



普通高等教育“十三五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU “13·5” GUIHUA JIAOCAI

稀土冶金学

廖春发 主 编

邝国春 副主编



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn



Metallurgical Industry Press
冶金工业出版社



体验更多精彩阅读
尽在冶金工业出版社微信平台

ISBN 978-7-5024-8199-5



9 787502 481995 >

定价35.00元
销售分类建议：冶金工程



普通高等教育“十三五”规划教材

稀土冶金学

廖春发 主 编

邝国春 副主编

冶金工业出版社

2019

内 容 提 要

全书共分为 10 章, 主要包括稀土元素的性质、稀土元素在传统和新技术领域的用途、国内外稀土资源及其现状、各稀土矿物加工的处理方法、稀土元素的分离及化合物制备、熔盐电解和金属热还原制备稀土金属及稀土合金、稀土金属的精炼提纯等技术内容。

本书为冶金工程专业及相关专业的高等学校教学用书, 也可供稀土冶金领域的科学研究人员和生产技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

稀土冶金学/廖春发主编. —北京: 冶金工业出版社, 2019. 9
普通高等教育“十三五”规划教材
ISBN 978-7-5024-8199-5

I. ①稀… II. ①廖… III. ①稀土金属—有色金属冶金—
高等学校—教材 IV. ①TF845

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 176513 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 郑小利 版式设计 禹蕊

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-8199-5

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2019 年 9 月第 1 版, 2019 年 9 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 16.25 印张; 394 千字; 250 页

35.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

前 言

稀土是国家战略资源，被誉为“工业维生素”。由于稀土元素具有一系列优异的、特殊的磁、光、电性能，稀土已成为高技术、新型功能材料等不可或缺的重要材料，在电子、信息、通信、汽车、医疗器械以及传统的石油、玻璃、冶金等材料应用领域及工业过程得到广泛应用。稀土在高新技术产业的应用为稀土工业发展提供了良好的机遇。

稀土主要是以稀土单一化合物，或稀土金属，或稀土合金添加制备各种功能材料应用于各领域。然而，稀土是以独居石、氟碳铈矿、南方离子型稀土矿等矿物形式存在于自然界，在应用前还需进行矿物处理、除杂、稀土元素间的分离、金属或合金的制备，本书就是对涉及这些内容的介绍。

为适应冶金工程专业教学的需要，“稀土冶金学”作为核心教学课程重要内容，其宗旨是让学生了解稀土矿山开采、矿物加工，熟悉稀土湿法冶金分离、火法冶金制备稀土金属或合金生产的基本过程，熟悉生产流程中各工序基本原理和技术装备，掌握生产一线操作的基本知识和开发新材料的初步能力。

本书主编长期从事稀有金属的教学、研究工作。主讲“稀土冶金学”课程近30年，在江西理工大学负责创办了稀土工程专业，在稀土教学方面积累了丰富的经验。

本书介绍从稀土矿物到稀土单一金属或合金制备工艺过程内容，是一部以介绍稀土元素化学与应用，稀土元素矿物及处理方法，稀土的溶剂萃取、离子交换、液膜分离、化学法等分离提取和金属及合金制备、提纯方法为主要目的的教学用书。具体内容包括稀土元素的性质、稀土元素在传统和新技术领域的用途、国内外稀土资源及其现状、各稀土矿物加工的处理方法、稀土元素的分离及化合物制备、熔盐电解和金属热还原制备稀土金属及稀土合金、稀土金属的精炼提纯等技术内容。

本书可作为开设了冶金工程专业及相关专业的高等学校教学用书，也可供稀土冶金领域的科学研究人员和生产技术人员参考。

本书由江西理工大学廖春发担任主编，并编写了第1~7章；邱国春担任主编，并编写了第8~10章。在编写过程中叶信宇参与编写了第1、2章，杨凤

丽参与编写了第3章，梁勇参与编写了第4、5章。全书由廖春发进行整理和审阅。

本书的编写和出版得到吴丙乾教授支持和建议，在此表示感谢！

在编写本书过程中，得到了稀土产业界和兄弟院校同仁的大力支持和热情帮助，对此表示衷心的感谢；对本书资料提供者和支持者表示诚挚的谢意！

由于作者水平有限，书中若有不妥之处，诚请读者批评指正。

作 者

2019年5月

目 录

第一章 稀土元素化学及应用	1
第一节 稀土元素的概念及其电子结构	1
一、镧系元素和稀土元素的概念	1
二、稀土元素的电子层结构与价态	2
三、镧系收缩、稀土元素的离子和原子半径	4
第二节 稀土元素的物理化学性质	9
一、稀土元素的物理性质	9
二、稀土元素的化学性质	12
第三节 稀土元素的主要化合物及其重要性质	14
一、稀土氧化物	14
二、稀土氢氧化物	16
三、稀土含氧酸盐	17
四、稀土卤化物——氟化物和氯化物	23
五、稀土有机配合物	24
第四节 稀土元素的应用	26
一、稀土在传统领域中的应用	27
二、稀土在新材料方面的应用	29
三、稀土在其他领域中的应用	32
思考题	33
参考文献	34
第二章 稀土元素矿物及其处理方法	35
第一节 稀土生产工艺概述	35
第二节 稀土元素在自然界的赋存状态及其矿物	36
一、稀土在自然界的分布	36
二、稀土元素在矿物中的赋存状态	37
三、稀土元素的矿物的分类及其配分	37
四、世界及我国的主要稀土资源	40
五、稀土矿物处理方法概述	42
第三节 氟碳铈矿—独居石混合型精矿的处理	43
一、浓硫酸焙烧法	43
二、苛性钠溶液分解法	50

第四节 独居石精矿的碱分解法	52
一、独居石精矿的碱分解的化学反应	53
二、影响精矿分解的因素	54
三、从碱分解产物中提取稀土和除镭	55
四、磷酸三钠的回收	56
第五节 氟碳铈矿精矿的处理	57
一、氧化焙烧—盐酸浸出法提取稀土	57
二、盐酸—氢氧化钠法制取混合稀土氯化物	58
第六节 风化壳淋积离子型稀土矿的处理	60
一、风化壳淋积离子型稀土矿的矿床特征	60
二、处理风化壳淋积型稀土矿的基本原理及规律	62
三、处理风化壳淋积型离子稀土矿的原则工艺及影响因素	64
第七节 磷钇矿和褐钇铈矿的处理	73
一、磷钇矿的处理	73
二、褐钇铈矿的处理	73
思考题	75
参考文献	76
第三章 溶剂萃取法分离稀土元素	77
第一节 溶剂萃取的基本概念	77
一、萃取体系的组成	77
二、萃取体系的表示方法	78
三、萃取工艺过程的主要阶段	81
第二节 串级萃取操作方式及萃取设备	82
一、串级萃取操作方式	82
二、萃取设备	85
第三节 定量描述萃取平衡的几个重要参数	90
一、分配比	90
二、相比及流比	90
三、萃取率	90
四、萃取比	91
五、分离系数	91
六、萃取平衡线（萃取等温线）及饱和容量	92
第四节 中性络合萃取体系萃取分离稀土	92
一、中性络合萃取机理及萃取性能	93
二、TBP、P350 萃取分离稀土元素工艺	95
第五节 酸性络合萃取体系萃取分离稀土	100
一、酸性萃取剂结构特点	100
二、酸性萃取剂萃取稀土的基本原理	103

三、酸性络合萃取有机相皂化	105
四、酸性络合萃取的洗涤和反萃—洗液、反液共用技术	107
五、酸性萃取剂萃取稀土工艺实例	107
第六节 离子缔合萃取体系在稀土分离中的应用	124
一、胺类萃取剂	124
二、碱性萃取剂在稀土萃取中应用	125
三、N235 从稀土料液中萃取除铁	125
第七节 协同萃取剂萃取分离稀土	126
第八节 稀土萃取串级理论及应用	126
一、阿尔德斯公式	126
二、串级萃取理论的基本假设	127
三、串级萃取工艺最优化的设计	128
四、应用举例	132
第九节 串级萃取动态平衡的数学模拟	135
一、概述	135
二、两组分串级萃取体系动态平衡	136
三、串级模拟实验方法	138
四、串级萃取理论的发展	139
思考题	140
参考文献	141
第四章 离子交换色层法分离稀土元素	142
第一节 离子交换色层法的基本概念	142
一、离子交换树脂	142
二、描述离子交换平衡的几个重要参数	144
第二节 离子交换色层法分离稀土的基本原理	147
一、稀土元素在树脂上的吸附	147
二、稀土元素的淋洗分离	147
三、延缓离子	149
第三节 离子交换色层法分离稀土实践	150
一、离子交换色层分离稀土过程及操作	150
二、稀土元素离子交换色层分离的影响因素	154
三、离子交换色层法分离重稀土的工艺条件	156
四、离子交换分离稀土元素的常见生产问题	157
思考题	158
参考文献	158
第五章 萃取色层法和液膜萃取法分离稀土元素	159
第一节 萃取色层法分离稀土元素	159

一、萃取色层分离稀土的基本原理	159
二、萃取色层法分离提纯稀土	162
第二节 液膜萃取法分离稀土元素	164
一、液膜及其分类	165
二、液膜萃取分离提取原理	166
三、液膜萃取提取富集稀土	167
思考题	169
参考文献	170
第六章 化学法分离稀土	171
第一节 铈的氧化法分离	171
一、空气(氧气)氧化法	172
二、氯气氧化法	173
三、双氧水氧化法	173
四、高锰酸钾氧化法	174
第二节 铈的还原分离	174
一、铈的还原	174
二、利用 Eu^{2+} 与 RE^{3+} 硫酸盐溶解度差异提取铈	175
三、利用 Eu^{2+} 与 RE^{3+} 碱性差异提取铈——碱度还原法提铈	175
四、还原-萃取法提取氧化铈	177
思考题	178
参考文献	178
第七章 铈的提取分离	179
第一节 铈的物料及其预处理	179
第二节 铈的提取分离	180
一、以四氯化钛的氯化烟尘为原料提取铈	180
二、从钛白废酸中提取氧化铈	181
三、从钨渣中提取氧化铈	182
四、从赤泥中回收氧化铈	184
思考题	186
参考文献	186
第八章 熔盐电解法制取稀土金属及稀土合金	187
第一节 制取稀土金属及合金原料的制备	187
一、无水稀土氯化物的制取	188
二、无水稀土氟化物的制取	191
第二节 熔盐电解法制取稀土金属	193
一、稀土氯化物熔盐体系电解	193

二、稀土氟化物熔盐体系电解	205
第三节 熔盐电解法直接制取稀土合金	214
一、液态阴极电解法制取稀土合金	215
二、电解共析法制取稀土合金	216
三、固体自耗阴极电解法制取稀土合金	217
思考题	218
参考文献	218
第九章 热还原法制取稀土金属和合金	219
第一节 金属热还原法制取稀土金属	219
一、金属热还原法制取稀土金属的基本原理	219
二、稀土氟化物的钙热还原法	221
三、稀土氯化物的锂热还原法	222
四、稀土氧化物的镧(铈)热还原法	224
五、中间合金法制取稀土金属	227
第二节 金属热还原法直接制取稀土合金	230
一、钙还原扩散法制取钕-钴永磁合金	230
二、硅热还原法制取稀土硅铁合金	232
三、铝热还原法制取稀土铝合金	234
第三节 碳还原稀土氧化物制取稀土金属	235
思考题	236
参考文献	236
第十章 稀土金属的精炼提纯	237
第一节 真空熔炼法提纯稀土金属	237
第二节 真空蒸馏/升华法提纯稀土金属	238
一、真空蒸馏提纯稀土金属的基本原理	238
二、真空蒸馏提纯稀土金属的工艺实践	239
第三节 区域熔炼法提纯稀土金属	241
一、区域熔炼提纯稀土基本原理	241
二、区域熔炼提纯稀土工艺实践	243
第四节 固态电迁移法提纯稀土金属	243
一、固态电迁移法提纯稀土金属的基本原理	244
二、固态电迁移法提纯稀土金属的工艺实践	245
第五节 电迁移-区域熔联合法提纯稀土金属	247
第六节 电解精炼法提纯稀土金属	248
一、钐的电解精炼	248
二、钕的电解精炼	248
思考题	250
参考文献	250

第一章 稀土元素化学及应用

第一节 稀土元素的概念及其电子结构

一、镧系元素和稀土元素的概念

位于元素周期表中第Ⅵ周期第ⅢB 族的元素，包含有原子序数由 57 至 71 的 15 个元素，即镧(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)，其物理性质、化学性质等十分相似，将这 15 个元素统称为镧系元素(Lanthanide)，镧系元素在元素周期表中的位置如图 1.1 所示，一般简写为 Ln。

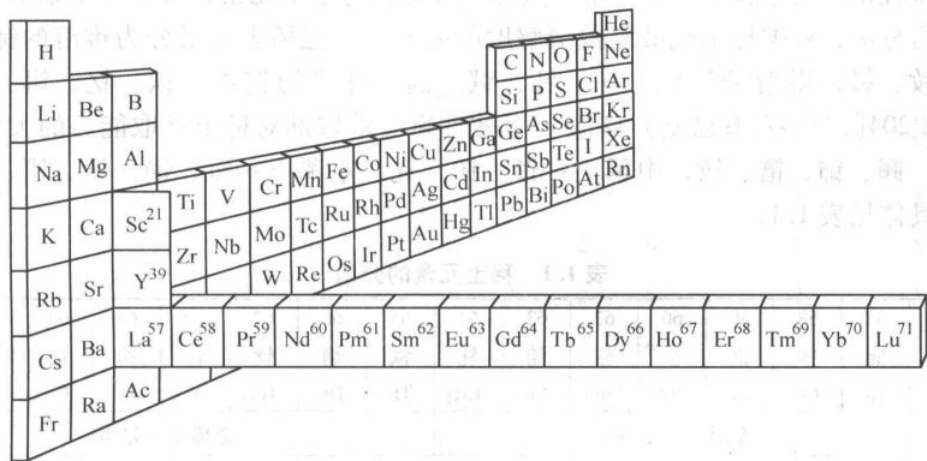


图 1.1 镧系元素在元素周期表中的位置

在第ⅢB 族中元素中，Sc、Y 与镧系元素在化学性质上极为相似，有共同特征和氧化态，因此将第ⅢB 族元素中的 21 号元素钪(Sc)、39 号元素钇(Y)和 15 个镧系元素统称为稀土元素(Rare Earth，一般简写为 RE)。

稀土元素是从 18 世纪末开始陆续发现，限于当时的技术水平，只能用稀土硫酸复盐等溶解度的微小差异艰难地制得少量不溶于水的氧化物，当时人们常把不溶于水的固体氧化物称为土，如氧化镁——苦土，氧化锆——锆土，氧化铍——铍土，又由于发现的稀土矿物也较少，因而得名为稀土。后来发现，在自然界稀土矿物并不稀少，它们在地壳中的含量比常见的锡、锌、钴、汞还要多，且稀土氧化物能制备得到稀土金属。因此，稀土不是土，而是典型的金属元素。

从芬兰 Abo 大学(后为 Turku 大学)教授加多林(J. Gadolin)1794 年从硅铍钇矿中分离出钇土开始，到 1947 年用人工方法从核反应堆中铀的碎片里分离出最后一个稀土元素铥，

再到 1972 年从沥青铀矿中提取自然钷，前后经历了近 180 年。

钪(Scandium)是 1879 年由瑞典的化学教授尼尔森和克莱夫差不多同时在稀有的矿物硅铍钇矿和黑稀尼尔森金矿中发现的一种新元素，与钇、镧系元素具有极为相似化学性质，属 17 种稀土元素之一。在 17 种稀土元素当中，钪和钷元素又显得较为特殊，其中钪在自然界与其他稀土元素共生关系不太密切，性质差别也稍大，因此一般生产工艺中，没把 Sc 放在稀土元素中，要提取利用钪则是单独从含钪的物料中来进行提取；钷在 1972 年才脱去“人造元素”之称，在自然界矿物中存在极少，是一种放射性元素，寿命最长的同位素¹⁴⁷Pm 的半衰期也仅为 2.64 年，常见的稀土矿物也不含钷，所以，在稀土矿的处理过程中，实际上大多只考虑除钪和钷的 15 个稀土元素。在稀土元素中，由于钇与镧系共生在同一矿物中，且离子半径(Ⅲ)在镧系元素铈、铈之间，所以，在酸性磷类萃取剂萃取时，钇的萃取能力介于铈、铈之间。

在实践中，为了处理工艺或应用方面的需要，根据钇和镧系元素的化学性质、物理性质和地球化学性质的相似性和差异性，以及矿物处理的需要，常把稀土元素划分为轻稀土元素：镧、铈、镨、钆、铈、钐、铕，重稀土元素：钐、铕、镱、铈、铈、铈、铈、铈，由于在稀土矿物中，铈的含量在轻稀土元素中较高，钐的含量在重稀土元素中较高，因此，又将轻稀土元素称为铈组元素，重稀土元素称为钐组元素；又由于早期采用硫酸复盐沉淀进行分离，根据稀土硫酸复盐溶解度的差异，可把稀土元素分为难溶的铈组：镧、铈、镨、钆、钐，微溶的铕组：铕、钐、铕、铈、铈、铈、铈、铈，根据 P204[二(2-乙基己基)磷酸]等酸性磷类萃取剂对稀土萃取能力的大小，可分为轻稀土：镧、铈、镨、钆，中稀土：钐、铕、钐，重稀土：铕、铈、铈、铈、铈、铈、铈、铈。具体见表 1.1。

表 1.1 稀土元素的分组

稀土元素	57 镧 La	58 铈 Ce	59 镨 Pr	60 钕 Nd	62 钐 Sm	63 铕 Eu	64 钆 Gd	65 铽 Tb	66 镝 Dy	67 钬 Ho	39 钇 Y	68 铒 Er	69 铥 Tm	70 镱 Yb	71 镱 Lu
矿物差异	轻稀土（钐组）							重稀土（铽组）							
硫酸复盐溶解度差异	难溶的钐组					微溶的铽组					易溶的铽组				
萃取能力差异	轻稀土 （萃取能力弱）				中稀土 （萃取能力中等）			重稀土 （萃取能力强）							

二、稀土元素的电子层结构与价态

稀土原子的电子结构比较复杂，它们的原子轨道较多。但是构筑原子时所遵守的原则与一般的化学元素基本相同。

钪的原子序数是 21，是第 4 周期元素，按照电子层排布规则，钪的原子结构是 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹4s²。

钇在周期表中位于钪的下面，原子序数为 39，是第 5 周期元素，第一、二、三层填满后，填充 4s、4p 轨道，然后先在 5s 轨道上填入 2 个电子，最后将剩下的 1 个电子填入 4d 轨道：1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶4d¹5s²。

镧系原子的电子填充方式又稍有不同，总的特点是先按能量最低原理得到稀有气体氙（Xe）原子的电子结构，即 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^6$ ，用符号 [Xe] 表示内层电子结构。然后按能量高低次序 $6s<4f<5d$ ，电子先填充 6s 轨道，然后逐个加入到 4f 轨道中，4f 轨道填满后再填充 5d 轨道。但是当 p、d、f 轨道处于全空、半充满或全充满状态即对称性高时更加稳定，为了形成全空、半充满或全充满状态，某些镧系原子中 4f 轨道还未填满，5d 轨道上便填入了 1 个电子。如 57 号元素镧是 $[Xe]6s^24f^05d^1$ （全空），而不是 $[Xe]6s^24f^1$ ；58 号元素铈例外，它的结构是 $[Xe]6s^24f^15d^1$ ；64 号元素钆是 $[Xe]6s^24f^75d^1$ （半空），而不是 $6s^24f^8$ ；最后到 71 号镱，4f 轨道全部填满后，剩下的 1 个电子必定进入 5d 轨道。稀土元素原子的外部电子层结构见表 1.2。

表 1.2 稀土元素原子的外部电子层结构

原子 序数	元素	M			N				O			P	电子组态
		3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	
21	Sc	2	6	1	2								$[Ar]3d^14s^2$
39	Y	2	6	10	2	6	1		2				$[Kr]4d^15s^2$
57	La	2	6	10	2	6	10		2	6	1	2	$[Xe]5d^16s^2$
58	Ce	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	2	$[Xe]4f^15d^16s^2$
59	Pr	2	6	10	2	6	10	3	2	6		2	$[Xe]4f^36s^2$
60	Nd	2	6	10	2	6	10	4	2	6		2	$[Xe]4f^46s^2$
61	Pm	2	6	10	2	6	10	5	2	6		2	$[Xe]4f^56s^2$
62	Sm	2	6	10	2	6	10	6	2	6		2	$[Xe]4f^66s^2$
63	Eu	2	6	10	2	6	10	7	2	6		2	$[Xe]4f^76s^2$
64	Gd	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2	$[Xe]4f^75d^16s^2$
65	Tb	2	6	10	2	6	10	9	2	6		2	$[Xe]4f^96s^2$
66	Dy	2	6	10	2	6	10	10	2	6		2	$[Xe]4f^{10}6s^2$
67	Ho	2	6	10	2	6	10	11	2	6		2	$[Xe]4f^{11}6s^2$
68	Er	2	6	10	2	6	10	12	2	6		2	$[Xe]4f^{12}6s^2$
69	Tm	2	6	10	2	6	10	13	2	6		2	$[Xe]4f^{13}6s^2$
70	Yb	2	6	10	2	6	10	14	2	6		2	$[Xe]4f^{14}6s^2$
71	Lu	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$

由表 1.2 可以看出，镧系元素随着电子序数的增加，其原子的最外两电子层（O 层及 P 层）的结构几乎没有变化，电子的进一步填充进入了尚未填满的而又受外层电子屏蔽、受外电磁场影响较小的较内层的 4f 亚层上，因此，稀土原子的电子结构特征结构为： $(n-2)f^{0\sim14}(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{1\text{或}0}ns^2$ 。其具有 3 个显著特点：第一，所有稀土原子最外层都是 s^2 结构，这就决定了所有稀土金属都是活泼金属；第二，次外层具有 $nd^{0\sim1}ns^2np^6$ 结构，对于 Sc、Y、La、Ce、Gd 和 Lu 具有 $nd^1ns^2np^6$ 结构，对于其余稀土原

子具有 $5d^05s^25p^6$ 结构, 这就决定了 3 价稀土离子次外层均具有 ns^2np^6 稳定结构; 第三, 从铈到镱, 电子开始填充在倒数第三层的 4f 轨道上。这种填充方式, 使得从镧到镱, 最外层和次外层电子结构基本相同, 只是倒数第三层上 4f 电子数不同。由于元素原子的性质 (尤其是化学性质) 主要决定于最外层电子结构, 但也受次外层和微弱地受倒数第三层电子结构的影响, 因此镧系元素尤其是镧系元素的化合物的物理性质和化学性质表现出极大的相似性和一定程度的有规律的变化趋势。

稀土元素的最外两层电子层结构基本相同, 对于铈、铈、镧、钆和镱, 失去最外层的两个 ns 电子和一个 $(n-1)d$ 亚层电子形成全空、半空、全充状态, 呈现稳定的三价状态。对镧系其他元素原子而言, 可由 4f 亚层转移一个电子至 5d 亚层而成 $5d^16s^2$ 的结构, 失去 $5d^16s^2$ 三个电子而呈正三价价态。所以稀土元素在通常情况下, 呈现正三价离子价态。

稀土元素的常见价态除正三价外, 还存在正四价和正二价状态。四价状态最有特征的稀土元素是铈, 其次是镨和铽, 二价状态则以钐、铕、镱为代表。从状态稳定角度来看, 4f 亚层电子是以全充 (14 个电子)、半充 (7 个电子) 或全空 (0 个电子) 时能量较低, 所处状态最稳定。因此, 镧右侧的铈和镨、钆右侧的铽, 因趋向于形成稳定的全空结构, 在外界氧化剂的作用下, 往往多失去一个电子, 出现四价状态。而钐左侧的钐和铕、镱左侧的镱, 也趋于呈比较稳定的半充和全充状态, 在外界还原剂作用下, 往往少失去一个电子, 呈现二价状态。图 1.2 所示为已见报道的各元素的可能价态。所以在稀土元素配分中 (配分是指除铈和铈以外的 15 个稀土元素各自氧化物的百分含量), 稀土的氧化物通常表现为: La_2O_3 、 CeO_2 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}(\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PrO}_2)$ 、 RE_2O_3 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7(\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TbO}_2)$ 、 RE_2O_3 。需要指出的是, 虽然 $4f^0$ 、 $4f^7$ 、 $4f^{14}$ 是稳定因素, 但热力学、动力学因素也要考虑。

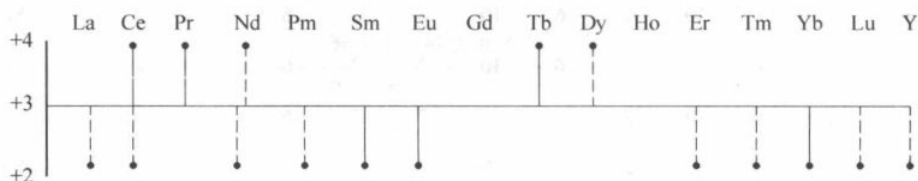


图 1.2 稀土元素的价态

(实线表示正常或稳定价态, 虚线表示可实现价态)

三、镧系收缩、稀土元素的离子和原子半径

(一) 镧系收缩和稀土元素的离子半径

在配位数相同的情况下, 镧系元素的三价离子半径, 从镧到镱随原子序数的增加而减小的现象, 称为镧系收缩。镧系元素随原子序数增加, 核电荷数增加, 核外电子逐一填入 4f 亚层 (外面的 5s、5p 亚层几乎不发生变化), 但由于 4f 亚层不是完全处在 5s、5p 亚层的内部, 对所增加的核电荷不能完全屏蔽, 一般认为一个 4f 电子只能屏蔽一个核电荷的 85%, 镧系元素收缩的原因是由于镧系原子和离子的最高能级中的有效核电荷 Z 随原子序数增加而增加, 因而对外层电子的吸引力增加, 使得离子半径逐渐减小。镧系元素原子和离子的有效核电荷见表 1.3。

表 1.3 镧系元素有效核电荷

元素	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
Z_{Ln}^{*3+}	9.01	9.11	9.21	9.31	9.41	9.51	9.61	9.71
Z_{Ln}^{*}	2.37	2.39	2.41	2.43	2.45	2.45	2.44	2.51
元素	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Z_{Ln}^{*3+}	9.81	9.91	10.01	10.11	10.21	10.30	10.41	
Z_{Ln}^{*}	2.55	2.55	2.57	2.59	2.61	2.58	2.65	

注： Z_{Ln}^{*3+} —三价镧系离子的有效核电荷； Z_{Ln}^{*} —镧系原子的有效核电荷。

镧系收缩使得 Y^{3+} 的半径介于 Ho^{3+} 和 Er^{3+} 之间，因此钇的化学性质与重稀土元素非常相近，共生于矿物，分离较为困难。而在稀土元素钪、钇和镧系元素中，由于电子层数的增加，钪、钇和镧系元素离子半径包括原子半径依次增加。六配位至十二配位的稀土元素三价离子半径值见表 1.4，六配位的离子半径变化趋势如图 1.3 所示。

表 1.4 稀土元素的三价离子半径值 (nm)

三价离子	配 位 数					
	6	7	8	9	10	12
Sc^{3+}	0.068	—	0.870	—	—	—
Y^{3+}	0.088	0.096	0.102	0.108	—	—
La^{3+}	0.1061	0.111	0.116	0.122	0.127	0.136
Ce^{3+}	0.1034	0.107	0.114	0.120	0.125	0.134
Pr^{3+}	0.1013	—	0.113	0.118	—	—
Nd^{3+}	0.0995	—	0.111	0.116	—	0.127
Pm^{3+}	0.0979	—	—	—	—	—
Sm^{3+}	0.0964	0.102	0.108	0.113	—	0.124
Eu^{3+}	0.0950	0.101	0.107	0.112	—	—
Gd^{3+}	0.0938	0.100	0.105	0.110	—	—
Tb^{3+}	0.0923	0.980	0.104	0.110	—	—
Dy^{3+}	0.0908	0.0970	0.103	0.108	—	—
Ho^{3+}	0.0894	—	0.102	0.107	0.120	—
Er^{3+}	0.0881	0.0945	0.100	0.106	—	—
Tm^{3+}	0.0869	—	0.099	0.105	—	—
Yb^{3+}	0.0859	0.0925	0.099	0.104	—	—
Lu^{3+}	0.0848	—	0.098	0.103	—	—

镧系元素离子的半径随原子序数增加虽然依次减小，但是并不均匀。 Ce^{3+} 和 La^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Gd^{3+} 出现较大的差值，这可能跟 4f 亚层电子层分别由全空增加到 1 个电子、半充满

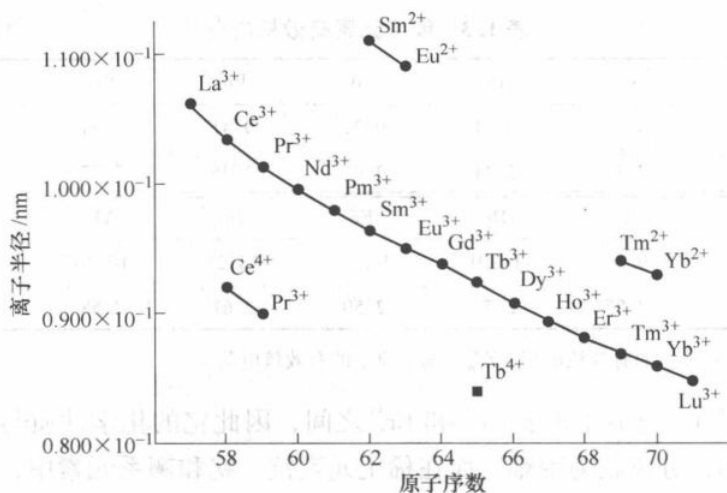


图 1.3 镧系离子的半径与原子序数的关系

到 9 个电子有关。不但三价镧系离子的半径随原子序数增加而减小，二价和四价离子的半径也有同样的规律，如 Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Tm^{2+} 、 Yb^{2+} 的离子半径分别为 0.111nm、0.109nm、0.094nm 和 0.093nm；四价 Ce^{4+} 、 Pr^{4+} 、 Tb^{4+} 的离子半径分别为 0.092nm、0.090nm 和 0.084nm。对于同一元素，离子价态升高，半径减小。

镧系元素收缩致使三价稀土离子半径从 0.1061nm (La^{3+}) 缩小到 0.0848nm (Lu^{3+})，共缩小 0.0213nm，平均两个相邻元素之间缩小 ($0.0213/14 =$) 0.0015nm。在萃取、离子交换、化学分离等生产工艺中应用的稀土络合物，极大部分是与氧原子配位的络合物，稀土与氧的结合电价键是主要的，结合能力的强弱与核间距离的平方成反比。所以，稀土离子半径的大小这个几何因素是决定稀土离子络合能力强弱的主要因素之一，稀土离子随原子序数增加而收缩，它的络合能力则随原子序数的增加而增强。在生产上利用络合能力的差异来分离稀土元素，例如有一种称为 P204 的酸性磷酸酯萃取剂在一定的酸度下对各个三价稀土离子的萃取能力随着原子序数的增加而增强，因此，利用 P204 可进行钕/钐分组，钐/铕分组等。钐 (III) 的离子半径为 0.088nm，和重稀土差不多，位于铕的附近，因此，钐在稀土分组时被归为重稀土内，在稀土各元素中，由于钐的含量也高，所以重稀土元素又称为钐组元素。离子半径的变化规律，还可用来解释化合物的其他某些性质。如镧系元素氢氧化物的碱性变化，随离子半径减小而减弱等。

由于稀土离子半径相差甚微，晶体中的稀土离子彼此可以相互取代而呈类质同晶现象共存，而铕的离子半径与稀土离子半径相差较大，故铕一般不在稀土矿中共生。

(二) 稀土元素的原子半径

稀土元素的原子半径 (金属晶体中核间距离的一半) 较离子大很多，这是因为金属原子的电子层比离子电子层要多一层，其基本也呈现随原子序数增加而逐渐减小的状况。稀土金属原子的最外层是 $6s^2$ ，4f 居于第二内层，它对原子核的屏蔽接近 100%，因而镧系收缩就不明显 (见表 1.5 和图 1.4)。但是铕和铕的原子半径比其他稀土元素都大，这是因为铕和铕原子中 4f 亚层电子处于半充满和全充满的稳定状态，在晶格中只能提供出最外 6s 亚层的两个电子形成金属键。显然，这比金属键为 3 的其他稀土元素的原子半径要大得