析方法。书后还附有稀土元素基本性质,以便读者查阅。

本书可作为有关院校稀土工程、冶金和化学、化工、材料类相关专业本科生及研究生的教学用书,也可作为有关人员学习稀土知识的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

稀土元素及其分析化学/李梅等编著. —北京:化学工业出版社, 2009.9

高等学校教材

ISBN 978-7-122-06186-7

I. 稀… II. 李… III. 稀土族-冶金化学 IV. O614.33

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第108681号

责任编辑:成荣霞

文字编辑:陈元

责任校对:郑捷

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张15 $\frac{3}{4}$ 字数384千字 2009年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.00元

版权所有 违者必究

前言

稀土是 21 世纪重要的战略资源，是现代工业的“味精”。由于其具有优良的光、电、磁等物理特性，能与其他材料组成性能各异、品种繁多的新型材料，而且可以提高其他材料的质量和性能，因而稀土在高技术领域中的应用越来越广。当今世界，每六项新技术的发明，就有一项与稀土有关。

小平同志曾说：“中东有石油，中国有稀土”。经过几十年的发展，我国稀土占据着众多的世界第一：储量居世界第一、生产规模居世界第一、出口量居世界第一。但我国的稀土应用并非世界第一，我国还不是稀土强国，因而研究稀土新的生产工艺流程、稀土元素的新性质、稀土新材料，开拓稀土资源新的应用领域，对提高我国的稀土科研、生产与应用水平，开发和利用我国的稀土资源具有重要的意义。

对稀土元素的基本物理和化学性质的了解，是深入研究稀土元素的结构与性能，开发稀土生产新的工艺流程、稀土元素新用途、稀土新材料，充分利用稀土资源的基础。本书是介绍稀土元素化学及稀土元素分析化学的专著，编著本书的目的旨在使读者对稀土元素的性质及其分析有较详尽的了解。本书收集了近年来国内外有关稀土元素化学和稀土元素分析化学方面的相关文献，力求全面反映稀土元素化学和稀土元素分析化学领域的新进展、新成果。作者多年来一直从事稀土化学、稀土湿法冶金以及稀土应用方面的科研与教学工作，致力于稀土冶金新工艺、稀土分离产品的功能化、新型稀土功能性助剂的研究开发。作者在从事稀土科研工作的同时结合自己的研究体验，为内蒙古科技大学的本科生和研究生开设了“稀土元素化学”、“稀土冶金学”和“稀土功能材料”等课程，取得了良好的教学效果。本书的编写也融入了作者多年的研究成果、实践体会和教学经验，希望能给读者以启迪。

本书系统地讲述了稀土元素的基本性质、稀土化合物的性质与合成、稀土化学反应的基本原理与应用以及稀土分析化学的基础知识。全书共分 9 章，第 1 章概论，介绍了稀土的基本知识；第 2~4 章从原子结构的角度讲述了稀土元素的原子及离子结构、稀土金属的性质及稀土元素的磁性和光学性质；第 5、6 章讨论了稀土元素各价态化合物的性质、制备及分析；第 7 章讲述了稀土配位化学和稀土元素配合物的某些规律；第 8、9 章介绍了稀土元素分析化学及一些主要的分析方法。书后还附有稀土元素基本性质，以便读者查阅。

国内不少大学的本科高年级学生和研究生都开设有稀土方面的课程，但缺乏稀土元素化学及稀土元素分析方面的专用教材。本书可作为高等院校化学与化工类、材料类、冶金类及稀土工程等相关专业的本科生及研究生的教学用书和参考书，也可供有关的科研院所、工矿企业的科研人员、工程技术人员及管理人员阅读参考。本书的出版以期能满足稀土学科及其产业发展对创新型人才培养的需要，为我国的经济建设和人才培养做出微薄的贡献。

本书由李梅负责统稿和定稿，胡艳宏撰写第1~3章，吴锦绣撰写第4、7章，李梅撰写第5、6章，柳召刚撰写第8、9章。本书在编写过程中引用或参考了许多图书和参考文献，图书的出版也得到了内蒙古科技大学和化学工业出版社的大力支持和帮助，在此向这些作者和关心本书的人们表示衷心的感谢！

由于水平所限，书中不妥之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

编 者

2009年6月于包头

目 录

第 1 章 稀土元素概论

1.1 绪论	1
1.2 稀土元素的发现和发展史	3
1.2.1 稀土元素的发现史	3
1.2.2 稀土元素的发展史	6
1.3 稀土元素在自然界中的存在	8
1.3.1 稀土元素在自然界中的同位素	8
1.3.2 稀土元素在自然界中的分布	9
1.3.3 稀土元素在自然界中的存在状态	10
1.4 稀土资源的分布及我国的稀土资源	11
1.5 稀土元素的应用	14

第 2 章 稀土元素的电子结构和镧系收缩

2.1 稀土元素的自由原子和离子体系的能量	22
2.1.1 稀土元素自由原子和离子的基态电子组态	22
2.1.2 镧系原子和离子在基组态时能级的分裂	24
2.2 镧系收缩和稀土元素的原子和离子半径	30
2.2.1 镧系收缩和稀土元素的离子半径	30
2.2.2 稀土金属的原子半径	34

第 3 章 稀土金属

3.1 稀土金属的化学性质	36
3.1.1 稀土金属与非金属作用	37
3.1.2 稀土金属与金属元素作用	38
3.1.3 稀土金属与水和酸作用	38
3.2 稀土金属的物理性质	38
3.2.1 晶体结构	38

3.2.2	原子半径、原子体积和密度	39
3.2.3	熔点、沸点和升华热	40
3.2.4	热膨胀系数和热中子俘获面	41
3.2.5	电阻率和导电性	42
3.3	稀土金属的制备	43
3.3.1	金属热还原法制备稀土金属	43
3.3.2	电解法制取稀土金属	46

第4章 稀土元素的磁性和光学性质

4.1	稀土元素的磁性	49
4.1.1	物质的磁性	49
4.1.2	稀土元素离子的磁矩	51
4.1.3	稀土金属的磁性	53
4.1.4	稀土金属与3d过渡金属化合物的磁性	54
4.2	稀土元素的光谱和光学性质	56
4.2.1	三价稀土离子的能级图	56
4.2.2	稀土离子的吸收光谱	57
4.2.3	稀土配合物的光谱	64
4.2.4	稀土离子的荧光和激光性质	69
4.2.5	稀土离子光谱的能级分析	76

第5章 主要三价稀土化合物

5.1	稀土元素氧化物和氢氧化物	80
5.1.1	稀土元素氧化物	80
5.1.2	稀土元素的氢氧化物	87
5.2	重要的稀土含氧酸盐	89
5.2.1	稀土元素的硝酸盐和硝酸复盐	89
5.2.2	稀土元素的硫酸盐及硫酸复盐	90
5.2.3	稀土元素的碳酸盐	92
5.2.4	稀土元素的草酸盐	94
5.2.5	稀土元素的磷酸盐和多磷酸盐	96
5.2.6	稀土元素的卤素含氧酸盐	98
5.2.7	稀土元素的其他有机酸盐	98
5.2.8	稀土盐的溶解度	99
5.3	稀土元素的卤化物	100
5.3.1	稀土元素卤化物的制备	100
5.3.2	稀土元素卤化物的性质	102
5.4	稀土元素的硫属化合物	107
5.4.1	稀土硫化物	107

5.4.2	稀土硒化物和碲化物	109
5.4.3	稀土硫属化合物的结构	112
5.4.4	稀土硫属化合物的价态	113
5.5	稀土元素的氮族化合物	113
5.5.1	稀土元素氮族化合物的制备	113
5.5.2	稀土元素氮族化合物的性质	114
5.6	稀土元素的碳族化合物	115
5.6.1	稀土元素碳族化合物的制备	115
5.6.2	稀土元素碳族化合物的性质	115
5.7	稀土元素硼化物	116
5.7.1	稀土元素硼化物的制备	116
5.7.2	稀土元素硼化物的性质	116
5.8	稀土元素氢化物	117
5.8.1	稀土元素氢化物的制备	117
5.8.2	稀土元素氢化物的结构	117
5.8.3	压力-组成等温图	118
5.8.4	稀土元素氢化物的热力学性质	119
5.8.5	稀土元素氢化物的磁性和导电性	119
5.8.6	稀土合金氢化物	121
5.9	三价稀土离子的化学分析	122
5.9.1	重量分析法	123
5.9.2	滴定法	125

第6章 稀土元素低价和高价重要化合物

6.1	二价稀土元素	128
6.1.1	重要的二价稀土元素化合物	128
6.1.2	二价稀土离子的水溶液性质	136
6.1.3	稀土元素二价态的稳定性	138
6.1.4	二元稀土化合物中金属离子的两种价态	141
6.2	四价稀土元素	142
6.2.1	重要的四价稀土元素化合物	142
6.2.2	四价稀土离子的水溶液性质	146
6.2.3	稀土元素的四价态的稳定性	149
6.3	变价稀土离子的化学分析	149
6.3.1	Eu 与其他稀土元素的化学法分离	149
6.3.2	氧化还原滴定法	151

第7章 稀土元素的配合物

7.1	引言	153
------------	-----------------	------------

7.2 稀土配合物的性质、制备方法和影响配合物生成的因素	154
7.2.1 稀土配合物的制备方法	154
7.2.2 稀土配合物的性质和影响配合物生成的因素	155
7.3 稀土元素配合物的特点	156
7.3.1 稀土元素的配位性能	156
7.3.2 稀土元素配合物配位键的特点	157
7.3.3 稀土元素配合物的配位原子	159
7.3.4 稀土元素配合物的配位数	159
7.4 稀土元素配合物的热力学性质	166
7.4.1 稀土元素配合物系列中稳定性的变迁	166
7.4.2 镧系配合物性质与原子序数关系中的四分组效应、双双效应和斜 W 效应	170
7.5 稀土元素配合物的类型	173
7.5.1 水溶液中的稀土配合物	173
7.5.2 固体配合物	174
7.6 稀土金属有机化合物	179
7.6.1 稀土金属有机化合物的类型	179
7.6.2 稀土金属有机化合物的合成和性质	180
7.7 稀土生物配合物	185

第 8 章 吸光光度分析法

8.1 概述	187
8.2 稀土显色剂	187
8.2.1 显色剂结构与分析性能的关系	190
8.2.2 稀土配合物的吸收光谱和配合物结构	191
8.2.3 pH 值对配合物形成的影响	193
8.2.4 变色酸双偶氮类试剂的合成、提纯及离解作用研究	194
8.2.5 两种类型的显色反应	196
8.2.6 共显色现象	198
8.2.7 稀土总量测定标准的选择	198
8.3 稀土多元配合物光度法	199
8.4 单一稀土元素的测定	200
8.4.1 导数分光光度法	201
8.4.2 双波长分光光度法	204
8.4.3 计算光度法	204
8.4.4 稀土元素速差动力学分析	205
8.5 流动注射分光光度法测定稀土元素	210
8.5.1 概述	210
8.5.2 流动注射分析装置	212
8.5.3 流动注射在线自动化分析	213
8.5.4 流动注射-速差动力学分析	214

8.5.5 流动注射-停流 (FIA/SF) 技术的发展	214
8.5.6 FIA 用于检测不稳定反应中间产物	215

▶ 第 9 章 其他分析方法和分析中的分离方法

9.1 萃取分离	217
9.2 柱液相色谱分离	218
9.3 纸色谱及其他色谱分离	220
9.4 发射光谱分析法	221
9.5 X 射线荧光光谱分析法	222
9.6 其他仪器分析法	222

▶ 附录：稀土元素基本性质

▶ 参考文献

第 1 章

稀土元素概论

1.1 绪论

如果以 1803 年道尔顿提出原子假说作为近代化学的起点，到现在已过了二百多年，化学已经发展成为一门重要的自然学科。今日化学的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渗透，有能源、环境、生命、生物、技术和材料等科学。

稀土元素由于其独特的性能和广泛的用途，已引起世界科学界、技术界的广泛注意，被称为 21 世纪的战略元素，成为新材料的“宝库”。

稀土的英文是 rare earth，意即“稀少的土”。其实这不过是 18 世纪遗留给人们的误会。1787 年后人们相继发现了若干种稀土元素，但当时相应的矿物发现却很少。由于当时科学技术水平有限，人们只能制得一些不纯净的、像土一样的氧化物，故人们便给这组元素留下了这么一个别致有趣的名字。

根据国际理论与应用化学联合会 (IUPAC) 对稀土元素定义，稀土元素是指门捷列夫周期表中ⅢB 族，第四周期原子序数 21 的钪 (Sc)、第五周期原子序数 39 的钇 (Y) 和位于周期表的第六周期的 57 号位置上原子序数从 57 的镧 (La) 至 71 的镥 (Lu) 等十七个元素 (见图 1-1)。

原子序数从 57~71 的十五个元素分别为：镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钷 (Pm)、钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、钬 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb)、镥 (Lu) 又称为镧系元素。

由于镧系元素原子的基组态 (见表 1-1) 中只有镧原子不含 f 电子，其余十四个元素均含有 f 电子，因此有人把镧以后的铈至镥十四个元素称为镧系元素。不过由于镧和铈至镥十四个元素在化学性质、物理性质和地球化学性质上的相似性和连续性，人们还是一般把镧至镥这十五个元素统称为镧系元素。

钇和镧系元素在化学性质上极为相似，有共同的特征氧化态，钇的离子半径在镧系元素铈与铒的离子半径附近，共生于一矿物中，在化学意义上，自然地把它放在一起，称为稀土元素。不过钪的化学性质不像钇那样相似于镧系元素，在镧系矿物中很少发现钪，所以在一般生产工艺中不把钪放在稀土元素之中。

图 1-1 稀土元素在周期表中的位置

表 1-1 稀土元素原子和离子的电子组态及半径

原子序数	名称	符号	相对原子质量	电子组态				离子半径/pm
				原子	RE ²⁺	RE ³⁺	RE ⁴⁺	
57	镧	La	138.905	5d ¹ 6s ²	5d ¹	[Xe]	—	106.1
58	铈	Ce	140.12	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹ 5d ¹	4f ¹	[Xe]	103.4
59	镨	Pr	140.9077	4f ³ 6s ²	4f ³	4f ²	4f ¹	101.3
60	钕	Nd	144.2	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴	4f ³	4f ²	99.5
61	钐	Pm	—	4f ⁵ 6s ²	4f ⁵	4f ⁴	—	97.9
62	铕	Sm	150.3	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶	4f ⁵	—	96.4
63	钆	Eu	151.96	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷	4f ⁶	—	95.0
64	铈	Gd	157.2	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹	4f ⁷	—	93.8
65	铽	Tb	158.925	4f ⁹ 6s ²	4f ⁹	4f ⁸	4f ⁷	92.3
66	镱	Dy	162.5	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹⁰	4f ⁹	4f ⁸	90.8
67	铈	Ho	164.930	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹¹	4f ¹⁰	—	89.4
68	铒	Er	167.2	4f ¹² 6s ²	4f ¹²	4f ¹¹	—	88.1
69	铥	Tm	168.9342	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³	4f ¹²	—	86.9
70	镱	Yb	173.0	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴	4f ¹³	—	85.8
71	镱	Lu	174.96	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	—	4f ¹⁴	—	84.8
21	钪	Sc	44.9559	3d ¹ 4s ²	—	[Ar]	—	68
39	钇	Y	88.9059	4d ¹ 5s ²	—	[Kr]	—	88

根据稀土元素间物化性质和地球化学的某些差异和分离工艺要求，学者们往往把稀土元素分为轻、重稀土两组或轻、中、重稀土三组。这种分组情况如表 1-2 所列。

应当指出，稀土分组并没有严格的标准，也有根据稀土配合物稳定性的不同而进行四分组的，此称“四分组效应”。

表示稀土的符号，有些国家用“R”表示，也有用“TR”，俄文用“P3”，而我国用“RE”表示。单独表示镧系则用“Ln”表示。

表 1-2 稀土元素分组

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	39
镧	铈	镨	钕	钐	铕	钆	铈	铈	镝	钬	铒	铥	镱	镱	钇
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
轻稀土(钪组)							重稀土(铈组)								
钪组 (硫酸复盐难溶)				铈组 (硫酸复盐微溶)				铈组 (硫酸复盐易溶)							
轻稀土 (P ₂₀₄ 弱酸萃取)				中稀土 (P ₂₀₄ 低酸度萃取)				重稀土 (P ₂₀₄ 中酸度萃取)							

1.2 稀土元素的发现和发展史

1.2.1 稀土元素的发现史

17 个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。其间既有成功的喜悦，也不乏失败的沮丧。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，述说着神奇的希望。”

从 1794 年首先分离出新“土”（氧化物）时起，一直到 1972 年从沥青铀矿中提取稀土的最后一个元素 Pm 为止，从自然界中取得全部稀土元素经历了一个半世纪之久。

在稀土矿物中首先得到的是钇土。1787 年由收集矿石的业余爱好者瑞士军官卡尔·阿雷尼乌斯（C. A. Arrhenius）在瑞典斯德哥尔摩附近的伊特比村（Ytterby）发现一种黑石（后称为硅铍钇矿）。1794 年由芬兰化学家约翰·加多林 J. Gadolin（芬兰 Abo 大学，后为 Turku 大学的教授）从此种矿物中分离出一种大约 38% 的新金属氧化物，它的性质有部分像氧化钙，有部分像氧化铝，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，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，以纪念发现地伊特比小镇，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（Y₂FeBe₂Si₂O₁₀）。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，并将后来发现的另一稀土元素（64 号元素）命名为 Gadolinium（中译名钆）。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。

大约 40 年后，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

是单纯一种元素的氧化物，而是三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伊特比。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，同时，人们也会问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 1842 年莫桑德尔从铈土中分离出铒土和铥土后又过了 36 年，1878 年瑞士化学家马利纳克 (J. C. Galissard de Marignac) 又从铒土中分离出一种新的土，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的伊特比小镇。

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，来验证元素周期律。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种新的土，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”元素。尼尔逊在德国化学协会关于发现钪的报道中写道：“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，而且还预先提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，结果又得到两种新元素氧化物，他分别称这两个新元素为 Holmium 和 Thulium，中译名为钦和铥，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) 继续对氧化钦进行研究，1886 年他把氧化钦分为两种氧化物，全面研究了它们的光谱，证实其中的一种就是氧化钦，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，他得到了这种新元素的氧化物并称这种元素为 Dysprosia，即氧化镝，元素中译名为镝，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、氧化钦、氯化铥以及氧化镝。但是问题仍然没有完，1907 年，韦尔斯巴克 (Auer von Welsbach) 和乌贝思 (G. Urbain) 各自进行研究，用不同的分离方法把 1878 年发现的氧化镱分成两种元素的氧化物，一种就是原来的氧化镱，另一种元素被称为 Lutetium，中译名为镨，符号为 Lu，以纪念他的出生地——巴黎（古代人称它为 Lutetia）。

至此，重稀土元素从 1794 年发现铈到 1907 年发现镨共经历了 113 年（见图 1-2）。

在 1803 年，德国化学家克拉普罗特 (M. H. Klaproth)、瑞典化学家贝采里乌斯 (J. J. Berzelius)、希辛格 (W. Hisinger) 各自从瑞典的瓦斯特拉斯地方的一种重矿石（即铈硅矿）中得到另一新“土”，命名为铈土。

1839 年莫桑德尔在实验中将“硝酸铈”加热分解，发现只有一部分氧化物溶解在硝酸中。他把溶解的氧化物称为 Lanthana，中译名为镧土，元素名称为镧，符号为 La，来自希腊文 lanthano，寓有“隐藏”的意思。不溶解的那部分氧化物（即 CeO_2 ，现在知道，高温受热后的氧化铈不溶于盐酸和硝酸，只溶解于热浓硫酸）仍称为 Ceria（铈土）。两年后，他又从最初被发现的铈土中分离出另一个“新元素”氧化物，将它命名为 Didymum，来自希腊文 didymos，寓有“双生子”的意思。

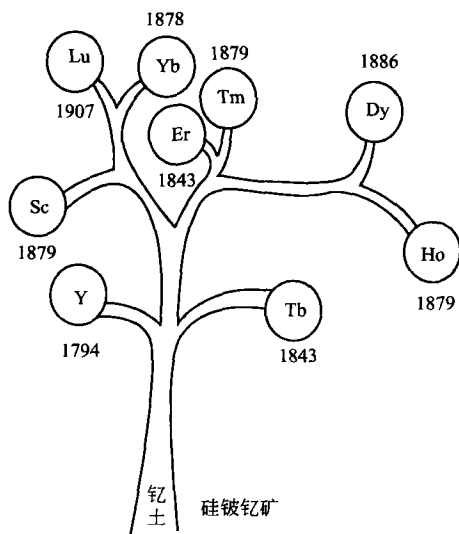


图 1-2 重稀土元素发现过程的简单示意

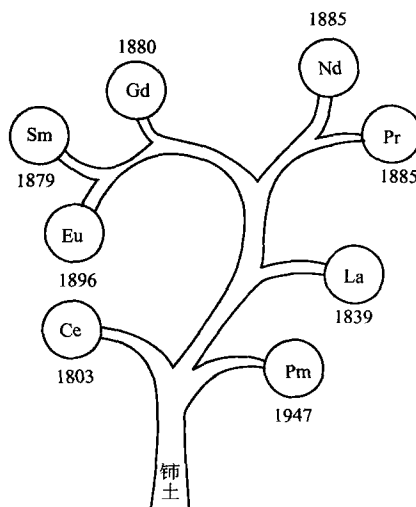


图 1-3 轻稀土元素发现过程的简单示意

1879年布瓦博德朗在北美洲发现了一种新的稀土矿物——铈钇矿（Y、Er…）（Nb, Ta)₂O₆ 又叫杉马尔斯基矿，为纪念矿石发现人俄罗斯矿物学家杉马尔斯基而得名。自铈钇矿发现后，稀土元素便有了新的来源，从此改变了稀土原料严重短缺的状况。他从铈钇矿中提取出“Didymum”，并用光谱法彻底研究了这种样品，从“Didymum”中成功地分离出一种新元素，并命名为 Samarium，元素中译名为钐，符号为 Sm。1880年，马利纳克对布瓦博德朗的钐进行了多次重结晶，结果从中分离出两个新组分，分别以 γ_a 和 γ_b 称呼它们。后来索来特用光谱分析法确定， γ_a 与钐是同一种元素。1886年，布瓦博德朗经仔细研究后断定 γ_b 就是一种新元素的氧化物，并决定将新元素命名为 Gadolinium，中译名为钆，符号为 Gd，以纪念稀土元素化学的先驱加多林，并请求马利纳克赞同他的意见。马利纳克既不声称自己对钆具有共同发现权，更不提出任何优先权，而是爽快地同意了布瓦博德朗的意见，他的这种宽厚博大的胸怀也值得今天的人们学习。

奥地利化学家威尔斯巴赫（C. Auer von Welsbach）在 1885 年详细报告了对“Didymum”的研究结果。他将“Didymum”分成了两个组分，其中之一称为 Praseodymium，中译元素名为镨，符号为 Pr（按希腊文是“绿色的双生子”的意思，因为它的盐具有浅绿色），第二个组分称为 Neodymium，中译元素名为钕，符号为 Nd，意即新的双生子。至此，“Didymum”的历史就宣告结束。威尔斯巴赫不仅最终揭开了“Didymum”的奥秘，而且是他首次找到了稀土元素的实际应用。1884年，他发明用含有稀土元素盐的特殊混合溶液浸泡的白炽罩。汽灯使用这种新纱罩后，亮度显著增大，使用寿命大大延长。这就是当时闻名于世的奥尔（Auer）罩。

1902年 B. Bfaunes 曾推测 Nd-Sm 间应有一种元素，1914年 H. G. Meseley 发现 X 射线光谱与原子序数简单关系时，确认 61 号元素的存在，到 1926 年 B. S. Hopkins 等在 X 射线光谱中找到了 61 号元素，直到 1947 年 J. A. Marinsky 和 L. E. Glendenin 等从铀的裂变产物中发现了 $^{147}\text{Pm}^{3+}$ 的存在，人们终于找到 61 号元素，它被命名为钷。1972 年在天然铀矿提取物中发现钷 ^{147}Pm ，（半衰期 2.64 年），从此不再是人造元素。

可见,轻稀土元素从1803年发现Ce到1947年发现Pm共经历了144年(见图1-3)。

由于这一系列元素最初是以氧化物的形态从相当稀少的矿物中发现的,当初一般把氧化物称为土,如氧化镁——苦土,氧化锆——锆土,氧化铍——铍土,所以把它们称为稀土。这个名称一直沿用至今,但它已是名不符实,稀土元素并不“稀”也不“土”,而是比一些普通元素在地壳中丰度还高的金属元素。十七个稀土元素的名称,各有它们自己的含义(表1-3),61号元素最初命名为illinium(钷)和florenUum,后来取名为Promethium,是由希腊火神普罗米修斯Prometheas一字演变而来,这个命名已被国际理论和应用化学联合会所接受。

表 1-3 稀土元素的名称由来

元 素	名称由来	元 素	名称由来
镧	暗示隐藏之意	铽	—
铈	由Ceres—火星与木星之间小行星(谷神星)而来	铷	—
镨	意指绿色孪生物	铽	—
钕	指新的孪生物	镱	表示难以发现
钐	由铈钇矿一字而来	铥	取自发现者的故乡Stouklzomlm一字
铕	以欧洲取名	镱	由斯塔的纳维亚的古名Tnule而来
钆	由芬兰化学家Gadolin而来取自瑞典地名Ytterby	镱	取自巴黎的古名Lutetia
钇	—		

1.2.2 稀土元素的发展史

盖施奈德(K. A. Gschncider)把稀土冶金及其应用开发分成三个时代:摇篮时代(1787~1949年)、启蒙时代(1950~1969年)与黄金时代(1970年至今)。其中摇篮时代正好是第一次发现稀土至最后一个稀土钷面世这一历史时期。

20世纪20年代末人们终于初步掌握了制备比较纯的稀土金属的技术,从而开始研究和了解稀土金属的一些物理性质。

所谓比较纯,就是大约90%(摩尔分数),大部分杂质为填隙元素即氢、碳、氮、氧。这时人们发现了钆的铁磁性。门德尔松(K. Mendelssohn)和当特(J. G. Daunt)发现了镧(质量分数为1%)的超导性,其超导转变温度(居里温度) $T_c=4.7\text{K}$ 。

20世纪初X射线光谱分析手段的出现为人类认识稀土元素起了极大推动作用,X射线光谱研究确认稀土元素共有17个,并于20年代发现了“镧系收缩”现象。这期间有的学者还报道了稀土金属与其他一些金属构成的二元系。例如沃格尔(R. Vogel)在1911年报道了Ce-Sn二元相图。以后20年间他还研究了一些其他二元系。30年代以后才开始了镧、铈、镨等真正相图的研究,但由于这些金属纯度不够,故这些研究结果几乎都是不正确的,因为实际上这些相图已经超出了二元体系,可能是三元或者是四元体系。

1947年,参与美国曼哈顿计划的科学家发明了用离子交换法分离相邻的稀土元素,从而很快就结束了稀土的摇篮时代。美国学者斯佩丁(F. H. Spedding)改进了离子交换工艺,制备了千克级的纯净单一稀土,从此稀土进入了启蒙时代。

这个时期,随着分离技术的不断提高,单一稀土氧化物的纯度也不断提高。20世纪初稀土金属的纯度仅95%~98%(摩尔分数),其后在60年代中期,一般方法均可制得99%(摩尔分数)的稀土金属,在本时代末,其纯度已可达99.99%(摩尔分数)。毫无疑问,这对稀土元素的本征特性研究创造了最基本的条件,从而对这组奇妙元素的科研也出现了高

潮，参与的学者越来越多，其结果是发现了稀土元素的许多奇特的、出乎意料的性质和行为。其中对稀土元素应用的开发起较大作用的重大发现有：

- 1951 年发现了 LaB_6 的强大热离子发射；
- 1961 年发现了重稀土具有奇妙复杂的磁性结构；
- 1962 年稀土催化剂在石油裂化工业中应用；
- 1963 年钇和铕荧光体用于制造彩色电视的红色荧光粉；
- 1963 年制得最后一个金属态放射性元素铪；
- 1966 年发现高强度稀土——钴永磁体 YCo_5 ；
- 1967 年制得良好的稀土永磁体 SmCo_5 。

这期间还将钕玻璃用于制造激光器，各种稀土用于原子能、玻璃陶瓷和电子等工业。

这一历史时期还出现了三件促进稀土信息传播的大事。一是 1959 年出版了 “The Journal of Less-Common Metals”（现在已改名为 “J. Alloys and Compound”），刊登的有关稀土的文章不断增加；二是 1960 年首届“稀土研究会议”召开；三是 1966 年由美国原子能委员会资助的稀土信息中心（RIC）成立，并出版了 “RIC NEWS”（《稀土信息中心新闻》，季刊），每天回复信息咨询。众多的研究成果和新发现使稀土自 20 世纪 70 年代开始进入了黄金时代。

黄金时代最重要的发现有：

1970 年发现 LaNi_5 在室温和适当压力下（低于 1MPa）有吸收大量氢的能力，而且在适当压力下又可释放出来，使得这类合金成为氢的储存、分离、提纯以及用作热泵、致冷、镍氢电池的材料。

1970 年制成第一个非晶态稀土材料。

70 年代初混合稀土金属或硅化物被用于炼钢，作为脱氧、脱硫和控制硫化物形态的添加剂，以生产高强度低合金钢。

1971 年在 REFe_2 相（主要是 TbFe_2 基材料）中观察到巨大的磁致伸缩现象，这一伸缩比以往已知的最好材料镍大三个数量级。这一惊人发现使磁致伸缩特性的应用成为可能。

80 年代，RE-Fe 系超级磁体问世，NdFeB 永磁材料商业化，并呈高速发展势头。

这期间，稀土界设立斯佩丁奖，并在 1979 年第十四届国际稀土研究会上，将首届斯佩丁奖授予美国匹兹堡大学的华莱士（W. E. Wallace）教授，奖励他在稀土金属间化合物研究方面的巨大贡献。

这期间稀土界最重要的出版物是由盖施奈德和艾林（L. Eyring）编辑的《稀土物理化学手册》，首卷于 1978 年出版。

1986 年 4 月，在国际商用机器公司苏黎世研究所的贝德诺茨（J. G. Bednorz）和米勒（K. A. Müller）发表文章中，发现稀土（镧）钡铜氧系陶瓷超导体， $T_c = 35\text{K}$ 。这一发现在世界引起轰动，很快在世界范围内掀起了高转变温度陶瓷超导材料的研究热潮，其转变温度很快超过液氮温区，其中美、日、中、前苏联及西欧国家处于研究前列，许多研究者报道，他们研制成功的钇钡铜氧超导材料的 $T_c > 100\text{K}$ 。贝德诺茨和米勒两位学者也因此荣获 1987 年度诺贝尔物理学奖。

1992 年长春物理研究所在国际上最先开展了光谱孔的热稳定性研究。通过对电子陷阱深度分析和声子行为的研究，获得了室温下光谱孔寿命为 300h 以上，为当时国际上的最好结果。1995 年研究了非均匀线宽和谱线的峰值位置随材料组分和组成的变化规律，利用不同组成所产生的谱线移动，通过混合几种不同组成的材料，进一步增加了非均匀宽度，获得