

目 录

21. 钪

21.1 钪的历史、存在和应用	3
1.1 历史	3
1.2 存在	4
1.3 钪的应用	10
1.4 钪的生产、消耗和价格	14
参考文献	14
21.2 钪的性质	16
2.1 原子结构、核性质和同位素	18
2.2 物理性质	19
2.3 化学性质	24
2.4 钪的毒性	25
2.5 合金和金属间化合物	26
参考文献	29
21.3 钪的无机化合物	31
3.1 氢化钪	31
3.2 卤化钪	35
3.3 氧化钪	50
3.4 氢氧化钪	53
3.5 硫族化合物	56
3.6 氮族化合物	60
3.7 碳族化合物	67
3.8 硼族化合物	71
3.9 其它三元或更复杂的含氧钪化合物	72

参考文献	76
21.4 钪的有机化合物	80
4.1 含氧配体的络合物	80
4.2 含氮配体的络合物	94
4.3 含氧和氮配体的络合物	98
4.4 含磷和硫等其它配体的络合物	103
4.5 钪的元素有机化合物	103
参考文献	106
21.5 钪的提取工艺	110
5.1 从钪钇石中提钪	110
5.2 从黑钨矿和锡石中回收钪	111
5.3 从放射性物料中回收钪	113
5.4 从含钛原料中回收钪	114
5.5 从含锆原料中回收钪	115
5.6 从铝土矿中回收钪	116
5.7 从其它原料中回收钪	116
5.8 钪的分离提纯方法	117
5.9 金属钪的制取	126
5.10 特殊形式钪的制备	128
参考文献	128
21.6 钪的分析化学	131
6.1 分离方法	131
6.2 测定方法	133
参考文献	146

22. 稀土元素

22.1 稀土元素化学	151
1.1 绪论	151
1.1.1 稀土元素的发现与历史	151

1.1.2 稀土元素的存在与分布	154
1.2 稀土元素及其性质	157
1.2.1 稀土元素的电子层结构及物理性质	157
1.2.2 原子半径及离子半径 (镧系收缩)	179
1.2.3 氧化态及电极电势	187
1.3 稀土元素的化合物及其性质	194
1.3.1 氧化态+1的化合物	194
1.3.2 氧化态+2的化合物	195
1.3.3 氧化态+3的化合物	206
1.3.4 氧化态+4的化合物	244
1.4 稀土元素的应用	257
1.4.1 稀土在冶金工业中的应用	258
1.4.2 稀土在石油催化裂化中的应用	260
1.4.3 稀土在玻璃陶瓷工业中的应用	261
1.4.4 稀土在新型功能材料中的应用	263
1.4.5 稀土磨料、抛光粉和打火石	266
1.4.6 稀土在农业和一些轻工业中的应用	267
参考文献	270
22.2 稀土元素的络合物化学	271
2.1 绪论	271
2.2 稀土络合物的性质、制备方法和影响络合物生成的因素	272
2.2.1 稀土络合物的制备方法	272
2.2.2 稀土络合物的性质和影响络合物生成的因素	274
2.3 重要的稀土络合物	275
2.3.1 无机配位体络合物	275
2.3.2 稀土与含氧有机配位体络合物	282
2.3.3 稀土与含氧和氮配位体络合物	317
2.3.4 稀土与含氮配位体络合物	325
2.3.5 稀土与含硫配位体络合物	331
2.3.6 稀土的多元络合物	334
2.3.7 稀土元素有机化合物	338

2.4 稀土络合物的化学键和配位数	343
2.4.1 稀土络合物的化学键	344
2.4.2 稀土络合物的配位数	345
2.4.3 内界配位与外界配位	352
2.5 稀土络合物的稳定常数与热力学函数	353
参考文献	360
22.3 稀土矿物及提取	361
3.1 稀土矿物简介	361
3.2 矿物富集	367
3.2.1 重选	368
3.2.2 浮选	369
3.2.3 化学选矿法和冶金选矿法	371
3.3 矿物分解及混合稀土的提取	373
3.3.1 硫酸法	376
3.3.2 氢氧化钠分解法	381
3.3.3 碳酸钠焙烧法	392
3.3.4 氯化法	396
3.3.5 用萃取法提取混合稀土化合物	399
参考文献	402
22.4 稀土元素的分离	403
4.1 一般化学方法分离稀土元素	403
4.1.1 分级结晶和分级沉淀法	404
4.1.2 选择性氧化还原法	404
4.2 离子交换法分离稀土元素	407
4.2.1 概述	407
4.2.2 影响离子交换反应的热力学因素	408
4.2.3 影响离子交换反应的动力学因素	418
4.2.4 萃取色谱	419
4.2.5 高压液相色谱法分离稀土	425
4.2.6 钇在离子交换中的特殊性	428
4.3 溶剂萃取法分离稀土元素	431

4.3.1 萃取化学的基本知识	431
4.3.2 中性络合萃取体系	434
4.3.3 酸性络合萃取体系	478
4.3.4 离子缔合萃取体系	521
4.3.5 协同萃取体系	539
4.4 四分组效应	561
参考文献	570
22.5 稀土金属及其合金	571
5.1 绪论	571
5.2 稀土金属及其合金的制备	572
5.2.1 熔盐电解制备稀土金属及其合金	572
5.2.2 金属热还原法制备稀土金属	654
5.3 高纯稀土金属	687
5.3.1 真空蒸馏法提纯稀土金属	689
5.3.2 熔盐电解精炼	697
5.3.3 区域熔炼提纯法	700
5.3.4 固态电传输提纯法	703
5.4 稀土中间合金	710
5.4.1 概述	710
5.4.2 冶炼稀土中间合金的原料	711
5.4.3 金属热还原法冶炼稀土中间合金	714
5.4.4 碳还原冶炼稀土中间合金	720
5.4.5 碳化钙-硅铁还原冶炼稀土中间合金	722
参考文献	723
内容索引	725
化学式索引	728

21. 钨

21.1 钪的历史、存在和应用

1.1 历史

1869年门捷列夫根据周期律推测在硼族铝之后钪之前有某一元素，并将其称之为“准硼，Eka-B”。1879年 Nilson 从黑稀金矿和硅铍钪矿中提取镧系元素时，得到 0.35g “新稀土”氧化物，其碱性比稀土氧化物弱，当量较低，光谱也与镧系元素不同。因首次在斯堪的纳维亚（Scandinavia）半岛的矿物中发现，故定名为钪（Scandium）。同年 Cleve 从 4kg 硅铍钪矿中也制得 0.8g “新稀土”氧化物，继而在 1883 年又从 3 kg 钪钼褐石中制得 1.2g “新稀土”氧化物，经提纯除去钪后，制成硫酸盐、硫酸复盐、硝酸盐和草酸盐等化合物，比较其性质，证实钪与门捷列夫推测的“准硼，Eka-B”相同。本世纪初，Urbain, Matignon 和 Crookes 曾相继研究过钪及稀土元素化合物。1898 年 Vogt 首次估计了地壳中钪的丰度。1908 年 Eberhard 等用光谱证实在 800 多种矿物中有钪存在。接着 Mayer, Speter, Wirth, Sterba-Bühm, Artini, Jarnes, Clarke, Hönigschmid, Sarker 和 Trausil 等人对钪化学的研究取得进展。本世纪 20—30 年代钪化学研究进展较慢，第二次世界大战后钪的研究和生产又有些发展。1931 年 Goldschmidt 广泛研究了钪的地球化学。1942 年 Fischer 等评论了钪的各种分离方法，丰富了钪的提取知识。1937 年 Fischer 将钪、钾和锂的氯化物混合熔盐电解，首次制得纯度 95% 金属钪。Bommer 用钾还原氯化钪制得金属钪。Iya 蒸馏钪和镁或锌的合金得到金属钪。Petru 用钙还原卤化钪，首次制得纯的致密钪。1973 年 Spedding 制得纯度 99.9% 的钪。近来钪化学及其应用的研究仍在发展。

1.2 存 在

钪广泛分布在自然界中。月球、陨石、大气、地壳中，动物、植物、矿物中均有它的存在。

1.2.1 在宇宙中的存在^[4,7]

钪在宇宙中存在的形式主要为电离的 Sc(II) ；很少为原子的 Sc(I) ；偶尔也有电离的 Sc(III) ， Sc(VII) 和 ScO 存在。宇宙中钪的丰度为 0.18 原子 $\text{Sc}/10^4$ 原子 Si ，而铍、镧、铈和镨的丰度分别为 0.1, 0.021, 0.23 和 0.015 原子 $\text{Sc}/10^4$ 原子 $\text{Si}^{[9]}$ 。钪在银河系中对于氢（通常取氢原子为 10^{12} ）的相对丰度平均值的对数为 2.85^[10]。钪在陨石中的丰度为 20.87 原子 $\text{Sc}/10^4$ 原子 $\text{Si}^{[10]}$ 。在无缝光谱（slitless spectral）中观察到包围太阳的色球层（chromosphere）起始几百公里中有 Sc(II) 强光谱线，太阳表面和黑子中有 ScO 。阿波罗 11—15 号和卢纳（Luna）16 号宇宙飞船从月球表面取回的各类样品中含钪 10×10^{-4} — $170 \times 10^{-4}\%$ ，大多数小于 $100 \times 10^{-4}\%$ ^[4]。阿波罗 11, 12 和 14 号取回的月球样品含钪量的比较分别为（ $\times 10^{-4}\%$ ）：玄武岩 96.5, 40.0 和 22.5；角砾岩 68, 35 和 23；尘岩 56.0, 40.0 和 26.7^[7]。

1.2.2 在大气、地壳、土壤和水中的存在^[7]

美国芝加哥地区含尘 $70\,000\text{ng}/\text{m}^3$ 的空气中平均含钪 $0.5\text{ng}/\text{m}^3$ 。日本某重工业区大气的沉积物中含钪 0.017 — $0.03\mu\text{g}/\text{mg}$ 灰尘；悬浮颗粒试样中含钪 0.0002 — $0.005\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

钪在地壳中的平均丰度为 $36 \times 10^{-4}\%$ ，它比银、金、铅、铋、钼、汞和铷更丰富，而与铍、硼、锑、锡、锆、砷、硒和钨的丰度相当^[1-7,10,11]。因其存在很分散，故给人以“稀少”的印象。

在地球的土壤中含钪 3×10^{-4} — $10 \times 10^{-4}\%$ ，平均为 $7 \times 10^{-4}\%$ ，它比 As, Be, Cd, Ca, Mo, Se 和 Th 的含量高，但 Y, La 含

量比 Sc 高 4—7 倍。由于基性岩和超基性岩含钪量高于酸性岩，其风化形成的土壤中含钪量也相应地不同。

在英国取 6 个河水样品其平均含钪 $17 \times 10^{-7}\%$ ，苏联西伯利亚西北地表和地下水平均含钪 $5 \times 10^{-8}\%$ ，注入美国密执安湖的天然水含钪 $4 \times 10^{-9}\%$ ，英国河流沉积物中含钪 3×10^{-4} — $26 \times 10^{-4}\%$ 。

世界海洋水中平均含钪小于 $4 \times 10^{-9}\%$ ^[10]。表层 2000 m 的海水中平均含钪 $64 \times 10^{-11}\%$ ，在 2000 m 以下深海水含钪略高，为 $92 \times 10^{-11}\%$ 。

由于 Sc^{3+} 离子碱度低，在溶液中多半不是简单的离子，而有形成 $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ， $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ 等水合络离子，以及与 SO_4^{2-} ， CO_3^{2-} ， HCO_3^- ， F^- 和胺等形成络合物的明显倾向，所以大陆的水中有些地方含钪高达 10 mg/L；且由于这些络离子与碱金属形成的可溶性化合物易水解和形成不溶化合物，使钪沉积在水底，深海锰结核中含钪 6×10^{-4} — $25 \times 10^{-4}\%$ ，这表明钪在海水中富集了 3×10^6 倍。钪也可以吸附的状态迁移，核反应堆废水中的放射性核素 ^{45}Sc 很快吸附在水中粒子（无机和有机化合物、微生物体）上。用各种容器贮存海水时，钪也有被容器吸附的现象。

1.2.3 在生物体中的存在^[6,7]

土壤中的钪被植物吸收，并作为动物和人的食料进入机体。陆地植物平均含钪 $8 \times 10^{-7}\%$ ，低级植物含钪 $2.9 \times 10^{-5}\%$ ，高级植物含钪 $9.17 \times 10^{-5}\%$ 。某些棕色海藻富集钪为海水中的 1500—2600 倍，海底藻富集钪为海水中的 2200—3600 倍。我国谷物的根部含钪较多，叶茎中含钪较少^[12]。

无脊椎动物平均含钪 $1.46 \times 10^{-4}\%$ ，而脊椎动物含钪 $4.5 \times 10^{-4}\%$ ，各种蠕虫和某些软体动物含钪高达 $2 \times 10^{-3}\%$ ，某些动物组织中例如羊肺中含钪较高，鱼骨中比其肉中含钪量高 10 倍。人体大脑中约含钪 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，齿龈中含钪高达 $6 \times 10^{-3}\%$ ，非癌组织中含钪高于肝、肾和肠的癌组织。

1.2.4 地球化学^[1-7,10,11]

地球上的钪主要存在于基性岩和超基性岩的铁-镁矿物中,一般含 $5 \times 10^{-4} - 100 \times 10^{-4} \% \text{Sc}_2\text{O}_3^{[11]}$, 其浓度随矿脉的酸度增加而降低。钪在岩石中的丰度(克拉克值)见表 21.1。它在岩石和矿物中多以氧化物、硅酸盐和磷酸盐的形式存在,没有发现硫化物、砷化物或自然金属的钪矿物。

表 21.1 钪在岩石中的丰度^[10] (克拉克值)

	重量(%)	Sc原子/ 10^6 Si原子
石榴石(球粒陨石)	6×10^{-4}	20.9
超基性岩(纯橄橄榄石等)	5×10^{-4}	16.4
基性岩(玄武岩、辉长岩等)	2.4×10^{-5}	62.3
中性岩(闪长岩、安山岩)	2.5×10^{-4}	5.97
酸性岩(花岗岩、花岗闪长岩)	3×10^{-5}	5.77
沉积岩(粘土岩、页岩)	1×10^{-5}	26
两份酸性岩和一份基性岩	1×10^{-5}	24.6

在 20 世纪 30 年代, Goldschmidt 等^[13]广泛地研究过钪的地球化学,并建立了钪在地球上分配的一些理论,认为 Sc^{3+} 与 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 的类质同晶置换极其重要。后来 Ringwood 补充了此理论,认为是生成含氧和羟基络合物,尤其是钪在伟晶岩和云英岩中的富集更是如此。两种理论并不矛盾,钪离子地球化学的主要行为,取决于它对其它共存大量元素的某些性质的综合相似性。钪的离子半径和配位数,以及电负性等特性使得它可与许多其它离子进行类质同晶置换。

在火成岩中钪主要富集在辉石、闪石和黑云母中,含量高达 0.5% Sc_2O_3 。在辉石 $[(\text{M}_2)_1(\text{M}_1)_1(\text{Tet})_2\text{O}_6]$ 中 Sc^{3+} 与其它三价离子以及 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 占据 6 配位 M_1 的位置。闪石的一般化学式为 $\text{X}_2\text{Y}_5(\text{Si}, \text{Al})_8(\text{OH})_2$, 其中 $\text{X} = \text{Ca}, \text{K}, \text{Na}, \text{Mn}$ 等相当于 M_4 和 A 位置中半径较大的阳离子; $\text{Y} = \text{Mg}, \text{Fe(II)}, \text{Fe(III)}, \text{Al}$,

表 21.2 某些元素的地球化学常数^[1,8,9]

	Mg ²⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Fe ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺	La ³⁺
原子序数	12	13	20	21	26	39	40	57
原子量	24.305	26.98154	40.08	44.9559	55.847	88.9059	91.22	138.905
配位数	4,5,6,8	4,5,6	6,7,8,9 10,12	6,8	4,5,6,8	6,7,8,9	4,5,6,7 8,9	6,7,8,9, 10,12
离子半径 ¹⁾ (Å)	0.720	0.535	1.00	0.745	Ls 0.61 Hs 0.780	0.900	0.72	1.032
离子势 ²⁾	2.76	5.60	2.00	4.02	3.28 2.57	3.34	5.55	2.91
电负性	1.23	1.47	1.04	1.2	1.64	1.11	1.22	1.08
离子置换系数		0.23	0.09	0.20	0.14	0.14	0.20	0.12
晶格能系数		1280	477	1075	580	967	1980	900

1) 离子半径为配位数 6 时的值, Ls——低自旋状态, Hs——高自旋状态;

2) 离子势 (ionic potential) 为电荷 z 与离子半径 r 的比 (z/r).

Ti, Cr, Li, Sc 等相当于 M_1, M_2, M_3 位置中半径较小的阳离子, 而 Sc^{3+} 进入 M_3 位置。在双八面体和三八面体云母的八面层中钪取代 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 。铁白云母和铁锂云母中 Sc_2O_3 含量高达 0.6%, 石榴石是钪的重要赋存矿物, 含量高达 0.4% Sc_2O_3 。 Sc^{3+} 占据 $A_3B_2X_3O_{12}$ 式中 6 配位 B 位置, 而非 8 配位 A 位置。 Sc^{3+} 取代 Al^{3+} 比取代 Fe^{3+} 较少见, 但在纤磷钙铝石、磷铝石和其它铝的磷酸盐中钪含量高达 0.8% Sc_2O_3 。绿柱石含钪高达 1.2% Sc_2O_3 , 但钪不一定占据结构中铝的位置。钪和稀土矿物含钪大约达 1% Sc_2O_3 , 例如硅铈钪矿、磷钪矿、褐帘石和铀钪磁铁矿等。在某些钪化合物中 Sc 可取代 Y。稀土矿物中, 钪占据含 Fe^{3+}, Al^{3+} 或 Ti^{4+} 的 6 配位位置, 而非占据较高配位稀土元素的位置。在某些钛矿物中, 尤其是在它们含 Nb^{5+}, Ta^{5+} 和 Fe^{3+} 时, 钪显著富集, 例如黑金红石、铀钪磁铁矿、铌铁矿、钪铀矿、黑稀金矿、褐钪铌矿和铌钪矿, 而且锡石中也是如此。云英岩矿脉的锡石含钪高, 伟晶岩和硫化物-锡石型矿脉的锡石几乎不含钪。黑钨矿中 Sc^{3+} 和 $(Nb, Ta)^{5+}$ 将部分取代 Fe^{2+} 和 W^{6+} , 其含钪量高达 1% Sc_2O_3 , 且与

形成过程有关,云英岩和高温矿脉伴生的黑钨矿含钽较高(可达0.4% Sc_2O_3),而云英岩化的围岩和低温石英脉的黑钨矿含钽低至0.07% Sc_2O_3 ^[1]。再者,钨矿中钽多富集在钨铁矿中,钨锰矿含钽较低。这些矿物中 Sc^{3+} 置换 Ti^{4+} , Sn^{4+} 或 W^{6+} ,可能是为了化合价的平衡而伴随有 Nb^{5+} 和 Ta^{5+} 进入晶格。例如金红石中的 $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x(\text{Nb}, \text{Ta})_x\text{O}_2$ 。 Sc^{3+} 与 In^{3+} 的地球化学行为相似,都趋向于置换辉石、闪石和云母中的 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} ,但 Sc^{3+} 不能置换橄榄石中的 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} ^[1]。

在岩浆分异作用的过程中,钽多半富集在结晶过程的早期,偶尔发现在岩浆过程的晚期进一步富集。因此,伟晶岩和气成-热液过程形成的某些矿物约含0.1% Sc_2O_3 ,其主要赋存矿物是钽矿物,例如硅铈钽矿、铈钽矿、黑稀金矿、褐钽铈矿和磷钽矿,以及钛铁矿、金红石、锡石、黑钨矿、石榴石、锆石、褐帘石、绿柱石和电气石等。极少数情况下形成钽钼石或钽钼钽石等单独钽矿物。在岩浆后期过程中,通常只有在较高温度下形成的岩脉、云英岩和夕卡岩含钽浓度较高;低温热液矿床一般含钽较贫。

钽在岩矿风化时的行为与赋存的矿物有关。锡石、磷钽矿、锆石和某些其它矿物的含钽基团不发生崩解,而与这些矿物一起留在砂矿中。但主要成岩矿物如辉石、闪石和橄榄石中的钽,则从矿物的晶格中分出,随之迁移和再沉积或吸附在粘土矿物上。在酸性介质中呈易溶络硫酸盐或卤化物迁移,而在碱性介质中呈络碳酸盐形式迁移。在普通沉积岩中钽与钼和铁富集在泥质岩中,某些氧化铁矿含钽达0.001—0.01%,含镍红土矿、含钛磁铁矿等也发现有较富的钽。水磷钽石(sterrittite)含较富的钽,铝土矿的磷绿泥石和绿泥石也富集少量钽。磷钼石和纤磷钼石等磷酸盐矿物中约含0.01—0.8% Sc_2O_3 ^[1]。页岩、粘土和硬砂岩大多含钽较富,碳酸盐岩和非泥质砂岩通常含钽很低,钽在变质作用中的行为人们目前了解得相当少,变质岩中钽浓度一般情况下超过岩石层的丰度,某些煤和沥青中钽常与锆、铀和其它元素共存,褐煤和炼焦变质煤中含钽达0.002—0.003% Sc_2O_3 ^[1]。烟煤含0.003% Sc_2O_3 ,

煤灰含 0.04% Sc_2O_3 ^[43]。

1.2.5 钪的矿物^[7]

以钪为主要成分的矿物只有几种。

1. 钪钒石 (thortveitite)

天然钪钒石含 33.8—42.3% Sc_2O_3 和大约 15% $(\text{Y}, \text{Ln})_2\text{O}_3$ (Ln——稀土)，通式为 $(\text{Sc}, \text{Y}, \text{Ln})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ，颜色为灰绿到近黑色，莫氏硬度 6—7，相对密度 3.58。它属单斜晶系，与独居石等矿物共存于伟晶岩中，只产于挪威、马达加斯加、日本和苏联很少几个国家。马达加斯加出产的钪钒石，含 8.4% ZrO_2 ，而不含钪，称为锆钪钒石或钪石 $(\text{Sc}, \text{Zr})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ，属斜方晶系，相对密度 3.492^[46]。

2. 水磷钪石 (sterriittite) $[\text{Sc}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

此矿物含 39.22% Sc_2O_3 ，40.35% P_2O_5 和 20.43% H_2O ，相对密度为 2.35，硬度为 4，颜色为深蓝到铅灰色，属单斜晶系。其变体是硅磷钪石 (kolbeckite)，钪被铍和钙部分置换，产于美国和德国，但很稀少。

3. 铁硅钪矿 (bazzite) $[\text{Be}_3\text{Sc}_2\text{Si}_4\text{O}_{18}]$

又作 $\text{Be}_3(\text{Sc}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{18}$ ^[48]，实际含约 14.5% Sc_2O_3 ，13% BeO 。它是绿柱石的变体，含钪、铁及稀土元素等，呈蓝色六角形结晶，硬度为 6.5—7，相对密度为 2.77。只在意大利、瑞典和苏联发现过，但很稀少。

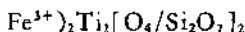
4. 硅钪钡镁石 (magbasite) $\text{KBa}(\text{Al}, \text{Sc})\text{Fe}^{2+}\text{Mg}_5\text{F}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}$

它是无色或带粉红的紫色，形成的细针形、扇形和纤维结聚达 0.5 cm；硬度约为 5，相对密度为 3.41，含钪大约 2.1% Sc_2O_3 ，在中亚细亚热液矿床中发现过。

5. 钪-锰钽矿 (Sc-ixiolite) $[\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sn}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Sc}, \dots]_2\text{O}_6$

属斜方晶系，相对密度测得为 5—6，计算为 6.09，颜色为暗灰黑色，含 5—6.1% Sc_2O_3 。在莫桑比克和马达加斯加的伟晶岩中发现过，很稀少。

6. 钪-钛硅钪钽矿 (Sc-perrierite) $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Ca})_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Sc})(\text{Ti},$



它的相对密度为 4.25, 薄的断片是黑色或黑而带红色, 含 4.3% Sc_2O_3 和大于 40% Ln_2O_3 , 存在于哈萨克斯坦的长石-石英-萤石伟晶岩中, 很稀少。

1.2.6 提取钪的原料

钪钇石等含 10% Sc_2O_3 以上的矿物均很稀少, 只在很少几处发现过, 目前提钪主要是从其它金属矿含钪矿石的冶炼中附带回收它。铈钛磁铁矿含 0.02% Sc_2O_3 , 在澳洲、非洲和加拿大均有发现, 在处理该矿提铈时, 容易附带回收钪。该矿以及其它含钪的铈矿和钽矿是目前附带回收钪的重要原料。其次黑钨矿、锡石、磷灰石、铝土矿和绿柱石等也是目前附带回收钪的资源。此外某些含钪煤灰、油渣、铁矿、有色金属矿和云母等都是有望综合回收钪的原料^[6,11]。其它如辉岩、闪岩、磷酸盐和碳酸盐岩等岩石, 虽然含钪低, 但也值得注意。我国有丰富的黑钨矿、锡石、绿柱石和钽磁铁矿, 含钪较富, 可作为综合回收钪的原料。

1.3 钪的应用^[6,7]

由于含钪富的矿物稀少, 钪及其化合物价格昂贵, 以致影响了它的应用。钪没有很独特的性能, 某些应用可用价格低廉的材料所代替。除了碘化钪用于电灯中可增强亮度已实际应用而外, 钪及其化合物尚未真正用于工业, 不过它在各方面应用的探讨仍有许多报道。

1.3.1 冶金方面

钪的熔点比铝高 2.5 倍, 而比重相近, 故适用于航空、火箭和宇宙飞船的结构材料。钪是有效的合金元素, 加到镁或钛基合金中, 可使合金有较好的机械、电学、可塑和稳定性能^[11,17]。含 10—20% Sc 以及加 6% Ag, 10—20% Cd 或 5% Y 的镁基合金有很高

的强度,例如 Mg-20Sc-6Ag 和 Mg-20Sc-10Cd 两种合金,最高极限强度为 $4.6 \times 10^5 \text{Pa}$ 。钪加到钛基合金或镍、铬和钨基耐高温合金中,可显著提高其抗氧化性。铝中加 10.7at% Sc 可增强其强度。精炼铝、镁、铜及其它金属时,加钪可除去疤痕和鳞片。钪还可作为制热敏特殊合金的添加剂,钪加到钢铁中可改善其性能,它使铸铁中石墨球化的作用比稀土元素更有效。用高温电解法使钪渗入基底金属内,使之“钪化”,则可形成基底金属的有益涂层组织。

1.3.2 化工方面

碳化钪能显著提高过渡金属碳化物的硬度,加 20mol% ScC 到 TiC 中,可使 TiC 的硬度由 3060kg/mm^2 提高到 5680kg/mm^2 ,在已知材料中其硬度仅次于金刚石。ScN 的熔点是 2650°C ,可用于电工和制作拉 GaAs 和 GaP 等半导体单晶的坩埚。Sc₂O₃ 比 BeO, MgO, Al₂O₃ 和 ZrO₂ 四种常用耐火材料的某些性能还要好。它的热冲击性质超过常用的 MgO, Al₂O₃ 和 ZrO₂,可用于火焰喷涂的玻璃组分。Sc₂O₃ 加到 ZrO₂ 和 Y₂O₃ 中,是一种导电耐火材料^[18]。含钪的硅酸盐和硼酸盐玻璃的折射率增加,适于作光学玻璃。金属陶瓷活塞环中加 0.03—0.5% Sc 可改善其机械性能。钪化合物还可作陶瓷釉料和精细陶瓷的制作,氧化钪可用于生产透光的光学陶瓷的添加剂。在复合微量元素肥料中也应添加钪。

氢的正-仲位高温转化时,用金属钪, ScH₂, ScC 和 Sc₂O₃ 作催化剂,其活性依此次序逐渐降低。不过,钪及其化合物的活性比钪和钪及其化合物的活性低。Sc₂O₃ 可用于乙醇或异丙醇脱水和脱氧,乙酸分解,由 CO 和 H₂ 制乙烯,由废盐酸生产氯气,以及 CO 和 N₂O 氧化等的催化剂^[19,20]。还可作合成氨的铁催化剂的助催化剂^[21,22]。石油工业是目前工业上应用钪较多的部门之一,含 Sc₂O₃ 的 Pt-Al 催化剂用于重油氢化提净,精炼石油,活性氧化铝浸渍 ZrO(NO₃)₂, Sc(NO₃)₂, H₂PtCl₆ 和 RhCl₃ 后,煅烧制得的催化剂,可用于净化汽车废气等高温废气。ScN 是异丙醇和环己

烷脱氢以及异丙醇脱水的催化剂。 ScCl_3 用于催化乙烯及丙烯的聚合反应。在异丙基苯裂化时, ScY 沸石催化剂比硅酸铝的活性大 1000 倍。钪也可增进 Pt 或 Pd 催化剂对烯类加氢或碳氢化合物芳香化。国内有人发现环烷酸钪或磷酸酯钪与三异丙基铝或三乙基铝, 以及第三组分如 α -乙基己基膦酸酯或乙醇组成的络合催化体系, 可以使乙炔、己炔、戊炔等乙炔衍生物聚合, 制得顺式结构含量及分子量都较高的聚炔烃^[6]。

1.3.3 照明和发光方面

加入碘化钪和碘化钠的汞灯, 可产生高效率的近乎太阳光颜色的强光, 这对于室内电视摄像、夜间运动场和展览室很适用。钪可用作荧光物的活化剂或基质材料。用钪和铜作共活化剂, 使 ZnS 荧光物对红外线敏感, 且随钪含量的增加其颜色呈现由黄色到橙色。 Sc_2O_3 , ScVO_4 和 $\text{Sc}_2\text{O}_2\text{S}$ 可作荧光物的基质材料。组成为 $\text{Sc}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($x = 0.2-1.0$) 的荧光物发绿光, 其中 Tb 若改为 Eu 则发红光^[6]。用银和钪混合活化铕硫化物的材料, 用于彩色电视机显像管的红色发光材料, 含石榴子石的荧光物 $\text{Y}_{1.92}\text{Ce}_{0.08}\text{Sc}_{1.5}\text{AlGa}_{2.5}\text{O}_{12}$ 发绿光^[3]。用 Cu 和 Sc 或 Mn 活化剂的磷酸钪荧光材料涂在荧光灯的内表面, 可有效地变紫外光为可见光。密封有惰性气体和 $\{[(\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x)_{1-x}\text{B}_x]_{1-y}\text{Eu}_y\}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{稀土元素}$) 荧光物的电灯发红光^[5]。钪活化的 MgO-ZnO 固溶体比工业 ZnO-P 荧光物的红色成分多些。钪化合物还可用于激光和脉塞 (maser)^[14]。用 Nd^{3+} , Cr^{3+} 作为激活剂的钆钪石榴子石 $[\text{Nd}^{3+}, \text{Cr}^{3+}:\text{Gd}_3(\text{Sc}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}]$ 是一种高效率的激光器。

1.3.4 电子学和电工技术方面

Sc_2Se_3 和 Sc_2Te_3 是半导体材料, Sc_2S_3 可作热敏电阻和热电发生器。 ScB_6 可作电子管阴极, 其热电子发射密度高和电子逸出功低, 且性能稳定, 能耐离子轰击, 可在高电场强度和真空度不高的情况下工作。 Sc_2O_3 单晶用于仪器制作中。含钪的铁氧体可

用于快速转换计算机贮存磁芯。少量钪加到钇铁石榴石中可改进磁性。钪代替铁使其磁矩和磁导增强,并使居里温度降低,这有利于在微波技术中应用。有一种磁控开关,其主要部件是单晶钪钽铁石榴石薄膜,它能转换通过单晶石榴石薄膜的光,藉转换原光径光束的显或隐使信息编码。有一种高熔点金属多孔阴极,其孔洞用发射性活泼的钪酸钡($3\text{BaO} \cdot 2\text{Sc}_2\text{O}_3$)充填。Sc 加到 ScC 中可使它成为 n-型半导体,并使它可发荧光。含钪的铈(钪)酸钡(钽)等类有钙钛矿型结构的化合物可作介电陶瓷,用于超声波仪器、拾音器和电容器。钪和稀土元素可用于制高质量铁基永磁材料。钪还可制超导材料。

1.3.5 能源和放射化学方面

钪在可控热核反应中有其应用。钪俘获热中子有效截面为 25b , 适于作反应堆核燃料部件外壳等的结构材料。硫化钪可作反应堆不含氧的特殊耐火材料。中子发生器通过 $\text{T}(d, n)\alpha$ 反应产生中子,用氟化钪靶比用 Zr 或 Ti 的氟化物靶好些。氢化钪可用作粒子加速器的靶材。金属钪可作中子过滤器,它能使具有 2keV 的中子通过而阻止其它能量的中子,这可能是金属钪目前唯一的最大用途。在高温反应堆 UO_2 核燃料中加少量 Sc_2O_3 , 可避免 UO_2 变成 U_3O_8 , 发生晶格转变,体积增大和出现裂纹。

在金属-绝缘体-半导体硅光电池和太阳能电池中,钪是最好的阻挡层金属,其效率为 $10\sim 15\%$ 。在 AgO 碱性蓄电池的 AgO 阴极中加 Sc_2O_3 , 可防止高温蓄电时 AgO 分解释出氧并改进电池效率。含 $8\sim 16\text{mol}\%$ Sc_2O_3 的 $\text{ZrO}_2 + \text{Sc}_2\text{O}_3$ 粉末在温度 1600°C 加压处理后,可用于化学电池中作固体电解质。含 Sc_2O_3 , Al_2O_3 和 ZrO_2 的固体电解质可用作测定平衡氧分压的氧传感元件。以 SrCeO_3 为基础并掺杂有 Sc_2O_3 的烧结氧化物固体电解质,在 H_2O 蒸汽存在下,它是质子的导体,故可用这种固体电解质作高温燃料电池,或蒸汽电解槽,适于氢能源的制氢设备,它在温度 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 能稳定地工作。Sc, Sc_2O_3 , ScFe_2 和 Mg-Ni-Sc 合金有较好

的吸附氢的性能,故可用作储氢材料^[27]。由于钪的燃烧热高,可作为宇宙飞船的高效固体燃料。

钪可用以产生钾、钙和钛的人工同位素。放射性同位素 ^{45}Sc 作 γ -射线源和示踪原子可用于科研和生产各个方面,医疗上用它治疗深部恶性肿瘤。钪的氟化物 (ScF_3) 和氟化物 (ScF_3) 用于铀矿体探测器元件。

1.4 钪的生产、消耗和价格

初期时,钪是从钪钇石中提取,但至1955年止马尔加什矿近于处理完毕,只提取了 38t,而挪威矿至1961年只提取了 50t^[11]。自1960年起钪的主要来源是从澳大利亚和加拿大等国铀矿的副产品中提取,每年约回收十几吨,其次从黑钨矿和锡石中综合回收每年约几吨。近来,对于钪的生产规模仍没有精确的记录,估计从铝土矿中回收的钪占从其它金属矿得到的总量75—85%^[35]。

由于钪的生产量少和价格昂贵,以致影响了其广泛应用。目前工业上其主要用途是制造强光灯泡,在荧光粉生产、石油工业和电子技术方面,也消耗一些钪。美国每年约消耗 12kg Sc_2O_3 ^[31],按钪计算1972—1977年共消耗 46kg,平均每年 7.7kg^[24]。预计美国钪的消耗,平均每年增加 0.8%,到2000年每年消耗 11—22kg,平均 17kg^[24]。

钪产品的价格,品位 99% 的 Sc_2O_3 为 US\$2.8—5.0/g; 金属钪锭 \$8.0/g, 蒸馏纯钪 US\$15/g, 金属粉和片 US\$10.35/g, 薄片或冲压圆片开价 US\$25—140/g^[7,16,24]。氯化钪、硫酸钪、硝酸钪、草酸钪约 US\$1.6—2.7/g。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar *et al.*, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 3, Pergamon Press (1973).
- [2] M. C. Sneed *et al.*, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, IV, D. Van Nostran Company, Inc. (1955).

- [3] 柴田雄次等,无机化学全书, IX-2, 东京,丸善出版株式会社(1949).
- [4] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, No. 39, (1973).
- [5] R. C. Vickery, The Chemistry of Yttrium and Scandium, Pergamon Press (1960).
- [6] Б. И. Коган и др., Скандий (экономический анализ), Изд. АН СССР, (1963).
- [7] C. T. Horowitz *et al.*, Scandium, Its Occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy, Biology and Technology, Academic Press (1975).
- [8] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 751 (1976).
- [9] F. A. Cotton *et al.*, Advanced Inorganic Chemistry, 3rd ed. (1972).
- [10] 中国科学院贵阳地球化学研究所编,《简明地球化学手册》,科学出版社(1977).
- [11] J. W. Adams, *U. S. Geol. Survey prof. paper*, 820, 567—71 (1973).
- [12] T. Yuan, *J. Agric. Assoc. China*, 9, 67—72, (1955); CA50:4790i.
- [13] R. C. Weast (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 59th ed., CRC Press (1978—1979).
- [14] И. Г. Атонов, *Авт. свид. СССР*, No. 392874 (1976); CA85:151683.
- [15] K. Takahashi, *Japan Kokai*, No. 77 133092, (1977); CA 88:57545.
- [16] Требования промышленности к качеству минерального сырья, Вып. 68, Скандий, Москва, госгеолтехиздат (1959).
- [17] А. А. Лебедев, *Авт. Свид. СССР*, No. 569638 (1977); CA88: 77729.
- [18] С. В. Карпачев и др., *Авт. свид. СССР*, No. 576304 (1977); CA88: 26766.
- [19] В. W. Кигуру, *Sen. J. Chem.*, 56(18), 2447—51 (1978); CA89:186596.
- [20] J. A. Rajares *et al.*, *J. Cataly.*, 44(3), 421—8 (1976); CA86:79123.
- [21] А. А. Медикьян и др., *Тр. союз. НИИ приборостр.*, (28), 59—63 (1975); CA84:127140.
- [22] М. Г. Беренгартен, *Тр. Моск. Хим. Технол. Инст.*, 72, 14—17 (1973); CA81:82758.
- [23] R. G. L. Barnes, *Ger. Pat.* No. 2739436, (1978); CA88:181303; *Ger. Pat.* No. 2739437, (1978), CA88:181303.
- [24] Б. И. Коган, *Редкие металлы*, 84—88 (1979).
- [25] С. А. Семенова, *Цвет. мет.* (12), 43—7(1983).
- [26] 沈之荃等,浙江大学学报, (4), 152(1983).
- [27] К. Н. Семененко, *Ж. Неорг. хим.*, 29(9), 2192—4(1984).

21.2 钪的性质

钪是第一个过渡元素，在周期表中与稀土元素同属于 IIIB 族。其化学和物理性质大体与稀土元素相似，但也有许多显著差别，这部分地由于它半径小(比镧小 5.4%)和电负性较大(钪为 1.28, 而其它三价稀土元素为 1.12—1.22)。钪在室温或标准状态下的某些物理性质见表 21.3。由于钪的许多性质受纯度影响很大,并且直到 1973 年才制得纯度大于 99.9% 的钪,因此文献中有关钪的性质的数据,将有待修正。

表 21.3 钪的某些物理性质

性 质	数 值 ¹⁾	文献
原子序数	21	1
原子量	44.9559 (¹² C = 12)	1
金属半径 (CN = 12)	1.6406	1, 6
有效离子半径 (CN = 6)	0.745	22
原子体积	15.041 cm ³ /mol	1
结晶构造, α -Sc(hcp), a_0	3.3085 Å	1, 6
c_0	5.2680 Å	1, 6
密度, α -Sc, (X 射线)	2.989 g/cm ³	1
(比重瓶)	2.992 g/cm ³	4
晶型转变温度, (α -Sc $\rightarrow$ β -Sc)	1337°C ¹⁾	1
熔点	1541°C ¹⁾	1
沸点	2836°C ¹⁾	1
热容 (298 K)	25.51 J/(mol · K)	1
标准焓, $S_{298.15}^\circ$	34.78 J/(mol · K)	1
相变热, (α -Sc $\rightarrow$ β -Sc)	4.01 kJ/mol	1
熔化热, ΔH_m	14.10 kJ/mol	1
升华热, ΔH_s , (298 K)	337.8 kJ/mol	1
沸腾热 (heat of boiling)	314.2 kJ/mol	1

表 21.3 (续)

性 质	数 值 ¹⁾	文献
德拜温度, Θ_D (OK)	$(346.7 \pm 0.8)K$	9,10
电子比热常数, γ	$(10.337 \pm 0.015)mJ/(g \cdot at \cdot K^2)$	9,10
热膨胀系数, α_{x-x}	$7.55 \times 10^{-6}/^{\circ}C$	1
α_{y-y}	$15.68 \times 10^{-6}/^{\circ}C$	1
$\alpha_{平均}$	$10.26 \times 10^{-6}/^{\circ}C$	1
导热性系数	$0.157 W/(cm \cdot K)$	3
磁化率, χ_A^{100} (多晶)	$3.72 \times 10^{-3} (SI/mol)$	1
$\chi_A^{100}(a)$	$3.74 \times 10^{-3} (SI/mol)$	1
$\chi_A^{100}(c)$	$3.64 \times 10^{-3} (SI/mol)$	1
χ_A^{100} (单晶, 平均)	$3.71 \times 10^{-3} (SI/mol)$	1,6
电阻率, ρ^{100} (多晶)	$51.41 \mu\Omega \cdot cm$	1,6
ρ_a^{100}	$64.22 \mu\Omega \cdot cm$	1,6
ρ_c^{100}	$28.69 \mu\Omega \cdot cm$	1,6
ρ^{100} (单晶, 平均)	$52.38 \mu\Omega \cdot cm$	1
霍耳系数	$-1.3 \times 10^{-9} V \cdot cm/AT$	1
温差电势率	$-9.8 \mu V/^{\circ}C$	1
功函	$3.5 eV$	1
硬度, 显微硬度	$50 kgf/mm^2$	1
维克斯硬度	$36 kgf/mm^2$	1
白氏硬度	$40 kgf/mm^2$	1
罗氏硬度	$85 H$	1
压缩系数, 等温	$17.5 \times 10^{-7} cm^2/kgf$	1
绝热	$17.3 \times 10^{-7} cm^2/kgf$	1
体积弹性模量 (bulk modulus)	$0.576 \times 10^6 kgf/cm^2$	1
杨氏模量	$0.767 \times 10^6 kgf/cm^2$	1
切变模量	$0.300 \times 10^6 kgf/cm^2$	1
泊松比 (Poisson's ratio)	0.279	1
格临爱森(Grüneisen) 常数	1.16	1
奈特移动(Knight shift)(各向同性)	0.262%	1
(各向异性)	-0.024%	1
弛豫时间常数 (relaxation time constants)		
$T_1 T_2$ (核-自旋)	$1.2 SK$	1
T_2 (自旋-自旋)	$1.5 ms$	1

1) 为 1968 年国际实际温度刻度 (IPTS-68) 值;

2) 表中数据除注明者外, 为室温或标准态的值。

2.1 原子结构、核性质和同位素

钪的原子序数为 21, 原子核属于 $4n+1$ 型, 有 21 个质子和 19—30 个中子, 核外有 21 个电子分布在 K, L, M 和 N 能层上。用光谱测得基态钪 (中性、游离和气体原子) 的电子构型为 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^1, 4s^2$, 亦即 $[\text{Ar}]3d^14s^2$ 。钪有 3 个价电子, 其离子通常是 3 价。从中性钪原子, Sc(I) , Sc(II) 到 Sc(XV) , Sc^{+11} 各状态的电离势之中, Sc(I) 到 Sc(VI) 的值分别为 6.54, 12.80, 24.76, 73.47, 91.66 和 111.1eV。用 Hartree-Fock 方法计算得钪的电子亲和势为 -0.14eV 。钪的稳定光谱线波长有 Sc(I) 3907.476, 3911.810, 4020.399, 4027.668, 5671.80 Å 和 Sc(II) 3613.836, 3630.740, 3642.785 Å 等^[1]。钪的中子散射幅度平均为 $1.15 \times 10^{-12}\text{cm}$, 相干散射截面为 16.6b。1960 年 Blumberg 开始研究 ^{45}Sc 核的核磁共振, 共振线宽 $1.27 \times 10^4 \text{A/m}$ 。奈特移动从温度 0K 时的 0.28% 到 293K 的 0.24% 成直线关系, 与其它过渡元素比较, 钪的奈特移动是反常的, 这可能是由于 $s-d$ 电子交换使 s 电子的极化增强所致。钪的核-自旋弛豫时间 T_1 与温度 T 成反比, 即 $T_1 T = \text{常数} = 0.11 - 1.5 \text{ s} \cdot \text{K}$, 最近报道的数据, 此常数多在 $1.2 \text{ s} \cdot \text{K}$ 左右。在单晶钪中 T_1 为位向 (orientation) 的函数, $(T_1 T)^{-1} = 1.25 - 0.58 \sin^2 \theta (\text{s} \cdot \text{K})^{-1}$, 其中 θ 为 c 轴与静磁场方向之间的夹角, 由此得 $T_1 T$ 的最大值为 $1.49 \text{ s} \cdot \text{K}$, 最小值为 $0.80 \text{ s} \cdot \text{K}$ 。自旋-自旋弛豫时间 T_2 与温度无关, $T_2 = 1.5 \text{ ms}^{[1]}$ 。

钪的原子量为 44.9559。天然钪只有一种稳定同位素 ^{45}Sc , 目前人工制得 11 种放射性同位素 (见表 21.4), 其中 $^{44}\text{Sc} \rightarrow ^{44}\text{Sc}$ 发射 β^+ , 相应变成 $^{44}\text{Ca} \rightarrow ^{44}\text{Ca}$ 。 $^{47}\text{Sc} \rightarrow ^{47}\text{Sc}$ 发射 β^- 相应变成 $^{47}\text{Ti} \rightarrow ^{47}\text{Ti}$ 。而 ^{46}Sc 可发射 β^+ 或 β^- 变成相应的 ^{46}Ca 或 ^{46}Ti 。7 个同位素有同质异能态, 它们是 ^{42m}Sc , ^{41m}Sc , ^{40m}Sc , ^{39m}Sc , ^{38m}Sc , ^{37m}Sc 和 ^{36m}Sc 。半衰期最长的同位素 ^{45}Sc 用作示踪原子, 可按反应 $^{45}\text{Sc}(n, \gamma)$, $^{45}\text{Sc}(d, p)$, $^{45}\text{Sc}(\alpha, p)$, $^{45}\text{Ti}(d, p)$ 或 $^{45}\text{Ti}(n, p)$ 制得。

表 21.4 钪的同位素⁽¹⁾

	衰变方式	半衰期	衰变能 (MeV)	粒子能 (MeV)	粒子强度 (%)	$I^{(2)}$	$\mu^{(4)}$	热中子俘 获截面 (b)
^{45}Sc	β^+	0.179s	14.5	9.1		4-		
^{46}Sc	β^+	0.60s	5.50	5.6	100	7/2	+5.43	
^{47}Sc	β^+	0.68s	6.431	5.3		0+		
$^{47\text{m}}\text{Sc}$	β^+	61s		2.82		7+		
^{48}Sc	β^+, EC	2.92h	2.2	1.26 0.82 0.52	79 17 4	7/2	+4.62	
$^{48\text{m}}\text{Sc}$	$IT^{(1)},$ $\text{EC}^{(3)}$	2.44d		95.6eV 1.4eV		6+	+3.88	
^{49}Sc	β^+	3.92h	5.64	1.471	99	2+	+2.56	
^{50}Sc						7/2	+4.7564	25±2
$^{50\text{m}}\text{Sc}$	IT	20s	0.142					11±4
^{56}Sc	β^-	83.8d	2.367	1.48	0.004	4+	+3.03	8.0±1
^{57}Sc	β^-	3.43d	0.60	0.600 0.439	40 60	7/2	+5.34	
^{58}Sc	β^-	18.3d	3.98	0.65 0.47	94 6	6		
^{59}Sc	β^-	37.5min	2.008	2.01	100			
^{60}Sc	IT	0.35s	0.258					
^{61}Sc	β^-	1.72m	6.5	3.6				

1) IT ——同质异能跃迁; 2) I ——核自旋或角动量, 单位 $\hbar/2\pi$; ($\hbar$ 为普朗克常量) 3) EC ——轨道电子俘获; 4) μ ——磁矩, 以核磁子为单位。

2.2 物理性质

2.2.1 结晶构造和状态变化^[4]

纯金属钪为银白色而微带黄色, 具有金属光泽, 相当柔软, 可不经退火而轧成薄片。钪只有两种晶型: 在标准状态下为六方密集晶格 (hcp) 的 $\alpha\text{-Sc}$, 在高温 1337℃ 以上转变为体心立方晶格 (bcc) 的 $\beta\text{-Sc}$ 。在直到 140 kbar 高压下为 hcp 晶型存在。曾报道钪有面心立方 (fcc) 晶型, 但后来用纯钪测定未发现此晶型, 可能是原来误将杂质 ScN 当作了 Sc 。 $\alpha\text{-Sc}$ 的晶格常数的报道颇不一致, 乃因试样易被氢污染的量变化很大, 甚至用通常方

法制备 X 射线测定试样时,被氢污染也将使晶格常数 a 增加 $0.037 \text{ \AA}$, c 增加 $0.035 \text{ \AA}$ 。现在用特殊方法制备高纯 Sc 的 X 射线试样,测得 α -Sc 的晶格常数见表 21.3。 β -Sc 的晶格常数不详,但 β -Sc 与 Ti, Y, Zr, Gd 等的高温 bcc 相可完全混合,可认为 β -Sc 有 bcc 结构。 β -Sc 在温度 1541°C 熔化,在大气压下温度为 2836°C 时沸腾。在气态中双原子的钪分子—— Sc_2 (气)比气态钪原子 Sc (气)更稳定,它们的能量相差为 108 kJ/mol 。从表 21.3 中钪的密度、金属半径和原子体积等数据可知,钪比水重 3 倍,而比大多数金属轻。

2.2.2 热力学和热学性质

钪的主要热力学和热学性质见表 21.3。在温度 $0-800 \text{ K}$ 范围内钪的热容 C_p 如图 21.1 所示。其低温 ($5-350 \text{ K}$) 部分是近来用高纯钪测得的结果^[1]。另有报道可用方程式 $C_p = 6.00 + 1.1 \times 10^{-4}t$, ($t = 0-1575^\circ\text{C}$)^[2], 或 $C_p = 5.13 + 3 \times 10^{-3}T$ ^[3] 来表示,或直接列出不同温度下 C_p 的数值^[6,7]。钪在低温 ($1-20 \text{ K}$) 的电子比热常数 γ 的范围为 $10.3-11.3 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$, 德拜温度 θ_D 为 $344-470 \text{ K}$ 。最近用电迁移法精炼得到的高纯钪,测得温度为 $1-20 \text{ K}$ 时的 γ 和 θ_D 分别为 $10.337 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ 和 346.7 K ^[9,10]。固体钪 Sc (固) 在温度 298 K 的生成热 ΔH_f° 和生成自由能 ΔG_f° 都为零; 气态钪原子 Sc (气) 在 298 K 的 $\Delta H_f^\circ = 389 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = 174.7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ^[3], $\Delta G_f^\circ = 339 \text{ kJ/mol}$ ^[11]; 气态钪分子 Sc_2 (气) 在 298 K 的 $\Delta H_f^\circ = 611 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^\circ = 556 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = 255 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ^[11]。气态 Sc^+ , Sc^{2+} , Sc^{3+} , Sc^{4+} 的生成热 ΔH_f° 分别为 1010 , 2246 , 4635 和 11723 kJ/mol , 而 Sc^{3+} (溶液) 的 $\Delta H_f^\circ = -614.2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^\circ = -586.6 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = -255 \text{ J/mol}$ ^[11]。在温度 $1505-1748 \text{ K}$ 范围内钪的蒸气压方程式为 $\log p_{\text{atm}} = 5.417 - 17177/T$, 几个作者的数据基本接近^[7,9,12]。最近报道钪的熔化热 ΔH_m , 蒸发热 ΔH_v 和升华热 ΔH_s 分别为 15.9 , 309.6 和 324 kJ/mol ^[13], 或作 $\Delta H_{v,0} = 376 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_m =$

15.9 kJ/mol^[1]，而与表 21.3 中的数据有差别^[11,3,7,8,11]；用 X 射线衍射研究 0—1000℃ 钪的线性热膨胀系数 α ，其 z -轴的 α 比垂直于它的其它轴的 α 小，且其各向异性的程度随温度增加而减少^[10]。

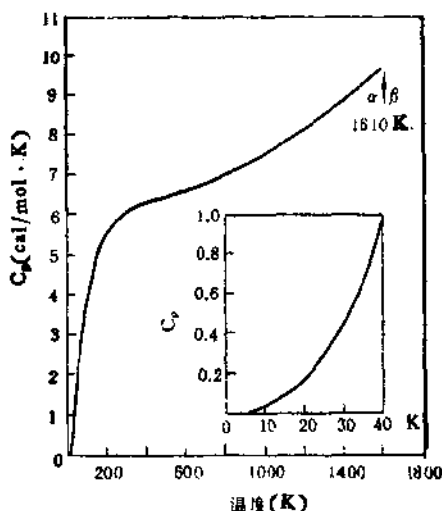


图 21.1 金属钪的热容

2.2.3 磁性质

Sc^{2+} 离子抗磁性磁化率 (diamagnetic susceptibility) 计算得 -3.24×10^{-4} ； Sc^{3+} 离子抗磁性磁化率平均为 -1.2×10^{-4} ，多晶钪室温磁化率为 $2.76 \times 10^{-3} - 4.65 \times 10^{-3}$ (SI/mol) 假定

$$\chi_{\text{磁晶(平均)}} = 2/3 \chi_o + \frac{1}{3} \chi_s,$$

由表 21.3 数据可知，纯多晶钪与单晶钪磁化率的数据非常接近。将磁化率值对温度作图，所得曲线大约在 10 和 20 K 处相应有一“谷”和“峰”，此后磁化率随温度增加而降低，当杂质较多时，此“谷”和“峰”就不存在了。压力对磁化率的影响，在 1—1750 大气

压范围内为每大气压降低磁化率 $1.6 \times 10^{-3} (\text{SI/mol})$ 。钪中加 1—2.5 原子%的高价金属 Ta, Th, Nb, Hf, Zr, Ti 和 V 等杂质时, 其磁化率则降低, 且其影响依此次序减少。钪中含 H, O 等非磁性杂质时, 其磁化率降低, 而铁等磁性杂质则增加其磁化率^[1]。

2.2.4 电学性质

在大气压下, 多晶钪在室温的电阻大约为 $50\text{—}90 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 而剩余电阻 (residual resistivity) 大约为 $3\text{—}32 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ^[1]。在室温下钪的电阻值见表 21.3, 而剩余电阻 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$) 为: $\rho_{0, \text{Ta}} = 3.06$, $\rho_{0, \text{Zr}} = 2.19$, $\rho_{0, \text{Hf}} = 0.73$, $\rho_{0, \text{Nb}} = 1.71$ 。按照

$$\rho_{\text{多晶, 平均}} = \frac{2}{3} \rho_0 + \frac{1}{3} \rho_s$$

计算单晶钪平均电阻值, 如果减去对杂质剩余电阻值的校正, 则在一切温度下 $\rho_{\text{多晶}} = \rho_{\text{单晶, 平均}}$ ^[1, 6]。在温度 4K 将钪凝集在基质上厚度为 $1000 \text{ \AA}$ 的钪薄膜, 在温度 23°C 的电阻为 $200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。在温度 25°C 和加压下, 钪的电阻先随压力增加而增加, 大约在 60kbar 时增加 4%, 此后又随压力增加而渐渐减小, 在 140kbar 时其值减小 1%^[1]。单晶钪的电阻在温度 20.4K 随磁场强度 (直到 $7.16 \times 10^6 \text{ A/m}$) 增加而增加。钪的温差电势率数据报道各异, 用较纯钪试样测得室温时其值为 $-9.8 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, 室温下单晶钪基面温差电势率为 $-8.604 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, 沿 c -轴其值为 $-2.65 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ^[1, 6]。钪的霍尔系数报道也颇不一致, 有人根据四种温度 (4.2, 20, 70 和 293 K) 下的测量结果, 发现霍尔系数 R_H 与温度成直线关系, 在室温和 4.2K 时分别为 $R_H = -6.7 \times 10^{-9}$ 和 $-3.0 \times 10^{-9} \text{ V} \cdot \text{cm}/\text{AT}$, 但另一报道在室温和 4.2K 时 R_H 值都是一 1.3×10^{-9} 。由于钪的磁化率、电阻、温差电势率和霍尔系数等对杂质很敏感, 将来试样纯度提高后, 其测定数值及其与温度的关系将显著改观。

钪一般不具有超导性, 含约 4×10^{-3} 原子%稀土元素杂质的钪, 在高压约 164 kbar 和约 193kbar 下, 温度低到 20mK 也不具有超导性^[17], 但最近在 $\sim 170\text{kbar}$ 高压下, 发现钪发生结晶相变,

此高压新相 (ScII) 具有超导性, 超导转变温度 T_c 随压力增加而增加, 在 186kbar 时 $T_c = 50\text{K}$, 而 210kbar 时 $T_c = 0.35\text{K}$ ^[17,18]。但铈与 Cr, Ge 和铂族金属的某些化合物具有超导性(参见 2.5 节)。

2.2.5 机械性质和可加工性

单晶铈的硬度, 基面 (0001) 比法平面 (1010) 硬 2—3 倍, 其最低微硬度: 基面为 210kgf/mm^2 , 法面为 39kgf/mm^2 ; 维克斯硬度, 基面为 140kgf/mm^2 , 法面为 39kgf/mm^2 ^[6]。硬度受杂质影响很明显, 氧将使硬度加倍, 充分退过火、未加工过和杂质含量低的铈, 其硬度最低。表 21.3 列出了铈的最低硬度值。金属铈的强度, 延伸率和面缩率数值见表 21.5。

表 21.5 金属铈的强度、延伸率及面缩率值

温度 (°C)	极限强度 (N/m^2) $\times 10^4$	屈服强度 (N/m^2) $\times 10^4$	延伸率 (%)	面缩率 (%)	备注
在拉伸下					
25	(1.36—1.58)	1.35	1.0	1.5	浇铸
25	2.56	1.74	5.0	8.0	22%冷加工加 退火
426	2.22	1.73	4.0	7.6	—
871	0.12	—	0.5	1.7	—
在压缩下					
25	(5.54—5.77)	(2.64—4.36)	6.1—15.6	—	浇铸

铈在室温下张力性质的最佳值为: 极限张力为 26.0kgf/mm^2 , 0.2% 偏移的屈服强度 (offset yield strength) 为 17.7kgf/mm^2 , 匀延伸率 (uniform elongation) 为 5.0%, 面缩率为 8.0%, 应变率 (strain rate) 为 $1.7 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ ^[17]。铈的堆垛层错能 (stacking fault energy) 为 $9.5 \times 10^{-6} \text{ J/cm}^2$, 与稀土金属的值相同, 而比普通金属的值小。铈的压缩性最佳值为 $2.26 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kgf}$ ^[13]。其它如弹性模量或常数见表 21.3。铈碾轧至断裂前收缩率为 3—20%, 试样愈薄则断裂前收缩愈大, 在 700°C 碾轧, 开始裂边之前

收缩 50%，如果含氧量小于 $2 \times 10^{-2}\%$ 则容易加工，否则难以加工。在 400°C 退火 1 小时，可以完成其再结晶过程。

2.3 化学性质

钪与铝、铈、镧系元素和锕系元素同属于第 III 族，而且钪居 IIIB 族之首，其半径比铈和镧系元素小，因此其化学性质更与铝相似，也近似稀土钪族元素，钪盐的碱度和可容性与钪族类似，但钪的硫酸钾复盐不易溶解，却又与钪族元素相近似。

金属钪非常活泼，易与空气中的氧、二氧化碳和水等化合，室温时金属钪表面被空气中的氧气氧化形成薄膜，可以防止继续氧化，因此在空气中温度 200°C 时仍很稳定，但超过 250°C 则剧烈氧化，在纯氧中 200°C 即剧烈氧化，在潮湿氧气中氧化更快。钪在室温下容易与卤素反应，只有在稍高的温度才与氮、磷、砷等气体或蒸气反应。粉末状金属钪与氮在温度 600°C 以上才开始反应。钪与碳、硅、硼、氢的反应则需高温下进行。

在水溶液中钪离子都是 $+3$ 价，但并非以简单的 Sc^{3+} 离子形式存在，而是形成稳定的络离子。在过氧酸溶液中， Sc^{3+} 离子形成 $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 水合离子，并发生如下的离解： $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+$ ，和二聚作用 $2[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Sc}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{OH})_2]^{4+}$ ，还可产生 $[\text{Sc}((\text{OH})_2\text{Sc})_n]^{(3+n)+}$ ， $[\text{Sc}(\text{OH})]^{2+}$ ， $[\text{Sc}(\text{OH})_2]^+$ 离子，没有发现含 3 个以上 Sc 原子的离子形式。有人认为在溶液中主要的络合物是 $[\text{Sc}(\text{OH})]^{2+}$ ， $[\text{Sc}(\text{OH})_2]^+$ 和 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 。在温度 25°C 时 Sc^{3+} 盐水解生成 $[\text{Sc}(\text{OH})]^{2+}$ ， $[\text{Sc}(\text{OH})_2]^+$ ， $[\text{Sc}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ ， $[\text{Sc}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ 和 $[\text{Sc}_3(\text{OH})_5]^{4+}$ 离子的生成常数分别为 $10^{-5.11}$ ， $10^{-10.2}$ ， $10^{-6.14}$ ， $10^{-13.00}$ 和 $10^{-17.47}$ 。 Sc^{3+} 可与 SO_4^{2-} ， CO_3^{2-} ， HCO_3^- ， F^- 和胺以及其它配位基形成络合物。 Sc^{3+} 在络合物中的配位数大多是 6。但在 ScOF 中 Sc 与 4 个 O 和 3 个 F 配位，其配位数为 7。在 ScPO_4 ， ScAsO_4 和 ScVO_4 中，Sc 的配位数是 8。与有机配位基结合时配位数也多是 6。

位数也多是 6。

钪与所有无机酸都起反应,但对铬酸反应较慢,是因其表面形成了铬酸盐层^[9]。在 0.05—0.1mol/LHCl 溶液中钪的溶解速度很快,但随酸度降低而降低,在 0.001mol/L HCl 中溶解甚微^[9]。钪在硫酸和盐酸中的溶解速度常数相同,而在硝酸中低 50 倍。钪与 2.8mol/L NaOH 溶液几乎不起反应,碱浓度增加则缓慢溶解,加热时钪可分解水。金属钪的纯度为 97—99.5% 时,纯度对氧化作用和酸、碱中的溶解作用等化学性质无显著影响,但对物理性能的影响却很大。钪同铝一样具有两性性质。钪盐易水解,其溶液呈弱酸性,钪盐溶液用醋酸钠溶液中和则钪部分沉淀,加硫代硫酸钠煮沸则完全沉淀。用碱中和在 pH = 4.9 开始产生白色胶状 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ [或 $\text{ScO}(\text{OH})$] 沉淀,至 pH = 5.45 沉淀完全,在 pH > 8.5 时 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 又部分溶解形成钪酸根 $[\text{ScO}_3]^{3-}$,在 11.8mol/L NaOH 溶液中最大溶解度为 5.0g $\text{Sc}(\text{OH})_3$ /L,但碱度 > 19mol/L 时溶解度又很小。钪在过量氨溶液中,形成 $[\text{Sc}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 络离子。从钪的电位-pH 图^[10]可知,钪的标准电极电势 $E_0 = -2.077\text{V}$,金属钪的稳定区在水的稳定平衡线(a)的下面,故在各种 pH 的水溶液中钪能分解水,在酸性和中性区域为 Sc^{3+} 和 ScOH^{2+} 离子,在碱性中形成 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 和 ScO_3^{3-} 。在水中和水-乙醇混合液中,钪有单一不可逆极谱还原波, Sc^{3+} 离子在滴汞电极上直接还原到金属而不经 Sc^{2+} 阶段。钪离子在溶液中均为无色,钪盐有收敛性涩味。

2.4 钪的毒性

钪及其化合物的毒性目前研究还很少。动物试验表明,钪的相对毒性比 La, In, Cd, Hg 弱,而比 Al, Y 和 Na 强。钪、钇和稀土元素能使家兔眼角膜持久模糊。将 ScCl_3 分别用静脉或内腹膜注射入鼠体内,其 24 小时致死剂量分别为 440 和 24mg/kg,它将沉积在肝和脾脏中。钪在致癌方面是迟钝的。国际放射防护协会

将放射性核素的危险性分为 4 级， ^{46}Sc 、 ^{47}Sc 和 ^{48}Sc 都属于 C 级。钪很少被人的内脏壁吸收，一旦被吸收则排除很慢，它集积在肝和肾脏中。虽然钪及其化合物对人类健康的毒害尚未肯定，但仍应注意防护。

2.5 合金和金属间化合物^[1]

钪与各种金属的合金体系的研究目前尚不广泛，但钪与钇和稀土元素的性质相似，它们在二元体系中的行为有些相似。钪与铈化合形成第二个高熔点化合物 (Sc_3Re_2 ，熔点 2575°C ， ScN 熔点 2600°C)。钪与铜可形成熔点最低的低共熔体 (875°C ，25 原子% Cu)。通常钪的金属间化合物的熔点比两组份中的较高熔点为低。富钪 Sc_3In 金属间化合物是少数巡回电子铁磁体 (itinerant electron ferromagnet) 之一，因而被广泛研究。

2.5.1 固熔体

一般判断二元金属组份能否形成固熔体，可将各金属元素的电负性对其半径值作图，再以溶剂元素(例如 Sc)的电负性单位 ± 0.4 为长轴，取其半径值的 $\pm 1.5\%$ 为短轴作一椭圆，在其内的元素可与钪形成广范围的固溶体 (extensive solid solution)，在椭圆外的元素预计与钪形成有限的固溶体 (limited solid solution)，但据统计其可靠性分别为 62% 和 85%，不过应用于钪则基本上是成功的。以钪为溶剂金属时，在椭圆内的元素有 Li, Mg, Y, Zr, Cd, In, Sn^{2+} , La, $\alpha\text{-Ce}$, $\nu\text{-Ce}$, Pr, Nd, Sm, Eu^{2+} , Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb^{2+} , Lu, Hf, Th, Pb, $\delta\text{-Pu}$, $\epsilon\text{-Pu}$ 和 Am，而 Al 和 Ac 在椭圆上。考察过 Mg, Y, Zr, In, La, Gd, Ce, Nd, Er, Hf, Th 和 Pu，都能与钪形成广范围的固熔体 (固体溶解度大于 5 原子%)，在椭圆外的金属只有有限的溶解度。不过钛是例外，它在椭圆之外，但能与钪形成广范围的固溶体。再者形成完全可混合的固溶体的组份，必须结晶构造相同，因此具有六方晶格 (hcp) 和体心立方晶格 (bcc) 的金属才能与钪完全混合。能与钪形成广范围

表 21.6 与钪形成的二元和三元体系中间相^[1]

分子式	组成原子% M	结构类型	形成化合物的元素(M)
Sc ₂ M	25.0	Mg ₂ Cd	M = In
Sc ₂ M	33.3	Ni ₃ In	M = Al, In
Sc ₂ M	33.3	Ti ₃ Ni	M = Ni, Co, Pd
Sc ₂ M	33.3	Al ₃ Cu	M = Co
Sc ₂ M	33.3	Co ₃ Si	M = Au
Sc ₂ M	37.5	Mn ₃ Si ₂	M = Ga, Ge, Pb, Sn
ScM	50.0	CsCl	M = Al, Cd, Co, Cu, Au, Ir, Mg, Hg, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Ag, Zn
ScM	50.0	NaCl	M = Sb, Bi 及许多非金属
ScM	50.0	TlI	M = Ga, Ge
Sc ₂ M ₃	60.0	α -L ₃	M = Pu
ScM ₂	66.7	MgZn ₂	M = Fe, Mn, Os, Re, Ru, Te
ScM ₂	66.7	MgCu ₂	M = Al, Co, Ir, Fe, Ni
ScM ₂	66.7	MoSi ₂	M = Cu, Au, Ag
ScM ₂	66.7	AlB ₂	M = Zn
ScM ₂	66.7	ZrSi ₂	M = Ge
ScM ₃	75.0	AuCu ₃	M = Al, Ga, In, Pd, Pt, Rh
ScM ₃	75.0	CdMg ₃	M = Cd, Hg
Sc ₂ M ₇	77.8	Ce ₂ Ni ₇	M = Ni
Sc ₂ M ₇	77.8	Sc ₂ Zn ₇	M = Zn
ScM ₄	80.0	MoNi ₄	M = Au, Ag
Sc ₂ M ₁₄	82.8	Ti ₂ Re ₁₄	M = Re, Tc
ScM ₅	83.3	CaCu ₅	M = Be, Ni
Sc ₂ M ₁₁	89.5	Th ₂ Ni ₁₁	M = Be
ScM ₁₁	92.3	ThMn ₁₂	M = Zn
ScM ₁₃	92.8	NaZn ₁₃	M = Be

三元系

ScM ₂	66.7	MgZn ₂	MM = AlCu, AlFe, AlNi, AlZn
ScM ₂	66.7	Fe ₂ P	MM = CuGe, CuSi
ScM ₂	66.7	InNi ₂	MM = CuGa
ScM ₂	66.7	CeCu ₂	MM = GaNi
ScM ₃	75.0	AlMnCu ₂	MM = AlNi
Sc ₂ M ₂₁	79.3	Th ₂ Mn ₂₁	MM = AlCo, AlNi, AlGa, AlGe
ScM ₁₂	92.3	ThMn ₁₂	MM = AlFe

表 21.6 (续)

分子式	组成原子% M	结构类型	形成化合物的元素(M)
钪代替了其它金属的化合物			
(ScM)M'	50.0	CsCl	MM' = AlCu
(ScM)M'	50.0	γ -TiCu	MM' = HfIr
(ScM) ₂ M ₃	75.0	AuCu ₃	MM' = RAl(R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er), TiPt
(ScM) ₂ M ₃	75.0	HoAl ₃	MM' = RAl(R = Dy, Ho)
(ScM) ₂ M ₃	75.0	TiNi ₃	MM' = RAl(R = Y, Tb, Dy)
(ScM) ₂ M ₃	75.0	BaPb ₃	MM' = RAl(R = Y, Tb)
(ScM) ₂ M ₃	75.0	CdMg ₃	MM' = GdAl

固溶体的 Y, Nd, Gd, Zr 和 Hf, 在 α -相和 β -相都能与钪完全混合, 而 Er 在六方晶 α -相和 La, Ce, Th 和 Pu 在体心 β -立方相可与钪完全混合。

金属间化合物 钪与周期表中 VIIB (Mn 及其同类) 族及其右边的元素(稀有气体除外)都能形成化合物, 而 VIIB 族左边除了 Be 和 Mg 外的其它金属与钪不形成金属间化合物, 但应指出碱金属, Ca, Sr, Ba, Ra, Ac, Mo, W, Tl, Po, At, 稀有气体, 许多镧系和锕系元素目前尚无实验数据。由钪形成的二元和三元体系中间相见表 21.6。

钪原子半径的大小有利于形成 CsCl, MgZn₂ 和 MgCu₂ Laves 相以及 AuCu₃ 型结构。通常稀土金属也与这些金属形成相同结构, 钪与稀土金属的显著差别是它能形成 Sc₂M 相, 以及有 MoNi₄ 结构的 ScM₄ 和 ScM₃ 型化合物, 而稀土金属虽然也形成 R₂M 相和 MoNi₄ 结构, 但远没有钪普遍。钪中间化合物的熔点有 70% 以上比钪的熔点低。迄今比纯钪熔点 (1541°C) 高的化合物有: ScRe₂ (2575°C), ScRu (2210°C), ScRe₃ (2035°C), Sc₃Po₃ (>1840°C), ScRu₂ (1840°C), ScFe₂ (1600°C) 和 ScPd (~1550°C)。由已知稀土 R₂M₃ 相 (M = Pb, Sn) 的资料推测, 可能 Sc₃Pb₃ 和 Sc₃Sn₃ 的熔点为 1600~1900°C。

2.5.2 共晶体

钪与周期表中从 VB 族到 IIIA 族的大多数金属以及 VIIA 族(卤素)元素形成共晶体,从钪与稀土元素的相似性可以预料, IIIA 族和 VIIA 族之间的元素与钪的体系中将存在共晶体。已知富钪共晶体(及其共晶温度和共晶组份)有: Sc-Cu(875℃, 29 原子% Al), Sc-Pd(~900℃, —), Sc-Fe(910℃, 20 原子% Fe), Sc-Al(945℃, 13 原子% Al), Sc-Cr (1080℃, 25 原子% Cr), Sc-Ru(1100℃, —), Sc-Re(1360℃, 1 原子% Re), Sc-V (1410℃, 14 原子% V), Sc-Nb (1500℃, 3 原子% Nb) 和 Sc-Ta (1510℃, 3.2 原子% Ta)。其中 Sc-Cr, Sc-V, Sc-Nb 和 Sc-Ta 是简单的共晶体,其它体系都是共晶与化合物混合型的。可以认为 VIII 族(铁类)和 IIIA 族(Al 类)之间的金属,其共晶体熔点最低。再者在一族之内,原子序数最低的元素一般对降低钪熔点的影响最大。

2.5.3 超导性质

钪的超导化合物(及其转变温度 T_c)为: Sc_3Rh (0.88K), ScGe_2 (1.30K), ScRu_2 (1.67K), ScIr_2 (2.07K), $\text{Sc}_5\text{Re}_{24}$ (2.2K), ScRe_2 (4.2K), ScOs_2 (4.6K)^[1]。具有 E_9 结晶构造的 Sc-Cr 介稳相在接近 6.7K 转变成超导体^[20]; $\text{Sc}_{0.75}\text{Cr}_{0.1875}\text{B}_{0.0625}$ 的 $T_c = 6.4\text{K}$ ^[19]。1.5% Cr-Sc 合金的 $T_c = 2.6\text{K}$, 3.0% Cr-Sc 合金的 $T_c = 2.95\text{K}$ ^[1]。六方晶 ScOs_2 , ScRe_2 , ScRu_2 和立方晶 ScIr_2 有适于超导性的 Laves 相结构,但有 Laves 相的立方晶 ScAl_2 似乎不具有超导性。纯金属钪的超导性见 2.2.4 节。

参 考 文 献

- [1] C. T. Horowitz *et al.* (ed.), Scandium. Its occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy, Biology and Technology. Academic Press(1975).
- [2] J. C. Bailar *et al.*, (ed.) Comprehensive Inorganic Chemistry, 3. Pergamon Press (1973).
- [3] R. C. Weast *et al.* (ed.) Handbook of Chemistry and Physics. 59th ed., (1978—1979), CRC Press.
- [4] Б. И. Коган и др., Скандий (экономический анализ), издатель-

ство АН СССР (1963).

- [5] 核素图表编制组编,《核素常用数据表》,原子能出版社(1977).
- [6] F. H. Spedding *et al.*, *J. phys. Chem.*, 55, 5514—26 (1973); *J. Less-Comm. Metals*, 25, 67—73(1971).
- [7] Я.И. Герасимов и др., Химическая термодинамика в цветной металлургии, VII, Москва, изд. Металлургия (1975).
- [8] 中山大学金属系编,《稀土物理化学常数》,冶金出版社(1978).
- [9] K.A. Gshneidner, *et al.*, *Conf. Ser. Inst. Phys.*, 37, 23—27(1978); *CA* 89:118759; *Report*, IS-M-99, 15pp(1977); *CA* 88:162149.
- [10] T.W. E. Tsang, *Proc. Rare Earth Res. Conf.*, 12th, 2, 347—54 (1976); *CA* 85:131519; *Solid State Commun.*, 20(8), 737—40(1976); *CA* 86:96945; *Report*, IS-M-72, 8pp(1976); *CA* 87:91694.
- [11] G. Traversa, *et al.*, *Thermochimica Acta*, 15, 89—104, (1975).
- [12] F.H. Spedding *et al.*, *Trans. Met. Soc. AIME*, 218(4), 608—11(1960).
- [13] R. Hultgren *et al.*, *Selected Value of the Thermodynamics Properties of the elements*, (1973).
- [14] D.D. Wagman *et al.*, *Natl. Bur. Stand., Tech. Note*, 270—5, 25—7 (1971).
- [15] Я.И. Герасимов и др., *Докл. АН СССР*, 235(4), 846—9(1977); *CA* 87:173615.
- [16] Н.Н. Сирота и др., *Докл. АН СССР*, 236(5), 1120—2(1977); *CA* 88:14550.
- [17] K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, I, 767, 791(1978), North-Holland Publishing Company.
- [18] J. Wittig *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 42(7), 469—72(1979); *CA* 90:131544.
- [19] J.M. Vanderberg *et al.*, *J. Solid State Chem.*, 18(4), 395—6(1976); *CA* 85:170440.
- [20] R.W. McCaullum *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, 11(7), 781—6(1976); *CA* 85:149862.
- [21] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution* (1966).
- [22] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 751(1976).

21.3 钪的无机化合物

钪与金属形成的化合物或合金,已在前面 2.5 节讨论过。本章只谈至少含一个非金属元素的钪无机化合物,但稀有气体元素与钪不生成化合物。某些二组份钪化合物的性质见表 21.7。

3.1 氢 化 钪

在常压下给金属钪通氢气,并在温度 450℃ 保持 16 小时,只能制得 ScH_2 , 即使提高氢气压力高达 35 大气压也不能制得 ScH_3 ^[4]。当 ScCl_3 蒸气和过量还原剂 (Na 或 Mg) 在压力 1 大气压的氢气流中,于温度 800—970℃ 反应,则在金属钪上发生 ScH_2 蒸气沉积成晶核,并进而使晶体长大。 ScH_2 沉积物是黑色立方晶体,空间群 $Fm3m$, $a = 4.7851 \text{ \AA}$ ^[63]。其中 Sc^{2+} 和 H^- 之间主要是离子键,由钪的外部电子形成弱金属键, $\text{Sc}-\text{H}$ 距离为 $2.07 \text{ \AA}$, $\text{Sc}-\text{Sc}$ 距离为 $3.38 \text{ \AA}$, $\text{H}-\text{H}$ 距离为 $2.39 \text{ \AA}$ 。在 298K 时 ScH_2 的离解压力为大约 7Pa。气态 ScH 的 $\Delta H_{\text{gas}} = 198.7 \text{ kJ/mol}$ ^[62]。 $\text{Sc}-\text{H}$ 体系中(图 21.2 和 21.3)有 $\alpha\text{-ScH}_{0.5}$ 和 $\beta\text{-ScH}_{1.5-1.9}$ 相。前者为六方密集堆晶格 (*hcp*), 其电阻随氢浓度增加而增加; 后者是面心立方晶格 (*fcc*), $a = 4.718 \text{ \AA}$ 。氢浓度较高时只有 β -相^[4,5]。在温度 20—400℃ 和压力小于 12 kbar 时, $\text{Sc}-\text{H}$ 体系的温度-压力线的斜率为 $3 \pm 1.5^\circ\text{C/kbar}$ ^[6]。在 $\text{ScH}_{0.5}$ 中氢原子无规则地处于两个六方密集堆晶格的晶隙位置, 氢在其中扩散的活化能为 $0.44\text{--}0.54 \text{ eV}$ ($41.8\text{--}52.3 \text{ kJ/mol}$)。在 $\text{ScH}_{1.7-1.8}$ 中 CaF_2 型结构八面体的许多空洞被氢占有。氢扩散活化能随氢浓度增加而增加。在 $\text{Sc}-\text{H}$ 体系中, 温度范围在 $600.9\text{--}1052.6^\circ\text{C}$ 和氢压直到一大气压时, 存在 $\text{ScH}_{0.5}$ 和 ScH_2 两

表 21.7 二组份钛无机化合物的某些性质^[1,2,3,4,5,6,7,8,9,10]

化合物	结 晶	晶格参数		密度 (g/cm ³)	-ΔH _f (kJ/mol)	-ΔG _f (kJ/mol)	-ΔS _f (J/mol·K)	S ₂₉₈ (J/mol·K)	C _{p,298} (J/mol·K)
		晶系	a(A) b, c 或 α, β						
ScH ₂	立方	立方	4.8735	2.851	200.4	157.3	145.2	92	
ScF ₃	立方	立方	4.011	3.84	1585.3	(1505)	(268)	706	83.3
ScCl ₃	菱形	菱形	6.975 α54.4		943.1	(864.4)	(263.6)	105.3	91.67
ScBr ₃	菱形	菱形	7.352 α53.83	3.933 ^[7]	743.1			153.6	
ScI ₃	菱形	菱形	7.955 α53.41		552 ^[8]			197.5 ^[10]	
Sc ₂ O ₃	立方	立方	9.845	3.864	1908.6	1819.3	299.6	76.98	94.2
ScS	立方	立方	5.199	3.66	413±12		(-56.5)		
Sc _{1-x} Th _x S ₂	菱形	菱形	6.331 α33.57		181.2		(-236.0)		
Sc ₂ S ₃	斜方	斜方	10.41 b7.38 c22.05	2.89	(1096)	979	(123.4)		
ScSe	立方	立方	5.398		(356)		(-69.0)?		
Sc ₂ Se ₃	斜方	斜方	10.841 b7.670 c22.977	4.55	(941)		(-161.1)?		

ScTe	?	六方?	4.12	ϵ 6.748	5.65	(301)		(-76.1)
Sc ₂ Te ₃	Sc ₂ Te ₃	菱形	13.72	α 17.20	5.26	(711)		(182.0)
ScN	NaCl	立方	4.496	—	4.34	297.9	(353)	(149)
ScP	NaCl	立方	5.3088	—	3.365	(=285)		15.9
ScAs	NaCl	立方	5.4638	—		272.7		
Sc ₂ C	Fe ₂ N	立方	4.67	—				
Sc ₂ C	CdCl ₂	菱形	3.337	ϵ 16.347		(1520K)		(1520K)
Sc ₂ C ₃	反-Th ₃ P ₄	立方	7.2070	—		100.8 (1615K)		5.0 (1615K)
Sc ₁₃ C ₁₀	Sc ₁₃ C ₁₀	立方	8.5268	—		114.2	103	6.7
ScC	NaCl	立方	4.51	—	3.39	(1795K)	(1795K)	(1795K)
Sc ₁₃ C ₁₁	Sc ₁₃ C ₁₁	四方	7.50	ϵ 15.00		131	108	12.6
Sc ₂ Si ₃	Mn ₂ Si ₃	六方	7.80	ϵ 5.812				
ScSi	Ti11	正交	3.988	ϵ 9.882				
				ϵ 3.659				
Sc ₂ Si ₅	AlB ₂	六方	3.646	ϵ 3.881				
SeB ₂	AlB ₂	六方	3.147	ϵ 3.516	3.67	(265)	(279)	(384)
ScB ₄			4.435	—	2.20			
ScB ₁₂	ScB ₁₂	四方	5.22	ϵ 7.34				

注：数据是逸出热新的或平均值，除注明者外均为 298K 的结果。

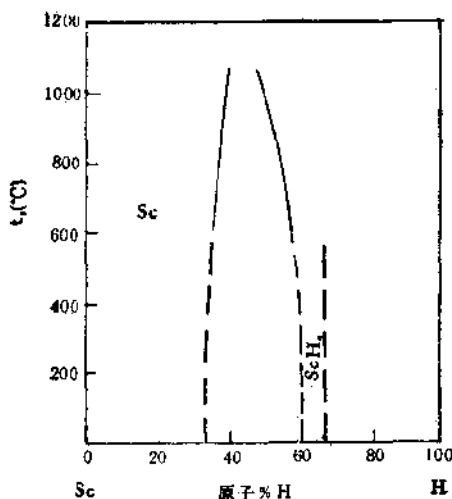


图 21.2 Sc-H 体系

个相,其平衡氢压满足方程式^[15]

$$\log P_{\text{atm}} = 7.528 - \frac{10477}{T}$$

$\text{ScH}_{0.37}$ 和 ScH_2 的奈特移动分别为 0.15% 和 0.07%。自旋-点阵弛豫常数 T_1, T_2 分别为 4.9 和 25.0 sK。室温时 $\text{ScH}_{1.38}$ 的压缩率为 $9.17 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ ；体积、杨氏和切变模量分别为 10.9×10^{10} , 15.6×10^{10} 和 $6.2 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ ；泊松比为 0.261, 德拜温度为 759K^[1]。在温度 50K 以下时, 钪及其氢化物的磁化率随温度降低而增加, 50K 以上时随温度增加而降低^[7]。

H_2 与 ScM_2 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 反应得 $\text{ScM}_2\text{H}_{1.4}$ 型氢化物相。其热稳定性依 $\text{ScNi}_2 < \text{ScCo}_2 < \text{ScFe}_2$ 次序增加^[62]。 $\text{ScFeH}_{1.3}$ 为 MgNi_2 型结构, 晶格参数为 $a = 5.18 \text{ \AA}$, $c = 16.67 \text{ \AA}$ 。 $\text{ScMn}_2\text{H}_{1.3}$ 为 MgZn_2 型结构, 晶格参数 $a = 5.49 \text{ \AA}$, $c = 8.86 \text{ \AA}$ 。 $\text{ScFe}_2\text{H}_{1.5}$ 和 $\text{ScMn}_2\text{H}_{1.5}$ 的可逆分解温度分别为 140 和 260°C。

ScH_2 可用作粒子加速器的靶材, 其中 H 改为 D (氘) 或 T (氚)

时，可作为铀矿探测器的元件。由于过渡金属氢化物可作为氢能源的储氢材料和各种催化剂，以致氢化钪已受到人们重视。

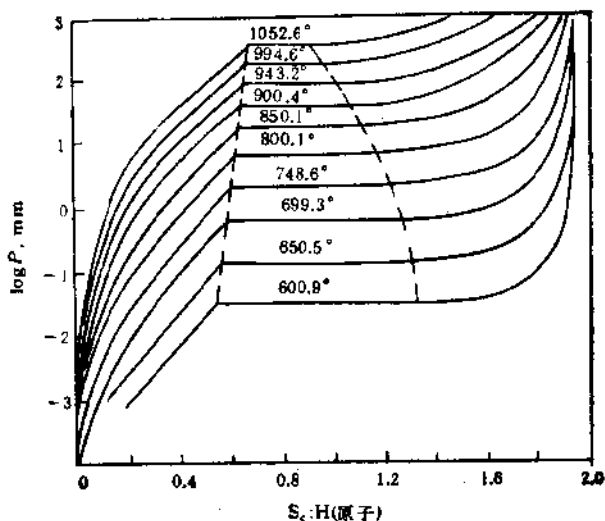


图 21.3 Sc—H 体系压力组成图

3.2 卤化钪

钪与 VIIA 族元素 (X) 通常形成 ScX_3 化合物(但缺少砷与钪的化合物的资料)。低价卤化钪有 ScX_2 (X = F, Cl, Br, I), $\text{ScCl}_{1.5}$, $\text{ScBr}_{1.5}$, $\text{ScI}_{1.5}$, ScX 等形式。无水卤化钪都易吸水,除 ScF_3 外其它卤化钪都易溶于水。卤化钪多呈二聚物 $\text{Sc}_2\text{X}_6 \cdot 12\text{-H}_2\text{O}$ 形式存在^[8]。将 Sc_2O_3 或 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 与相应的氢卤酸反应,则得水合卤化钪。无水卤化钪宜用金属钪与卤素直接反应,或在非水溶液中制备它。而水合卤化钪直接脱水,得到的卤化钪往往夹杂有碱式盐。 ScX , ScX_2 , ScX_3 等卤化钪在 298.15—3000K 的热力学函数值已有报道^[9,10]。某些性质见表 21.7 和 21.8。

表 21.8 卤化钪的某些物理化学性质^[1,19]

卤化物	熔点℃	沸点℃	熔热 ΔH_m (kJ/mol)	蒸发热 ΔH_v (kJ/mol)	升华热 ΔH_s (kJ/mol)	蒸气压 $\log P_{(atm)} = A - \frac{B}{T}$		
						温度范围 (K)	A	B
ScF ₃	1352	1607	62.63	239.99	367.4	1335—1528	8.624	17930
ScCl ₃	968	1342	67.4	192	274.5	1074—1227	13.61	13470
ScBr ₃	970	(933)	(79)		(285)	1055—1199	11.47	13770
ScI ₃	953	(912)	(75)		271	1013—1179	11.29	13330

注：温度是根据国际实用温标-1968 (IPTS-68)。

3.2.1 氟化钪

Sc₂O₃ 与无水 HF 或 NH₄F 作用制得 ScF₃。或用钪盐的水溶液加 HF 则产生 ScF₃·H₂O 沉淀，再干燥脱水得 ScF₃。它是白色粘性沉淀，在空气中干燥则成陶瓷状无定形块，破碎后则成微细结晶，其晶型等性质见表 21.7 和 21.8，结构如图 21.4。其中钪原子由 6 个 F 原子配位成畸变八面体。Sc-F 距离为 2.02 Å，Sc-Sc 距离为 4.02 Å，F-F 距离为 2.71 Å^[20]。在 430℃ 和 100 kbar 下，

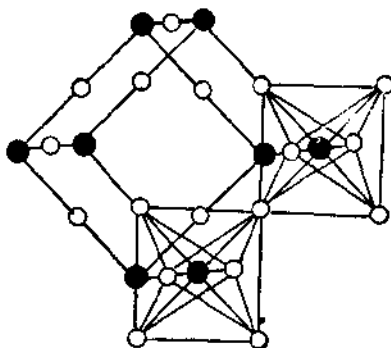


图 21.4 理想的氟化钪结构

ScF₃ 晶型转变成 ScF₃(II) 介稳新相, 同时配位数由 6 增加到 9⁽⁴¹⁾。该新相属斜方晶系, 空间群 *Pnma*, $a = 6.058 \text{ \AA}$, $b = 6.558 \text{ \AA}$, $c = 4.238 \text{ \AA}$, $Z = 4$; $d_{(111)} = 4.00$, $d_{(110)} = 3.84 \text{ g/cm}^3$ 。

固体 ScF₃ 的热力学数据见表 21.7 和 21.8。气态 ScF 在温度 0K 时的离解能 $D_0^\circ = 590 \text{ kJ/mol}$, 298K 时 $\Delta H_f^\circ = -138.9 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^\circ = -164.4 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = 222.21 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $C_p^\circ = 32.4 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ 。气态 ScF₂ 的 $\Delta H_f^\circ = -642.7 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^\circ = -655.2 \text{ kJ/mol}$, $S_{298}^\circ = 280.3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $C_p^\circ = 48.1 \text{ kJ/K} \cdot \text{mol}$ 。

金属钪和过量 ScF₃ 的混合物在 $\sim 2000 \text{ K}$ 加热, 可产生 ScF₂ 分子。它是高度离子性的, 其近似的电子结构似乎是 $F^- \text{Sc}^{2+} F^{-(42)}$ 。

新沉淀的 ScF₃ 微溶于水或过量 HF, 老化后溶解度减小。ScF₃ 易溶于氟化物盐溶液而变成络合物。在离子强度 0.5 mol/L 的过氯酸溶液中, 钪的氟化络合物有 ScF^{2+} , ScF_2^+ , $\text{ScF}_3(\text{水合})$, $\text{Sc}_2\text{F}_7^{3+}$ 和 ScF_4^- 等形式。它们平衡反应和平衡常数见表 21.9。

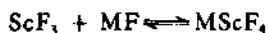
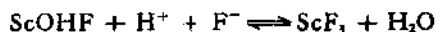
表 21.9 水溶液中 Sc^{3+} 的氟化物络合反应

平衡反应	K_{eq}	ΔH_{298}° (kJ/mol)	ΔS_{298}° (J/mol · K)
$\text{Sc}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{ScF}^{2+}$	1.2×10^7	1.255	121 ± 13
$\text{ScF}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{ScF}_2^+$	6.4×10^7	-6.3	79 ± 13
$\text{ScF}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{ScF}_3(\text{水合})$	3.0×10^7	-3.3	67 ± 17
$\text{ScF}_3(\text{水合}) + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{ScF}_4^-$	7.0×10^4		

在温度 25°C 和 0.5 mol/L NaClO₄ 水溶液中研究过 $\text{Sc}^{3+} \cdot \text{F}^-$ 体系, 得到二元氟化钪络合物 $[\text{ScF}_n]^{(3-n)+}$ 的生成稳定常数为 $\log \beta_1 = 6.18 \pm 0.02$, $\log \beta_2 = 11.52 \pm 0.05$, $\log \beta_3 = 15.8 \pm 0.4$, 并得到 ScF_4^- 的生成热 $\Delta H_{298}^\circ = -200.8 \pm 12.6 \text{ kJ/mol}^{(43)}$ 。

这些钪络合物之所以比相应的铝或铁的络合物更稳定, 是由于其生成焓值更负而不是熵的影响。从氟化物盐溶液中可析出 $\text{M}_3[\text{ScF}_6]$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}$) 无色结晶 ($\text{ScF}_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Sc}^{3+} + 6\text{F}^-$,

$K = 5 \times 10^{-13}$), 在水溶液中 $(\text{NH}_4)_3[\text{ScF}_6]$ 水解产生 $(\text{NH}_4)_2\text{-ScF}_5$ 和 $\text{NH}_4\text{ScF}_4^{(1)}$ 。在 $\text{Sc}^{3+}\text{-MF-H}_2\text{O}$ 体系中存在下列诸平衡反应(忽略了水合的 H_2O):



从溶液中可析出各种化合物: $\text{ScF}_3 \cdot 0.16\text{H}_2\text{O}$, $\text{KScF}_4 \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaScF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_3\text{ScF}_6 (\text{M}=\text{NH}_4, \text{Na})$, $\text{K}_2\text{ScF}_5 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cs}_2\text{ScF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。 $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ 在水中是 3:1 电解质, 在 pH7.5--7.7 分解成 ScF_3 沉淀。在 $\text{ScF}_3\text{-HF-H}_2\text{O}$ 体系中存在 0°C 时 ScF_3

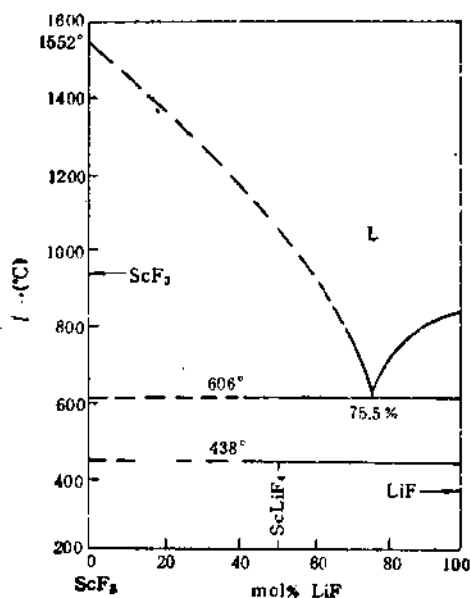


图21.5a $\text{ScF}_3\text{-LiF}$ 体系

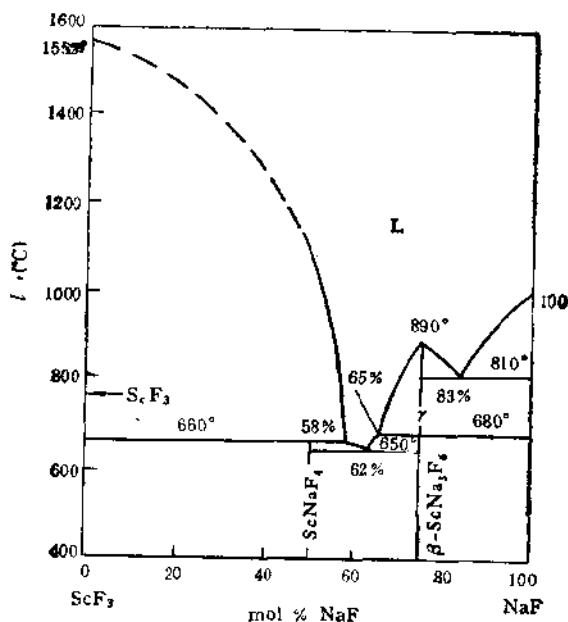


图 21.5b ScF_3 -NaF 体系

的溶解度甚微,但结晶出 $\text{ScF}_3 \cdot 0.8\text{HF}$, $\text{ScF}_3 \cdot 1.85\text{HF}$ 和 $\text{ScF}_3 \cdot 2.85\text{HF}$ 等新相。在 Sc_2O_3 -HF- H_2O 体系中,在 0°C 时经 2.5—3 天后达到平衡,析出的固相是 $\text{ScOF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ScOF 和 ScF_3 ^[1]。氟化钪用碱熔融则分解,用浓硫酸不易使它分解完全。

ScF_3 -LiF 体系中只有一种化合物 ScLiF_4 ,但其结构不详。 ScF_3 -NaF 体系有两种化合物(如图 21.5): ScNaF_4 为六方晶系,晶格参数为 $a = 12.97 \text{ \AA}$, $c = 9.27 \text{ \AA}$ 。 ScNa_3F_6 相与 β -和 γ -冰晶石 (AlNa_3F_6) 相的结构相同, β - ScNa_3F_6 的晶格参数为: $a = 5.68 \text{ \AA}$, $b = 5.81 \text{ \AA}$, $c = 8.12 \text{ \AA}$; $\beta = 90.75^\circ$ 。由 ScF_3 和 NaF 反应得到 ScNa_3F_6 。它的 $\Delta H_f = -59.8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_m = 126 \text{ kJ/mol}$ 。 ScNaF_4 在 946°C 的离解热为 322 kJ/mol ,人们对它的蒸气压、活度、摩尔自由能和摩尔焓已有研究^[1]。在 ScF_3 -KF 体系

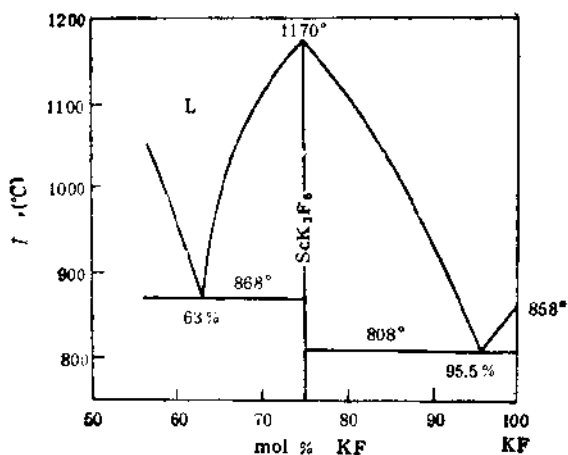


图 21.5c ScF_3 -KF 体系

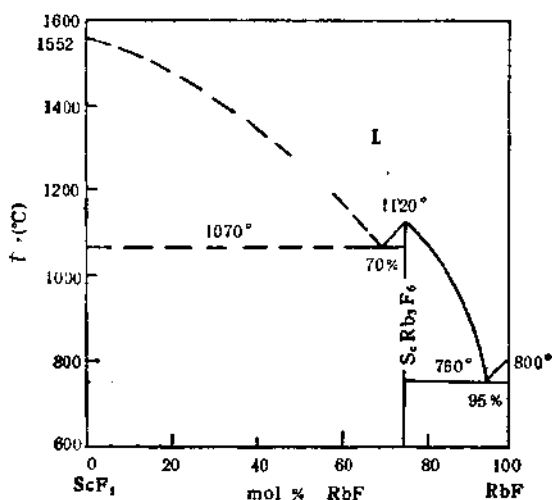


图 21.5d ScF_3 -RbF 体系

中只有一个化合物 ScK_3F_6 ，其熔点为 1170°C ，它有立方的 TiK_3F_6 型结构， $a = 17.46 \text{ \AA}$ 。 ScF_3 -RbF（或 CsF ）体系也只有一种化

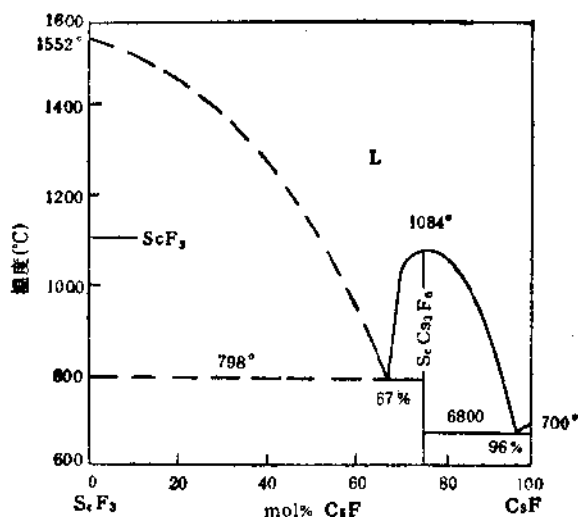


图 21.5a ScF_3 - CsF 体系

合物, ScRb_3F_6 和 ScCs_3F_6 都是冰晶石型结构, 熔点分别为 1120°C 和 1084°C 。 ScF_3 - NH_4F 体系的化合物 $\text{Sc}(\text{NH}_4)\text{F}_6$ 有四方晶系 AlKF_6 型的结构, $a = 4.06 \text{ \AA}$, $c = 6.67 \text{ \AA}$; 而 $\text{Sc}(\text{NH}_4)_2\text{F}_6$ 在低温时为立方晶 α -型, $a = 9.26 \text{ \AA}$, 高温时为新型四方晶格, $a = 6.49 \text{ \AA}$, $c = 9.45 \text{ \AA}$, 其在室温时的热容为 $376.6 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。 在此体系中也有 $\text{Sc}(\text{NH}_4)_2\text{F}_6$ 化合物存在^[1]。

ScF_3 - LiF - CsF 体系中有三个三元共晶点, 共晶温度(和组成, mol%) 为: $E_1, 438^\circ\text{C}$ (0.1% ScF_3 , 39.9% LiF , 60% CsF), $E_2, 432^\circ\text{C}$ (0.12% ScF_3 , 53.0% LiF , 46.88% CsF), $E_3, 584^\circ\text{C}$ (23% ScF_3 , 51% LiF , 26% CsF) (见图 21.6)。 ScF_3 - NaF - KF 体系(图 21.7)中三元共晶点为 674°C , 其组成为 (mol%): 5% ScF_3 , 35% NaF 和 60% KF 。 ScNa_3F_6 和 ScK_3F_6 形成一连续系列固溶体, 位于这两类化合物连线之间的化合物 ScNaK_2F_6 , 有钙钛矿型立方变形结构, $a = 8.482 \text{ \AA}$ 。 类似地, $\text{ScNaCs}_2\text{F}_6$ 与 ScNaK_2F_6 的结构相

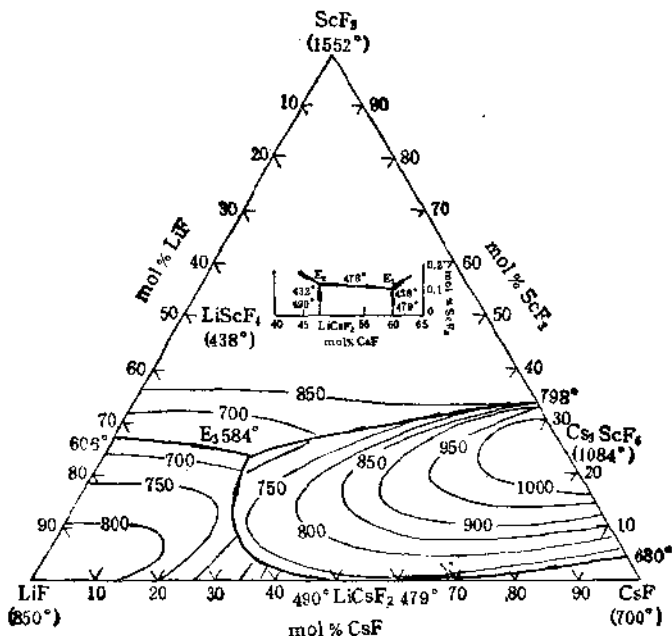


图 21.6 ScF_3 - LiF - CsF 液相体系, 上部空白处表示 LiCsF_2 中间相附近部分

同, 其晶格参数 $a = 8.853 \text{ \AA}$, 这是饶有趣味的, 因为 $\alpha\text{-ScNa}_3\text{F}_6$ 有单斜晶结构, 而 ScK_3F_6 有立方结构, 其晶格参数 a 大约为 $\text{ScNa-K}_3\text{F}_6$ 者的二倍, 显然沿着此连接线可能是些有益的结构。

ScF_3 - MgF_2 (或 CaF_2) 体系都只形成简单的共晶体, 但 ScF_3 - CaF_2 体系有宽广的两端固溶区 (terminal solid solution) (见图 21.8 a, b), CaF_2 在 ScF_3 中比 ScF_3 在 CaF_2 中更易溶解, 这与 ScF_3 - MgF_2 体系不同。

ScF_3 与 SrF_2 可形成 $\text{Sc}_{0.82}\text{Sr}_{1.18}\text{F}_5$ 中间相, 它与单斜晶 $\alpha\text{-SrFeF}_5$ 型同结构, 晶格参数为: $a = 14.61 \text{ \AA}$, $b = 7.28 \text{ \AA}$, $c = 7.03 \text{ \AA}$, $\beta = 95.13^\circ$, 高温时在 SrF_2 中可溶 15mol% ScF_3 [1]。

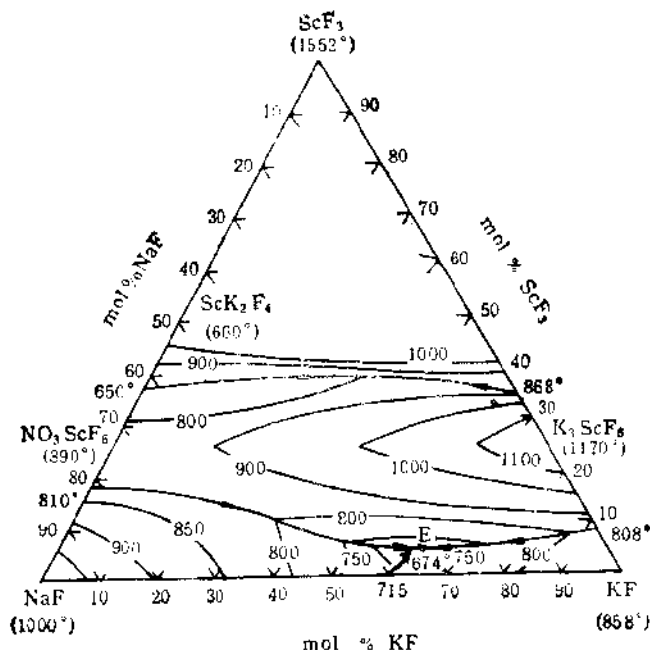


图 21.7 ScF_3 -NaF-KF 液相体系

ScF_3 - BaF_2 体系也有 $\text{Sc}_{0.82}\text{Ba}_{1.27}\text{F}_5$ 中间相, 该化合物在 855°C 发生相变(α -相变成 β -相), α - $\text{Sc}_{0.82}\text{Ba}_{1.27}\text{F}_5$ 相与有 α - SrFeF_6 型结构的相应铈化合物同结构, 晶格参数为: $a = 15.11 \text{ \AA}$, $b = 7.27 \text{ \AA}$, $c = 7.00 \text{ \AA}$, $\beta = 102.5^\circ$. β -相的熔点为 965°C . ScF_3 - BaF_2 体系也有宽广的两端固溶区(见图 21.8 c).

人们曾研究过在 830K 的 PbF_2 - ScF_3 体系中 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$, ($0 \leq x \leq 0.17$) 的组分区域, 发现只有在无序的萤石相中出现固溶体, 这与同类型的 PbF_2 - InF_3 体系不同. AgF 和 ScF_3 在高温加热, 可制得三元氟化物 Ag_3ScF_6 和 AgScF_4 . 前者为 Na_3AlF_6 型单斜晶结构, 而后者为结构类型尚不知道的新的单斜晶. 此外, 还制得了新型络合物 Ag_3MScF_7 , ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$)^[63].

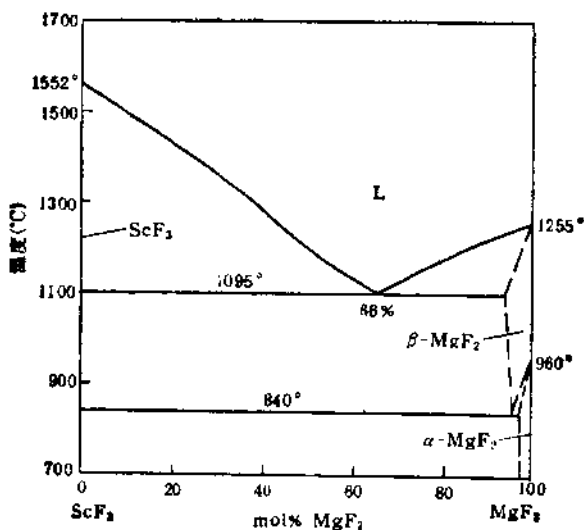


图 21.8a ScF_3 - MgF_2 体系

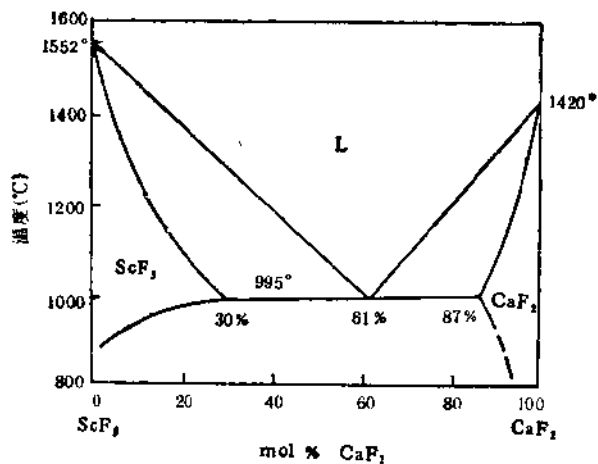


图 21.8b ScF_3 - CaF_2 体系

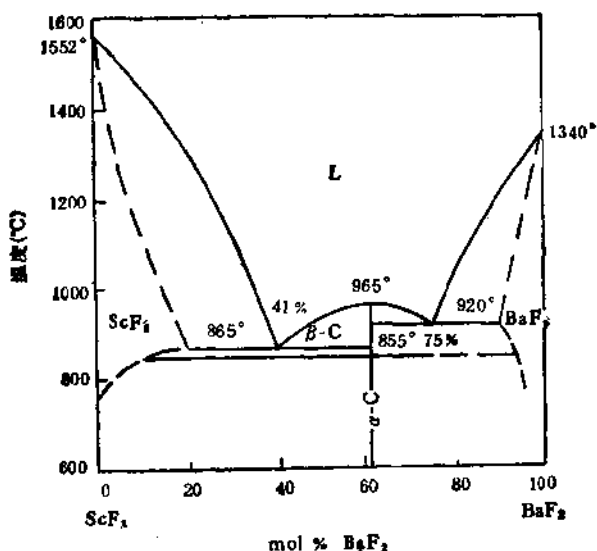


图 21.8c ScF_3 - BaF_2 体系

TlF_3 - ScF_3 体系中有化合物 TlScF_6 , 其结构与 VF_3 相同^[63]. ScF_3 - YbF_3 体系中, 在 1065°C 和组分为 65 mol% YF_3 处出现共晶^[62].

卤氧化物 ScOF , ScOCl 和 ScOBr 由相应的卤化钪或碱式卤化钪在 600 — 700°C 反应而得^[1,17]. ScF_3 和 Sc_2O_3 在 1000°C 加热, 或 ScF_3 在湿氮气中 800°C 加热均可得 ScOF . 它在高温时是立方晶系. 空间群为 $O^5h\text{-}Fm3m$. $a = 5.575 \text{ \AA}$, $Z = 4$. 低温时为单斜晶系. 空间群为 $P2_1/c$, $a = 5.1673 \text{ \AA}$, $b = 5.1466 \text{ \AA}$, $c = 5.2475 \text{ \AA}$, $\beta = 99.70^\circ$, $Z = 4$ ^[1], 密度为 3.05 g/cm^3 . 每个 Sc 离子由 4 个 O 和 3 个 F 配位^[16]. 在 1200°C 和 100 kbar 下 ScOF - ScF_3 体系中, ScF_3 量高时为 Sc_3OF_4 化合物, 它是六方晶系, 空间群 P_3 ; $a = 11.59 \text{ \AA}$, $c = 8.08 \text{ \AA}$, $Z = 1$ ^[16]. 碱式氟化钪 $\text{Sc}(\text{OH})_2\text{F} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sc}(\text{OH})_2\text{F} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 在干燥空气中分两

步脱水在 470℃ 变成 $\text{ScOF}^{[17]}$ 。

3.2.2 氯化钪

Sc_2O_3 与 CCl_4 、 $\text{CCl}_2 + \text{Cl}_2$ 或 NH_4Cl 反应则得 ScCl_3 ，或蒸发 ScCl_3 的盐酸溶液也得 $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，再在 HCl 或 Cl_2 气流中脱水得 ScCl_3 ，或将 Sc_2O_3 与碳混合，在氯气中反应，再升华净化得纯 ScCl_3 。

ScCl_3 是白色微细结晶，其晶型和物理化学性质等见表 21.7 和 21.8。在晶格中 $\text{Sc}-\text{Cl}$ 距离为 2.32 Å。固体 ScCl_3 蒸发时，蒸气相中有 ScCl_3 ， Sc_2Cl_6 ， Sc_3Cl_9 和 $\text{Sc}_4\text{Cl}_{12}$ ，等组份存在，在 873—1183 K 蒸发时， $[\text{ScCl}_3]:[\text{Sc}_2\text{Cl}_6]:[\text{Sc}_3\text{Cl}_9] = 0.01:1:0.001^{[19-21]}$ 。蒸发成二聚物时， $\Delta H^0 = 265.3 \text{ kJ/mol}$ ， $\Delta S^0 = 192.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。蒸发成单聚物时， $\Delta H^0 = 268 \text{ kJ/mol}$ ， $\Delta S^0 = 215.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。气体 ScCl_3 的 $\Delta H_{f,298}^0 = -657 \text{ kJ/mol}$ ， $\Delta G_{f,298}^0 = -640 \text{ kJ/mol}$ ， $S_{298}^0 = 320.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^{[22]}$ 。在 298 K 时二聚反应 $2\text{ScCl}_{3(g)} \rightleftharpoons (\text{ScCl}_3)_2(g)$ 的 $\Delta H^0 = -199.2 \text{ kJ/mol}$ ，再聚合成 $(\text{ScCl}_3)_3(g)$ 的 $\Delta H^0 = 223.0 \text{ kJ/mol}^{[23]}$ ， $(\text{ScCl}_3)_2(g)$ 的 $\Delta H_{f,298}^0 = -1572.8 \text{ kJ/mol}$ ， $\Delta G_{f,298}^0 = -1435 \text{ kJ/mol}$ ， $S_{298}^0 = 495.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^{[21,23]}$ 。 $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 $\Delta H_{f,298}^0 = 2810 \text{ kJ/mol}^{[21]}$ 。气体 ScCl 的 $\Delta H_{f,298}^0 = 112.5 \text{ kJ/mol}$ ， $\Delta G_{f,298}^0 = 86.2 \text{ kJ/mol}$ ， $S_{298}^0 = 234.3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ， $C_{p,298}^0 = 35.14 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。气体 ScCl_2 的 $S_{298}^0 = 303.3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ， $C_{p,298}^0 = 52.7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。

$\text{Sc}-\text{ScCl}_3$ 体系中的化合物除 ScCl_3 而外还有 ScCl_4 ，存在(见图 21.9)。

在 877—900℃ 时过量 Sc 与 ScCl_3 反应可生成金属键结构的 ScCl 和 $\text{Sc}_7\text{Cl}_{10}$ 。前者为 $\text{Cl}-\text{Sc}-\text{Sc}-\text{Cl}$ 层状结构，属三方晶系，空间群 R_{3c} ， $a = 3.473 \text{ Å}$ ， $c = 26.71 \text{ Å}$ ， $Z = 6$ ；后者为单斜晶系，空间群 $C_{2/m}$ ， $a = 18.62 \text{ Å}$ ， $b = 3.5366 \text{ Å}$ ， $c = 12.25 \text{ Å}$ ， $\beta = 91.98^\circ$ ， $Z = 2^{[24]}$ 。

Sc 与 ScCl_3 在密封的铝容器中于 940—960℃ 加热几周则得

到 Sc_2Cl_6 。它的结构复杂，包括两种类型用 Cl 原子桥连起来的

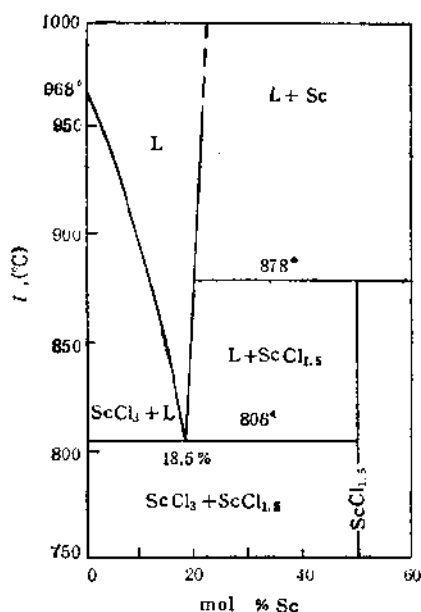


图 21.9 Sc- ScCl_3 体系

链。两种类型都由八面体成直线排列而成，每个八面体在相邻的顶点连接下一个八面体。一种链由 Cl 原子与八面体中心的 Sc 组成；而另一种链由 Sc 原子组成，其中有一些与 Cl 配位。Sc—Sc 键距 3.021 Å。如果实验类似地进行，但温度改为 890—900°C 则得 $\text{Sc}_2\text{Cl}_{12}$ 。它由 Sc^{3+} 和 $\text{Sc}_6\text{Cl}_{12}^{2-}$ 簇组成，其中 Sc—Sc 键距为 3.204 Å 和 3.234 Å^[62]。

$\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加热到 200°C 则完全脱水，温度再提高则变成 $\text{Sc}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 和 ScOCl ，赤热后分解成 Sc_2O_3 。室温时 $\text{Sc}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 和 $\text{Sc}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的生成自由能分别为 -1156 和 -2240 kJ/mol， $\text{Sc}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 的生成热为 -1268 kJ/mol，标准熵为 109 J/mol · K。ScOCl 的 $\Delta H_f^\circ = -957.3$ kJ/mol，离解热为 $\Delta H_d^\circ = 359.8$ kJ/mol，离解熵为 $S_d^\circ = 262.3$ J/mol · K^[18]。

ScCl₃-CsCl 体系有 Sc₂Cs₃Cl₄ (即 2ScCl₃ · 3CsCl) 和 ScCs₃Cl₆ (即 ScCl₃ · 3CsCl) 两个中间相, 它们的熔点分别为 691℃ 和 878℃。Cs₃ScCl₆ 为 Cs₃Tl₂Cl₆ 型结构, 空间群为 $R\bar{3}c$, $a = 12.707(2) \text{ \AA}$, $c = 18.117(4) \text{ \AA}$ ^[61]。Cs₃Sc₂Cl₉ 在温度 695—700℃ 用铈还原, 则得发亮光蓝色的 CsScCl₃ 产物。它是六方晶钙钛矿 CsNiCl₃ 型的结构, 空间群 $P63/mmc$, $a = 7.350(2) \text{ \AA}$, $c = 6.045(3) \text{ \AA}$ ^[62]。在 750℃ 铝容器中将 A₃ScX₃ (A = Cs 或 Rb, X = Cl 或 Br) 和 CsI₃ 与 Sc 反应, 可制得 RbScX₃ (X = Cl, Br) 和 CsScX₃ (X = Cl, Br, I)。这些化合物都是 CsNiCl₃ 型结构。但人们试图制备 KScX₃ (X = Cl, Br, I) 和 RbScI₃ 却失败了。RbCl-ScCl₃-CsCl 体系中, 准二元系 Rb₃ScCl₆-Cs₃ScCl₆ 部份是一系列连续固溶体。ScCl₃ 与 MgCl₂ 混合物在气相平衡中的络合物有 MgScCl₃, Mg₂ScCl₄ 和 MgSc₂Cl₅ 等。在 ScCl₃-MCl₂ (M = Ca, Sr, Ba) 体系中, 也存在气相络合物 MScCl₃^[63]。一系列 Cs₂Li-MCl₆ (M = Sc, Y, La—Nd, Sm—Lu, V, Cr 或 In) 型化合物, 可以由含 Cs : Li : M = 2 : 1 : 1 的浓盐酸溶液蒸发而制得。这些化合物有立方晶或六方晶结构, 这取决于 M³⁺ 阳离子的离子半径。Cs₂LiScCl₆ 与 Cs₂NaCrF₆ 的结构相同^[63]。

无水 ScCl₃ 极易吸水, 在温度 25℃ 时溶解度为 43.2%, 由于水解, 水溶液呈酸性。在温度 25℃ 时, ScCl₃ 的溶解热为 197.1 kJ/mol, 在水溶液中的络合反应有 $\text{Sc}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ScCl}^{2+}$, 其稳定常数 $K_{298} = 11.7$, $\Delta H_{298}^0 = -6.3 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_{298}^0 = \pm 8.3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ $\text{ScCl}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ScCl}_2^+$, 其 $K_{298} = 10.9$, $\Delta H_{298}^0 = -7.1 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_{298}^0 = -4.2 \pm 17 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ^[1]。在高浓度 HCl 中为 ScCl₄⁻ 离子, 在 2—8 mol/L HCl 中为 ScCl₂⁺ 和 ScCl₄⁻, 在很稀的盐酸中主要为 Sc(OH)₂²⁺ 形式, 在稀盐酸中未发现负络离子, 而只有 ScCl₂⁺, ScCl₄⁻ 和 ScCl₃^[1]。在含过氯酸铈的 LiCl 溶液中形成 ScCl₃ 和 ScCl₄⁻, 其稳定常数分别为 3×10^{-3} 和 10^{-11} ^[12]。ScCl₃-KCl-H₂O 体系中的络合物为 $\text{K}_{(n+2)}(\text{Sc}_n\text{Cl}_{(n+2)})^{-(n+2)}$, 其中铈配位数为 4—6。ScCl₃ 在温度 25℃ 的盐酸中, 溶解度随酸度增加而降低

(直到 16% HCl), 此后又随酸度增加而增加(直到 18% HCl), 这可能是由于与 Cl^- 发生络合反应^[4]. 在碱性(14 mol/L NaOH) 溶液中, 主要的溶解形式是 $[\text{Sc}(\text{OH})_4]^-$.

3.2.3 溴化钪

将 Sc_2O_3 溶于 HBr, 再加 NH_4OH 使 $\text{NH}_4\text{Br}:\text{ScBr}_3 = 9:1$, 因生成 ScBr_4^- 可防止 Sc^{3+} 水解, 蒸干后在 P_2O_{10} 上干燥得无水 ScBr_3 . 它是纯白色结晶, 有时因含游离溴而呈淡褐色. 在常温下真空升华, 则得珍珠光泽的叶状菱形结晶. 晶型和热力学等性质见表 21.7 和 21.8. ScBr_3 晶格中 $\text{Sc}-\text{Br}$ 距 $2.47 \text{ \AA}$. $\text{Sc}-\text{ScBr}_3$ 体系中有 $\text{ScBr}_{1.5}$, $\text{ScBr}_{2.30}$, $\text{ScBr}_{2.24}$, ScBr 和 ScBr_2 等介稳相^[9,10,7]. $\text{ScBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在温度 260°C 完全脱水, 热分解过程与 ScCl_3 相似. ScBr_3 易吸水, 它在温度 25°C 的溶解热为 230.5 kJ/mol . Sc^{3+} 与 Br^- 的络合反应有: $\text{Sc}^{3+} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{ScBr}^{2+}$, 稳定常数 $K_{298} = 16.1$, $\Delta H_{298}^0 = -2.1 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_{298}^0 = 13 \pm 8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. $\text{ScBr}^{2+} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{ScBr}_2^+$, $K_{298} = 3.3$, $\Delta H_{298}^0 = -2.5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_{298}^0 = 0 \pm 8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ^[4]. $\text{ScBr}_{1.5}$ 是弱顺磁性, 室温摩尔磁化率为 $2.0 \times 10^{-3} (\text{SI/mol})$, 在 77°K 时增至 $3.14 \times 10^{-3} (\text{SI/mol})$ ^[4]. 气态 ScBr_2 的 $S_{298}^0 = 324.7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $C_{p,298}^0 = 54.4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

3.2.4 碘化钪

金属钪与 HgI_2 或 I_2 蒸气反应, 或 Sc_2O_3 与 AlI_3 反应均可制得 ScI_3 ; 或用 Sc_2O_3 与 HI 水溶液作用得 $\text{ScI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 再加 NH_4I , 蒸干脱水制得 ScI_3 ^[27,29]. 它在室温下为淡黄色, 加热则呈暗赤褐色. 晶格参数和热力学等性质见表 21.7 和 21.8. ScI_3 晶格中 $\text{Sc}-\text{I}$ 距为 $2.68 \text{ \AA}$. 气态 ScI_3 的 $\Delta H_{f,298}^0 = -276 \text{ kJ/mol}$, $S_{298}^0 = 432.2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $\text{Sc}_2\text{I}_6(g)$ 的 $\Delta H_{f,298}^0 = -757 \text{ kJ/mol}$, $S_{298}^0 = 686.2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ^[30]. 气态 ScI_2 的 $S_{298}^0 = 341.4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $C_{p,298}^0 = 55.6 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. $\text{Sc}-\text{ScI}_3$ 体系有 $\text{ScI}_{2.36}$, ScI , ScI_2 , Sc_2I_{13} 等化合物^[9,10,18]. $\text{ScI}_{2.17}$ 是弱顺磁性, 在温度 25°C 时磁化率为 3×10^{-3}

(SI/mol), 电阻值为 $1500 \mu\Omega \cdot \text{cm}^{[10]}$ 。 $\text{ScI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sc}(\text{OH})\text{I}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 热分解分 5 步进行, 最后在 $400\text{--}430^\circ\text{C}$ 变成 $\text{Sc}_2\text{O}_3^{[11]}$ 。 ScI_3 与 I_2 反应可形成多碘化合物 $\text{ScI}_3(\text{I}_2)_3^{[12]}$ 。

3.2.5 卤酸钪和过卤酸钪^[1]

Sc_2O_3 与 70% HClO_4 反应制得过氯酸钪 $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。它在硫酸上干燥则得 7 水合物, 在 P_2O_5 上干燥得 6 水合物。 $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在温度 110°C 变成 6 水合物, 进而加热, 在 150°C 变成 $\text{Sc}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2$, 在 $200\text{--}300^\circ\text{C}$ 成 ScOCl , 约 700°C 得 Sc_2O_3 。无水 $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3$ 在温度 290°C 氮气流中按下式分解: $3\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \longrightarrow \text{ScOCl} + \text{Sc}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl}_2\text{O} + 14\text{O}_2$ 。亚氯酸钪不稳定。

溴酸钪 $\text{Sc}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 由 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液在温度 $50\text{--}60^\circ\text{C}$ 结晶而得。它易吸水, 水溶性化合物在温度 75°C 分解成 Sc_2O_3 。

碘酸钪溶液加稀碘酸溶液则得碘酸钪 $\text{ScIO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 。在温度 25°C 时 $\text{Sc}(\text{IO}_3)_3\text{--HIO}_3\text{--H}_2\text{O}$ 体系析出的固相为 $\text{Sc}(\text{IO}_3)_3 \cdot 4\text{HIO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 它在 30°C 时为 11 水合物, 340°C 时为 7 水合物。碘酸钪及其酸式盐加热到熔化前分别在 540°C 和 515°C 分解^[32]。乙酸钪与 0.002mol/L H_5IO_6 溶液反应得 $\text{ScIO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 它在 50°C 开始脱水, 在 200°C 变成无水物, $>200^\circ\text{C}$ 则分解。硝酸钪与过碘酸反应则得 $\text{ScH}_2\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{I}_2\text{O}_7 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{I}_2\text{O}_7 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 等化合物, 它们都不溶于水, 在 $500\text{--}600^\circ\text{C}$ 分解成 Sc_2O_3 。

3.2.6 氟硅酸钪 $\text{Sc}(\text{SiF}_6)_3$

钪盐加氟硅酸钾溶液则得胶状 $\text{Sc}(\text{SiF}_6)_3$ 沉淀。它在热水中水解成 $\text{ScF}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 和 HF 。借此可使钪与稀土元素分离。

3.3 氧 化 钪

金属钪或含可挥发基的钪化合物进行氧化灼烧, 则得 Sc_2O_3 。

它是白色粉末。透明 Sc_2O_3 的制备，是在 4511Pa 压力下加热到 1400℃ 保持 1 小时，然后每升高 50℃ 保持 1 小时，直到 1600℃ 保温 1.5—2 小时而制得。单晶 Sc_2O_3 则是用维尔纳叶法 (Verneuil technique) 在 H_2 气中控制生长速度为 8mm/h 制得的，最大单晶长 4.5cm，厚 0.4cm^[1]。

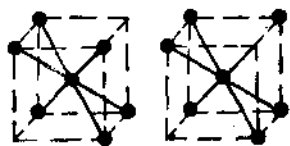


图 21.10a Sc_2O_3 的结构

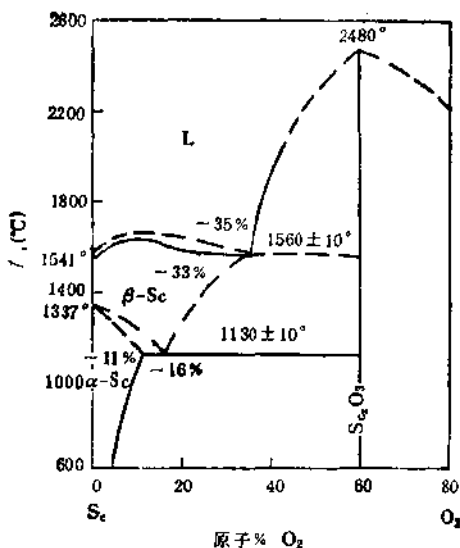


图 21.10b 钪-氧体系

Sc_2O_3 的晶型和物理化学性质等见表 21.7，其结构如图 21.10a。Sc—O 距为 2.15 Å，O—O 距为 2.45 Å， $Z = 16$ ，其中钪与相邻 6 个 O 原子相连，而在立方角上缺 2 个位置。它在 65kbar 高压下变为 B 型结构。钪-氧体系相图 (图 21.10 b) 表明：在钪的

hcp 相和 *bcc* 相中, 氧大范围地溶解。Sc₂O₃ 的熔点为 2480℃。

Sc₂O₃ 在 298—1800 K 时, $H_T - H_{298.15} = 117.7T + 4.06 \times 10^{-3}T^2 + 2.98 \times 10^4 T^{-1} - 46.438 (\text{J/mol})$, $C_p = 121.0 + 8.12 \times 10^{-3}T - 2.98 \times 10^5 T^{-2} (\text{J/mol} \cdot \text{K})$ 。蒸气压 (1073—1373K) 方程式: $\log P_{\text{atm}} = 5.166 - 0.3166 \times 10^4/T^{[12]}$ 。

从室温到 1300℃, Sc₂O₃ 的线性热膨胀系数平均为 $9.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 但最近测定, 直到 1800℃ 它的值却比此平均值小 23%。在 140℃ 时 Sc₂O₃ 的热导率为 $0.067 \text{ J/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$, 它随温度升高而降低, 到 440℃ 时降到 $0.042 \text{ J/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$ 。Sc₂O₃ 是弱抗磁性, 室温时 $\chi = -6.66 \times 10^{-5} (\text{SI/mol})$, 但 Sc₂O_{3-x} 是弱顺磁性。Sc₂O₃ 和 Sc₂O_{3-x} 是绝缘体, 室温时其电阻率分别大于 10^{20} 和 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^{[1]}$ 。Sc₂O₃ 在 1000K 时电阻为 $4.4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{[2]}$ 。Sc₂O₃ 的电容率在 $50-5 \times 10^4 \text{ Hz}$ 范围内基本上与频率无关, 单晶 Sc₂O₃ 的电容率 $\epsilon_{25^\circ\text{C}} = 14$, $\epsilon_{700^\circ\text{C}} = 20^{[32]}$ 。Sc₂O₃ 热离子发射遵循里查森 (Richardson) 方程式: $I = AT^2 e^{-\phi/KT}^{[13]}$ 。Sc₂O₃ 的折射率为 1.91; 杨氏模量为 20300 kg/mm^2 , 但透明 Sc₂O₃ 的杨氏模量为 24600 kg/mm^2 , 后者数值较可靠, 因其疏松度比前者小 3—4%。模量随温度增加而直线地减少。Sc₂O₃ 的断裂模量为 21.8 kg/mm^2 , 抗弯强度 (bending strength) 在 20—1000℃ 之间从 17.9 kg/mm^2 近乎直线地增加至 18.5 kg/mm^2 , 而在 1400℃ 时又降至 13.0 kg/mm^2 。Sc₂O₃ 显微硬度为 815 kg/mm^2 , 透明 Sc₂O₃ 的 Knopp 微硬度为 910 kg/mm^2 , 单晶 Sc₂O₃ 的 Mohr's 硬度为 6.5^[1]。

在温度 1106—1298℃ 之间, Sc₂O₃ 中氧的扩散遵循标准 Arrhenius 型方程式: $D = 7.72 \times 10^{-4} \exp(-38300/RT)$ 。Sc₂O₃ 与高熔点金属 Nb, Mo, W 直到 2300℃ 也不起反应, 但在 2250℃ 可与 Ta 和在 1900℃ 与 C 能起反应。能与 Sc₂O₃ 反应的难熔氧化物 (反应温度) 有: BaO (1900℃), MgO (2100℃), Al₂O₃ (1900℃), CaO (2025℃), ZrO₂ (2250℃)^[12]。Sc₂O₃ 不溶于水, 易溶于热酸, 经高温灼烧后较难溶解^[18]。

黑色 $\text{Sc}_2\text{O}_{3-x}$ 与 Sc_2O_3 的结构相同,但晶格参数不同。ScO 可用 Si, Mg 或 C 还原 Sc_2O_3 , 或在 CO 存在下用氢还原 Sc_2O_3 制得。它是 NaCl 型结构,用 Si, Mg 或 C 还原 Sc_2O_3 的产物,常有 ScO_xC_y ($0.95 \leq x \leq 1.03$, $0.03 \leq y \leq 0.5$) 存在,除非有 C 存在,否则 ScO 以固相存在是可疑的。故实际上它是三元化合物, Si 的存在也可使“ScO”稳定,也有人提出“ScO”是 ScO_xN_y 组成化合物。“ScO”在硫酸溶液中则氧化成 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$,但在 NaOH 溶液中直到达到放出氧的电压,ScO 是稳定的。气态 ScO 的离解能 $D_0^\circ = 673.62 \text{ kJ/mol}^{[34]}$,它是最稳定的二原子的钪分子。由 O_2 和 $\text{Sc}_{(\infty)}$ 生成 $\text{ScO}_{(\infty)}$ 的生成热在 0K 时为 $-48.5 \text{ kJ/mol}^{[3]}$ 。在 298K 时 $\text{ScO}_{(\infty)}$ 的 $\Delta H_f^\circ = -57.74 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^\circ = -83.26 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = 224.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $C_p^\circ = 30.88 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。Sc $_2$ O $_3$ 按下式: $\text{Sc}_2\text{O}_{3(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{ScO}_{(\infty)} + \text{O}_{(\infty)}$ 分解的反应热为 1971 kJ/mol , 气相中有 Sc, ScO, Sc $_2$ O 和 O 等。在 1500—2500K 范围内, Sc $_2$ O $_3$ 分解的蒸气组分中 ScO 的平衡蒸气压方程为 $\lg P_{\text{atm}} = -36985/T - 2.175 \lg T + 15.079^{[34]}$ 。气相中 ScO 可成二聚物 $\text{Sc}_2\text{O}_{2(\infty)}$ ^[32], 且有 $\text{Sc}_{(\infty)} + \text{ScO}_{(\infty)} = \text{Sc}_2\text{O}_{(\infty)}$ 反应。Sc $_2$ O $_{(\infty)}$ 的原子化能为 1025 kJ/mol , $\Delta H_f^\circ = -28.9 \text{ J/mol}$, $C_p^\circ = 46.9 \text{ J/mol}$ 。

过氧化钪 $\text{Sc}(\text{O}_2\text{H})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 由含 H_2O_2 的钪盐溶液加 KOH 沉淀而得^[4]。

3.4 氢氧化钪 $\text{Sc}(\text{OH})_3$

钪盐溶液与碱溶液作用,则产生体积庞大的半透明白色胶状沉淀 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 。开始沉淀的 $\text{pH} = 4.90$,在温度 90°C 和 $\text{pH} 7.1 - 9.2$,或在室温下 $\text{pH} 7.1 - 11.1$ 时完全沉淀,其组成一般用 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示,但实际在凝聚之前是 $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot A \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{酸根阴离子}$)^[6]。溶液中的阴离子对 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 的生成有影响,依生成的体系不同分别得到 $\text{Sc}(\text{OH})_{1.7}$ Cl $_{1.8}$, $\text{Sc}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ 和 $\text{Sc}(\text{OH})_{2.32}(\text{SO}_4)_{0.34}$ 。在 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 溶液

中用氨水在 pH6—6.5 时,沉淀物为 $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。氢氧化钪加热到 100°C 则收缩成不透明块,在 150°C 以前迅速失水, 550°C 完全脱水,其脱水过程为 $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot 40\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \dots (\text{HO})_2\text{Sc}(\text{OH}) + \text{HO}\text{Sc}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} (\text{HO})_2\text{ScO}-\text{Sc}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{ScO}(\text{OH}) \dots \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{Sc}_2\text{O}_3$ [36]。干燥的氢氧化钪有结晶的和非结晶的两种,在温度为 160°C 时用浓 NaOH 处理,可使后者变为前者。氢氧化钪是体心立方晶格,其结构如图 21.11 所示。空间群为 $T_h-I_{h^3}$, $a = 7.882 \text{ \AA}$, $Z = 8$, 密度为 2.65 g/cm^3 , 每个钪原子配接 6 个 OH^- , $\text{Sc}-\text{O}$ 距为 $2.08 \text{ \AA}$, 每个羟基在两个 Sc 原子的中间 [36]。在温度 $250^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}$ 和 $90-100 \text{ kbar}$ 下它是菱形结晶,空间群为 $P6_3/m$, $a = 5.84 \text{ \AA}$, $c = 3.45 \text{ \AA}$, $Z = 3$ [37]。

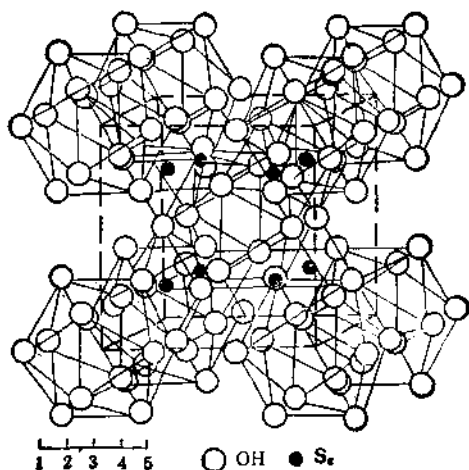


图 21.11 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 的结构

$\text{ScO}(\text{OH})$ 有三种斜方晶型, α -型者为水铝石型结构,空间群 $Pbmm-D_{2h}^{14}$, $a = 4.755 \text{ \AA}$, $b = 10.301 \text{ \AA}$, $c = 3.209 \text{ \AA}$; γ -型者空间群 $Amam-D_{2h}^{13}$, $a = 4.01 \text{ \AA}$, $b = 13.01 \text{ \AA}$, $c = 3.24 \text{ \AA}$; 第三型

者空间群 $PZ1mm-C_{2v}$, $a = 5.150 \text{ \AA}$, $b = 4.600 \text{ \AA}$, $c = 3.197 \text{ \AA}$, 其结构与 $\text{InO}(\text{OH})$ 相似^[36]。在高压下 $\text{ScO}(\text{OH})$ 为四方晶系, 空间群 $P42_1/m$, $a = 5.225 \text{ \AA}$, $c = 5.048 \text{ \AA}$, $Z = 4$ 。其中 $\text{O}-\text{H}:\text{O}$ 桥键距为 $2.82 \text{ \AA}$ ^[37]。

$\text{Sc}(\text{OH})_3$ 的热力学数据: $\Delta H_{f,298}^\circ = -1390.8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{f,298}^\circ = -1256 \text{ kJ/mol}$, $S_{298}^\circ = -90.0 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。而 $\text{ScO}(\text{OH})$ 的相应数据分别为 -1093.3 , -1017.5 kJ/mol 和 $59.4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ^[38]。

$\text{Sc}(\text{OH})_3$ 的溶解度积 $K_{sp} = 1.9 \times 10^{-28}$, 在水中的溶解度约为 $5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 并且随碱度增加而增加, 在 13.5 mol/L KOH 或 12.65 mol/L NaOH 中溶解度最大, 分别为 0.0317 和 $0.0396 \text{ mol/L Sc}(\text{OH})_3$, 碱度再增加则溶解度又降低^[36]。在碱中溶解形成 $\text{K}_2[\text{Sc}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 复盐。该复盐易吸水, 用水洗涤则变成 $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。其钠复盐在温度 $100-120^\circ\text{C}$ 失水, 并在略高温下分解成 $\text{Na}[\text{Sc}(\text{OH})_4]$, $250-300^\circ\text{C}$ 分解成 NaScO_2 。无水 ScCl_3 与碱在甲醇中反应得无水 $\text{M}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$, ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}$)。人们现已制得的碱土金属的复盐有 $\text{Ca}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]_2$, $\text{Ca}[\text{Sc}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]_2$, $\text{Sr}[\text{Sc}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ba}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]_2$ 等, 其热稳定性从 Ca 盐到 Ba 盐逐渐增加, 且碱金属比碱土金属的复盐更稳定。 $\text{Ca}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]_2$ 和 $\text{Sr}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]_2$ 加热脱水得 $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{O}_6$ 。 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 在 1.55 mol/L NH_3 溶液和水中的溶解度相近, 并随氨浓度增加而增加, 在 11 mol/L NH_3 溶液中溶解度最大, 约为 $0.16 \text{ mg/L Sc}_2\text{O}_3$ ^[36]。氨水不能使 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 沉淀完全, 是由于形成了 $[\text{Sc}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 络离子^[39]。 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 与 OH^- 反应还生成 $[\text{Sc}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Sc}(\text{OH})_5]^{2-}$ 和 $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$ 等络离子, 其生成常数分别为 8.9×10^{-5} , 6.3×10^{-3} 和 6.2×10^{-6} 。 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 与 H_2O_2 反应可形成 $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}_2$ 等化合物^[40]。

3.5 硫族化合物

3.5.1 钪的硫族化物

钪与硫、硒、碲形成 ScX , Sc_2X_3 , ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), Sc_3S_4 和 $\text{Sc}_{1.37}\text{S}_2$ 等化合物。 Sc_2X_3 的制备必须用金属钪与硫族元素蒸气或无水 ScCl_3 与 H_2S , CS_2 , H_2Se 等反应而得, 而不能由水溶液制备^[1, 51]。这些化合物的晶格参数及物理化学性质见表 21.7。 $\text{Sc}_{1.37}\text{S}_2$ 相是介乎 NaCl 和 CdCl_2 型之间的菱形结晶。据报道 ScTe 有两种六方晶格: 其一为 $a = 6.728 \text{ \AA}$, $c = 8.360 \text{ \AA}$ ^[57]; 另一种为 NiAs 型结构, $a = 4.130 \text{ \AA}$, $c = 6.749 \text{ \AA}$, 难以判断它们是多晶还是有一结果错误^[5]。 $\text{Sc}_{2+x}\text{Te}_3$ 与 $\text{Sc}_{1.37}\text{S}_2$ 的结构相似。 ScS 和 ScSe 温度降到 0.33K 都不具有超导性。它们在 0°K 的离解能分别为 473 和 381 kJ/mol。 ScS 在 298K 的生成热 $\Delta H_{298}^\circ = -413 \pm 12 \text{ kJ/mol}$ 。 ScS 高温蒸发时, $\text{Sc}_{0.8065}\text{S}_{(\text{sc})} \rightleftharpoons \text{Sc}_{(\text{sc})} + \text{S}_{(\text{sc})}$, $\Delta H_V^\circ = -934.7 \text{ kJ/mol}$, $\text{Sc}_{0.8065}\text{S}_{(\text{sc})} \rightleftharpoons \text{ScS}_{(\text{sc})} + \text{S}_{(\text{sc})}$, $\Delta H_V^\circ = 559.8 \text{ kJ/mol}$ ^[40]。 $\text{ScS}_{(\text{sc})}$ 离解能 $D_{298}^\circ = 464.8 \text{ kJ/mol}$ 。

Sc_2X_3 , ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 都是半导体。 Sc_2S_3 和 Sc_2Se_3 的禁带宽度分别为 2.78 和 2.31 eV, 该值比 Sc_2O_3 的禁带宽度值 (6.0 eV) 低。而 $\text{Sc}_{1.37}\text{S}_2$ 和 ScS 是金属性的^[50]。 $\text{Sc}_{1.37}\text{S}_2$ 的电阻为 $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 室温时温差电势率为 $10 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 。 ScS 的电阻 $< 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 温差电势率为 $0.5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 。 Sc_2S_3 在温度 100°以下很稳定, 高温则燃烧成 Sc_2O_3 , SO_2 和少量硫酸盐。 Sc_2S_3 在温度 1100°真空中开始离解。它在 300°时的电阻为 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。 Sc_2Se_3 在温度 1585—1820°时按 $\text{Sc}_2\text{Se}_{3(\text{固})} \rightleftharpoons 2\text{ScSe}_{(\text{sc})} + \text{Se}_{(\text{sc})}$ 和 $\text{Sc}_2\text{Se}_{3(\text{固})} \rightleftharpoons 2\text{Sc}_{(\text{sc})} + 3\text{Se}_{(\text{sc})}$ 两个反应离解。 ScTe 的比电阻为 $9.5 \times 10^3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 温差电势率为 $-255 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ^[52]。

Sc_2S_3 在水、稀醋酸或苛性钠溶液中稳定, 但与溴水, KMnO_4 , 和强酸能反应。 Sc_2Se_3 也能与强酸反应, 在 NaOH 或氨水中与 H_2O_2 反应产生 H_2Se , 与草酸反应也生成 H_2Se ^[59]。

Sc_2MS_4 ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}$) 为尖晶石 MgAl_2O_4 型立方结构, 它们的晶格参数分别为 $a = 10.627 \text{ \AA}$, $10.623 \text{ \AA}$, $10.525 \text{ \AA}$. Sc_2MnS 的晶格参数为 $a = 10.615 \text{ \AA}$, 它的磁化率在 $4.2-295\text{K}$ 时遵循 Curie-Weiss 定律^[9].

EuSc_2S_4 和 EuSc_2Se 为斜方晶系 CaFe_2O_4 型结构. 晶格参数前者为 $a = 11.632 \text{ \AA}$, $b = 13.798 \text{ \AA}$, $c = 3.838 \text{ \AA}$; 后者为 $a = 12.128 \text{ \AA}$, $b = 14.243 \text{ \AA}$, $c = 2.932 \text{ \AA}$. EuSc_2S_4 是介磁体, 其中 Eu 是 2 价, 但另有报道, 在温度 13K 时它有强磁性^[1]. 钪与稀土金属硫化物可形成 ScRS_3 ($R = \text{La}, \text{Ce}, \dots, \text{Er}$ 和 Y), 它们是斜方晶系 ScYS_3 型结构. SmS 同 ScS 可形成固溶体 $\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x$ ($x < 0.4$). Sc_2US_7 (即 $2\text{Sc}_2\text{S}_3 \cdot \text{US}$) 与 R_4US_7 ($R = \text{稀土}$) 的结构不同. 将 UO_2 与 Sc_2O_3 混合, 在 H_2S 气流中加热到 1300°C , 可制得化合物 $\text{ScU}_2\text{S}_{17}$. 它是单斜晶结构, 空间群 $B2/m$, 钪原子配接 4 个 S 原子 (其键距为 $2.529 \text{ \AA}$) 和 2 个 S 原子 (其键距为 $2.446 \text{ \AA}$)^[63]. ScCrS_3 是三方晶系, $a = 10.595 \text{ \AA}$, $c = 35.43 \text{ \AA}$, 与 NaCl 型结构相近. ScCuS_2 也是三方晶系, $a = 3.7333 \text{ \AA}$, $c = 6.098 \text{ \AA}$, 其结构介乎 NiAs -和 ZnS -型之间. 其电阻为 $2000 \Omega \cdot \text{cm}$. 用 Zn 对 Cu 掺杂则变成 n -型半导体, 其电阻为 $0.001 \Omega \cdot \text{cm}$. ScCuS_2 和 ScCrS_3 都是半导体.

Sc_2MgSe_4 和 Sc_2MnSe_4 是 MgAl_2O_4 型结构, 晶格参数 a 分别为 $11.12 \text{ \AA}$ 和 $11.11 \text{ \AA}$. 贵金属、银和铜与钪形成 ScMSe_2 化合物, 但它们的结构各不相同. ScCuSe_2 化合物 ($a = 3.889 \text{ \AA}$, $c = 6.265 \text{ \AA}$) 形成组成为 ScCu_3Se_3 ($\text{Sc}_{0.667}\text{Cu}_2\text{Se}_2$) 的固溶区, 其晶格参数 $a = 3.898 \text{ \AA}$, $c = 6.267 \text{ \AA}$. ScCuSe_2 有菱形 RCu_3Se_3 型结构 ($R = \text{稀土元素}$). ScAgSe_2 为斜方晶系, $a = 4.25 \text{ \AA}$, $b = 6.732 \text{ \AA}$, $c = 13.52 \text{ \AA}$ ^[1]. $\text{Sc}(\text{Se}_{1.67}\text{Te}_{0.33})$ 为斜方晶系 Sc_2S_3 型结构, $a = 10.915 \text{ \AA}$, $b = 7.729 \text{ \AA}$, $c = 23.12 \text{ \AA}$. LiScS_2 和 NaScS_2 都是 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 晶格参数前者为 $a = 3.687(1) \text{ \AA}$, $c = 18.318(2) \text{ \AA}$; 后者为 $a = 3.751(1) \text{ \AA}$, $c = 19.744(3) \text{ \AA}$.

3.5.2 氧硫化钪、亚硫酸钪和硫酸钪

氧硫化钪 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{S}$ 是六方晶格, 空间群 $P6_3/mmc$, 晶格参数 $a = 3.527 \text{ \AA}$, $c = 6.267 \text{ \AA}$. 其中 Sc 原子周围有 3 个 S 原子 (其距离为 $2.708(1) \text{ \AA}$), 3 个 O 原子 (距离为 $2.167(4) \text{ \AA}$)^[43]. 在 298K 时, $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{S}$ 的 $\Delta H_f^\circ = -1828 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^\circ = -1799 \text{ kJ/mol}$, $S_{298}^\circ = 90.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ^[41].

亚硫酸钪 $\text{Sc}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 由 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 悬浮液通 SO_2 制得. 它在温度 $50-150^\circ\text{C}$ 脱水, $385-400^\circ\text{C}$ 变成 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{SO}_3$, 600°C 分解成 Sc_2O_3 . 亚硫酸钪难溶于水, 能溶于过量亚硫酸钠溶液, 煮沸则部份分解放出 SO_2 ^[42]. 亚硫酸铵钪复盐 $\text{Sc}_2(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_3)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 可由 SO_2 与含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 悬浮水溶液反应而得, ScCl_3 与 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应, 在 $\text{pH} = 2$ 时沉淀物为 $\text{Sc}_2\text{OH}(\text{SO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 在 $\text{pH} = 4$ 沉淀物为 $\text{ScOH} \cdot (\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

硫酸钪 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 从中性溶液中析出者为 7 水合物. 它在室温下风化脱水相继变为 6, 5, 4 水合物. 在 100°C 脱水变为 2 水合物, 在 250°C 变为无水物, 650°C 分解成 $\text{Sc}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$, 约在 850°C 分解成 Sc_2O_3 . Sc_2O_3 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 反应也可制得 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$, 但与 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 反应却得到 $\text{KSc}(\text{SO}_4)_2$. 无水 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ 为菱形结晶, 晶格参数 $a = 9.04 \text{ \AA}$, $\alpha = 57.33^\circ$, 密度为 2.579 g/cm^3 , 熔点 990°C , $\Delta H_{f,298}^\circ = -3686 \text{ kJ/mol}$, $C_{p,298} = 259.4 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$. 它在水中的溶解度为 54.6 g/100ml , 且随酸度增加而减小. 硫酸钪溶于浓硫酸可形成 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$ 或 $\text{H}[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等化合物. 在温度 25°C 和 0.5 mol/L 硫酸钪溶液中 $\text{pH} = 2.7$ 时, 形成 $[\text{Sc}(\text{SO}_4)]^+$, $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]^-$ 和 $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ 络离子. 其生成常数分别为 $46 \pm 5 (\text{mol/L})^{-1}$, $(11 \pm 6) \times 10^3 (\text{mol/L})^{-2}$ 和 $(10 \pm 7) \times 10^3 (\text{mol/L})^{-3}$. 当硫酸浓度 $\leq 0.1 \text{ mol/L}$ 时呈 $[\text{Sc}(\text{SO}_4)]^+$ 和 $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]^-$ 存在. 在温度 25°C 和离子强度 $I = 0$ 时 $\text{Sc}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Sc}(\text{SO}_4)]^+$ 反

应的平衡常数 $K = 10^{1.04}$, $\Delta H_{298}^0 = 26.4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_{298}^0 = -165.7 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$; $[\text{Sc}(\text{SO}_4)]^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]^-$ 反应的 $\log K = 1.66$, $\Delta H_{298}^0 = 16.57 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_{298}^0 = 87.9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 M_2SO_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 按计算量混合, 在 600°C 加热 250—300 小时, 则得化合物 $\text{M}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$ [63].

硫酸铈溶液加 NaOH 则得碱式硫酸铈 $\text{Sc}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [64]. 加过量 M_2SO_4 ($\text{M} = \text{碱金属}, \text{NH}_4^+$ 和 铈) 到硫酸铈溶液中, 则产生 $\text{M}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$, $\text{MSc}(\text{SO}_4)_2$ 和 $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ 三种复盐. $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$ 为单斜晶系, 其它复盐为六方晶系. 它们的溶解度随 M 的原子量增加而减小. 其铵和钠复盐易溶, 钾复盐难溶. 钾复盐通常无结晶水, 但依制备条件不同也可得 2 和 6 水合物. 钠复盐有 5 个结晶水. $\text{MSc}(\text{SO}_4)_2$, ($\text{M} = \text{碱金属}, \text{铵和铈}$) 很稳定, 不溶于水, 加热不易分解. $\text{M}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$, ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4^+$) 现有资料较少. 碱式硫酸铈及其复盐有 $\text{Sc}(\text{OH}) \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MSc}_2(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+$), $\text{CsSc}_2\text{O}(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}_3\text{O}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sc}_6(\text{OH})_{24}\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等 [62, 64].

3.5.3 亚硒酸铈和硒酸铈

$\text{Sc}(\text{OH})_3$ 溶于亚硒酸得亚硒酸铈 $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. 它的生成热 $\Delta H_{f, 298}^0 = -5550.1 \text{ kJ/mol}$. 硒酸铈在 $645\text{—}710^\circ\text{C}$ 加热分解可得无水亚硒酸铈, 进一步加热, 则变成 $\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{SeO}_3)_2$. 无定形 $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3$ 的生成热为 -2765.2 kJ/mol . $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 与 H_2SeO_3 按 1:1 计量进行反应, 则得 $\text{Sc}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 它在温度 $60\text{—}100^\circ\text{C}$ 脱水, 580°C 分解成 Sc_2O_3 和 SeO_2 [67]. 将亚硒酸铈用浓硒酸处理并再结晶, 则得 $\text{Sc}(\text{HSeO}_3)_3$. 它是单斜晶系, $a = 11.130 \text{ \AA}$, $b = 9.506 \text{ \AA}$, $c = 7.598 \text{ \AA}$, $\beta = 97.59^\circ$, $Z = 4$, 密度为 3.58 g/cm^3 [68]. 它不溶于水及亚硒酸, 可溶于热盐酸 [6].

亚硒酸铈和碱金属 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 的络合物为 $\text{MSc}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. 这些化合物的经验式表明亚硒酸根略微过

量,而碱金属略微不足,即呈 $\text{Na}_{0.9}\text{ScH}_{0.5}(\text{SeO}_3)_{2.2} \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$ 存在。红外光谱和核磁共振能谱表明,过量的亚硒酸根是呈 $[\text{HSeO}_3]^-$ 离子形式存在的^[62]。

硒酸铪 $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 5, 8, 10$), $\text{ScH}(\text{SeO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$) 和 $\text{Sc}(\text{OH})\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可用制相应硫酸铪类似的方法(参见 3.6.2 节),以硒酸代替硫酸进行制备。 $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3$ 是单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$, $a = 8.899 \text{ \AA}$, $b = 9.212 \text{ \AA}$, $c = 15.179 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $d_{\text{晶}} = 3.37 \text{ g/cm}^3$ ^[45]。其中 Sc 配接 6 个 O 原子, Sc—O 距离为 $2.106\text{—}2.069 \text{ \AA}$, $\angle \text{O—Sc—O} = 86.1\text{—}95.4^\circ$ 。它在温度 $90\text{—}130^\circ\text{C}$ 脱水, $645\text{—}710^\circ\text{C}$ 分解成 $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3$ 和 $\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{SeO}_3)$, $740\text{—}750^\circ\text{C}$ 变成 Sc_2O_3 。酸式或碱式硒酸铪的性质与相应的硫酸铪类似。 $\text{Sc}^{3+}\text{—SeO}_4^{2-}\text{—H}_2\text{O}$ 体系在温度为 $25\text{—}45^\circ\text{C}$, $I = 0.5$ 和 $\text{pH} = 4.0\text{—}4.5$, 且硒酸盐浓度 $\leq 0.16 \text{ mol/L}$ 时,呈 $[\text{ScSeO}_3]^+$ 和 $[\text{Sc}(\text{SeO}_4)_2]^-$ 络离子存在。

硒酸铪的碱金属复盐有 $\text{MSc}(\text{SeO}_4)_2$, ($\text{M} = \text{H}^+, \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) 和 $\text{M}_3[\text{Sc}(\text{SeO}_4)_3]$ ($\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$)。其中钾和铷的复盐不溶于水,钠复盐易溶。这些复盐热分解形成碱金属硒酸盐和 Sc_2O_3 。 $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SeO}_4)_3$ 在温度 260°C 变成 $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SeO}_4)_2$, 约 462°C 分解成 $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3$ 混合物。 $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SeO}_4)_3$ 是六方晶格,空间群 $R\bar{3}$, $a = 15.567 \text{ \AA}$, $c = 9.87 \text{ \AA}$, $d_{\text{晶}} = 2.55$, $d_{\text{晶}} = 2.54 \text{ g/cm}^3$, $Z = 6$ ^[45]。

3.6 氮族化合物

3.6.1 氮化铪

金属铪与氮在温度 500°C 开始反应, 900°C 反应迅速, 1000°C 反应完成,形成含氧化物的 $\text{ScN}_{0.322}$, 实际组成为 $\text{ScN}_{0.83}\text{O}_{0.66}$ ^[36]。将 Sc_2O_3 与 C 混合,在 $1400\text{—}1900^\circ\text{C}$ 通氮气则得夹杂 1.2% C 的 $\text{ScN}_{0.964\text{—}0.97}$ ^[36]。卤化铪蒸气与 NH_3 在温度 $750\text{—}1150^\circ\text{C}$ 反应,可在 Al_2O_3 基质上外延生长高导电率的 ScN 层^[36]。ScN 是暗青

色等轴立方晶系,晶格参数和主要热力学数据见表 21.7。在温度 173—2873K 时,其 $C_p = 48.49 + 5.15 \times 10^{-3}T - 8.70 \times 10^5 T^{-2}$ (J/mol · K)^[28,36]。其生成热、自由能和熵表明它是相当稳定的化合物。它的熔点为 $2600 \pm 50^\circ\text{C}$,在钪化合物中它的熔点最高。在 298K 时它的标准熵为 15.9J/mol · K,德拜温度 721 K。ScN 比 ScC 或 TiC 有更大的离子特性,它比 ScC 更稳定。有人由 ScN 的 X 射线 K 吸收光谱断定钪和氮形成共价键。因此它的电学性质对杂质很敏感,在室温时它的电阻率据报道有 25、130、308 和 $461 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 等,可能是由于杂质的含量不同,后一数据可能最可靠。ScN 是 n-型半导体,载流子浓度为 $8.6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。它的温差电势率有 -21.2 和 $-39 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 两种报道。直到温度为 1.4K 它不具有超导性。ScN 的辐射系数 ($\lambda = 0.650 \mu$) 随温度增加呈直线地增加,在 800°C 时为 0.79,到 1800°C 时为 0.87,在温度为 $1.2-20\text{K}$ 时 ScN 的核磁共振研究表明其奈特移动为零,而弛豫时间为 $32-270 \text{s}$ 。从这些结果可以认为 ScN 只有很少的传导电子,这与它是半导体是一致的。ScN 的光学性质在相当于 1.75eV 能量的波长时吸收最小。ScN 在温度 $20-1070^\circ\text{C}$ 的膨胀率为 $8.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。ScN_{0.98} 的传热率为 $27\text{W}/\text{cmK}$ 。ScN 的微硬度为 $542\text{kg}/\text{mm}^2$,含 1.2 mol% ScC 的 ScN_{0.970} 的微硬度为 $1170\text{kg}/\text{mm}^2$ 。ScN 在水、稀酸和碱溶液中稳定,与浓的无机酸可反应。在温度 $550-600^\circ\text{C}$ 空气中稳定,在 700°C 以上迅速氧化。含氧化物的氮化钪 (ScN_{0.992}O_{0.008}) 是 NaCl 型结构, $a = 4.503 \text{\AA}$ 。

3.6.2 硝酸钪

Sc₂O₃ 溶于硝酸成为硝酸钪溶液,在 P₂O₅ 上干燥则缓慢析出 Sc(NO₃)₃ · 4H₂O 结晶^[54]。ScCl₃ 与液体 N₂O 和 N₂O₄ 反应可得无水硝酸钪。Sc(NO₃)₃ · 4H₂O 是无色单斜晶系,空间群为 $P2_1/m-C_{2h}^2$, $P2_1-C_2^2$ 或 $Pm-C_2^2$; $a = 7.70 \text{\AA}$, $b = 12.39 \text{\AA}$, $c = 11.65 \text{\AA}$, $\beta = 97.8^\circ$, $Z = 4$, $d_{(\text{K})} = 1.83$, $d_{(\text{M})} = 1.84\text{g}/\text{cm}^3$ ^[36]。它

在室温浓硫酸上干燥变成三水合物。其晶系和空间群同上, $a = 12.12 \text{ \AA}$, $b = 13.46 \text{ \AA}$, $c = 5.88 \text{ \AA}$, $\beta = 106.1^\circ$, $Z = 4$, $d_{(x)} = 2.04$, $d_{(y)} = 2.06 \text{ g/cm}^3$ 。四水合物在浓硫酸上长期干燥或在 50°C 空气中加热至恒重则得二水合物。它是矩形薄片或白色微细结晶, 密度为 2.25 g/cm^3 ^[56]。四水合物在 60°C 干燥则得 $\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{NO}_3)_6 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 在 $140-220^\circ\text{C}$ 变成 $\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sc}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 也类似地进行分解。 $\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 体系中在 0°C 时, 若 $\text{N}_2\text{O}_5\%$ 范围分别为 $24.5-40.7\%$, $40.7-66.6\%$, $66.6-75.9\%$, $75.9-80.4\%$, $81.05-83.2\%$, 则分别得到 $\text{Sc}(\text{OH}) \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ 等化合物。硝酸铈也可与 N_2O_5 呈 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5$ 形式存在, 其结构是 $(\text{NO}_3^-)[\text{Sc}(\text{NO}_3)_3]^{2-}$, 金属离子配位数是 9, 配接 4 个双配位基和 1 个单配位基的 NO_3^- , 这几乎是铈的最大配位数^[63]。无水硝酸铈也可由 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ 在 170°C 加热而得。它的密度为 2.448 g/cm^3 , 直到 105°C 稳定, 在空气中加热则变成 $\text{Sc}_2\text{O}(\text{NO}_3)_4$, ScONO_3 和 $\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{NO}_3)_2$ 。硝酸铈易吸湿, 可溶于水和有机溶剂, 在水溶液中呈 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3^{n+}$ ($n=1-6$) 络离子, 当铈盐浓度 $< 0.1 \text{ mol/L}$ 时, 其 NO_3^- 被 OH^- 和 H_2O 取代^[50]。在 Sc^{3+} 浓度为 $0.211 \times 10^{-3}-2.11 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 且含 0.1 mol/L KNO_3 的水溶液, $\text{pH} = 3.695-5.097$ 和温度 25°C 时, 呈一系列水解产物多核羟基铈离子形式, 只有 $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Sc}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{3+}$ 和 $[\text{Sc}_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_3]^{4+}$ 是溶解形式, 其生成平衡常数 ($-\lg \beta$) 分别为 4.840 , 6.096 和 17.567 ^[63]。在 pH 约 4.4 时, 从溶液中得到相当于 $\text{Sc}(\text{OH})_{2.85} \cdot (\text{NO}_3)_{0.15} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的化合物。 $\text{Sc}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是无色, 属三斜晶系, $a = 8.33 \text{ \AA}$, $b = 7.91 \text{ \AA}$, $c = 7.79 \text{ \AA}$, $\alpha = 117.1^\circ$, $\beta = 90.7^\circ$, $\gamma = 71.1^\circ$, $Z = 2$, $d = 1.889 \text{ g/cm}^3$ 。热分解过程与 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 相似。从 $\text{MNO}_3-\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{碱金属}$) 体系中不能得碱金属硝酸铈复盐。它应在过量硝酸 (3 mol/L HNO_3) 存在下生成, 现已制得 $\text{M}_2\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{K, Rb, Cs}$) 复盐^[50]。

3.6.3 氨络合物^[1]

无水 ScF_3 与氨气不发生反应,但在 6—7atm 下氨与 $\text{ScF}_3 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ 作用,产生组成为 $\text{ScF}_3 \cdot 0.4\text{NH}_3$ 的产物。它在空气中失去部份氨,在温度 105°C 失去全部氨形成无水 ScF_3 。无水 ScCl_3 与液氨在温度 -80°C 反应生成 $\text{ScCl}_3 \cdot 5.75\text{NH}_3$ 。无水 ScX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 都可吸收氨得到每分子 ScX_3 含 7—8 分子氨的产物。这些产物易被痕量水份水解,其四氨络合物的热稳定性依 $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ 次序增加。经过比较氧化和未氧化的 $\text{ScX}_3 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 2, 4, 5; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 的红外光谱,可以断定这些化合物含有配位的氨。假定铈的配位数为 6,则可用 $[\text{Sc}(\text{NH}_3)_5\text{X}]_2\text{X}_2$ 和反式- $[\text{Sc}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{X}$ 分别表示含 5 和 4 分子氨的络合物。 $\text{ScCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ 化合物可能是有卤素桥连的二聚或多聚物。其水合物不含配位结合的氨,而是 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 与 NH_4X 的混合物,这表明氨络合物在空气中固态时就容易水解。水合氯化铈用氨饱和也得到非配位氨的类似混合物。根据这些结果,则过去认为氨水不能使溶液中的铈沉淀完全,是由于形成 $[\text{Sc}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 络离子的论断值得怀疑。 $\text{ScCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 和 $\text{ScCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 的生成热分别为 71.96 和 76.15 kJ/mol,溶解热分别为 253.13 和 221.75 kJ/mol。 $\text{ScCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{ScCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{NH}_3$ 的离解热为 55.23 kJ/mol。六水合三草酸铈吸收氨可形成无水 $[\text{Sc}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 。十八水合草酸铈吸收氨,则得到 $[\text{Sc}(\text{NH}_3)_6] \cdot (\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。无水乙酸铈与液氨在密封管中室温下反应,可得 $2[\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3] \cdot 3\text{NH}_3$ 。

3.6.4 硫氰酸铈^[1]

用乙醚从含 NCS^- 离子的水溶液中萃取铈,不是呈简单的 $\text{Sc}(\text{NCS})_3$ 分子被萃取,而可能是以酸式、水合或羟基化合物的形式被萃取。其可萃取性随溶液中 HCl 和 H_3PO_4 浓度的增加而减少。通常在乙醚层中的黄色是由于异过硫氰酸(isoperthiocyanic acid) $\text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}(=\text{S}) \cdot \text{N}=\text{NC} \cdot \text{NH}_2$ 而非由于硫氰酸铈。在水溶液

中 Sc^{3+} 与 NCS^- 可形成 $[\text{Sc}(\text{NCS})_6]^{3-}$ 络离子, 其中以 $\text{Sc}(\text{NCS})_3$ 络离子最稳定, 在离子强度 1.0 和 0.1 时其稳定常数分别为 0.54 和 1.35×10^{-2} 。钪也可从含 NCS^- 的水溶液中用含 N 配体的萃取剂萃入氯仿或二氯乙烷中, 能够分离出 $\text{LH}^+[\text{Sc}(\text{NCS})_4\text{L}_2]^-$, (L — 单配位 N 施主的配合基) 型的化合物。 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 $\text{Ba}(\text{NCS})_2$ 在水溶液中反应得 $\text{Sc}_4(\text{NCS})_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 它不溶于乙醚, 可溶于醇、酮和吡啶, 在室温不稳定, 吸湿后缓慢水解而分解。 ScCl_3 与 KSCN 在乙腈中反应得 $\text{K}_3[\text{Sc}(\text{SCN})_6]$ 。无水 ScCl_3 和 NH_4SCN 在乙醇溶液中反应可得 $\text{Sc}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。已知有一系列异硫氰酸钪络合物 (isothiocyanato complex) $\text{M}_3[\text{Sc}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M — 铍、碱金属), 其中钠盐的 $n = 12$, 易吸水。钾和铍盐的 $n = 4$, 不溶于水。它们的热稳定性依 $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ 次序而增加, 最终分解产物为 Sc_2O_3 和 M_2SO_4 。碱金属 (M^I) 和碱土金属 (M^{II}) 也可形成 $\text{M}^I[\text{Sc}(\text{NCS})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{M}^{II}[\text{Sc}(\text{NCS})_4]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 型化合物。 $[\text{Sc}(\text{NCS})_6]^{3-}$ 型化合物比 $[\text{Sc}(\text{NCS})_4]^{2-}$ 型化合物稳定, 后者的稳定性依 $\text{Li} < \text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba} < \text{K} < \text{NH}_4 < \text{Rb} < \text{Cs}$ 的次序而增加。这些化合物中 NCS^- 离子通过 N 与钪配位, 但 $\text{Rb}[\text{Sc}(\text{NCS})_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 例外, 其中除了 NCS^- 外水分子中的 O 也与钪配位。此外有机配合基也可和 NCS^- 一起配接钪, 形成 $\text{ScL}'_3(\text{NCS})$, $\text{ScL}''_2(\text{NCS})_2$ 和 $\text{ScL}''(\text{NCS})_3$ (L' — 单齿氧给予配体, L'' — 双齿氮给予配体) 等络合物, 藉此可从含 NCS^- 的水溶液中萃取钪 (参见 21.4 和 21.5 章)。

3.6.5 磷化钪和砷化钪^[1]

钪与红磷在温度 200—400℃ 反应则得 ScP 。 $\text{ScCl}_{3(\infty)}$ 与 $\text{PH}_{3(\infty)}$ 或 $\text{AsH}_{3(\infty)}$ 在 800—900℃ 反应, 可在硅基片上外延形成 ScP 或 ScAs 层。 ScP 和 ScAs 的结构与 ScN 相同 (参见表 21.7)。 ScP 和 ScAs 都是 n-型半导体, 其禁带宽度分别为 1.1 和 0.7 eV。光吸收限分别为 1.1 和 $1.8 \mu\text{m}$ 。他们的载流子浓度为 $(2-6) \times$

10^{21}cm^{-1} , 霍耳迁移率为 $10\text{--}30\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。在室温时 ScAs 的电阻率为 $12.6\Omega\cdot\text{cm}$, 温差电势率为 $-70\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 。还有 Sc_3As_2 和 Sc_2As 化合物^[50]。 Sc_3As_2 与 Hf_3P_2 结构相同, As 原子被 6 个 Sc 原子包围, 键距为 $2.655\text{--}2.847\text{\AA}$ (平均 $2.77\text{\AA}$)^[63]。 ScP 直到温度 1500°C 无相变, 在空气中温度 350°C 开始氧化成 ScPO_4 。 ScP 与水和碱不反应, 但易与无机酸迅速反应产生相应的盐。 Sc_3P_2 与 Cr_3C_2 结构相同, 空间群为 $Pnma$ 。

3.6.6 亚磷酸铈和磷酸铈^[3]

亚磷酸铈已制得 $\text{Sc}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。氢氧化铈溶于亚磷酸, 再蒸去过剩的水得到 $\text{Sc}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3$ 。它属菱形晶系。 $\text{Sc}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 可由 Na_3PO_3 或 H_3PO_3 与含 Sc^{3+} 离子的溶液反应而得。在空气中加热 $\text{Sc}_2(\text{HPO}_3)_3$ 则形成焦磷酸铈 $\text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 和正磷酸铈 ScPO_4 。 ScCl_3 与 $\text{K}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$ 水溶液反应则得次磷酸铈 $\text{Sc}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$ 。

铈盐溶液加磷酸或磷酸钠可得白色细粒正磷酸铈 $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。它属斜方晶系, $a = 5.43\text{\AA}$, $b = 10.25\text{\AA}$, $c = 8.94\text{\AA}$ 。在 $230\text{--}320^\circ\text{C}$ 失水。无水 ScPO_4 属四方晶系 ZrSiO_4 型晶格, 空间群为 $D_{2h}^{13}-I4_1/amd$; $a = 6.578\text{\AA}$, $c = 5.79\text{\AA}$, $Z = 4$, 密度为 $3.70\text{g}/\text{cm}^3$ 。在水中很难溶解, 室温时溶解度为 $3.4 \times 10^{-6}\text{mol}/\text{L}$ 。它溶于过量磷酸形成 $\text{Sc}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^{2+}$ 和 $\text{Sc}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+$, 还可形成更高配位的铈络合物^[51]。 ScPO_4 也可由 Sc_2O_3 与 H_3PO_4 在热反应弹中温度为 400°C 时反应 1 小时, 或用 Sc_2O_3 与 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 在 $950\text{--}1200^\circ\text{C}$ 反应而制得。 Sc_2O_3 与 $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 在温度 $250\text{--}270^\circ\text{C}$ 反应, 可制得 $\text{Sc}(\text{NH}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, 它在 $400\text{--}700^\circ\text{C}$ 逐步失去氨和水^[53]。

偏磷酸铈 $\text{Sc}(\text{PO}_3)_3$ 属六方晶系, 空间群为 $I43d$, $a = 14.360\text{\AA}$, $Z = 16$, $d_{(111)} = 2.48$, $d_{(112)} = 2.53$ ^[52,53]。 Sc^{3+} 和 $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ 藉 PO_3 连接成四面体, 实际分子式为 $\text{Sc}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ ^[52,53]。将 $\text{Sc}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 加热到 543K 以上得到 $\text{ScH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$, 在 623K 保持 16 小时所得 $\text{ScH}_2\text{PO}_{10}$

最纯,在 673K 和 1013K 则形成 $\text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 和 $[\text{Sc}(\text{PO}_3)_3]_n$ 。^[62,63] 由 ScCl_3 与 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 反应得到焦磷酸铈 $\text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ 。它实际上是 $\text{H}_3[\text{Sc}_4(\text{OH})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, 属四方晶系, $a = 6.60\text{\AA}$, $c = 14.02\text{\AA}$ 。它在温度 145 和 260℃ 两步脱水, 在 880℃ 变成 $\text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, 在 960℃ 分解成 ScPO_4 和 $\text{Sc}(\text{PO}_3)_3$ 。^[55] 铈的磷酸盐还有连二磷酸铈 $\text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_6)_3 \cdot \sim 15\text{H}_2\text{O}$, 酸式正磷酸铈 $\text{Sc}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 和酸式焦磷酸铈 $\text{Sc}(\text{HP}_2\text{O}_7) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等。后者不溶于无机酸。

Sc_2O_3 与 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 按 $\text{P}:\text{Sc} = 4:1-8:1$ 混合, 在温度 250—273K 反应 4 小时, 制得 $\text{Sc}(\text{NH}_4)\text{P}_2\text{O}_7$ 。它在温度 400—780℃ 分步失去 NH_3 和 H_2O , 并生成无定形相 $\text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 。^[63] 磷酸铈复盐有 $\text{ScM}_3(\text{PO}_4)_3$, ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$ 或 Pb), 它们都是闪铋矿 $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ 型结构^[1,56]。还有 $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, 是单斜晶系, 空间群为 B_6 , $a = 16.10\text{\AA}$, $b = 9.109\text{\AA}$, $c = 8.928\text{\AA}$, $\gamma = 127.15^\circ$, $d = 2.81\text{g/cm}^3$; $Z = 4$ 。^[57] 它是铁电离子导体, 有 α, β, γ 三种相态, 其相变温度为 313K ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) 和 393 K ($\beta \rightleftharpoons \gamma$)。^[62] 在 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3-\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ 体系中存在有许多三聚磷酸盐络合物^[63]。

3.6.7 砷酸铈和锑酸铈

偏砷酸铈 $\text{Sc}(\text{AsO}_3)_3$ 由 ScCl_3 与 As_2O_3 反应而得。它不易水解, 难溶于水。在温度为 25℃ 的水中溶解度为 $3 \times 10^{-4}\text{mg/L}$ 。加热到 800—900℃ 则分解成 ScAsO_4 。^[58] 砷酸铈 $\text{ScAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 由 ScCl_3 与 $\text{Na}_2\text{H}(\text{AsO}_4)$ 在温度 200℃ 反应, 或 Sc_2O_3 与 H_3AsO_4 在 25℃ 反应而得。它是斜方晶 $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 型结构, $a = 5.64\text{\AA}$, $b = 10.47\text{\AA}$, $c = 9.36\text{\AA}$ 。无水砷酸铈由 Sc_2O_3 与 $(\text{NH}_4)_2\text{HASO}_4$ 在 700—1150℃ 反应而得。它是四方晶锆石型结构, $a = 6.72\text{\AA}$, $c = 6.112\text{\AA}$, 熔点为 1100℃, 并部分分解。 $\text{Sc}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 易吸湿并水解成 $\text{ScAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。砷酸铈复盐有 $\text{Sc}_2\text{Na}_3 \cdot (\text{AsO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2\text{Na}_2\text{H}(\text{AsO}_4)_3$ 。

Sc_2O_3 与 Sb_2O_3 在温度 1000℃ 反应 20 小时得 ScSbO_4 。它

是四方晶系金红石结构, $a = 4.705\text{\AA}$, $c = 3.17\text{\AA}$, 在高压下有多晶现象^[60]。铋酸铈复盐 $\text{Ba}(\text{Sc}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$ 为立方晶系钙钛矿结构, $a = 8.197\text{\AA}$, Sc_2O_3 与 Sb_2O_3 反应也能制得 $\text{Sc}_2\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ ^[63]。 Sc^{3+} 与 Sb^{5+} 的氢氧化物共沉淀, 再在 $700\text{--}750^\circ\text{C}$ 氩气中缓慢煅烧, 产生四方晶相 $\text{Sc}_2\text{Sb}_2\text{O}_{11}$, 晶格参数 $a = 10.051\text{\AA}$, $c = 8.544\text{\AA}$, 在 800°C 以上的惰性气氛中, 它分解为 Sc_2O_3 和 Sb_2O_3 ^[63]。

3.7 碳族化合物

3.7.1 碳化钪

氧化钪与碳按不同比例混合, 在温度 $>1600^\circ\text{C}$ 碳管中反应, 可得各种碳化钪。它有 Sc_3C , Sc_2C , Sc_4C_3 , $\text{Sc}_{13}\text{C}_{10}$, ScC , $\cdots\text{Sc}_{15}\text{C}_9$ 等形式。其晶型等性质见表 21.7。 ScC_2 , ScC_3 , ScC_4 , ScC_5 和 ScC_6 的生成热 $\Delta H_{f,298}^\circ$ 分别为 237.1, 355.0, 390.0, 416.6 和 490.6 kJ/mol ^[61]。 ScC 显微硬度为 2720 kg/mm^2 , 比 ScB_2 的约大 56%。 TiC 中至少 25% Ti 原子可被 Sc 原子取代, 当 20mol% ScC 加到 TiC 中时, 其硬度由 3000 kg/mm^2 增至 5680 kg/mm^2 , 仅次于金刚石的硬度 8000 kg/mm^2 。 ScC 用 WC 饱和, 其硬度达 3800 kg/mm^2 , 是第 3 个最硬的物质。 ScC 的线性热膨胀系数为 $11.4 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$, 电阻率为 $274\text{ }\mu\Omega\text{cm}$ 。它是不良导体, 电阻率比 ScB_2 和纯钪大约大 5 倍。由 X 射线 K 吸收光谱的结果判断, ScC 中原子是以共价键结合的, 这是它熔点高的原因。在 $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$ 高温和 $30\text{--}70\text{ kbar}$ 高压下, 可合成得到碳化钪超导 bcc 相。其转变温度为 8.5 K , 在温度 0 K 时临界磁场为 2.8 T ^[61]。 ScC 与水反应, 则产生碳氢化合物并放出氢, 而留下 $\text{ScO}(\text{OH})$ 和 Sc 。 Sc_4C_3 的电阻率 $< 500\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 温度降到 1 K 也不具有超导性。 ScB_2C_2 属斜方晶系, $a = 5.175\text{\AA}$, $c = 3.440\text{\AA}$ 。而 RB_2C_2 (R — 稀土) 属四方晶系。 ScZr_2C 和 Sc_3InC 有 Cr_2AlC 型结构。 Sc_3AlC 为反钙钛矿型结构, $a = 4.48\text{\AA}$ 。

3.7.2 碳酸钪

碳酸钪没有正盐。钪盐溶液加 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 或苏打,则沉出碱式碳酸钪 $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ($n = 1, 3$), 但有人认为它应是 $\text{Sc}_2\text{O}(\text{OH})_2 \cdot (\text{HCO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。有人试图制备碳酸钪,得到的却是 $\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 2.64\text{CO}_2 \cdot 4.54\text{H}_2\text{O}$ 。它可能是 $65\% \text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $35\% \text{Sc}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合物。在 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{-M}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中 ($\text{M} = \text{碱金属}$), 因条件不同而得到不同的产物。当 $\text{CO}_3^{2-}:\text{Sc}^{3+} = 0.5-1.25$ 分子比时,沉淀为 $\text{Sc}_{10}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}^{[59]}$ 。碳酸钪溶于过量 M_2CO_3 ($\text{M} = \text{铵和碱金属}$) 可形成 $\text{MSc}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_2\text{Sc}(\text{CO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ($n = 1-8$), $\text{Sc}_2\text{Na}_8(\text{CO}_3)_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sc}_4(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)_7$ 等复盐。 $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是四方晶系,空间群为 $D_{2d}^7-P4_2$, 其中钪配位数为 8。 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 溶解在含 CO_3^{2-} 的溶液中,则呈 $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4]^{3-}$, $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_3]^{2-}$ 和 $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_2]^{-}$ 等络离子存在。在 $\text{pH} 3.0-5.6$ 时趋向于形成 $[\text{Sc}_4(\text{OH})_m \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n-m}]^{(12-m)+}$, ($m = 1, 2, 4, 6, 8, 10$) 型络离子,在 $\text{pH} > 7.0$ 时,则成稳定的络合物 $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_k]^{(4-k)-}$, ($k = 2, 3, 4$)。

3.7.3 硅化钪

Sc_2O_3 或钪与硅混合,置于 Al_2O_3 坩埚中,在电炉内 $10^{-2}-10^{-3} \text{ Pa}$ 真空中加热,则得硅化钪,依温度不同产物也不同,在温度 1440°C 制得 ScSi_2 , 1550°C 2 小时得 Sc_3Si_5 , $1600-1700^\circ\text{C}$ 保持 2—3 小时得 ScSi , $1850-1900^\circ\text{C}$ 经过 4—6 小时得 Sc_5Si_3 。它们的晶格参数等性质见表 21.7。硅化钪能耐氧化,其次序为 $\text{ScSi} > \text{ScSi}_2 > \text{Sc}_3\text{Si}_5 > \text{Sc}_5\text{Si}_3$ 。 ScSi 在温度 1000°C 仍很稳定,它是斜方晶系 CrB 型结构, $a = 3.99\text{\AA}$, $b = 9.86\text{\AA}$, $c = 3.56\text{\AA}$, 空间群为 $C_{2v}m\text{-}D_{2h}^{17}$, $\text{Sc}-\text{Sc}$ 距离 $3.31\text{\AA}$, $\text{Si}-\text{Si}$ 距离 $2.41\text{\AA}$, Sc_5Si_3 为未填满的 $\text{Mn}_5\text{Si}_3(D_{8h})$ 型结构, $a = 7.861\text{\AA}$, $c = 5.812\text{\AA}$, $\Delta H_{f,298}^\circ = 1289\text{ kJ/mol}$, Sc_3Si_5 是 AlB_2 型结构, $a = 3.66\text{\AA}$, $c = 3.87\text{\AA}$, $\Delta H_{f,298}^\circ = -569\text{ kJ/mol}^{[61]}$, ScSi_2 在温度降到 1 K 时仍无超导性,

Sc_2Si_3 , ScSi 和 Sc_3Si 的显微硬度分别为 973, 1005 和 897kg/mm^2 。

钪和其它金属的混合硅化物,是当今重要的超导材料。 ScNi_2Si_2 为四方晶系, $a = 3.806\text{\AA}$, $c = 9.579\text{\AA}$ 。 Sc_3NiSi_3 由 SiSc_4Ni_2 和 SiSc_6 三棱晶体所组成; Sc_2FeSi_2 也属此晶系,而 $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Si}_4$ 属六方晶系^[62]。 $\text{Sc}_4\text{M}_{10}\text{Si}_7$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) 属立方晶系,而 $\text{Sc}_3\text{Co}_2\text{Si}_3$ 是斜方晶系,空间群为 $Cmcm$, $a = 9.815(8)\text{\AA}$, $c = 12.67(1)\text{\AA}$, $Z = 32$; Sc_2CoSi_3 是单斜晶系,空间群 $B2/m$, $a = 9.74(1)\text{\AA}$, $b = 9.82(1)\text{\AA}$, $c = 3.954(3)\text{\AA}$, $\gamma = 122.6^\circ$, $Z = 20$; $\text{Sc}_2\text{Cr}_4\text{Si}_4$ 为斜方晶系 $V_6\text{Si}_5$ 型结构^[62]。 $\text{Sc}_6\text{Cu}_6\text{Si}_8$ 属斜方晶系, $a = 13.096\text{\AA}$, $b = 6.42\text{\AA}$, $c = 3.94\text{\AA}$; ScCuSi 属 TiNiSi 型结构,空间群 $Pnma$, $a = 0.6566(3)\text{\AA}$, $b = 0.3976(2)\text{\AA}$, $c = 0.7224(2)\text{\AA}$; $\text{Sc}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ 属 Ti_2Ni 型结构,空间群 $Fd3m$, $a = 1.2290(5)\text{\AA}$; ScCu_2Si_2 属 CeGa_2Al 型结构,空间群为 $I4_1/mmm$, $a = 0.3810(1)\text{\AA}$, $c = 1.00913\text{\AA}$ ^[63]; $\text{Sc}(\text{Cu}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$ 属六方晶系, $a = 6.44\text{\AA}$, $c = 3.92\text{\AA}$; $\text{Sc}_2\text{Re}_3\text{Si}_4$ 属 Zr_3Si_4 型结构, $a = 6.619(2)\text{\AA}$, $c = 12.361\text{\AA}$; ScRe_2Si_3 属斜方晶系,空间群为 $Amm2$, $a = 14.486(2)\text{\AA}$, $b = 19.689(8)\text{\AA}$, $c = 5.239(7)\text{\AA}$; $\text{Sc}_3\text{Re}_2\text{Si}_3$ 属单斜晶系, $a = 19.604\text{\AA}$, $b = 13.741\text{\AA}$, $c = 5.339\text{\AA}$, $\gamma = 125.92(2)^\circ$, 钪配位数为 16 和 14, CeScSi 属 Ca_2As 型结构,空间群为 $I4/mmm$, $a = 4.295(5)\text{\AA}$, $c = 15.78(2)\text{\AA}$, Sc 配位数为 12, RScSi , ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) 与它有同样的结构; $\text{Ce}_2\text{Sc}_3\text{Si}_4$ 属斜方晶系,空间群为 $Pna2$ 或 $Pnma$, $a = 7.248(2)\text{\AA}$, $b = 14.255(4)\text{\AA}$, $c = 7.551(2)\text{\AA}$, 配位数 $\text{Sc} = 15$, $\text{Ce} = 18$, $\text{Si} = 9$ ^[63]。

3.7.4 钪的硅酸盐、锆酸盐、镧酸盐和铅酸盐

$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系中有 Sc_2SiO_5 和 $\text{Sc}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 两种化合物。 Sc_2SiO_5 的结构不详。 $\text{Sc}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 具有钪钨石型单斜晶格, $a = 6.542\text{\AA}$, $b = 8.519\text{\AA}$, $c = 4.669\text{\AA}$, $\alpha = 102.55^\circ$ 。它的熔点分别为 1950°C 和 1860°C , 密度分别为 3.490 和 3.390 g/cm^3 。 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 在温度 1000°C 和 120kbar 高压下变成烧绿石型结构^[64]。从 $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 和

$\text{Sc}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_7$ 的振动光谱研究断定 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 与 $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 同结构, 但用 X 射线研究未证实此点。在温度 1100℃ 和压力 65kbar 下加热 4 小时并在压力下淬火到室温, 可得烧绿石型结构的 $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 。它在常压和温度为 1200℃ 时不分解。

石榴石型的硅(或锗)酸钪络合物通式为 $\text{M}^{\text{II}}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{IV}})\text{O}_{12}$, ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ 或 Cd , $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}$ 或 In , $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}$)。掺有 Nd^{3+} , Cr^{3+} 或 Er^{3+} 作激活剂的钪钪石榴石, 其分子式为 $\text{Gd}_3(\text{Sc}, \text{Ga})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 或 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x)_3\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 。它是高效率的激光晶体, 其中 $(\text{Gd}_3(\text{Sc}, \text{Ga})_2)_3\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 晶体的晶格参数为 $a = 12.57\text{\AA}$, 杨氏模量 $E = 2.05 \times 10^{11}\text{N/m}^2$, Poisson 系数 $\sigma = 0.28$, Debye 温度 $\theta = 503\text{K}$, 比热 $C_p = 0.448\text{J/g} \cdot \text{K}$, 压缩模量 $B = 1.58 \times 10^{11}\text{N/m}^2$ 。掺有 $\text{Nd}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ 的钪钪石榴石激光器在同样条件下, 比 Nd^{3+} 钪铝石榴石的效率高 2.4 倍。 Cr^{3+} 激活的钪钪石榴石是一种可调谐激光晶体, 波长范围为 745—820 nm。 Sc^{3+} 与含有一定量 Fe^{3+} 的 Na_2SiO_3 溶液反应, 可得 $\text{Na}(\text{Sc}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Si}_2\text{O}_6$ 型化合物。在碱性溶液中可用类似的方法水热合成和增长硅(或锗)酸钪的单晶。 CaScAlSiO_4 由 CaCO_3 , Sc_2O_3 , Al_2O_3 和 SiO_2 按计量混合, 在 $\sim 1500^\circ\text{C}$ 和 1atm 下加热制得。其晶格参数, $a = 9.879\text{\AA}$, $b = 8.988\text{\AA}$, $c = 5.442\text{\AA}$, $\beta = 105.89^\circ$ [13, 63]; LiScSiO_4 的空间群为 $Pbnm$, $a = 4.8214(7)\text{\AA}$, $b = 10.444(1)\text{\AA}$, $c = 5.9729(9)\text{\AA}$ [21, 63]; $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ 属斜方晶系, 空间群为 $Pbam$, $a = 12.725(4)\text{\AA}$, $b = 12.741(6)\text{\AA}$, $c = 8.441(3)\text{\AA}$, $Z = 80$, $d_{(20)} = 2.80\text{g/cm}^3$; $\text{Na}_6\text{YbSc}(\text{Si}_4\text{O}_7)_2$ 属六方晶系, 空间群为 $P6_3$, $a = 10.726\text{\AA}$, $c = 13.491\text{\AA}$; 现已有 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$, $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$, $\text{Sc}_2\text{Be}_3\text{Si}_4\text{O}_{18}$, $(\text{Sc}_{1.75}\text{Fe}_{0.25})\text{Be}_3\text{Si}_4\text{O}_{18}$ 和 $\text{SrSc}_2(\text{SiO}_4)_{0.25}(\text{OH})_{11}$ 等化合物的制备和晶格参数的报道。

NaScSnO_4 与 NaScZrO_4 和 NaScHfO_4 同结构, 它可用 Na_2O , Sc_2O_3 和 SnO_2 混合, 在密封铂皿中温度 1300℃ 反应 40 小时而得。含铅和钪的氧化物络合物有 $\text{Sc}_2\text{Pb}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Pb}_2\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ 和 $\text{ScFePb}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 等, 这些化合物属斜方晶系, 与 $\text{Pb}_2\text{Mn}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 的结构

相同。

3.8 硼族化合物

3.8.1 硼化钪

Sc_2O_3 与硼或碳化硼和碳混合, 控制 B 或 B₂C 的量和反应条件, 在高真空中加热还原, 可得 ScB_2 , ScB_4 , ScB_6 和 ScB_{12} 。虽然有报道 ScB_4 为 UB_4 型和 ScB_6 为 CaB_6 型结构, 但较近的资料认为硼化钪只有 ScB_2 和 ScB_{12} 形式存在。它们的晶格参数等性质见表 21.7。在 298 K 时 ScB 的离解能 $D^\circ = (272)\text{kJ/mol}$ 。 ScB_2 的原子化能为 $(858)\text{kJ/mol}$ 。在温度 1.3—10 K 时 ScB_2 的电子比热 $\gamma = 0.73\text{mJ/mol} \cdot \text{K}$, 德拜温度 $\theta = 790\text{K}$ 。用 Ti 取代 ScB_2 中一半 Sc 原子, 则 γ 降到 $0.59\text{mJ/mol} \cdot \text{K}$, 而 θ 增加到 1060 K。 ScB_2 在室温的磁化率为 $1.25 \times 10^{-3}(\text{SI/mol})$, 且在 75—625 K 之间与温度无关。与此相反 ScB_{12} 具有抗磁性, 室温时磁化率为 $-8.1 \times 10^{-4}(\text{SI/mol})$, 且与温度无关。 ScB_2 的电导率为 $55\mu\Omega\text{cm}$, 温差电势率为 $7.7\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 。温度降到 1.30 K 它不具有超导性。 ScB_2 的线性热膨胀系数在 20—600 $^\circ\text{C}$ 时为 $\alpha_{(298)} = 7.1 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_s = 6.8 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_c = 7.6 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ 。它的维氏硬度为 1300—1742 kg/mm^2 。由温度 77—300 K 时 ScB_2 中 ^{11}B 和 ^{45}Sc 的核磁共振测量得知 ^{11}B 和 ^{45}Sc 的奈特移动分别为 -0.005% 和 $+0.006\%$ 。根据 X 射线 K 吸收光谱, ScB_2 中 Sc 与 B 是共价连接, 这是它熔点高的原因。

ScB_2 易被无机酸分解, ScB_{12} 难与盐酸反应, 但稍与硫酸和易与硝酸反应。 ScB_2 和 ScB_{12} 在温度 $< 600^\circ\text{C}$ 空气中稳定, 700°C 以上氧化成硼酸钪。

Sc-Co-B 和 Sc-Ni-B 体系中, 化合物 ScCo_3B 属六方晶系, $a = 4.889\text{\AA}$, $c = 2.977\text{\AA}$ 。 $\text{Sc}_2\text{Co}_{21}\text{B}_6$ 和 $\text{Sc}_{1-3}\text{Ni}_{21-30}\text{B}_6$ 具有立方晶格 $\text{W}_2\text{Cr}_{21}\text{B}_6$ 型结构 (r -相)。Sc-Co-B 的 r -相晶格参数 $a = 10.542\text{\AA}$ 。 $\text{Sc}_2\text{Ni}_{21}\text{B}_6$ 晶格参数在 10.56—10.60 $\text{\AA}$ 之间, $\text{Sc}_3\text{Ni}_{30}\text{B}_6$ 晶

格参数为 $10.585\text{\AA}$ 。 ScCo_4B 属四方晶系 CeCo_3B 型结构, 空间群为 $P4_2/nmc$, $a = 4.902\text{\AA}$, $c = 6.961\text{\AA}$ 。

3.8.2 钪的硼酸盐、铝酸盐、镓酸盐和铟酸盐

$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\text{-In}_2\text{O}_3$ 体系相图彼此不同。 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系中只有 ScBO_3 化合物, 它属菱形晶系, $a = 5.799\text{\AA}$, $\alpha = 48.42^\circ$ 。 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系中, 化合物 ScAlO_3 也属菱形晶系, $a = 9.45\text{\AA}$, $\alpha = 87.4^\circ$ 。还有 ScAl_3O_6 化合物, 但其结构不详。 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 体系的化合物 $\text{Sc}_{12}\text{Ga}_{10}\text{O}_{31}$ 属斜方晶系, $a = 13.85\text{\AA}$, $b = 9.80\text{\AA}$, $c = 9.58\text{\AA}$ 。 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ 体系化合物在温度 1350°C 形成固溶体的连续系列。

3.9 其它三元或更复杂的含氧钪化合物

3.9.1 氧化钪与碱金属或碱土金属氧化物的化合物

Sc_2O_3 与碱金属 ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 氧化物在 $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ 反应 $0.5\text{--}4$ 小时, 形成 ScMO_2 化合物。 Sc_2O_3 与 BeO 不形成化合物, 而与 $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ 和 Ba 形成 Sc_2MO_4 型化合物。它们都属斜方晶系。 Sc_2CaO_4 , Sc_2SrO_4 和 Sc_2BaO_4 的熔点分别为 $2110, 2120$ 和 1900°C 。 $2\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SrO}$ 的熔点为 2230°C 。 $\text{Sc}_4\text{Ba}_3\text{O}_9$ (即 $2\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BaO}$) 属六方晶系, $a = 5.794\text{\AA}$, $c = 23.74\text{\AA}$, 熔点 2030°C 。

3.9.2 氧化钪与稀土或镧系元素氧化物的化合物

$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ 体系中大多数稀土金属 ($R = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$ 和 Ho) 可与钪形成 ScRO_3 型化合物。它们具有斜方晶 GdFeO_3 型类似钙钛矿结构。 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ 体系中离子半径 $r_{R^{3+}}/r_{\text{Sc}^{3+}}$ 之比大于 1.2 者可形成 ScRO_3 化合物, 大约 40% 的钪-稀土氧化物的化合物有这种类似钙钛矿型的结构。当比值小于 1.20 时, 未发现中间相(例如 $R = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ 和 Lu)。在 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-}$

Y_2O_3 体系中高于温度 1730°C 为连续固溶体, 低于此温度含 40—60% Sc_2O_3 时, 对 $ScYO_3$ 是否存在有不同的意见, Sc_2O_3 - La_2O_3 体系中 $ScLaO_3$ 有三种晶型, 温度 $>1900^\circ\text{C}$ 为立方晶系 C-型, 1720 — 1950°C 为四方晶系 T-型, 温度 $<1700^\circ\text{C}$ 为斜方晶 O-型; $ScNdO_3$ 只有斜方晶型。

Sc_2O_3 与 ThO_2 可形成假二元系中固体溶解度小(或无)的简单共晶体系, 组成为 17mol% ThO_2 时共晶温度为 2220°C 。 Sc_2O_3 在 ThO_2 中的固体溶解度, 在温度 1100°C 和 2100°C 时分别为 0.2 和 0.8 mol% Sc_2O_3 。 组成为 $(Sc_{0.5}P_{0.5})_2O_3$ 的化合物为萤石结构, $a = 5.257\text{\AA}$ 。 Sc_2O_3 与 UO_2 在假二元系中也形成固体溶解度小(或无)的简单共晶系, 共晶体出现在 18mol% UO_2 和 2280°C 时。 在氧化气氛中 UO_2 中可溶解高达 68.5mol% Sc_2O_3 制得 Sc_2O_3 - UO_2 样品, 它是萤石结构并保持 $MO_2[(U_{1-x} \cdot Sc_x)_2O_3]$ 的配比。 50mol% U_3O_8 - Sc_2O_3 样品有 $a = 5.234\text{\AA}$ 的萤石结构。 人们广泛地研究过 1250°C 时 Sc - U - O 体系, 在 60—75 原子% O 和 0—100 原子% U 和钷之组成范围间, 萤石相遍布相当大的范围。 Sc_2O_3 在 UO_2 中的溶解度在温度 1100°C 和 1550°C 时分别为 0.8 和 1.5 mol% Sc_2O_3 。

Sc_2O_3 在 NpO_2 中的最大溶解度在温度 1100°C 时为 0.2mol% Sc_2O_3 , 而在 1550°C 时为 1.0 mol% Sc_2O_3 ; Sc_2O_3 在 PuO_2 中的最大溶解度在 1100°C 和 1550°C 分别为 0.25 和 1.2 mol% Sc_2O_3 ; 在 AmO_2 中的溶解度相应地分别为 0.25 和 2.4 mol% Sc_2O_3 。 $ScPuO_3$ 与 $ScAmO_3$ 和 $ScRO_3$, ($R =$ 稀土) 都具有斜方晶系 $GdFeO_3$ -型钙钛矿结构。 碱土金属 (M)-钷-锕系金属 (A) 的钙钛矿化合物 $M(Sc_{1-x}A_x)_2O_3$ ($M = Sr, Ba; A = Pa, U$), 都是有序立方 $(NH_4)_3FeF_6$ 型结构。

3.9.3 钪的钛酸盐、锆酸盐和铪酸盐

Sc_2O_3 - Ti_2O_3 体系从纯 Sc_2O_3 到含 75—80 mol% Ti_2O_3 形成连续固溶体, 具有 Sc_2O_3 的 C-型结构。 磁化率数据表明这些固

溶体中 Ti^{3+} 离子有 d^1 构型。 ScTiO_3 有低的电阻率 ($\sim 10^4 \Omega \text{cm}$)。 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 体系中 $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相为畸变萤石型结构, 而 $\text{Sc}_6\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ($40\text{mol}\% \text{TiO}_2$) 结构不详。 加热时两种化合物都分解成萤石型结构的固溶体。 近来还制得 Sc_2TiO_5 ($50\text{mol}\% \text{TiO}_2$) , 它很可能实际上是 $\text{Sc}_6\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 相。 $\text{Sc}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相 ($66.7\text{mol}\% \text{TiO}_2$) 是畸变萤石型结构。

$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-MO}_2$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) 体系中有 $\text{Sc}_4\text{M}_3\text{O}_{12}$, $\text{Sc}_2\text{M}_5\text{O}_{13}$ 和 $\text{Sc}_2\text{M}_7\text{O}_{17}$ 等化合物, 它们都是菱形结构。 还有 NaScMO_4 ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) 具有斜方晶系结构。

3.9.4 铈的钒酸盐、铌酸盐和钽酸盐

$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 体系在温度 1000°C 时 $0\text{—}46$ 和 $95\text{—}100\text{mol}\% \text{V}_2\text{O}_5$, 以及在 1500°C 时 $0\text{—}56$ 和 $86\text{—}100\text{mol}\% \text{V}_2\text{O}_5$ 范围内, 存在两个宽广的两端固溶区。 ScVO_3 ($50\text{mol}\% \text{V}_2\text{O}_5$) 的磁化率数据表明此化合物中钒有 $3d^2$ 电子构型。 它的电阻率为 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 组成物氧化时, 若含 $0\text{—}50\text{mol}\% \text{V}_2\text{O}_5$, 则氧化产物是 V_2O_5 和 ScVO_4 。 在 $50\text{mol}\%$ 时形成 ScVO_4 , $50\text{—}100\text{mol}\%$ 时氧化产物是 ScVO_4 和 V_2O_5 。

$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-VO}_2$ 体系中 $10\text{mol}\% \text{VO}_2$ 溶于 Sc_2O_3 , 且存在有 Sc_2VO_3 化合物。 它属四方晶系, $a = 6.854, c = 14.572 \text{\AA}$ 。 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 体系中只有 ScVO_4 化合物, 它是四方晶系锆石型结构, 与 ScPO_4 和 ScAsO_4 结构相同, $a = 6.775 \text{\AA}, c = 6.136 \text{\AA}$ 。 用 Sc_2O_3 与 V_2O_5 在温度 $750\text{—}1100^\circ\text{C}$ 反应即得 ScVO_4 。 还有 $(\text{ScOH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}_6\text{O}_4(\text{OH})_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sc}_5\text{O}_3(\text{OH})_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 25.5\text{H}_2\text{O}$ 等化合物^[63]。

将 Sc_2O_3 , V_2O_5 和 K_2CO_3 充分混合加热到 $400\text{—}500^\circ\text{C}$ 则得 $\text{K}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$ 。

$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) 体系中有 ScMO_4 , Sc_3MO_7 和 $\text{Sc}_{12}\text{M}_2\text{O}_{23}$ 三种化合物, 但 Sc_3MO_7 相的存在尚有异议。 ScMo_4 和 $\text{Sc}_{12}\text{M}_2\text{O}_{23}$ 的熔点分别前者为 2000 和 2340°C , 后者为 2150

和 2420°C 。 $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 有钙钛矿型结构,它是铁电体,居里温度为 26°C ,而 $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 的居里温度为 90°C 。 还有 $\text{Ba}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 等化合物。 $\text{H}_2\text{O}_2\text{ScNbO}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{ScTaO}_7$ 为烧绿石型立方晶体结构。

3.9.5 钪的铬酸盐、钼酸盐和钨酸盐

$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 体系中 α -中间相的结构不详,但不能制得 $\text{ScCrO}_4(\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 化合物。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 加到 ScCl_3 溶液则沉淀形成 $\text{Sc}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0,1,3,6$)。 还曾制得过 $\text{Sc}(\text{CrO}_4)(\text{OH})$, $\text{Sc}(\text{CrO}_4)(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sc}_3(\text{CrO}_4)(\text{OH})_7 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 等碱式盐。 其水合物在 $180\text{--}230^{\circ}\text{C}$ 加热则失水,在 $370\text{--}535^{\circ}\text{C}$ 分解成 $\text{Sc}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$ 。

$\text{Sc}_2(\text{MO}_4)_3$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) 属斜方晶系,它可由 Sc_2O_3 与 WO_3 或 MoO_3 在高温反应制得。 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 熔点 1140°C 。 还曾制得 $\text{MSc}(\text{MoO}_4)_2$ 和 $\text{MSc}(\text{WO}_4)_2$ ($M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$) 和 $\text{MSc}(\text{CrO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0,2; M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$) 复盐,它们的熔点较低($740\text{--}1230^{\circ}\text{C}$),在水中稳定,但与无机酸和苛性钠可反应。 钨酸盐比相应的钼酸盐稳定。 $\text{Ba}(\text{Sc}_{0.67}\text{W}_{0.33})\text{O}_3$ 是钙钛矿型结构。

3.9.6 钪的钨酸盐和钼酸盐

$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ($1.33 \leq x \leq 1.50, \text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Mn}_2\text{O}_3$) 体系相图现已确立。 Sc_2O_3 和 Mn_2O_3 的结构相同,它们可完全互溶。 在 1350°C 可形成 ScMnO_3 化合物,它属六方晶系, $a = 5.826\text{\AA}$, $c = 11.18\text{\AA}$ 。 具有反铁磁性,Neel 温度为 120K ,有效磁矩为 $4.0\mu_B/\text{Mn}$ 原子,在温度 4.2K 时矩方向和六方晶轴之间的夹角为 24° 。 Sc_2O_3 与 MnO 在氢气氛中加热到 1300°C 不发生反应。 HReO_4 和 Sc_2O_3 在水溶液中反应并蒸干,则得 $\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ($n=0,1,3$)。 $\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3$ 的熔点为 735°C 。 它属三斜晶系, $a = 8.00\text{\AA}$, $b = 7.75\text{\AA}$, $c = 22.5\text{\AA}$, $\alpha = 103^{\circ}$, $\beta = 110^{\circ}$, $\gamma = 96^{\circ}$ 。 $\text{Ca}(\text{Sc}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Sr}(\text{Sc}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}(\text{Sc}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ 有钙钛矿型结构。 在 H_2O_2 存

在下,用 Sc_2O_3 中和 HTcO_4 , 则得 $\text{Sc}(\text{TcO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 化合物. 将它加热到 45°C 则形成一水合物, 在 $105-115^\circ\text{C}$ 则完全脱水成 $\text{Sc}(\text{TcO}_4)_3$.

3.9.7 铈与 VIII 族过渡金属的含氧化合物

曾有人研究过 $\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 体系的富 Fe_2O_3 端. 在温度 1350°C 时, Fe_2O_3 可氧化成 Fe_3O_4 , 加 Sc_2O_3 则提高此转变温度达 100°C 以上. 当用 Sc_2O_3 饱和时, Fe_2O_3 的居里温度从 675°C 降到 490°C . 铈与铁可形成许多石榴石、尖晶石和铁酸盐型的化合物, 例如 $\text{R}(\text{Fe}_{7-x}\text{Sc}_x)\text{O}_{12}$ (R — 稀土), $\text{Ca}_3(\text{ScFeSi}_3)\text{O}_{12}$, $\text{Sr}_3\text{FeSc}(\text{OH})_{12}\cdots$ 等. 还可形成 $\text{Na}(\text{Sc}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{TiO}_4$ 型化合物.

Sc_2O_3 与 CoO 或 NiO 在氢气中加热到 1300°C 不起反应. 铈与第 VIII 族金属可形成许多钙钛矿型结构的化合物. 例如 $\text{Sr}(\text{Sc}_{0.5}\text{Os}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Sc}_{0.5}\text{Os}_{0.5})\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ir}_{0.5})\text{O}_3$ 等.

3.9.8 其它

Sc_2O_3 与 ZnO 或 CdO 在氢气中加热到 1300°C 无反应. 对于 IB 和 IIB 族元素氧化物—— Sc_2O_3 体系目前所知甚少.

Sc^{3+} 与 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 反应得 $\text{Sc}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. 它类似普鲁士蓝, 其结构与 $\text{Al}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 相同. 人们还曾制得过 $\text{ScM}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (M — $\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 等化合物.

参 考 文 献

- [1] C.T. Horowitz *et al.*, Scandium, Its Occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy, Biology and Technology, Academic Press (1975).
- [2] Б.И. Коган и др., Скандий, (Экономический Анализ), Издательство АН СССР, (1963), Москва.
- [3] I.O. Bailar *et al.*, Comprehensive Inorg. Chem., 3, Pergamon Press, (1973).
- [4] З. М. Азарх и др., Кристаллография, 10 (1), 29—31, (1965); СА 62: 11239, Физ. Твёрд. Тел., 9 (5), 1364—6, (1967); СА 67: 68454.
- [5] H. J. Emeléus *et al.*, Inorg. Chem., Series one, (1972). Butterworths, London.

- [6] И.О. Башкин, *Изв. АН СССР, Неорг. Матер.*, **14**(9), 1615—6 (1978); *СА89*: 186737.
- [7] Н.В. Валкенштейн, *Письм Ж. Эксп. Теор.Физ.*, **21**(5), 268—70 (1978); *СА89*: 15716.
- [8] R.C. Vickery, *The Chemistry of Yttrium and Scandium*, Pergamon Press (1960).
- [9] Л.М. Комиссарова и др., *Ж. Неорг. Хим.*, **14**, 621—3 (1969); *СА70*: 100378.
- [10] К.С. Краснов, *Изв. ВУЗ, Хим. химич. Технол.*, **10**(5), 578—82 (1969); *СА71*: 54379.
- [11] Н.А. Бенделмана, *Физ. Тверд. Тела*, **18**(4), 1136—8 (1976); *СА85*: 12515; *Дока. АН СССР*, **219**(4), 851—2 (1974); *СА 82*: 163311.
- [12] В.Н.Федосов, *Тр. Иркутск. Политех. Инст.*, (27), 80—3 (1968); *СА 67*: 25945.
- [13] Н. 大桥, 岩石鉱物鉱床学会誌, **73**(2), 58—61 (1978); *СА89*: 122015.
- [14] B. Holmberg, *Acta Chem. Scand.*, **20**(4), 1082—8 (1966); *СА65*: 12943.
- [15] 中山大学金属系编, 稀土物理化学常数, 冶金出版社 (1978).
- [16] Э.Я. Атабасова, *Дока. АН СССР*, **293**(3), 359—61 (1977); *СА86*: 198285.
- [17] Л.Н.Комиссарова и др., *Ж. Неорг. Хим.*, **19**, 31—4, 291—4 (1974); *СА80*: 90579.
- [18] R.Gut *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **21**, 259—61 (1961).
- [19] Л.Д. Поляченко и др., *Вестн. АН БССР, Сер. Хим. Наук*, **3**, 113—5 (1977); *СА87*: 58676.
- [20] Ю.Б. Патрикеев, *Ж. Физ. Хим.*, **47**(1), 266 (1973); *СА78*: 164408.
- [21] И.А. Ратьковский и др., *Ж. Физ. Хим.*, **48**(10), 2615 (1974); *СА82*: 116983, *Хим. Химич. Технол.*, **9**, 19—25 (1975); *СА84*: 111835.
- [22] I.M. Steels *et al.*, *Z. Kristallogr. Kristallogr. Kristallogr. Kristallogr.*, **147**(1), 119—27 (1978); *СА89*: 224412.
- [23] K. Wagman *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **430**, 43—50 (1977); *СА 87*: 33066.
- [24] K.R. Roepelmeier *et al.*, *Inorg. Chem.*, **16**(2), 294—7, 1107—11 (1977); *СА86*: 64697; 164539; *J. Am. Chem. Soc.*, **100**(16), 5039—44 (1978); *СА89*: 155850.
- [25] А.В. Сторонкин, *Вестн. Ленингр. Ун-та, Физ. Хим.*, **4**, 106—12 (1975); *СА84*: 112352.
- [26] Л.Д. Поляченко, *Ж. Физ. Хим.*, **52**(7), 1767—8 (1978); *СА89*: 136637.
- [27] М. Голутвин, *Ж. Физ. Хим.*, **51**(3), 701—2 (1977); *СА87*: 29731.
- [28] Я.И. Герасимов и др., *Хим. Термодинамика в Цвет. Мет.*, VII Издательство «Металлургия» (1975). Москва.
- [29] J.W. Mayer, *Proc. Electrochem. Soc.*, 78—81 (1978); (*Proc. Symp. High Temp. Metall. Halide Chem.* 1977), 147—62 (1978); *СА89*: 69905.
- [30] C. Hirayama *et al.*, *J. Less-Comm. Metals*, **57**(1), 69—77 (1978).

- СА88: 111386.
- [31] Н.П. Шерелеев, *Ж. Неорг. Хим.*, **16**(12), 3220—3 (1971); СА78: 53847.
- [32] Е.И. Виноградов и др., *Ж. Неорг. Хим.*, **22**(10), 2858—61 (1977); СА88:111234.
- [33] В.И. Алексеев, *Кратк. Сообщ. Физ.*, (4), 21—6 (1975); СА84: 143395.
- [34] Б.Ф. Юдин и др., *Ж. Прикл. Хим.*, **49**(4), 776—80 (1976); СА85: 37900.
- [35] J. Kordis, *J. Chem. Phys.*, **66**(2), 483—91 (1977); СА86: 146664.
- [36] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, No. 39, Seltenerd-elemente, Teil C2, Sc, Y, La und Lanthanide. (1974).
- [37] Н.А. Бенделани и др., *Физ. Тверд. Тела*, **18**(4), 1136—8 (1978); СА85: 12515.
- [38] С.И. Смышляев и др., *Ж. Физ. Хим.*, **50**(4), 886—8 (1976); СА85: 37919.
- [39] В.А. Оболянич и др., *Порошк. Металл.*, **3**, 24—30 (1976); СА85: 12822; *Докл. АН Укр. РСР, Сер. Б*, (4), 332—5 (1976); СА85: 136459; *Укр. Хим. Ж.*, **43**(7), 679—81 (1977); СА87: 110768.
- [40] R.T. Tøenge, *J. Chem. Phys.*, **65**(6), 2400—6 (1976); СА85: 182950.
- [41] В.И. Латтатев, *Ж. Физ. Хим.*, **48**(8), 2156 (1974).
- [42] В.И. Москаленко, *Ж. Неорг. Хим.*, **21**(6), 1508—12 (1976); СА85: 86514.
- [43] В.И. Шацкий и др., *Ж. Неорг. Хим.*, **19**, 2013—7, 2327—30 (1974); СА81: 113963; *Коорд. Хим.*, **3**(4), 460—4 (1977), СА86: 199168.
- [44] J. Valkonen, *Acta Crystallog.*, **B34**(4), 1323—6 (1978); СА88:180822.
- [45] J. Valkonen, *Acta Crystallog.*, **B34**(6), 266—8, 1957—9 (1978); СА89: 68949; **B34**(1), 266—8 (1978); СА88:113677.
- [46] Л.Н. Комиссарова и др., *Ж. Неорг. Хим.*, **16**, 1258—63 (1971); **19**, 2506—11 (1974).
- [47] Л.Н. Комиссарова и др., *Ж. Неорг. Хим.*, **19**, 295—301 (1974); СА80: 90443.
- [48] Е.И. Гледышевский и др., *Кристаллография*, **23**(5), 946—50 (1978); СА90: 14890.
- [49] В.К. Печарский и др., *Допов. АН Укр. ССР, Сер. А, Физ.-Мат. Тех. Наук*, **8**, 755—9 (1978); СА89: 189301.
- [50] R. Bayet, *Acta Chem. Scand.*, *Ser. A*, **A31**, (6), 514—6 (1977); СА87: 14429.
- [51] Л.Н. Филатов, *Тр. Всес. Науч. Исслед. Инст. Хим. Реактив. Особ. Чист. Хим. Веществ.*, **33**, 47—50 (1971); СА78: 23369.
- [52] Л.П. Мезенцева, *Ж. Неорг. Хим.*, **22**, 84—6 (1977); СА86: 82165.
- [53] Ю.И. Смолин и др., *Кристаллография*, **23**(1), 187—8 (1978); СА88: 129405.
- [54] M. Bagien-Beucher *et al.*, *Acta Crystallogr.*, **B34**, 1439—42 (1978);

СА89: 51751.

- [55] П. П. Мельков, *Изв. ВУЗ, Хим. Химич. Технол.*, **17**(11), 1607—11 (1971); СА82: 79788.
- [56] P.P. Melnikov *et al.*, *Rev. CENIC, Cienc. Fis.*, **7**(1), 175—83 (1976); СА89: 83966.
- [57] В.А. Формов и др., *Кристаллография*, **23**(4), 703—8 (1978); СА89: 138736.
- [58] Л.Н. Комиссарова, *Ж. Неорг. Хим.*, **20**(3), 624—30 (1975); СА83: 21247.
- [59] Н.В. Мазареулишвили, *Исслед. Обл. Хим. Комплексн. Простых Соедин. нек. переходных редк. мет.*, **2**, 212—17 (1974); СА82: 25260.
- [60] М.Б. Варфоломеев, *Кристаллография*, **23**(3), 629—31 (1978); СА89: 68813.
- [61] A.F. Reid *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **20**(3), 219—26 (1977); СА88: 198354.
- [62] S.J. Lyle, *et al.*, *Ann. Reports, Sect. A*, **80**, 305—307 (1983); **79**, 359—381; (1982) **78**, 299—312; (1981) **77**, (1980); **76**, (1979); **75**, 259—67 (1978).
- [63] R.C. Fay, *et al.*, *Coordination Chem. Rev.*, **37**, 1—7 (1981); **45**, 1—7; (1982) **57**, 229—236 (1984); **62**, 131—143 (1985).

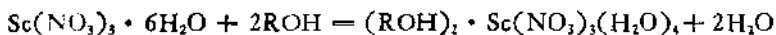
21.4 钪的有机化合物

钪的元素有机化合物和有机配位络合物早已被合成过,但长期以来其发展停滞不前,还是近十几年来才有些发展,不过含钪—碳键的化合物很少,且大都是配位络合物^[1,2]。

4.1 含氧配体的络合物^[1]

4.1.1 中性配位体络合物

氯化钪在乙醇水溶液或乙醚-水混合液中的溶解度比铝、钇或镧系元素氯化物的溶解度大。无水 ScX_3 ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NCS}^-$) 溶解在直链醇(从甲醇到癸醇)、异丙醇和戊醇、烯丙醇、环己醇、苄醇中形成加合物 $\text{ScX}_3 \cdot n\text{ROH}$ ($n = 1-5$)。如果 ScX_3 醇溶液中有碱(如氨)存在时,则形成醇化物(见 4.1.2 节)。硝酸钪溶于醇 ROH ($\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_{11}$ 至 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$) 时,其反应如下:



钪与醛、酮、醚或酰胺等配体(L)形成的络合物或加合物为 $\text{ScX}_3 \cdot n\text{L}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NCS}^-, \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-$ 或 BH_4^- ; $n = 1-6$)。将 ScCl_3 混悬于四氢呋喃(THF)中加 SOCl_2 后加热回流得 $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 加合物。其单胞构造如图 21.12。它属单斜晶系,空间群 $P2_1/c$, $a = 8.890 \text{ \AA}$, $b = 12.824 \text{ \AA}$, $c = 15.485 \text{ \AA}$, $\beta = 92.94^\circ$, $d_{(001)} = 1.37$, $d_{(010)} = 1.38 \text{ g/cm}^3$, $Z = 4$ 。 Sc^{3+} 与 3 个 Cl^- 和 3 个 THF 分子成 6 配位结合, $\text{Sc}-\text{O}$ 间距 $2.18 \text{ \AA}$ 。

ScCl_3 与 LiBH_4 在温度 85°C 反应,则得到 $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{THF}$ 。它属单斜晶系,空间群为 $P2_1/b$, $a = 7.305 \text{ \AA}$, $b = 9.171 \text{ \AA}$, $c = 23.080 \text{ \AA}$, $\gamma = 96.11^\circ$, $Z = 4$, $d = 1.01 \text{ g/cm}^3$ 。钪与三个 BH_4 基在赤道位置,而 THF 由 O 在轴的位置连接^[3], $[\text{Sc}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_4\}_3]$

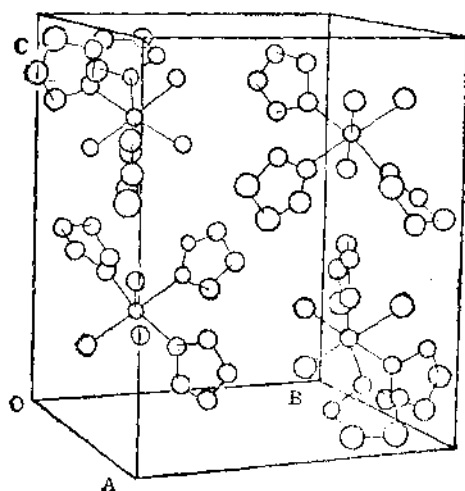


图 21.12 $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 的结构和单胞堆集

与配体 2,6-双(叔-丁基)-4-甲基酚(HL) 反应,或 ScCl_3 与 NaL 反应,可制得络合物 $[\text{ScL}_3]$ 。它与单配位配合基例如 THF 或三苯基氧磷(TPPO)反应,分别得到 $[\text{ScL}_3(\text{THF})]$ 或 $[\text{ScL}_3(\text{TPPO})]$ 。在真空中加热,则反应反向进行。这种加合物 ScL_3L ($\text{L} = \text{THF}$ 或 TPPO) 也可直接由 ScCl_3 与 NaL 和 L' 制备。这些反应还可析出副产物 $[\text{L}_2\text{Sc}(\mu\text{-L})_2\text{Na}(\text{THF})_2]$ 双核络合物。它在真空中加热则分解成 ScL_3 ^[60]。

无水 $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3$ 与配体 L ($\text{L} = N$ -甲基甲(或乙)酰胺, N, N' -二甲基甲(或乙)酰胺, N -苯基乙酰胺, N, N' -二乙基甲酰胺或 N, N' -二丁基甲酰胺)在原甲酸三乙酯中反应,形成 $[\text{ScL}_6]^{3+}$ 型络合物^[59]。 $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMF}$ (DMF = 二甲基甲酰胺)为白色结晶,熔点 128°C ,在 220°C 分解, 380°C 爆炸。 $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMA}$ (DMA = 二甲基乙酰胺)较稳定,熔点为 250°C 并同时分解, 355°C 发生爆炸^[4]。无水钪盐加 12-月桂内酰胺(12-laurolactam)的苯溶液得 $[\text{ScL}_6](\text{ClO}_4)_3$, (I); $[\text{ScL}_4(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$ (II); $[\text{ScL}_4\text{Cl}_2]-$

Cl, (III); $[\text{ScL}_3\text{Br}]\text{Br}_2$, (IV) 和 $[\text{ScL}_4(\text{NCS})_2](\text{NCS})$, (V) 五种络合物。加醇则产生沉淀。其熔点分别为 267, 177, 210, 178 和 161℃。热分解温度 I 和 II 为 200—280℃, III—V 为 200—650℃。其中 I, III, V 为低对称结晶, II 和 IV 为无定形^[5]。类似地, 4-丁内酰胺和 8-辛内酰胺(8-caprylolactam)中 CO 基的 O 可与钪配位形成络合物^[54]。而 $\text{Sc}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{DMF}$ 由 DMF 中羧基的 O 和 NCS 中的 N 与 Sc 配位。乙酰胺与 ScCl_3 形成 $\text{ScCl}_3 \cdot 4\text{L}$ 型络合物。钪盐与二噁烷(L)的加合物有 $\text{ScCl}_3 \cdot n\text{L}(n=2,3)$, $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{L} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sc}(\text{NCS})_3 \cdot 2\text{L}$ 等。由 NCS^- 中的 N 和 L 中的 O 与 Sc 配位。 $\text{Sc}(\text{NCS})_3 \cdot 2\text{L}$ 在 105℃失去 1 分子 L, 150—175℃失去另一个 L, 温度再升高则分解。钪盐与尿素(L)形成 $\text{ScCl}_3 \cdot n\text{L}(n=4,6)$, $\text{ScBr}_3 \cdot 6\text{L}$, $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{L}$, $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{L}$, $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{L}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{L}$ 和 $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{L}$ 等络合物。 ScCl_3 与醛形成的络合物有 $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, 与酮形成的络合物有 $\text{ScCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $\text{ScCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$, $\text{ScCl}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ 等。 ScCl_3 与各种羧酸的酯形成 $\text{ScCl}_3 \cdot n\text{L}(n=1-3)$ 型加合物^[7,55]。

(1) 钪与有机 N-氧化物的络合物

取代的吡啶 N-氧化物如 2- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}$, 4- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}$, 4- $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}$, 2,4-(CH_3) $_2\text{C}_5\text{H}_3\text{NO}$, 2,6-(CH_3) $_2\text{C}_5\text{H}_3\text{NO}$, 2,4,6-(CH_3) $_3\text{C}_5\text{H}_2\text{NO}$, (CH_3) $_3\text{NO}$, 3- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}$ 和 2,2'-联吡啶-1,1'-二氧化物等可与钪盐形成 $\text{ScX}_3 \cdot n\text{L}(X = \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{NCS}^-; n=2-6)$ 型络合物。其中 Sc^{3+} 配位数为 6, 结合成八面或歪八面体, 由 L 中的 O 与 Sc 配位。在 $\text{Sc}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{L}$ 中 N 也同 Sc^{3+} 配位。由于 Sc^{3+} 离子半径小, 故没有稀土元素那样高的配位数。

(2) 钪与有机 P 和 As 氧化物的络合物

它由配合基和阴离子或溶剂分子与钪配位。 $\text{Sc}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_3(\text{ClO}_4)_3$ 络合物在固态时含两个单齿配位基 ClO_4^- , 在乙醇中得 $[\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2(\text{ClO}_4)_3$ 。也可得到以 $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ 和

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsO}$ 为配体的类似络合物。此外还有以 $\left(\text{O} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \right)_3\text{PO}$, $[-\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$, $[-\text{CH}_2\text{As}(=\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ 或 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\cdot\text{PO}$ 为配体的 $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{L}$, 以及 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsO}$ 为配体的 $\text{Sc}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{L}$ 和 $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\left(\text{O} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \right)_3\text{PO}$ 等络合物。

(3) 铈与有机 S 氧化物 (L) 的络合物

以二甲亚砜 (dmsO), 二苯亚砜和噻啉烷氧化物 $\left(\text{O} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \right)=\text{O}$ 为配体的络合物, 呈 $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{L}$, $\text{ScBr}_3 \cdot 6(\text{dmsO})$, $\text{ScCl}_3 \cdot 4(\text{dmsO})$, $\text{Sc}(\text{NCS})_3 \cdot 3(\text{dmsO})$ 等形式^[1,38]。其中 Sc 配位数为 6, 由 L 中的 O 与 Sc 配位。

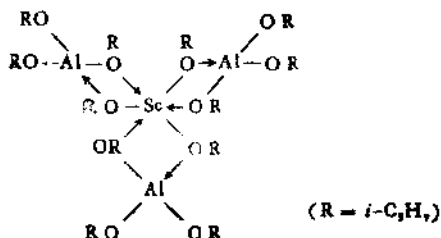
(4) 铈与磷酸酯类的络合物

二异丙基甲基磷酸酯 (IMP) 和 $\text{ScCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在温度 50—60°C 反应, 可得 $\text{Sc}(\text{IMP})_3$ 。磷酸酯类萃取铈的方法近来研究较多, 用二(2-乙基己基)磷酸(H_2A_2)从卤化物水溶液中萃取铈时, 主要呈 $\text{Sc}(\text{HA}_2)_3$ 被萃取。用 TBP 萃取铈时, 形成 $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{TBP}$ 或 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}$ 。在高氯酸溶液中浓度低时为溶剂化的 $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{TBP} \cdot \text{HClO}_4 \cdot \text{TBP} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 浓度高时以 $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{TBP}$ 形式被萃取。含磷有机化合物萃取铈的能力为 $(\text{RO})_3\text{PO} < \text{RP}(\text{O})(\text{OR}')_2 < (\text{RO})_x(\text{OH})_{3-x}\text{PO}(x=1,2)$ 。

4.1.2 醇化物

ScCl_3 的醇(或酚)溶液中有碱(氨)存在时, 反应得醇(或酚)化物。例如 $\text{Sc}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Sc}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Sc}(\text{OH})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 和 $\text{Sc}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$ (邻位或对位)等。Sc 和 Al 与异丙醇可形成 $\text{Sc}[\text{Al}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4]_3$ 络合物, 其结构如下:

铈盐溶液在过量 4 倍的邻苯二酚 (H_2L) 存在下, 用 KOH 滴



定至 pH6.7—7.2 时形成 $K_0, H_0, [Sc_3(OH)_6L_2] \cdot 2H_2O$ 络合物,而对-或间-苯二酚不产生类似的化合物。用钠、铯、铊、铷的氢氧化物与铈和苯二酚反应可生成 $Sc(OH)(C_6H_4O_2) \cdot 2H_2O$ 。该化合物不稳定^[10]。铈与 4-(2-吡啶基偶氮) 间苯二酚形成的络合物,比 phO^- 离子所成的络合物稳定,但比羟基络合物的稳定性差^[11]。铈与酚和邻苯二酚的络离子 $Sc(OC_6H_5)^{2+}$ 和 $Sc(O_2C_6H_4)^+$, 在温度 25°C 和离子强度 0.1 时的稳定常数 $\log \beta$ 分别为 7.24 和 17.13。铈与甘油的络离子 $Sc(C_3H_7O_3)^{2+}$ 的离解常数为 -1.56。铈与抗坏血酸 (H_2L) 的络合物 $ScHL$ 的不稳定常数为 $pK_{(ScL)} = 1.3$ 。铈与均苯三酚的络合物的稳定常数 $\log K_{(30^\circ C)} = 15.27$, $\Delta G_{(30^\circ C)} = 89.165 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H = 21.033 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = 363.7 \text{ J/mol} \cdot K$ ^[12]。将铈盐与 1-亚硝基-2-萘酚的乙醇溶液混合,用氨水调到 pH=2—6, 则产生螯合物沉淀^[13]。

4.1.3 羧酸盐

羧酸加入铈盐溶液可得羧酸铈。由于铈易水解,通常只得到碱式盐或含氧盐,不易得到正盐。将 $Sc(OH)_3$ 或硝酸铈溶于过量甲酸,再蒸发结晶,则得羟基甲酸铈 $Sc(OH)(HCOO)_2$ 。 $Sc(HCOO)_3$ 是白色鳞片状或板状结晶,属单斜晶系,空间群 $P2_1/c$, $a = 10.316 \text{ \AA}$, $b = 6.622 \text{ \AA}$, $c = 8.940 \text{ \AA}$, $V = 6.05 \text{ \AA}^3$, $d_{(测)} = 1.939$, $d_{(算)} = 1.943 \text{ g/cm}^3$ 。铈离子在聚合骨架中配位数为 6,与甲酸根连接如图 21.13。

将 $Sc(OH)_3$ 与甲酸溶液置于 Soxhlet 抽提器中反应,得无水

甲酸铈 $\text{Sc}(\text{HCOO})_3$ 。将它加热则分解成 Sc_2O_3 ，并放出 CO 、 CO_2 、 H_2O 、少量氢和甲烷^[4]。甲酸铈难溶于冷水和乙醇，不溶于甲醇，能溶于热水。其水溶液加乙醇不会析出结晶，放置数日后仅析出羟基甲酸铈。甲酸铈与过量碱金属盐混合生成稳定的络盐 $\text{M}_3[\text{Sc}(\text{HCOO})_6](\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K})$ ，其水溶液不分解，但溶液煮沸则锂盐失去结晶水而钾盐分解。

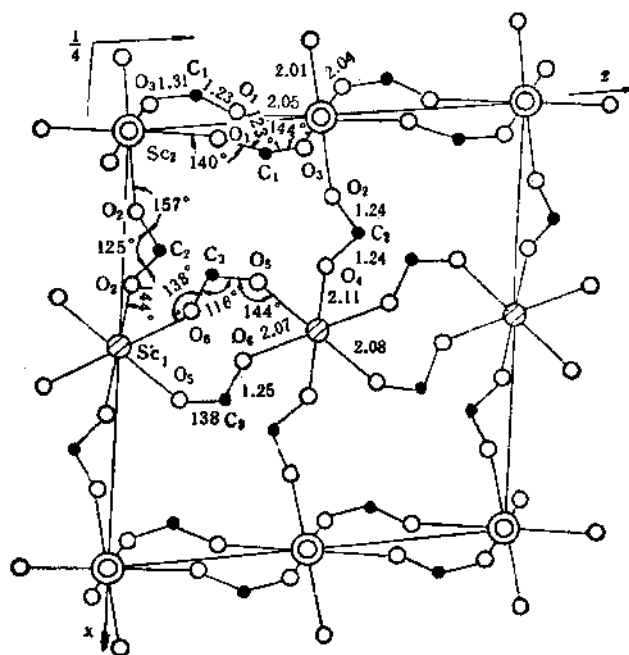


图 21.13 $\text{Sc}(\text{HCOO})_3$ 的结构(沿 $[010]$ 投影)

乙酸铈 $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 由 Sc_2O_3 、 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 与醋酸反应而得。它是针状微细晶体，在水中易溶，0.05mol/L 乙酸铈溶液的 $\text{pH} = 4.76$ ，0.01mol/L 溶液的 $\text{pH} = 4.93$ ，浓溶液加热时 pH 值降低并生成碱式盐 $[\text{Sc}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 。水溶液加氨水则产生盐基性沉淀^[5]。在醋酸溶液中铈的络合物呈

$\text{Sc}(\text{OAc})^{2+}$, $\text{Sc}(\text{OAc})_2^+$, $\text{Sc}(\text{OAc})_3$ 和 $\text{Sc}(\text{OAc})_7^-$ 等形式存在。在温度 25°C 和离子强度为 0.1 时前三种形式的生成常数分别为 $22 \pm 10 \text{ (mol/L)}^{-1}$ (15 ± 7) $\times 10^2 \text{ (mol/L)}^{-2}$ 和 $(11 \pm 3) \times 10^3 \text{ (mol/L)}^{-3}$ 。醋酸钪溶于氨水并在室温蒸发则生成 $2\text{Sc}(\text{OAc})_3 \cdot 3\text{NH}_3$ 。乙酸钪在 25°C 的水, 25% 和 50% 乙醇中的稳定常数 $\log \beta$ 分别为 3.00, 3.67 和 4.59^[49]。

羟基乙酸钪 $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{OHCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 即乙醇酸钪是由 ScCl_3 热溶液与过量 3 倍的羟基乙酸在 $\text{pH} 2-3$ 反应而得。它属单斜晶系, 空间群 $P2_1/b$, $a = 14.624 \text{ \AA}$, $b = 13.052 \text{ \AA}$, $c = 5.730 \text{ \AA}$, $\gamma = 96.26^\circ$, $Z = 4$ 。它含 2 个配位不同的 Sc 原子, 其中一个 Sc 配接 4 个双配基的羟基乙酸根形成 $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{OHCOO})_4]^-$; 另一个 Sc 配接 4 个水分子的 O 和 2 个羟基乙酸根的 4 个 O 形成 $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{OHCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, 而由 H 键连接。该离子形成畸变 12 面体, 钪的配位数为 8^[17]。它在 220°C 失水, 220—310°C 分解成 $\text{Sc}_2\text{O}(\text{HOCH}_2\text{COO})_4$, 在 300°C 以上分解成 Sc_2O_3 ^[18]。乙醇酸钪不溶于水, 易溶于碱。用丙酮与羟基乙酸钪溶液在 $\text{pH} = 7-8$ 作用, 则沉出 $\text{Sc}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。将 ScCl_3 溶液 ($\text{pH} = 2$) 用碱中和到 $\text{pH} = 10$ 的乙醇酸溶液处理, 则得 $\text{Sc}(\text{O}_2\text{C}-\text{H}_2\text{O})(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。这两种化合物均在温度 150°C 脱水, 在 500°C 分解成 Sc_2O_3 ^[18]。

新鲜的 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 溶于三氟乙酸, 则得 $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。若用 KOH 作干燥剂进行真空脱水, 则得 $\text{Sc}(\text{OH})(\text{CF}_3\text{COO})_2$ 。它在温度 40—330°C 分解成 ScF_3 。类似地, 将新鲜 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 溶于相当的酸, 可得 $\text{Sc}(\text{OH})(\text{CHCl}_2\text{COO})_2$, $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sc}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ 等。加热它们则分解, 放出 Cl 和 COCl_2 , 在 700°C 变成 Sc_2O_3 。

苯氧乙酸钪 (Sc phenoxyacetate) $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COO})_3$ 由钪盐与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOH}$ 反应而得。 $[\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COO})]^{2+}$ 离子的 $\log K$ 值为 2.99—3.10。苯乙酸钪 (Sc phenylacetate) 由硝酸钪与苯乙酸铵反应而成。其碱式盐为 $\text{Sc}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot$

$3\text{H}_2\text{O}$ ，不溶于水和醇^[15]。扁桃酸铕 $\text{H}_3[\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOO})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 是白色沉淀。曾用于重量分析铕。其不稳定常数 $K_1 = 4.0 \times 10^{-6}$ ^[11,12]。

其它如 C_3-C_7 的脂肪酸铕以及乳酸铕、葡萄糖酸铕、对酞酸铕、富马酸铕、马来酸铕、琥珀酸铕、甘氨酸铕和水杨酸铕等，现也有它们的制法和稳定常数等的报道^[11,15,60]。

草酸铕 $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-6, 12, 18$)，常见者 $x = 5$ 或 6。加草酸于铕盐溶液中则产生草酸铕沉淀，随沉淀条件的改变而得到不同的水合物，少量其它离子会影响沉淀的性质^[2]。吸收 NH_3 或 CO_2 也会影响形成不同的水合物。在温度 80°C 加硝酸铕于草酸的乙醚水溶液中^[14]，或加过量草酸稀溶液到铕盐溶液中，或加蚁酸铕于草酸溶液，都可沉淀出 6 水合草酸铕。在水浴上加饱和草酸溶液到铕盐溶液，可制得 12 水合草酸铕^[14]。而 18 水合草酸铕是在煮沸下沉淀而得，3 水合草酸铕是在 8°C 冷溶液中沉淀得到的^[20]。其它水合草酸铕及其热分解过程，文献中的报道颇不一致，有人认为系逐次脱去结晶水，并经过碳酸铕阶段，最后变成 Sc_2O_3 。也有人认为只经过 12 水合，6 水合和无水草酸铕，再分解成 Sc_2O_3 ，而不经碳酸铕阶段^[14,15,20]。

$\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或写作 $[\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， Sc^{3+} 为 8 配位，它与 6 个羧基中的 6 个 O 和 2 个 H_2O 中的 O 形成近似的 12 面体的空间配布(图 2i.14)。而每个草酸根离子又与两个 Sc 离子连接，如此形成大的网络结构。该晶体属三斜晶系，空间群为 $P1$ ， $a = 6.189 \text{ \AA}$ ， $b = 6.823 \text{ \AA}$ ， $c = 9.957 \text{ \AA}$ ， $\alpha = 114.99^\circ$ ， $\beta = 95.03^\circ$ ， $\gamma = 96.52^\circ$ ， $Z = 2$ ，Sc—O 距 $2.18-2.26 \text{ \AA}$ ^[11]。红外和喇曼光谱研究和结晶学的结果一致^[21]。

草酸铕在水和稀酸中难溶，假定溶液中存在 Sc^{3+} ， $\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ 和未离解的 $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 时，计算得溶解度积平均为 4.0×10^{-28} 。它在稀酸中的溶解度比稀土草酸盐小，由于极少量杂质离子的存在，将显著影响其溶解度，故已往报道的数据颇不一致。在温度 25°C ，离子强度 0.5 和 0.01—0.05 mol/LHCl 溶液中，它的溶解

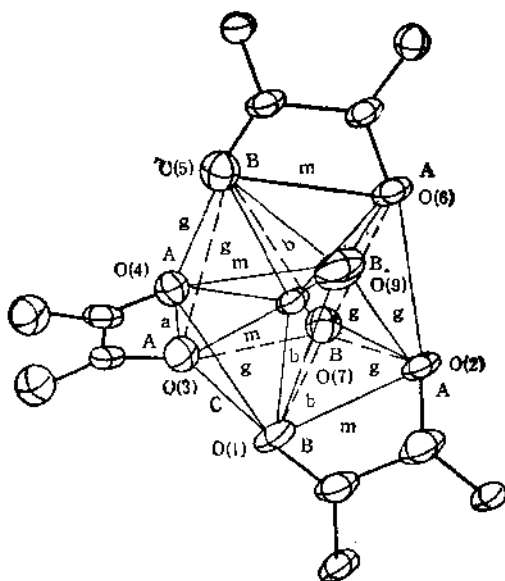


图 21.14 $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中钪离子周围的配位

度为 $7.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}^{[1]}$ 。它在水中的溶解度约 $60 \text{ mg/L Sc}_2\text{O}_3$ ，且随酸度增加而增加^[20]。在酸中溶解按反应式 $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Sc}^{3+} + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 进行。过量的草酸能使它在硫酸中的溶解度显著减小^[19]。草酸钪也溶于草酸或碱金属和碱土金属草酸盐溶液。在酸或碱中溶解，主要是形成 $\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ 、 $\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 和 $\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 等络离子，当 $\text{pH} < 2$ 时为 $\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ ，当 $\text{pH} = 5$ 时以 $\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 离子存在，当 $\text{pH} = 2 \sim 5$ 时为固相草酸钪。 $\text{pH} = 6 \sim 8$ 时若 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度很低则为多核 Sc^{3+} 络合物^[19, 1]。

在温度 25°C 时 $\text{ScCl}_3\text{-M}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系 (M = 碱金属或 NH_4^+) 中，当 $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{ScCl}_3 = n$ ，且 $n = 0.75$ 时，固相为 $\text{Sc}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ；当 $n = 2$ 时，随 pH 增加得到 $\text{MSc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ； n 再增加则钪盐溶解度急剧增加，可能形成了其它可溶性络离子。与 Na 、 Rb 、 Cs 形成的络合物为三斜晶系， K 、 NH_4^+ 络合物为单斜晶系。还有 $\text{NaSc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($m = 0, 2, 3, 6$)， $\text{M}_2\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_7 \cdot$

7H₂O 等络盐^[15]。它们易失去结晶水,加热则分解成草酸铈和碱金属草酸盐,最终成 Sc₂O₃^[1]。NaSc(C₂O₄)₂·2H₂O 与 1,10-邻二氮菲 (1, 10-phenanthroline) (phen) 在水溶液中生成 Sc₂(C₂O₄)₃·2phen 络合物,草酸根和邻二氮菲分子都与铈配位。无水草酸铈不吸收 NH₃ 或 CO₂,但湿气中能吸收重量 6% 的 CO₂。3 或 6 水合草酸铈在温度 25℃ 时与氨发生放热反应,生成 [Sc(NH₃)₆]₂·(C₂O₄)₃,而 18 水合草酸铈吸收氨,则生成 [Sc(NH₃)₆]₂·(C₂O₄)₃·12H₂O^[20]。草酸铈易溶于 M₂CO₃ (M = Na, K), 当 M₂CO₃: Sc₂(C₂O₄)₃·6H₂O = 4:1 时溶解度最大。碳酸盐-草酸铈络合物混合物溶液加醇,可析出 Na₄[Sc₂(CO₃)₄(C₂O₄)₃]·8H₂O (K 盐为 6H₂O) 的白色沉淀。加固体草酸铈到碳酸胍 (guanidinium carbonate) 溶液中,若其比例为 1:1 则得 (CH₃N₃H)₂[Sc₂(CO₃)₂(C₂O₄)₃]·3H₂O, 若为 1:2 时则得 (CH₃N₃H)₄[Sc₂(CO₃)₂(C₂O₄)₃]·H₂O, 若比例更大则得 (CH₃N₃H)₆[Sc₂(CO₃)₂(C₂O₄)₃]·5H₂O。从硫酸溶液中可得 HSc(C₂O₄)SO₄·3H₂O, 还有 H[Sc(C₂O₄)(SO₄)(H₂O)]₂·H₂O, NH₄[Sc(C₂O₄)(SO₄)(H₂O)], Na[Sc(C₂O₄)(SO₄)(H₂O)] 和 (CH₃NH₂H)₂[Sc(C₂O₄)(SO₄)(H₂O)]₂, (CH₃NH₂H₂=二乙撑二铵离子)。草酸与氟化铈反应得 ScF(C₂O₄)·H₂O, 它在温度 350℃ 失水, 400—450℃ 分解成 ScOF 并放出 CO₂ 和 CO, 在 700℃ 分解成 Sc₂O₃^[22,23]。

丙二酸铈已制得 Sc₂L₃O·5H₂O (L = CH₂(COO)⁻)。在温度 18—20℃ 和 pH2 时, 其 Sc(HL)⁺ 的不稳定常数为 6.4 × 10⁻³。ScL⁺, ScL₂⁻ 和 ScL₃⁻ 的稳定常数和热力学数据已有报道^[1]。丁二酸铈 [Sc₂L₃·2H₂O], 戊二酸铈, 己二酸铈, 苹果酸铈^[15], 马来酸铈, 酒石酸铈, 柠檬酸铈等已研究过它们的热分解, 测定了稳定常数。利用生成酒石酸铈铵沉淀, 可使铈同钍、锆、铁、锰、钛、铝和钪族稀土分离。

芳基羧酸与铈生成的络合物有苯酸铈, *o*-氯代苯酸铈^[15], *o*-或 *p*-羟基苯酸铈^[19,24], *o*-或 *p*-氨基苯酸铈^[26], 甲苯酸铈, 苯邻二酸铈, 联苯酸铈, 苯三酸铈, 萘甲酸铈^[25]和樟脑酸铈等。还有某些

以氧配位的氨基酸铈参见 4.3.1 节中。

4.1.4 β -二酮化物

β -二酮呈烯醇互变体存在,它有可取代的酸式氢,与中性或碱性的铈盐溶液反应,形成中性的三个双配位基络合物,而三氟乙酰丙酮 (ttac) 和六氟乙酰丙酮 (hfac) 也有四个双齿配位基络合物。与 Sc^{3+} 生成 ScL_3 型络合物的 β -二酮,常见的有乙酰丙酮 (acac), 苯酰丙酮 (bzac), 3-溴乙酰丙酮 (Br-acac), 二苯酰甲烷 (dibm), 二特戊酰甲烷 (2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮) (dipm), 3-乙基乙酰丙酮 (etac), 1,1,1,2,2,3,3-七氟-7,7-二甲基-4,6-辛二酮 (hfod), 六氟乙酰丙酮 (hfac), 异丁酰特戊酰甲烷 (2,2,6,6-三甲基-3,5-庚二酮) (ibpm), 3-甲基乙酰丙酮 (meac), 特戊酰三氟丙酮 (1,1,1-三氟-5,5-二甲基-3,5-己二酮) (ptfa), 硒酰丙酮 (Scac), 2-噻吩甲酰三氟丙酮 (ttac), 三氟乙酰丙酮 (tfac) 等。还可生成 $\text{Sc}(\text{ttac})_3 \cdot \text{bipy}$ [$\text{bipy} = 2,2'$ -双吡啶基], $\text{Sc}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{CHCl}_3$, $\text{Sc}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{CH}_2\text{Br}_2$, $\text{MSc}(\text{hfac})_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{Sc}(\text{ttac})_3 \cdot \text{phen}$, $\text{Sc}(\text{ttac})_3 \cdot \text{TBP}$, $\text{Sc}(\text{ttac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MSc}(\text{tfac})_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 等络合物。这些络合物比稀土金属相应络合物更相近于第一过渡金属系列元素的二酮化物的性质,它们通常是共价结合,其熔点低,挥发性极高,而热稳定性好,且容易溶解在非极性溶剂中。这些性质与稀土元素有差别,因此可藉以用色谱法使铈与稀土元素等分离。 ML_3 型络合物的挥发性随金属离子半径减小而增加, ScL_3 挥发性通常比 LnL_3 ($\text{Ln} =$ 稀土元素或钇, $\text{L} = \text{acac}, \text{tfac}$ 或 hfac) 的高。 $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的热稳定性次序为 $\text{Sc} > \text{Y} >$ 稀土元素,而 $[\text{Ln}(\text{hfac})_4]^-$ 的热稳定性依 $\text{Sc} <$ 稀土元素 $< \text{Y}$ 次序增加。通常在气相色谱中用稍高温度 ($\sim 150-200^\circ\text{C}$), 由于 $\text{Ln}(\text{acac})_3$ 受热分解不挥发,而 $\text{Sc}(\text{acac})_3$ 则挥发分离。

乙酰丙酮铈 $\text{Sc}(\text{acac})_3$ 由中性铈盐水溶液与乙酰丙酮加氨反应而得^[15]。或在苯和 CCl_4 中用 ScCl_3 与 acac 反应制得。它是

无色或暗黄至橙色结晶，属斜方晶系，空间群为 $Pbca$ ， $a = 15.38 \text{ \AA}$ ， $b = 13.73 \text{ \AA}$ ， $c = 16.72 \text{ \AA}$ ， $Z = 8$ ，密度 $d_x = 1.29$ ， $d_m =$

1.26 g/cm^3 。分子量为 324.29，其结构为 $\text{Sc} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_3$ ，（如图

21.15）。 Sc^{3+} 以 6 配位与 O 连接成变形八面体，螯合基内的 O—O 距为 $2.715 \text{ \AA}$ ，螯合基间的 O—O 距为 $2.94\text{—}3.09 \text{ \AA}$ ；平均 Sc—O 距 $2.070 \text{ \AA}^{[1,15]}$ 。

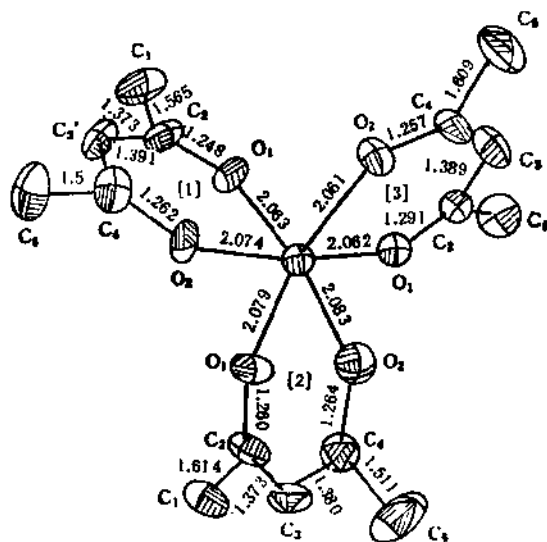


图 21.15 $\text{Sc}(\text{acac})_3$ 的结构(沿 C_2 轴下视)

钪、钇和稀土元素乙酰丙酮化物的生成常数，从钪到稀土元素随离子半径增加而降低。在温度 25°C 时 $[\text{Sc}(\text{acac})]^{1+}$ 的 $\log K_1 = 8.0\text{—}8.3$ ， $\log K_2 = 7.2$ ，而 $[\text{Sc}(\text{ttac})]^{2+}$ 的 $\log K_1 = 7.1^{[1]}$ 。 $[\text{Sc}(\text{bzac})]^{2+}$ 的不稳定常数为 1.6×10^{-10} 。乙酰丙酮钪不与氨、氯仿或苯缔合，而稀土元素的乙酰丙酮化物能与氨和有机胺形成络合物，且在非水溶液中呈单体或二聚物存在^[2]。钪和 3d 过渡元素的

乙酰丙酮化物的二聚物,在其蒸气的质谱中被发现过。 $\text{Sc}(\text{acac})_3$ 与氯仿或二溴甲烷可形成加合物,与 TBP 或二丁基亚砷形成 1:1 加合物。 $\text{Sc}(\text{ttac})_3$ 也与 TBP 形成 $\text{Sc}(\text{ttac})_3 \cdot m\text{TBP}$ 加合物,其生成常数为 $\log K = 2.95^{[26]}$ 。利用钪的二酮化物的共键性和在非极性溶剂中的溶解性,可进行钪的萃取提纯。最常用于钪萃取的二酮萃取剂有 acac, ttac, tfac, bzac, dibm 等^[1,20](参阅 5.6.3 节)。萃取 $\text{Sc}(\text{ttac})_3$ 时,加 TBP、三辛基氧膦 (TOPO),或三苯基氧膦 (TPPO) 有协助萃取作用,这是由于生成了 $\text{Sc}(\text{ttac})_3 \cdot 2\text{R}(\text{R} = \text{TBP}, \text{TOPO}, \text{TPPO})$ 的缘故。无 TOPO 存在时用苯或 CCl_4 萃取乙酰丙酮钪,乃呈 $\text{Sc}(\text{acac})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_3$ 形式,若有 TOPO 存在则以 $\text{Sc}(\text{acac})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{TOPO}$ 形式被萃取。 $\text{Sc}(\text{ttac})_3$ 与 1,10-邻二氮菲 (phen) 或 2,2'-联吡啶 (bipy) 可形成 $\text{Sc}(\text{ttac})_3 \cdot (\text{phen})$ 或 $\text{Sc}(\text{ttac})_3 \cdot (\text{bipy})$ 加合物。 $\text{Sc}(\text{tfac})_3$ 或 $\text{Sc}(\text{hfac})_3$ 与相应的 $\text{M}(\text{tfac})_3$ 或 $\text{M}(\text{hfac})_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 在 60% 乙醇水溶液或乙醇与 CCl_4 混合液中反应,则得相应的 $\text{M}[\text{Sc}(\text{tfac})_4]$ 或 $\text{M}[\text{Sc}(\text{hfac})_4]$ 。它们在温度 140—200°C 升华而不分解^[27]。 $\text{Sc}(\text{acac})_3$, $\text{Sc}(\text{tfac})_3$ 和 $\text{Sc}(\text{hfac})_3$ 的升华热分别为 58.2, 53.1 和 60.2 kJ/mol^[31]。它们的蒸气压及热力学数据已有报道^[1,29,30]。

4.1.5 其它含氧配体的络合物

三萼酚酮钪 (Scandium tropolonate) $[\text{Sc}(\text{trop})_3]$ 分子式为 $\text{Sc}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$ 。将硝酸钪与萼酚酮 (tropolone) (trop) 的甲醇溶液反应,则得淡黄色的 $\text{HSc}(\text{trop})_3$ 和红棕色的 $\text{Sc}(\text{trop})_3$ 。后者属三角晶系,空间群为 $R\bar{3}c$, $a = 10.455 \text{ \AA}$, $c = 32.595 \text{ \AA}$, $Z = 6$, $d_{(111)} = 1.318$, $d_{(112)} = 1.33 \text{ g/cm}^3$ 。钪的配位数为 6, $\text{Sc}-\text{O}$ 距为 $2.102 \text{ \AA}$ ^[32]。结构如图 21.16。 $\text{HSc}(\text{trop})_3$ 分子量为 530.4,属三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$, $a = 10.022 \text{ \AA}$, $b = 11.515 \text{ \AA}$, $c = 12.004 \text{ \AA}$, $\alpha = 72.74^\circ$, $\beta = 84.58^\circ$, $\gamma = 65.04^\circ$, $V = 1198.2 \text{ \AA}^3$, 密度 $d = 1.47 \text{ g/cm}^3$, $Z = 2$ ^[31,32]。钪的配位数为 8。固态时呈以氢键连接的二聚物存在,每个 Sc 与 4 个 trop 中的 8 个 O 配位成近似 D_{2d}

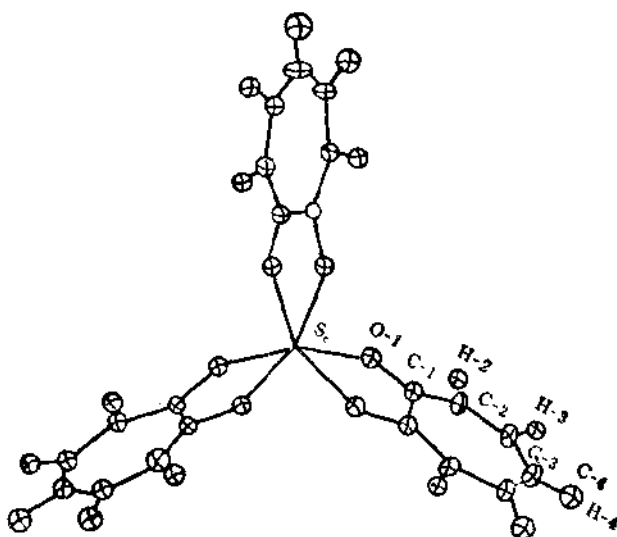


图 21.16 $\text{Sc}(\text{trop})_3$ 的结构, 沿 C_3 轴下视

十二面体, 平均 $\text{Sc}-\text{O}$ 距为 $2.215 \text{ \AA}$ ^[31-33], 结构如图 21.17. β -异丁基草酚酮可用于从过氯酸盐溶液中将钪萃入氯仿中。

$\text{CsSc}(\text{trop})_3$ 属斜方晶系, 空间群 $P2_12_12_1$, $a = 19.80 \text{ \AA}$, $b = 13.32 \text{ \AA}$, $c = 24.22 \text{ \AA}$ ^[31]. 钪与 2,6-二甲基-4-吡喃酮 (2,6-dimethyl-4-pyrone) 的络合物为 $\text{ScX}_3 \cdot n\text{L}$, ($n = 6$ 时, $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, Br^- , I^- , NCS^- ; $n = 4$ 时, $\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^- ; $n = 3$ 时, $\text{X} = \text{CNS}^-$), 配位基 L 通过 CO 基的 O 与钪配位 ^[34]. 钪与铬天青 S (chrome azurol S) 按 1:1 形成络合物, 其稳定常数为 $10^{5.50}$. 钪与某些荧光酮、黄酮和 3-三氟乙酰樟脑 (3-tri-fluoroacetylcamphor) 也可形成络合物 ^[1, 35, 36].

邻苯二甲酸酐与二缩三乙二醇和三缩四乙二醇作用分别形成邻苯二酐-14-冠-4 和邻苯二酐-17-冠-5 两种含氧大环配体:

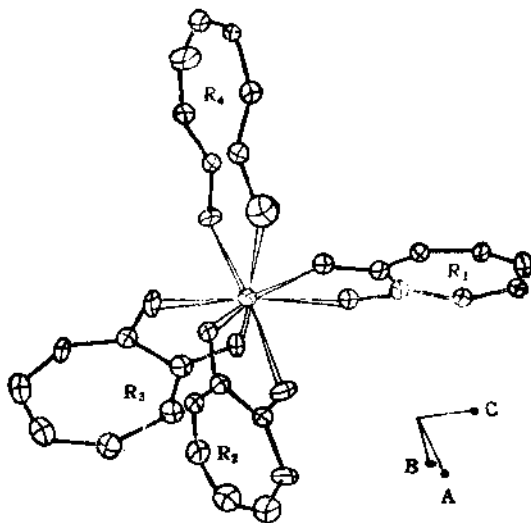
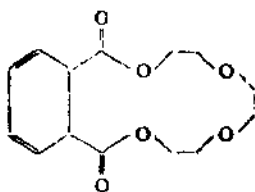
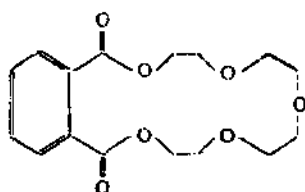


图 21.17 $\text{HSc}(\text{trop})_4$ 的结构



邻苯二酮-14-冠-4



邻苯二酮-17-冠-5

它们与硝酸铈在 THF 中形成铈的冠醚络合物 $\text{ScL}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (L = 上述配体)^[41]。

4.2 含氮配体的络合物

4.2.1 伯、仲和叔胺

无水卤化铈与胺反应产生的络合物，有 $\text{ScX}_3 \cdot \text{L}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 或 $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$); $\text{ScCl}_3 \cdot 2\text{L}$ ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$, $2\text{-C}_6\text{H}_7\text{NH}_2$, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 或

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$); $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{L}$ ($\text{L} = n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2, i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, 2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2, (\text{CH}_3)_2\text{NH}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}, (n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}, (n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}, (\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}, \text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2, \text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{NH}$; $\text{ScX}_3 \cdot 4\text{L}$ ($\text{L} = (\text{C}_7\text{H}_5)_2\text{NH}$ 或 $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{NH}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$); $\text{ScCl}_3 \cdot 5\text{L}$ ($\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$) 等。它们都易吸水, 难溶于非极性溶剂。

ScCl_3 与 $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 在四氢呋喃中于室温下反应产生 $\text{Sc}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_3$, 它属三方晶系, 空间群为 $p\bar{3}1c$, $a = 16.16 \text{ \AA}$, $c = 8.53 \text{ \AA}$ 。 Sc^{3+} 与三个甲硅烷基酰胺(trimethylsilylamide) 配位(如图 21.18), $\text{Sc}-\text{N}$ 距为 $2.09 \text{ \AA}$, 锥形 $\text{N}-\text{Sc}-\text{N}$ 角为 115.5° 。类似地, $\text{LiN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ 与 ScCl_3 在四氢呋喃和乙醚混合液中反应得 $\text{Sc}[\text{N}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2]_3$ 。^[10]

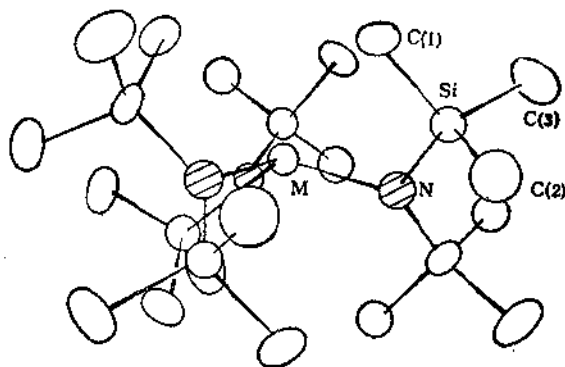


图 21.18 $\text{Sc}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_3$ 的结构

ScCl_3 与乙二胺(en)依反应条件不同而得不同产物。无水 ScCl_3 与 en 按 1:6 混合, 无溶剂时产生组成不定的白色粉末, 产物在 $120\text{--}150^\circ\text{C}$ 加热得 $\text{ScCl}_3(\text{en})_2$; 若以乙醚作溶剂, 则得 $\text{ScCl}_3(\text{en})_3$, 将它加热到 150°C , 也得到 $\text{ScCl}_3(\text{en})_2$ 。在水溶液中则水解成 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 沉淀。 ScX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 在四氢呋喃中与 en

反应, 则产生 $\text{ScX}_3(\text{en})_3$, 产物在温度 170°C 的真空中则变成 $\text{ScX}_3(\text{en})_2$, 尚未制得氟化钪和碘化钪的相应络合物^[1]。

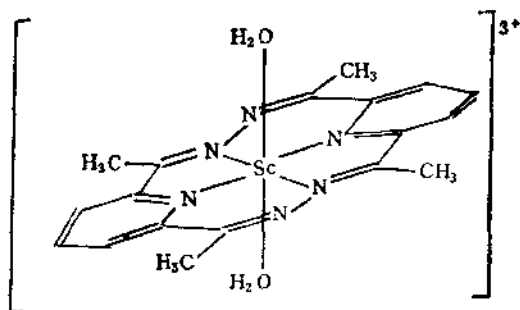
4.2.2 杂环胺

咪唑及其衍生物与 ScCl_3 在醇溶液中反应, 得 $\text{ScCl}_3 \cdot n\text{L}$ ($\text{L} =$ 配位基, $n = 2, 3, 5$) 络合物, 通过咪唑环的不饱和 N 与 Sc 配位。无水 ScX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$) 与吡啶或其衍生物 (Py) 反应, 产生 $\text{ScX}_3 \cdot n(\text{Py})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; n = 1-4$) 络合物。其中 $\text{ScX}_3 \cdot 4\text{Py}$ 的红外光谱表明, 存在有配位的和非配位的吡啶, 在真空中可除去一分子吡啶得到 $\text{ScX}_3 \cdot 3\text{Py}$, 故 $n = 4$ 时其通式应为 $[\text{Sc}(\text{Py})_3\text{X}_3]\text{Py}$, 其溴化物络合阳离子有畸变四面体结构, 其形式为 $[\text{Sc}(\text{Py})_3\text{Br}]\text{Br}_2$ ^[1]。在丙酮中 ScCl_3 与吡啶反应的产物组成不定。与哌啶 (Piperidine) (pip) 反应得 $\text{Sc}:\text{Cl}:\text{哌啶} = 1:3.2:3.8$ 的络合物^[28], 也可形成 $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{pip}$ 和 $\text{ScX}_3 \cdot 4\text{pip}$ 络合物^[1]。所有这些化合物在温度 350°C 分解成 Sc_2S_3 。从硫氰酸盐水溶液中可用吡啶, α 和 β 皮考林 (picoline), 2-甲基-5-乙基吡啶和可力丁 (collidine) (L) 形成 $\text{LH}^+[\text{Sc}(\text{NCS})_3\text{L}_2]^-$ 型络合物。 ScCl_3 与 2-氨基吡啶, 3-氨基喹啉或喹啉生成 $\text{ScCl}_3 \cdot \text{L}$ 型络合物, 它们都是通过杂环中的 N 原子配接钪。钪与吡啶形成 $\text{Sc}(\text{NCS})_3 \cdot 2\text{L}$ 络合物。人们还合成了 $\text{Sc}(\text{Urt})_2 \cdot (\text{NCS})_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 $\text{Sc}(\text{Urt})_2 \cdot (\text{NCS})_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 络合物 ($\text{Urt} =$ 乌洛托品)。由红外光谱判定硫氰酸根离子也是由 N 原子配接钪^[1]。

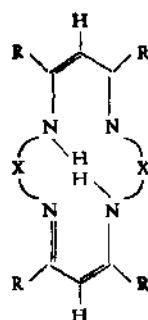
2,2'-联吡啶 (bipy), 4,4'-联吡啶 (4,4'-bipy) 和 1,10-邻二氮菲 (phen) 能与钪形成 $\text{ScX}_3 \cdot n\text{L}$ 络合物 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NCS}, \text{NCS}_2, \text{NO}_2$; $n = 2, 3$; $\text{L} =$ 配位基); 还可形成 $\text{ScCl}_3 \cdot 2\text{bipy} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ScCl}_3 \cdot 2\text{phen} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 1,10-邻二氮菲在水溶液中反应生成 $\text{Sc}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{phen}$ 。 $\text{NaSc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 1,10-邻二氮菲反应, 生成 $\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{phen}$ 。 $\text{Sc}(\text{TTA})_3 \cdot \text{L}$ 络合物 ($\text{L} = \text{bipy}$ 或 phen , $\text{TTA} =$ 噻吩甲酰丙酮) 在溶液中呈 $\text{Sc}/\text{TTA}/\text{L}$ 混合物存在。 $\text{Sc}-\text{phen}-\text{NCS}$ 络合物的萃取组成可能为 1:2:2, 在 pH

4.2—5.5 时它被萃入氯仿或二氯甲烷中的效率最大。人们还制得 $(\text{LH})_3[\text{Sc}(\text{NCS})_6]$ ($\text{L} = \text{phen}, \text{bipy}$) 络合物。在过量联吡啶存在下, ScCl_3 与联吡啶基二锂的四氢呋喃溶液, 在过量联吡啶基存在下反应, 得亮黑色 $\text{Sc}(\text{bipy})_3$ 结晶^[4]。

含大环配位基的钪络合物, 例如 2,6-二乙酰吡啶与联氨的乙醇溶液, 在 $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 存在下反应得固体化合物 $[\text{Sc}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6)(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ClO}_4]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。其 $[\text{Sc}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6)(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$



阳离子(如上图)有一 8 面体结构, 其中 Sc^{3+} 离子在赤道平面上联接 14 节六个偶氮大环配合基中的 4 个 N 原子, 而 2 个 H_2O 分子则在轴的两端位置上^[40]。 ScCl_3 , 1,2,4,5-四氰基苯和尿素在压力 1.3Pa 和温度 80—300℃ 加热 8 小时, 则得聚合酞花青钪。乙酸钪与邻-酞腈在温度 300℃ 反应 1.5—2 小时得黑蓝色熔体, 产物在滤纸上用二甲基甲酰胺(DME)洗涤, 则 ScPc , ($\text{Pc} = \text{酞花青}$) 溶解, HPc_2Sc 留在滤纸上, 滤液通过氧化铝柱则得 $\text{PcScCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。辛乙基卟吩 $[\text{H}_2(\text{OEP})]$, 和 $\text{Sc}(\text{acac})_3$ 或 $\text{Sc}(\text{OAc})_3$ 在咪唑、酚、喹啉或苯氧基乙酸等溶剂中, 分别在温度 170℃ 或 235℃ 制得 $(\text{OEP})\text{ScX}$ 络合物 ($\text{X} = \text{acac}$ 或乙酸根)^[39]。曾试图制备其羟基衍生物, 结果得到的是 $(\text{OEP})\text{Sc}-\text{O}-\text{Sc}(\text{OEP})$ 双核卟吩络合物^[39]。某些由水杨醛和各种胺产生的 Schiff 碱与钪也可配位形成络合物^[4]。硫氰酸钪的乙醚溶液与下列配位基 (L) 的四氢呋喃溶液反应, 制得 $\text{ScL}(\text{NCS})_3$ ($\text{L} = 1\text{A}, 1\text{B}$ 或 1C) 沉淀^[41]。



1A, $X = C_6H_5$, $R = CH_3$

1B, $X = C_6H_5$, $R = H$

1C, $X = C_3$, $R = CH_3$

4.2.3 腈类^[1]

无水氯化钪稍溶于乙腈和苯腈, 形成 $ScCl_3 \cdot 3CH_3CN$ 和 $ScCl_3 \cdot 3C_6H_5CN$. 它是由 N 原子配位. 用 $0.1 \text{ mol/L LiClO}_4$ 作支持电解质极谱研究无水乙腈中的 Sc^{3+} , 在半波电势 $E_{1/2} = -1.83$ 和 -2.29 V 时, 产生两个还原波, 其极限电流与 Sc^{3+} 浓度成正比, 钪离子与乙腈之间未相互反应, 在电极上钪离子直接被还原成金属.

4.3 含氧和氮配体的络合物

4.3.1 氨基酸

氨基酸依 pH 不同可由氨基的 N 和羧基的 O, 或只由羧基的 O 与钪配位形成络合物. 在 pH 6 时 $Sc(OH)_3$ 不溶于氨基酸, 与氨基和羧基都不配位形成络合物. 在弱酸中得到某些只含 $Sc-O$ 键的络合物, 例如丙氨酸 (alanine), α -氨基丁酸, 谷氨酸, 甘氨酸, 己氨酸 (norleucine) 形成的络合物. 在 $ScCl_3$ -甘氨酸- H_2O 体系中可形成 $Sc(OH)(NH_2CH_2COO)_2$ 络合物^[1]. $N_2H_5 \cdot [Sc(N_2H_3COO)_2] \cdot 3H_2O$ 络合物的结构, 空间群为 $p2_1/c$, $a = 15.36 \text{ \AA}$, $b = 7.584 \text{ \AA}$, $c = 23.687 \text{ \AA}$, $\beta = 142.14^\circ$, $Z = 4$, $d_{(001)} =$

2.33, $d_{(M)} = 2.28 \text{ g/cm}^3$ 。钪配位数为 8。亚氨二乙酸 (ida) 与钪形成的络合物, 依反应条件不同而得 $[\text{Sc}(\text{ida})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sc}_2(\text{ida})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}[\text{Sc}(\text{ida})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。它们在温度 $100\text{--}280^\circ\text{C}$ 完全脱水。其中 $\text{Sc}-\text{O}$ 键是离子键, $\text{Sc}-\text{N}$ 键是共价键, $\text{Sc}-\text{N}$ 键强度次序为 $[\text{Sc}(\text{ida})]\text{Cl} > \text{Sc}_2(\text{ida})_3 > \text{K}[\text{Sc}(\text{ida})_2]$ 。钪与 N -(2-羟基乙基) 亚氨二乙酸, N, N -双 (2-羟基乙基) 甘氨酸 (N, N -bis(2-hydroxyethyl) glycine)^[41], 噻双 (乙亚胺基二乙酸) [oxabis(ethyleneiminodiacetic acid)]^[42], 苯邻甲内酰胺- N, N -二乙酸 (anthranil- N, N -diacetic acid)^[43], 甘氨酸, 冬门酰胺, 谷酰胺^[43], N -羧甲基邻氨基苯酸 (N -carboxymethylanthranilic acid) 等形成的络合物已有报道。后者即 $o\text{-HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{COOH}$, 它与钪形成络合物的最佳 pH 为 3.55。 ScCl_3 与 o -或 p - $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ 按 1:3 在 pH2—7 反应, 生成 $\text{HOScR}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} =$ 氨基苯酸根), 按 1:10 比例在 pH = 2 反应得 ScR_3 , 由羧基的 O 配接钪^[9]。

钪与氨基三乙酸反应, 多形成 $\text{ScL} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4\text{--}6$) 型络合物。巯基乙胺三乙酸钪由三个羧基的 O 和一个氨基的 N 与钪配位, 并有水分子参与配位形成畸变八面体^[45]。氮基三乙酸 (nitri-lotriacetic acid) (NTA — 其酸根阴离子) 与钪形成 $\text{Sc}(\text{NTA})$ 和 $\text{K}_3\text{Sc}(\text{NTA})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 络合物。它在温度 $\sim 300^\circ\text{C}$ 完全脱水。其中 $\text{Sc}-\text{O}$ 键主要是离子键, $\text{Sc}-\text{N}$ 键是共价键。 $\text{Sc}-\text{N}$ 键比 $\text{Sc}-\text{O}$ 键强。

(tiron), 2,3-二羟基萘-6-磺酸钠, 邻苯二酚和甘氨酸时, 形成 $\text{Sc:L:L}' = 1:1:1$ 的络合物, 它们的 $\log K$ 值分别为 8.47, 8.33 和 8.14。铈与六甲撑二胺四乙酸 (hexamethylenediaminetetracetic acid) 或二乙撑三胺五乙酸 (diethylenetriaminepentaacetic acid) 形成 1:1 络合物。铈与 2-苯基喹啉-4-羧酸 (2-phenylquinoline-4-carboxylic acid) 和罗丹明-S (rhodamine S) 形成 1:2:1 络合物, 它可萃入苯中, 藉以测定微量铈^[1]。

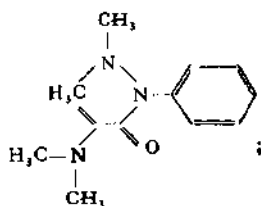
4.3.2 羟基喹啉化物^[1]

很久以来人们就知道用 8-羟基喹啉 (HQ) 重量法测定铈, 不过该沉淀的组成仍有争议。过去认为从 $\text{pH} = 7.5$ 和 6.5 水溶液中沉淀者为 $\text{ScQ}_3 \cdot \text{HQ}$, $\text{pH} 8.8$ 沉淀者为 $(\text{ScQ}_3)_2 \cdot \text{HQ}$, 也有人认为 $\text{pH} = 7.5$ 沉淀者为 ScQ_3 , 最近有人提出从水溶液中沉淀, 产出物都不是这些形式, 而是 $\text{ScQ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 将 $\text{ScQ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解在熔融 HQ 中则得 $\text{ScQ}_3 \cdot \text{HQ}$ 。它在 $130-240^\circ\text{C}$ 加热可得 ScQ_3 , 将 $\text{ScQ}_3 \cdot \text{HQ}$ 和 HQ 在温度 $100-110^\circ\text{C}$ 固相反应, 可得 $\text{ScQ}_3 \cdot 3\text{HQ}$ 。产物加热则失去 HQ, 达平衡后组成为 $\text{ScQ}_3 \cdot \text{HQ}$, 它属三斜晶系, 晶格参数 $a = 9.30 \text{ \AA}$, $b = 10.06 \text{ \AA}$, $c = 7.83 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.51^\circ$, $\beta = 92^\circ 30'$, $\gamma = 93^\circ 5'$ 。它在苯和甲苯中完全分解成 ScQ_3 和 HQ, 在乙醇中由于类似的分解而偏离 Beer 定律。人们对 $\text{Sc}(2\text{MeQ})_3 \cdot 2\text{MeHQ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(4\text{MeQ})_3 \cdot 4\text{MeHQ}$, $\text{Sc}(5\text{MeQ})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{甲基}$), $\text{Sc}(2\text{ClQ})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sc}(4\text{ClQ})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的生成、热分解和红外光谱也已有研究。前者二水合物在温度 95°C 真空中加热则脱水, 进一步在 $150-240^\circ\text{C}$ 加热则得 $\text{Sc}(2\text{MeQ})_3$ 。类似地从 $\text{Sc}(4\text{MeQ})_3 \cdot 4\text{MeHQ}$ 可得 $\text{Sc}(4\text{MeQ})_3$ 。而 $\text{Sc}(4\text{ClQ})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在温度 170°C 真空中完全脱水。一些取代的羟基喹啉的络合物的制备和热分解已有报道。羟基喹啉化铈络合物像二酮化物一样易溶于有机溶剂, 可藉以从水溶液中用溶剂萃取铈, 萃取时最佳 $\text{pH} = 8$ 。铈与 7-取代-8-羟基喹啉络合物已被用于分光光度法测定铈。

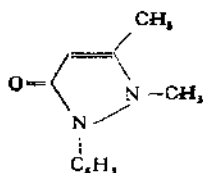
4.3.3 其它^[4]

安基比林 (pyrimidone)^[1] (pd) 与 ScCl_3 反应, 加四苯基硼酸钠 ($\text{Na tetraphenylborate}$) 则得 $[\text{Sc}(\text{pd})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3$. 它是由环上羰基的 O 和环外的叔 N 原子与 Sc 配位. $[\text{Sc}(\text{pd})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sc}(\text{pd})_3 \cdot (\text{NCS})_3$ 也已被合成. 人们对 $(\text{pdH})_3[\text{Sc}(\text{NCS})_6]: [\text{Sc}(\text{pd})_2(\text{NCS})_2](\text{NCS})$ 和 $(\text{pdH})[\text{Sc}(\text{pd})_2(\text{NCS})_4]$ 的吸收光谱和热稳定性已有研究. 钪与安替比林 (antipyrine)^[2] (ant) 的络合物有 $[\text{Sc}(\text{ant})_6]\text{X}_3 (\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{I}^-)$, $[\text{Sc}(\text{ant})_3(\text{NCS})_2]\text{NCS}$, $(\text{antH})[\text{Sc}(\text{ant})_2(\text{NCS})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{antH})_3[\text{Sc}(\text{NCS})_6]$ 等. 钪与二安替比林基甲烷 (diantipyrinylmethane) (diant) 形成 $[\text{Sc}(\text{diant})_3]\text{I}_3$ 络合物, 它可用二氯乙烷萃取, 还可形成 $[\text{Sc}(\text{diant})_2](\text{NCS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sc}(\text{diant})_2(\text{NCS})_3] \cdot (\text{diantHCNS})$ 和 $[\text{Sc}(\text{diant})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等络合物, 由羰基的 O 与 Sc 配位. 在 pH12 时钪与甲基、丙基或己基二安替比林甲烷生成 1:3 络合物可萃入氯仿中. 硒氰酸钪与 ant 或 diant 的络合物有 $\text{Sc}(\text{ant})_6 \cdot (\text{NcSe})_3$, $\text{Sc}(\text{ant})_3(\text{NcSe})_3 \cdot \text{THF}$ (或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 和 $\text{Sc}(\text{diant})_3 \cdot (\text{NcSe})_3$, $\text{Sc}(\text{diant})_4(\text{NcSe})_3$ 等^[48]. 六甲基磷酰胺 (hexamethylphosphoramide) 与硫(或硒) 氰酸根形成 $\text{Sc}[\text{OP}(\text{NMe}_2)_3]_2(\text{NCS})_3$

1) 安基比林
(pd)



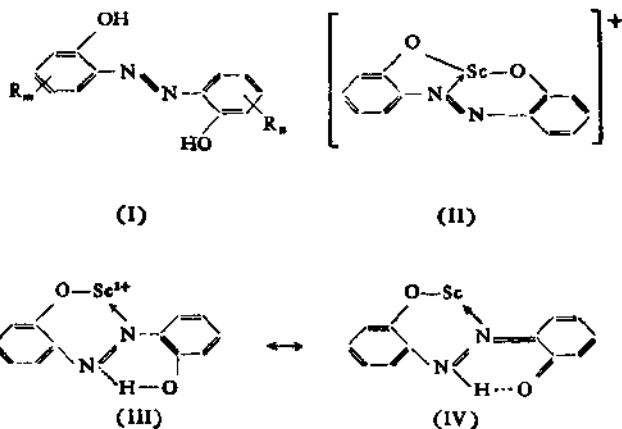
2) 安替比林
(ant)



(Me = 甲基) 络合物, 由 $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ 的 O 和 NCS 的 N 配接钪^[7]。乙二醛双(2-羟基缩苯胺) [glyoxal bis(2-hydroxyanil)] 与钪形成 1:2 络合物。钪离子与二乙基吡啶-2-磷酸酯 (diethylpyridine-2-phosphonate), 二乙基-4-甲基吡啶-2-磷酸酯 (diethyl-4-methylpyridine-2-phosphonate) 和二乙基-6-甲基吡啶-2-磷酸酯 (diethyl-6-methylpyridine-2-phosphonate) 形成 ScL_3 型络合物。其阴离子配合基 (L) 是由原来的酯除去一个乙基产生的。二异丙基甲基磷酸酯与 ScCl_3 有类似的反应, 其中异丙基氯化物被除去, 形成三(异丙氧基甲基磷酸)钪 [tris(isopropoxymethylphosphonato)Sc], 由 POO 的 O 和吡啶环的 N 配位。

2,6-二乙酰吡啶双缩氨基脲(diacetylpyridine bissemicarbazone) (dapsc) 的乙醇溶液与 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 反应得 $[\text{Sc}(\text{dapsc})(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_2(\text{OH})$ 络合物。它属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/a$, $a = 11.818 \text{ \AA}$, $b = 14.785 \text{ \AA}$, $c = 12.046 \text{ \AA}$, $\beta = 105.37^\circ$, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.634 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{meas}} = 1.63 \text{ g/cm}^3$ 。Sc—N 距平均为 $2.283 \text{ \AA}$, Sc—O 距为 $2.10 \text{ \AA}$, 钪配位数为 7^[69]。

一系列取代的 2,2'-二羟基芳基偶氮化合物 (I) 可与 Sc^{3+} 形成许多 1:1 络合物 $[\text{ScL}]^+$ (HL = I) 或 $[\text{Sc}(\text{HL})]^{2+}$ 。前者具有下面 (II) 式的结构, 而后者呈互变体 (III $\longleftrightarrow$ IV) 存在^[69]。



4.4 含磷和硫等其它配体的络合物

ScCl_3 或 ScBr_3 与 1,2-双(二苯膦)乙烷 (L) 反应, 分别得 $\text{ScCl}_3 \cdot \text{L}$ 和 $\text{ScBr}_3 \cdot 1.5\text{L}$ 。其聚合物可写成 $[-\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ScCl}_2-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2-]_n^{2+} \cdot n\text{Cl}^-$ 和 $[-\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ScBr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{PCH}_2-]_n^{2+} \cdot 2n\text{Br}^-$ 。 ScCl_3 水溶液加 KCNS 和溴化四苯基磷 (Ph_4PBr) 的醇溶液, 则得沉淀为 $(\text{Ph}_4\text{P})_3[\text{Sc}(\text{NCS})_6]$ 的络合物, 其中 NCS 的 N 参与配位^[50]。

钪与硫配体形成的络合物研究不多, 钪与巯基苯并噻唑钠 ($\text{Na-mercaptobenzothiozolate}$) (Na_2L) 在 $\text{pH} 5.5-6$ 沉淀为 $\text{ScL}_2 \cdot \text{OH}$ 碱式盐^[51]。

ScCl_3 与过量 LiBH_4 在 THF 中反应得 $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{THF}$ 。 Sc 与三个 BH_3 在赤道平面上经由 H 配位, 而 THF 分子通过 O 原子在轴的两端配接钪^[52](参见 4.1.1 节)。

4.5 钪的元素有机化合物

虽然 1938 年曾报道过三乙基钪乙醚化合物 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sc}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, 但其存在很可疑, 直到 1954 年人们合成了三茂基钪, 才算开始有钪的元素有机化合物^[53]。

4.5.1 钪的茂基化合物

三茂基钪 [$\text{Sc tris}(\text{cyclopentadienide})$] [$\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$] 由无水 ScCl_3 与 NaCp_3 ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) 在四氢呋喃 (THF) 中反应, 或 ScF_3 与熔融 MgCp 在 220°C 反应制得。它是淡黄色斜方结晶, 空间群为 $\text{Pbc}2_1$, $a = 12.881 \text{ \AA}$, $b = 8.954 \text{ \AA}$, $c = 9.925 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $d = 1.41 \text{ g/cm}^3$ 。它以 ScCp_2 为主而以余下的 Cp 桥连而成, 每个 Sc 接二个 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ 和 2 个 $\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$ 环(图 21.19)。

$\text{Sc}-\text{Cp}$ 间是离子键, 也有人认为 $\text{Sc}-\text{C}$ 键存在相当大程度

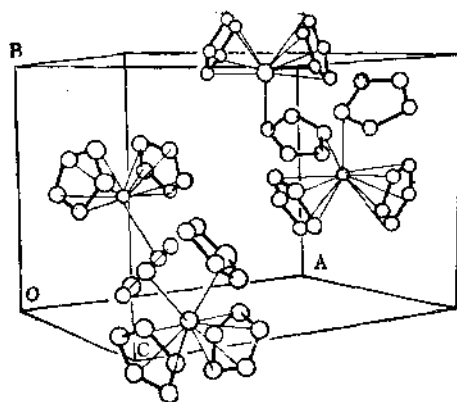


图 21.19 $\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ 的结构和单胞堆集

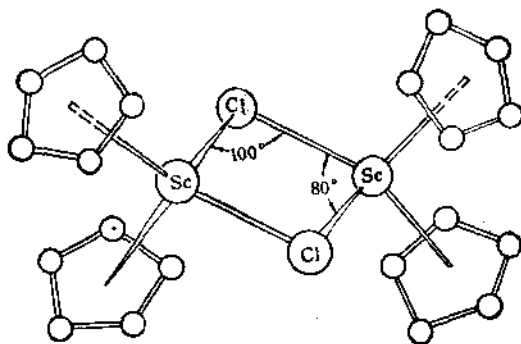


图 21.20 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ScCl}]_2$ 的结构

的共价键。 ScCp_3 的饱和蒸气压方程式为 $\log P_{\text{atm}} = 8.49 - \frac{5062}{T}$, 三态点为 $240 \pm 1^\circ\text{C}^{[54]}$ 。在真空中 $200\text{--}300^\circ\text{C}$ 升华^[56]。遇水

分解成 C_5H_6 和 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 。在 THF 中稍可离解变成 ScCp_2^+ 和 Cp^- 。 ScCp_3 可与 CO_2 , 马来酐, 醛和酮反应^[57]。在 THF 中 ScCl_3 和 MgCp_2 或 TiCl_2 反应得 Cp_2ScCl 。它是黄绿色单斜晶格, 空间群为 $P2_1/c$, $a = 13.54 \text{ \AA}$, $b = 16.50 \text{ \AA}$, $c = 13.40 \text{ \AA}$, $\beta =$

93.97°, 熔点 313—315°C, 升华点 220°C (1.3 Pa), 两分子的 Cp_2ScCl 通过氯桥呈二聚物存在 (图 21.20)。在极性溶剂中则解聚, 其中 Cl^- 离子易被其它阴离子如 OCOCH_3 , acac , $\text{C} \equiv \text{CC}_4\text{H}_9$ 和 $\pi\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 取代。由 CpScCl 可合成 $\text{CpScAl}(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{Cp}_2\text{Sc}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ^[56, 57]。钪的茂基化物都易吸水, 在空气中立即水解成环戊二烯^[53]。

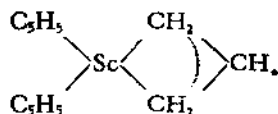
ScCl_3 与 1,2-双(三甲基甲硅烷基)茂化锂 [(lithium 1,2-bis-(trimethylsilyl) cyclopentadienide), 写作 $\text{Li}(\text{R}_2\text{Cp})$, $[\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3]$] 的四氢呋喃 (THF) 溶液, 在温度 20°C 反应, 则生成 $[\text{Sc}(\eta\text{-R}_2\text{Cp})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ 络合物。此络合物加热到 140—150°C 以上, 则形成 $[\{\text{Sc}(\text{R}_2\text{Cp})_2\text{Cl}\}_2]$ 络合物。其结构与 $[\text{Pr}(\text{R}_2\text{Cp})_2\text{Cl}]_2$ 的相同^[60]。 $[\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ 与 $\text{Li}[\text{AlR}_2](\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}; \text{R} = \text{CH}_3 \text{ 或 } \text{C}_2\text{H}_5)$ 在甲苯中反应, 可制得新型晶状络合物 $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\mu\text{-R})_2\text{AlR}_2]$ ^[60]。此外, 还制得络合物 $[\text{Sc}(\eta\text{-L})_2 \cdot (\text{BH}_4)]$, $(\text{HL} = 1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{SiMe}_3)_2)$, 其中 BH_4 作为二配位配合基通过 2 个桥连氢原子联接钪。

4.5.2 钪的烷基和芳基化合物

无水 ScCl_3 与苯基锂 (phenyl Lithium) 的 THF 溶液反应, 得三苯基钪 $[\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 。类似地可制三苯乙炔基钪 [tris(p-benylethynyl) scandium]。 $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 与水或氧瞬即反应, 与米蚰酮反应产生深绿色, 与 HgCl_2 , CO_2 和二苯甲酮反应, 分别得苯基氯化汞 $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$, 苯甲酸和三苯基甲醇 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$ ^[59]。 混悬在 THF 中的 ScCl_3 在温度 0°C 用甲基锂 (methyl lithium) 的醇溶液处理, 得 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Sc}(\text{THF})_n$ 络合物。 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_3\text{Sc}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2]_3\text{Sc}$ 和 $(\sigma\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH})_3\text{Sc}$ 由相应的锂化物与 $\text{ScCl}_3 \cdot n\text{THF}$ 反应制得。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$ 与乙酸钪反应制得含钪 1—2% 的聚合物^[57]。

4.5.3 钪的烯属化物^[53]

二茂基 π -烯丙基钪 $(C_5H_5)_2Sc(\pi-C_3H_5)$ 结构为



π -烯丙基处于双配位位置, 钪配位数为 4, 它易溶于石油醚和苯, 热稳定性好。

4.5.4 钪的炔属化物^[53]

苯乙炔基钠与 $ScCl_3$ 作用得三苯乙炔基钪 $[Sc(C \equiv CC_6H_5)_3]$, 其性质与二苯基钪和二茂基苯乙炔基钪相似, 能自燃, 与米蚩酮反应生强烈颜色, 与 CO_2 作用形成炔苯酸, 热稳定性比 $Sc(C_6H_5)_3$ 好。二茂基苯乙炔基钪 $(C_5H_5)_2ScC \equiv CC_6H_5$ 与 $Sc(C \equiv CC_6H_5)_3$ 不同, 不溶于苯, 但略溶于 THF。

4.5.5 其它

$ScCl_3 \cdot THF$ 与 $K_2C_6H_8$ 反应得 $C_6H_5ScCl \cdot THF$, 它与 C_5H_5Na 和 $K_2C_6H_8$ 反应, 分别得 $C_6H_5ScC_5H_5$ 和 $KSc(C_6H_5)_2$ ^[58]。人们也曾研究过 $C_5H_5ScC_6H_5$ 和 C_5H_5ScCl 的 X 射线电子光谱。

参 考 文 献

- [1] C. T. Horowitz *et al.*, Scandium, Its occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy, Biology and Technology, Academic Press (1975).
- [2] G. A. Melson *et al.*, *Coordination Chem. Rev.*, **7**, 133—160 (1971); *Proc. Rare Earth Res. Conf.*, 11th, 877—883 (1976).
- [3] Э.Б. Лобковский, *Ж. Структ. Хим.*, **18**(2), 389—91 (1977); *CA* **87**: 3234j.
- [4] F. Kutek, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **32**(10), 3767—70 (1967); *CA67*: 104725; *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **36**(10), 3853—7 (1971).
- [5] V. Kobout, *Sb. Vys.Šk. Chem. Technol. Praze, Anorg. Chem. Technol.*, **B19**, 33—9, (1975); *CA84*:68897.
- [6] B. Dusek *et al.*, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **40**(9), 2569—70 (1975); *CA84*:5329f.

- [7] В. В. Скоренко, *Укр. Хим. Ж.*, **40**(5), 453—5 (1974); *СА81*:85383.
- [8] Н.Л. Чикина, *Ж. Общ. Хим.*, **45**(6), 1354—6 (1975); *СА83*: 125421.
- [9] С. Dragulescu *et al.*, *Talanta*, **13**, 1543—8(1966); *Rev. Roum. Chim.*, **16**(9), 1329—33(1971); **19**(5), 801—4(1974); *СА76*: 33005; *СА81*: 69361.
- [10] П. П. Мельников, *Изв. ВУЗ, Хим. Химич. Технол.*, **16**(7), 1002—3 (1973); *СА79*: 111258.
- [11] В. И. Эгорова, *Ж. Общ. Хим.*, **41**(8), 1786—7 (1971); *СА76*:7234.
- [12] S. D. Makhijani *et al.*, *Indian J. Chem.*, **15A**(6), 565—6 (1977); *СА87*:190100.
- [13] S. V. Patil, *Indian J. Chem.*, **12**(7), 770—1 (1974); *СА81*: 180492.
- [14] B. L. Head *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**(4), 525—30 (1964); *СА60*: 11602.
- [15] 柴田雄次等著: 无机化学全书, IX-2 东京, 九善技报堂株式会社 (1949).
- [16] Л. Н. Ушеренко, *Радиохимия*, **13**(4), 646—8 (1971); *СА75*:122858.
- [17] Л. М. Дикорева и др., *Тезисы Докл. -Всес. Чугоевское, Совещ. Хим. Комплексы Соедин.*, 2-тый, **2**, 241—2 (1975); *СА86*: 10871; *Докл. АН Аз ССР*, **34**(8), 41—5 (1978); *СА90*:95900.
- [18] Т. В. Шестакова и др., *Докл. АН СССР*, **204**(4), 893—6 (1972); *СА77*: 87772; *Ж. Неорг. Хим.*, **19**(3), 856—8 (1974); *СА80*: 132735.
- [19] И. М. Коренман и др., *Ж. Неорг. Хим.*, **11**(12), 2774—9 (1960); *СА66*: 59463.
- [20] R.C. Vickery, *J. Chem. Soc.*, 255—8 (1955); 3113—20 (1956); *The Chemistry of yttrium and scandium*, Pergamon Press 87—91, 96 (1960).
- [21] Y. Thomas *et al.*, *Seances Acad. Sci., Ser. B*, **286**(11), 119—21 (1978); *СА89*: 31138.
- [22] Л. А. Нестерова и др., *Ж. Неорг. Хим.*, **20**(3), 812—4 (1975); *СА83*:21059.
- [23] Л. Н. Комиссарова и др., *Коорд.Хим.*, **4**(7), 1016—21(1978); *СА89*: 122254; "бый Всес. симпов. по хим. неорг. Фторидов, Днепропетровск, 1978", (1978), 143; *СА89*: 208232.
- [24] Т. В. Шестакова и др., *Коорд. Хим.*, **1**(9), 1190—4 (1975); *СА83*: 201366.
- [25] Н. М. Алыков и др., *Ж. Анал. Хим.*, **30**(2), 225—31 (1975); *СА83*: 52533.
- [26] K. Akiba *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**(12), 4161—70 (1971); *СА76*:104607.
- [27] М. З. Гусевич и др., *Ж. Неорг. Хим.*, **16**, 2099—13, 93—8 (1971); **15**, (3), 870—2 (1970).
- [28] С. Б. Мешкова, *Докл. АН СССР*, **227**(2), 384—6 (1976); *СА85*: 26920.
- [29] Ю. В. Чумаченко, *Ж. Физ. Хим.*, **52**(9), 2416—8 (1978); *СА90*: 12441.
- [30] Л. Н. Комиссарова, *Ж. Неорг. Хим.*, **23**(11), 3145—7 (1978); *СА*

90: 61378.

- [31] T. J. Anderson *et al.*, *Inorg. Chem.*, **13**(1), 158—163 (1974); *CA* **80**: 53227; *Inorg. Chem.*, **13**(8), 1884—90 (1974); *CAS*: 69581.
- [32] A. Davis *et al.*, *Inorg. Chem.*, **13**(8), 1880—4 (1974); *CAS*: 69580.
- [33] D. J. Olazanski, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **10**, 137 (1974).
- [34] Ф. Кутек и др., *Ж. Неорг. Хим.*, **19**(9), 2360—5 (1974); *CAS*: 162760.
- [35] А. В. Федин и др., *Ж. Общ. Хим.*, **44**(10), 2310—5 (1974); *CAS*: 129985.
- [36] Л. К. Тарасов, *Ж. Неорг. Хим.*, **21**(1), 93—5 (1976); *CAS*: 115317.
- [37] D. C. Bradley *et al.*, *Inorg. Synth.*, **18**, 112—20 (1978); *CA* **89**: 52623.
- [38] F. Kutek, *Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praxe. Anorg. Chem. Technol.*, **B22**, 25—27 (1977); *CAS*: 122053.
- [39] J. W. Buchler *et al.*, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **745**, 135—51 (1971); *CAS*: 150587; *Tetrahedron Lett.*, **36**, 3803—6 (1977); *CAS*: 61865.
- [40] W. Radecka-Paryzek, *Inorg. Chim. Acta*, **35**, L349 (1979).
- [41] D. J. Olzanski, *Inorg. Chim. Acta*, **23**(1), L4—L6 (1977); *CAS*: 61865.
- [42] В. И. Корнев, *Ж. Физ. Хим.*, **47**(1), 111—4 (1975); *CAS*: 33652.
- [43] S. D. Makhijani, *J. Indian Chem. Soc.*, **54**(7), 620—1 (1977); *CAS*: 127129.
- [44] 谭裕民等, 高等学校化学学报, **4**, 271 (1983)
- [45] J. Psalakova, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **40**(11), 3306—14 (1975); *CAS*: 80475.
- [46] Э. Д. Филинова, *Изв. АН СССР, Сер. Хим.*, **1**, 10—3 (1976); *CA* **84**: 129901.
- [47] В. И. Корнев и др., *Ж. Физ. Хим.*, **45**(10), 2507—9 (1971); *CAS*: 28337.
- [48] М. В. Копя, *Ж. Общ. Хим.*, **47**(9), 2020—4 (1977); *CAS*: 15230.
- [49] D. D. McRitchie, *Inorg. Chim. Acta*, **20**(2), L27—L28 (1976); *CAS*: 10976.
- [50] В. С. Мальцева, *Ж. Неорг. Хим.*, **22**(11), 3160—2 (1977); *CA* **88**: 31393.
- [51] J. Dellion, *Acta Chem. Scand.*, **A30**(7), 576—8 (1976); *CA* **85**: 167506.
- [52] К. Н. Семенко и др., *Изв. АН СССР, Неорг. Матер.*, **13**(12), 2276—7 (1977); *CAS*: 181652.
- [53] А. Н. Несмиянов и др., *Методы Элементы Органической Хим.*, **1**, Изд. Наука, Москва, 138—142 (1974).
- [54] Г. К. Борисов и др., *Ж. Неорг. Хим.*, **20**(10), 2636—9, 2850—2 (1975); *CAS*: 22757; *CAS*: 22466.
- [55] L. E. Manzer *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, **110**(3), 291—4 (1976); *CAS*: 180370.
- [56] J. Holtin, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **12**, 425—6 (1976); *CAS*: 124079.

- [57] А. Д. Ламаева, *Пласт. Массы*, **11**, 71—2 (1975); *CAS*4:4517.
- [58] A. Westerhof *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, **116**(3), 319—22 (1976); **114**(1), 61—4 (1978); *CAS*5:160279; *CAS*8:61903.
- [59] C. Dragulescu *et al.*, *Talanta*, **13**, 1543—8 (1966); *Rev. Roum. Chim.*, **16**(9), 1329—33 (1971); **19**(5), 801—4 (1974); *CAS*76:33005; *CAS*81:69361.
- [60] E.C. Constable, R.C. Fay, *Coordination Chem. Rev.*, **37**, 1—7 (1981); **45**, 1—7 (1982); **57**, 229—236 (1984); **62**, 131—143 (1985).

21.5 钪的提取工艺

除了钪钇石含钪较富而外，钪主要是从其它金属矿物中附带回收。故钪的提取工艺，首先是分离大量硅、铁、锰、铝、铀和钛等伴生元素，使钪富集，进而分离提纯。

5.1 从钪钇石中提钪^[1,2]

钪钇石为硅酸盐矿物，首先应分离大量硅使钪富集。钪钇石难溶于无机酸，酸溶时易形成硅胶，难以过滤。用碱熔融和水浸除去大量硅后，残渣用酸浸出，经氟化物沉淀等提纯过程，制得纯钪化合物。该法流程较长，回收率不高。

用过量碳在温度 1800—2100℃ 还原熔炼钪钇石成碳化物，再用盐酸溶解，进而也能分离提纯。

还可利用碳与矿石混合，在温度 800—850℃ 通氯气氯化，除去低沸点氯化物，再用稀盐酸浸出提纯钪化合物。或将钪钇石和碳混合，在管状炉中通氯气氯化。设备的一端温度为 900—1000℃，另一端为 350℃。ScCl₃ 沉积在 600—900℃ 中间带，回收率为 87.5%，未反应的钪残留在渣中，可用通常方法提取。而无水氯化钪，用水溶解和氨沉淀，再煅烧成氧化钪^[3]。

还可利用氟化物法处理钪钇石。将矿石与 MgF₂ 混合，再加 KCl 和盐酸溶液，得到糊状物，在低温加热形成 MgCl₂ 和六氟钪酸钾，用水浸出后者，进而回收钪。美国 Ames 实验室将钪钇石与 NH₄HF₂ 混合，在 375—400℃ 干空气中加热，SiO₂ 以 SiF₄ 形式除去，得到 ScF₃ 等金属氟化物，再与钙或镁混合，在铝坩埚中加热到 1400℃ 还原成合金，再溶于盐酸，进而提纯。

5.2 从黑钨矿和锡石中回收钨

黑钨矿和锡石是目前提钨较重要的资源,我国钨矿和锡矿很丰富,更应注意综合回收。美、苏、捷等国也都以这些矿石为提钨原料。黑钨矿含钨 0.05—0.08% Sc_2O_3 ^[2],可用盐酸或硝酸和盐酸混合液分解,并用稀盐酸浸出,用草酸或硅氟酸盐沉淀,进而分离提纯。

黑钨矿用苏打焙烧和水浸分离钨酸钠后的残渣,通称之为“钨渣”,其中含钨一般为 0.1—0.3%,其主要组份为铁、锰氧化物,以及伴生元素铈、钼和稀土元素等。还含有脉石中的铝、钙和镁等。早先是将钨渣用盐酸浸出,再用草酸或氢氟酸沉淀得富钨的富集物,进而分离提纯。有人认为在大量铁、铝、锰、钼、铈、钨、钽、铌和钼存在下,草酸不易使钨沉淀完全,宜用氟化物沉淀法并加钙或铜作载体^[6]。不过氟化物沉淀为凝胶状,不易过滤,沉淀物又不易用硫酸分解完全,而某些干扰草酸沉淀法的元素,对氟化物沉淀也有一定影响,所以在杂质不太多的情形下,草酸沉淀法仍常应用。

钨渣酸浸后,也可用碳酸盐处理进行分离。钨渣用硫酸分解和水浸后,溶液含钨 0.2—0.3 g/L, 还含大量铁 (15—25g/L), 锰 (15—20g/L), 铝、钽、钼、铈、钼和稀土元素等。用氨水中和,过滤,沉淀用水洗涤,在机械搅拌下加等体积 20% 苏打溶液,使钨呈碳酸复盐溶解,而与大量铁、锰等杂质分离。滤液用盐酸酸化到 $\text{pH} < 1$, 煮沸驱除 CO_2 , 然后用浓氨水沉淀 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 。再在 850℃ 煅烧得钨精矿,含 40—70% Sc_2O_3 。其主要杂质有钽、稀土元素、铝、钽、钼和铈。最后用异戊醇、乙酸丁酯或苯乙酮的煤油溶液萃取,或在硫氰酸盐存在下用乙醚萃取提纯,可得到氧化钨纯度 $> 99.99\%$,回收率 80—88%^[1]。

钨渣用盐酸浸出后,也可用腐植酸沉淀钨,但钽、钨和钼也共同沉淀,故试剂消耗颇大 (40 倍)。若加过量 H_2O_2 , 则生成 $\text{Ti}(\text{OOH})(\text{OH})_3$, 可显著改善过滤情况。滤饼洗涤和煅烧后含 2%

Sc, 回收率 98%, 比钨渣中的钪富集约 40 倍。再用 Na_2O_2 熔融和水浸, 除去磷酸根和使钪转变成可溶形式, 作进一步提纯。还可利用焦磷酸钠作沉淀剂, 生成 $\text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 沉淀, 洗涤和干燥后含 0.8% Sc, 回收率 98%。沉淀用浓碱溶液转化成氢氧化钪, 再溶于酸进行提纯^[4]。

上述方法分离效果差, 流程复杂。最近则多采用溶剂萃取法直接从钨渣或黑钨矿酸浸液中萃取钪。例如钨精矿用 6 mol/L H_2SO_4 在温度 90℃ 浸出, 用 SO_2 和活性炭催化剂使铁还原成 Fe^{2+} , 用含 18—20 碳原子的脂族伯胺 (JM-T) 的煤油溶液萃取钪, 再用 3 mol/L HNO_3 溶液两段洗提, 然后用强碱性阴离子交换树脂吸附残存的铁, 再萃取硫氰酸钪以分离钪、钛和锰, 用硫酸洗提后, 水溶液再用 JM-T 的煤油溶液萃取钪, 而 Al, Si 和 Ca 留在水相中, 用硝酸洗提钪后, 再用草酸沉淀钪。草酸钪在 800℃ 煅烧成氧化钪, 其纯度 99.99%, 回收率为黑钨矿中含钪量的 83%^[5]。近来, 国内多用 P-204 从酸浸液中直接萃取钪。

又例如黑钨矿和炼锡炉渣用浓盐酸浸出, 再用辛基磷酸酯萃取钪; 有机相相继用盐酸和硫酸洗提除去杂质, 然后用氢氟酸溶液洗提钪^[6]。 ScF_3 沉淀转变成氢氧化钪后, 再溶于盐酸, 用草酸使之沉淀, 过滤, 在 800℃ 煅烧得纯度为 99% 的氧化钪^[2]。

上述钨渣的酸浸液中含大量铁、铝和锰等杂质, 使钪的回收和分离过程复杂化。作者曾将钨渣在电炉中还原熔炼成铁-钨合金, 而钪几乎完全富集在渣中。炉渣粉碎和酸浸后, 溶液含铁量显著减低, 有利于钪的分离和回收。

黑钨矿大约 90% 是冶炼成钨铁来应用。冶炼钨铁时钪完全进入炉渣中, 其含量提高三倍。将炉渣破碎到 80% 为 -200 目, 用硫酸、硝酸而最好是用盐酸浸出, 浸出液再用前述各种方法回收钪^[3]。

锡石中的钪在冶炼过程中总是进入炉渣中, 可按处理钨渣同样的方法回收钪^[1]。

黑钨矿和锡石也可用氯化法处理。或使钨、锡、铁、硅氯化物

馏出,而钪留在渣中得以富集;或在 600—1000℃ 高温直接将 ScCl_3 馏出,再进而分离提纯^[1,9]。显然这样处理既不经济,而困难也多。

5.3 从放射性物料中回收钪

5.3.1 从铀矿中回收钪^[2]

虽然铀矿中含钪量很低($< 0.1\%$),但用溶剂萃取法提铀时,钪也同时被萃取,且它们易于分离,故目前美、澳等国均从铀厂回收钪。

铀矿用硫酸浸出的溶液中含 $0.001\text{g/L Sc}_2\text{O}_3$,用 0.1mol/L 十二烷基磷酸(DDPA)的煤油溶液萃取铀时,钪也被萃取,但有机相用 10mol/L 盐酸洗铀时,钪、钍和钽仍留在有机相中,使萃取剂失去萃取效率。用氢氟酸可洗提它们,并使萃取剂再生,返回萃取铀系统。得到的氟化物滤饼,用 15% NaOH 溶液转化成 $\text{Sc}(\text{OH})_3$,过滤,沉淀溶于盐酸,调节 $\text{pH} = 4$,加热到 100°C 水解除去 Si , Fe , Ti 和 Zr ,然后沉淀成草酸钪,在温度 800°C 煅烧,再溶于盐酸,溶剂萃取进一步分离铁和铀,得到纯钪溶液,用氨水沉淀并煅烧得纯度 99.5% 氧化钪。再重复后几步操作,则得纯度 99.99% 氧化钪产品。

澳大利亚皮里港铀厂的贫铀硫酸溶液含大约 $0.02\text{g/L Sc}_2\text{O}_3$ 以及大量铁和少量 Al , Ti , Y , Th 和稀土元素。用金属铁还原 Fe^{3+} 成 Fe^{2+} 后,用 0.1mol/L 二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)的煤油溶液(并含 4% 壬醇)萃取钪。用 4.5mol/L 硫酸洗提有机相中的 Al , Ti , Y , 稀土元素, Th 和 Fe 。再用 2.5mol/L NaOH 溶液洗提钪,产物纯度为 90% Sc_2O_3 。

另有某铀厂硫酸浸出液中含钪 $5 \times 10^{-3}\%$,用 HDEHP 萃取铀和钪后,有机相用苏打洗涤,得到含 Sc , Ti , Th 和夹杂有 U 的铁渣,其典型成份为($\%$): Sc 0.14, Th 0.14, Ti 0.3, U_3O_8 24 和 Fe 38。将它在温度 250°C 煅烧后溶于硫酸,用 SO_2 和活性炭催化

剂使 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ，用含 18—20 碳的脂族伯胺的煤油溶液萃取钪，三段逆流萃取足以回收 98% 的钪并使铁和铝留在水相中。有机相用 HCl 洗涤，得到的溶液对原铁渣的回收率(%)为：Sc 97，Th 99，Ti 85，U 72 和 Fe 2。此后提纯过程是先用强碱性阴离子交换树脂吸附除铁和铀。再用含 NH_4SCN 的甲基异丁酮溶液萃取钪。有机相用硝酸洗提钪和少量钛，然后用草酸沉淀钪，使钛留在溶液中。草酸钪在 850°C 煅烧得 99.6% Sc_2O_3 。此法可回收原铁渣中 90% 的钪。

5.3.2 从其它放射性物料中回收钪^[4]

杂铈矿和赫洛宾矿用 KHSO_4 熔融后用水浸出硫酸钪。含钪褐帘石可用浓硫酸浸出钪。再从它们的浸出液用草酸或氢氟酸沉淀钪。

绿柱石含(%)： BeO 10.85， Sc_2O_3 0.04， Fe_2O_3 2.3， FeO 2.07。将它与石灰石细粉按 1:1 混合，在温度 $1500\text{—}1600^\circ\text{C}$ 电炉中熔融，冷却后再粉碎到—200 目，加硫酸进行硫酸化，用水浸出，提取率钪为 91%，铍为 97.3—97.5%。溶液中含约 $90\text{mg/L Sc}_2\text{O}_3$ ，加硫酸铵并冷却结晶析出铝铵矾。母液蒸发和结晶析出硫酸铍，而铁和钪留在溶液中，用 40% NaOH 处理，使铍呈铍酸钠分离，而铁和钪完全沉淀。沉淀含 1.9% Sc_2O_3 ，它比原料中钪含量富集了 50 倍，可再溶解进而提纯。

5.4 从含钛原料中回收钪

钛铁矿精矿熔炼时钪几乎全部进入炉渣中，且富集了大约 10 倍，可从炉渣中回收钪。含 0.0104% Sc 的钛铁矿精矿，若用氯化法处理，在氯化炉料制备中有 94.2—96.8% 的钪与铌、钽一起进入焦化的料块中。在氯化产出 TiCl_4 过程中，钪以氯化物的形式分布在冷凝设备的各个部分，但大部分进入氯化尘捕集室中。这种烟尘是回收钪的有用原料。将它用稀 HCl 浸出，溶液用 70%

TBP 煤油溶液萃取,再用水反萃后,经分离提纯制得纯氧化钪。国内攀枝花钢铁公司有丰富的钪钛磁铁矿资源,其中含钪很丰富。从钪铁矿生产四氯化钛的烟尘中回收钪已取得一些成果,但从其它冶炼副产物例如高炉渣等中回收钪,还有待研究。若问题能得到解决,则我国钪的产量将是惊人的。

用硫酸法生产钛白(TiO_2)的过程中,偏钛酸水解的废液也是回收钪的重要物料。如果钪铁矿含 0.008% Sc_2O_3 ,则在水解后的酸液(含 24% H_2SO_4)中含钪为 0.018g/L Sc_2O_3 。若用 0.4mol/L 二-(2-乙基己基)磷酸的煤油溶液萃取,其相比为有机相:水相 = 1:100,钪几乎完全与钛、铁和钙分离。如果原溶液中 Sc_2O_3 与杂质之比为 1:3500,则在有机相中为 1:(3—5),即富集了大约 700 倍。再用固体 NaF 将钪反萃出来,用 3% H_2SO_4 浸出沉淀,其液/固比为 25,得到的沉淀按钪计,富集了 10.8 倍,含主要组份 Na_3ScF_6 达 61%。在进行扩大试验工艺流程中,萃取、反萃取和浸出三个工序的钪直接回收率为 85—90%。国内用 P-204 的煤油溶液萃取水解偏钛酸废液中的钪后,用 NaOH 反萃取,所得沉淀过滤和洗涤后,再溶于盐酸,加草酸使之呈草酸钪沉淀,最后煅烧得到纯度为 99.5% 以上的 Sc_2O_3 。

5.5 从含锆原料中回收钪^[36]

锆精矿一般含 0.001—0.08% Sc 。用石灰-氯化钙烧结处理锆精矿,用盐酸或硫酸浸出,再分离碱式硫酸锆后,有 60% 的钪富集在母液中。再用萃取法提取钪。

母液应预先中和使钪富集。用白垩中和时 99.8% 的钪进入渣中。随之处理得到的精矿,用硝酸或盐酸溶解它。只有原溶液中含锆不高时,用硝酸流程较为合理,而盐酸流程应用较普遍。最后用 TBP 萃取回收钪。对于从盐酸溶液中用 TBP 萃取钪时,独立可变最佳参数的影响次序是:酸度 $\gg$ 金属浓度 $>$ TBP 浓度 $>$ 相比。在 8mol/L 盐酸溶液中钪的萃取率为 99.4%。分离系数

$$\beta_{\text{Sc}/\text{Fe}} = 2460, \beta_{\text{Sc}/\text{Al}} = 2634.$$

5.6 从铝土矿中回收钪

铝土矿是重要的提钪资源,近来由铝土矿得到的钪,占从其它金属矿得到的钪总量 75—85%。依铝土矿的形态不同,其含钪量为 0.0053—0.0083% Sc。铝土矿浸出时 98—100% 的钪残留在赤泥中。它是工业上提钪的好原料。含 0.02% Sc 的赤泥还原熔炼成生铁时,钪完全进入炉渣中,其含量为 0.012% Sc。用苏打溶液浸出残渣时,95—98% 的钪留在固相中,这种白泥渣含钪量比赤泥中的含钪量大 1.65 倍。再将白泥用酸溶解,然后用溶剂萃取法回收钪。

有人将红泥或低品位铝土矿熔炼成生铁时,钪及大多数其它稀有金属进入炉渣中。如果赤泥中含钪 $7 \times 10^{-4}\%$,则在炉渣中为 $10^{-3}\%$,生铁中为 $10^{-3}\%$ 。将炉渣用 30% H_2SO_4 浸出,过滤后溶液用 5% 二-(2-乙基己基)磷酸的煤油溶液并加 2% 乙二醇萃取。除了铁和铝而外,其它组分被萃入有机相。再用 10% Na_2CO_3 溶液反萃,水解分离钪后,再返回到反萃阶段,如此经过 2—3 个循环,直到富集的元素达到一定水平。分出得到含钪的稀有金属精矿,再作进一步提纯处理。

另外,含 0.002% Sc_2O_3 的铝土矿也可直接用盐酸净化除铁,此时钪随溶液损失 10—15%。含 SiO_2 低的白色铝土矿用拜耳法处理,当含 SiO_2 高时,用硫酸处理,再从酸性溶液 (2mg/L) 中用二-(2-乙基己基)磷酸萃取钪,萃取率 > 90%。结果钪的总提取率 70—80%^[36]。

5.7 从其它原料中回收钪

苏联某炼铁厂炉渣含 (%): Sc_2O_3 0.06, Fe_2O_3 1.36, Al_2O_3 22.77, SiO_2 24.61, CaO 34.10, MgO 1.80。用浓硫酸在温度 220℃

分解后水浸,钪完全进入溶液,其浓度达 0.12 g/L。溶液中主要杂质 Al 的浓度比钪高 300 倍。加苛性钠使最终浓度为 5% NaOH,得到的氢氧化物沉淀含约 0.85% Sc_2O_3 。溶于稀硫酸后,按前述从钨渣提钪的方法,用苏打处理,乙醚萃取硫氰化物和草酸沉淀等分离步骤,制得纯度 > 99.99% 的氧化钪,回收率约 85%。

辉石含(%) : Sc_2O_3 0.016, SiO_2 50, CaO 15, MgO 10, Fe_2O_3 10, MgO 15, Al_2O_3 1.5。用苛性钠熔融,再溶于盐酸,按前述方法处理,制得 99.9% Sc_2O_3 ,回收率为原矿中钪的 70—75%。辉石在高炉炼铁时富集在炉渣中,其中铝含量比原辉石中低,从这种炉渣中提钪,可省去苛性钠熔融步骤^[2]。

5.8 钪的分离提纯方法

上述提钪工艺中已涉及到一些钪的分离提纯方法。现将钪在高炉提纯和化学分析中的主要分离方法综述如下:

5.8.1 沉淀法^[2]

沉淀和共沉淀法分离钪,是过去主要用以分离钪的方法,至今仍常应用。用无机化合物作沉淀剂的方法有:氢氧化物、硼酸盐、碳酸盐、磷酸盐、次磷酸盐、硫代硫酸盐、硫酸复盐、氟化物、氟硅酸盐、焦磷酸盐法和碘酸盐法等。用有机化合物沉淀钪的方法有:草酸盐、酒石酸盐、碱式羧酸盐、茜素磷酸盐、茜素、丹宁、8-羟基喹啉、肉桂酸、苯次膦酸等。还有重量法测定钪的许多沉淀剂(见 6.2.2 节)。钪可与硫酸铁通过形成混晶实现共沉淀。酒石酸铵常用作共沉淀法分离钪的载体,用于测定矿物、岩石或煤灰中的钪,至少 96% 的钪共沉淀。有一种特殊含磷吸附剂,是由 $(\text{PNCI})_2$ 磷酸化的二乙烯基苯与苯乙烯经共聚合反应,接着用 KOH-水-乙醇溶液水解,产物再用以吸附钪而分离铁^[38]。

$\text{Sc}(\text{OH})_3$ 在 pH 4.9—5.5 沉淀,它在碱中难溶,可控制 pH 值分步沉淀而与其它元素分离,但 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 等与钪沉淀的 pH

值接近的元素不易分离。

钪可与碱金属氟化物、氢氟酸或氟硅酸盐生成氟化钪或氟硅酸钪沉淀,而与 Zr, Al, Fe 和 Mn 等元素分离,是富集钪的重要方法。钪和稀土元素氟化物也一起沉出,并且是沉淀钪的载体。但 ScF_3 易溶于 NH_4F 溶液,而钪和稀土元素氟化物却不溶。

硫代硫酸盐在弱酸性 ScCl_3 或 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中煮沸,则产生易过滤的棉絮状沉淀,而在硫酸钪溶液中钪沉出极不完全。在低 pH 值时易水解的 Ti, Zr, Hf, Th, Fe^{3+} 和 Al 等将同钪一起沉出,故一般多用于含杂质不多的提纯过程中分离稀土元素,但分离并不完全且钪的损失大。在中性溶液中沉出者为透明胶体,极难过滤,与稀土元素分离效率更差。

草酸可沉淀钪和稀土元素,并能有效地分离铁、铝和钛等元素。草酸钪在无机酸或草酸铵溶液中溶解度较大,但无机酸溶液中加入草酸则其溶解度降低。Fe, Al, Mn, U 和 V 的草酸络合物将影响草酸钪完全沉淀,铵盐的存在影响更大。故含大量干扰杂质而钪浓度很低的溶液不宜采用此法。

加酒石酸铵到钪盐溶液中并煮沸,则钪和稀土钷族元素生成难溶的沉淀,而 Fe^{3+} , Ti, Zr, Th, Mn, Al 和钪族元素等却生成络合物,一般用以使钪与钪和钆等元素分离。

5.8.2 升华法

钪可呈氯化物或乙酰丙酮化物分步升华提纯,分离效率比沉淀法好。

ScCl_3 沸点 967°C , 而 Fe, W, Ti, Al, Zr, Hf, Be, Nb, Ta 氯化物的沸点 $< 350^\circ\text{C}$, 稀土元素氯化物在 1200°C 以上升华,故可控制升华温度使它们分离。 ThCl_4 和 MnCl_2 升华温度与 ScCl_3 较接近,较难分离。

钪的乙酰丙酮化物 $\text{Sc}(\text{acac})_3$, 熔点 $187.0\text{—}187.5^\circ\text{C}$, 升华点 157°C , 在 360°C 分解,它可溶于乙醇、醚、氯仿和苯,而稀土元素、钆和钆等的乙酰丙酮化物在有机溶剂中的溶解度较小,且较难挥

发或受热即分解,故可藉这些性质使之分离,经重复操作可提制光谱纯钪。

5.8.3 溶剂萃取法

溶剂萃取技术近来发展很快,在钪的制取、提纯、富集、分离和化学分析等方面均可应用。某些萃取钪的萃取体系见表 21.9。

长期以来从盐酸溶液中用乙醚萃取硫氰酸钪,是提取钪的较好分离方法之一^[11]。萃入乙醚相的钪含量随溶液中硫氰酸铵含量增加而增加,但浓度超过 300g/L NH_4CNS 则随含量增加而减小,酸度小于 1mol/L 则钪萃入乙醚相的量随酸度增加而增加,但酸度大于 2mol/L 则萃取率又降低。钪浓度对萃取率影响不明显。硝酸盐和氯化物溶液的萃取情况近似,但硫酸盐或磷酸盐溶液因生成络合物致使钪的萃取率降低。铁、铝、铍和铟与钪一起被萃取, Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 后不被萃取,钛和铀只能与钪部分分离, Ca, Mg, Zr, Th, Mn 和稀土元素能与钪完全分离。此法钪萃取率可达 95%。从单纯硝酸盐溶液中,用乙醚、异己酮或醇不能萃取钪,但在大量 LiNO_3 存在下,用乙醚可萃取钪 84%^[12]。

用磷酸三丁酯 (TBP) 可从盐酸或硝酸溶液中萃取钪,以分离稀土元素、铈、铝、锆和钍等。用 100% TBP 从 6mol/L HCl 溶液中萃取钪,萃取率可达 99% 以上。用 TBP 从盐酸溶液中萃取钪的分配系数随酸度增加而增加,其值在 9.4mol/L HCl 时为 110,而在 10.5mol/L HCl 突增至 1000 以上。在 6—8mol/L HCl 溶液中用 70% TBP 煤油溶液萃取钪,可分离 Ca, Mg, Al, Fe 和 Th, 盐析剂的存在可提高钪萃取效率^[13]。用 TBP 的邻-二甲苯溶液从 6—8mol/L HCl 溶液中萃取钪可分离钛和铁^[7]。TBP 中加石油亚砷或烷基苯基氯化铵有协同萃取钪的作用^[13]。用 TBP 也可从硝酸溶液中萃取钪^[8]。周期表中各元素在硝酸或盐酸-TBP 体系中的分配系数与酸度的关系见文献^[14]。钪的分配系数随酸度增加而显著增加,而钛、稀土元素等的这种增加趋势较缓,有的竟呈下降之势,故在酸度较大时钪的萃取分离较好。用

表 21.9 钪的某些溶剂萃取体系^[2]

萃 取 剂	溶 剂	pH(或酸度)
0.1mol/L 苯酰丙酮	苯	4—8
0.1—0.6mol/L 乙酰丙酮	苯	
0.1mol/L 二苯酰甲烷	苯	4—8
0.1mol/L 噻吩甲酸三氟丙酮(HTTA)	IBMK	5.5
0.2mol/L HTTA	二甲苯	1—6
5%HTTA	苯	1.5
0.1mol/L β -异丙基羧酐酮 (IPT) (β -isopropyltropolone)	氯仿	1.5
2.5%8-羟基喹啉	丁醇或戊醇	1—5
5,7-二氯-8-羟基喹啉	氯仿	8.5—9.5
铜铁试剂	氯仿	1.5
0.5%N-苯酰苯胺基胺 (BPHA) (N-benzoylphenylhydroxylamine)	异戊醇	4—6
烷基胺	硫酸	
0.01%1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚	戊醇	2.5
[1-(2-pyridylazo)-2-naphthol]		
试镁灵	丁醇	4.5—6
2×10^{-3} mol/L 氯磷偶氮 III (chlorophosphonazo III)	丁醇	2
二乙基硫代氨基苯甲酸钠 (Na-diethylthiocarbamate)	丁醇	2—3.5
100%TBP (磷酸三丁酯)		6mol/L HCl
70%TBP	煤油	
二(2-乙基己基)磷酸盐 [bis (2-ethylhexyl)phosphate]	苯	
0.75mol/L 二(2-乙基己基)原磷酸 [bis(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid]		1—11mol/L HNO ₃ 或HClO ₄
0.01mol/L 二-n-丁基磷酸盐 (di-n-butylphosphate)	异丁醇	0.1—10mol/L HNO ₃
2.5%2-苯基辛可宁酸 (2-phenyleinchonic acid)	苯	4.2
1,10'-邻苯二氮菲-硫代连硫酸盐 (1,10'-phenanthroline-thiothionate)	氯仿	4.2—5.5
碘化物-二安替比林甲烷 (iodid-diantiprylmethane)	氯仿	

表 21.9 (续)

萃 取 剂	溶 剂	pH 或(酸度)
<i>o</i> -氨基苯砷酸 (<i>o</i> -arsanilic) 的衍生物	异戊醇	4
<i>N</i> -苯酰苯羟基胺-偶氮 (<i>N</i> -benzoylphenyl-hydroxylamine-azo)	氯仿	11.5—12.7
1-甲基-3,5-二正丁基-4-正丙基吡唑 (1-methyl-3,5-di- <i>n</i> -butyl-4- <i>n</i> -propylpyrazole)	苯	
庚基四乙基偶磷二胺 (heptyltetraethylphosphorodiamine)	HNO ₃	

Al(NO₃)₃ 作盐析剂优于用 NH₄NO₃。在 0.2mol/L HNO₃ 和盐析剂存在下,用 TBP 萃取铀可除去 Al, Mg 和 Ca, 但稀土元素未达到分离。TBP 中若含磷酸二丁酯则 Th 的萃取增加,但可先用磷酸或柠檬酸盐缓冲液将钍洗提除去,仍能使铀提纯到 99% 以上。

磷酸一酯和磷酸二酯也能萃取铀。磷酸及其酯类之中,二(2-乙基己基)磷酸(D₂EHPA)是萃取铀最有选择性的萃取剂,用苯稀释后可从盐酸溶液中萃取铀而与稀土元素等分离。当溶液中含 Zr, Ti, Sn 时,由于它们的烷基磷酸盐的积累而产生第三相,以致影响铀的萃取,所以应事先除去它们。Ti 同 Sc 一起可完全被萃取,而 Sn 和 Zr 只萃取 60—70%^[55]。从硫酸溶液中用 D₂EHPA 萃取铀和铀等已在铀厂应用(见前)。在硝酸或过氯酸浓度 > 5mol/L 时,可用它萃取和测定 Sc, Mo 和 Ce^[2]。在盐酸或硫酸溶液中,铀的萃取率先随酸度增加而降低,至 5mol/L HCl 和 5mol/L H₂SO₄ 达最小值,此后又随酸度增加而增加,故萃取铀应在高酸度中进行。萃取相比 1:4—1:5 时,约 1min 即达平衡,铀的萃取率达 97%。

β -二酮被广泛用作萃取铀的螯合剂,最常用的是噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)。在 pH = 1.5—2.5 时,用 HTTA 溶解在苯、环己烷或二甲苯的溶液中可定量地萃取铀;在 pH < 1.5 的条件下,铀能与许多金属离子分离。硫酸盐、氯化物、硝酸盐、磷酸盐或氟化物无影响,Fe³⁺ 的干扰可用盐酸胍使之减少。0.1 mol/L 乙

酰丙酮、丙酰丙酮 (BA) 或二苯酰甲烷的苯溶液, 在 pH3—4 时能完全萃取铕。这些 β -二酮, 尤其是苯酰丙酮可用于分析和放射化学中分离铕^[2]。 β -二酮(如 HTTA 和 BA 等) 与庚基四乙基二酰胺膦酸盐 (heptyl tetraethyldiamidophosphate) 或三辛基氧膦 (trioctylphosphine oxid) 混合的苯溶液, 有协同萃取铕的效果^[2,19]。此外甲基乙基酮、甲基异丁基酮或 1-苯基-3-甲基-4-苯酰吡唑-5-酮等也可用于萃取铕^[2,16]。

芳基羧酸也是铕的有效萃取剂。用 1mol/L 苯乙酸的氯仿溶液, 控制 pH = 5.5—6 并加掩蔽剂的情况下可使铕的萃取率达 100%^[2]。水杨酸、苯酸、二苯乙酸和苯乙酸的氯仿溶液, 在 *N,N,N,N'*-四乙基庚基膦二酰胺 (*N,N,N,N'*-tetraethylheptyl phosphonic diamide) 存在下, 在 pH3—4 萃取铕最有效^[20]。水杨酸和皮考林或 1,10-邻二氮菲混合物可萃取铕和铈^[21]。氮川三乙酸和 2-氧乙基亚氨基二乙酸 (2-oxylethyliminodiacetic acid) 混合可有效地萃取铕以分离稀土元素和铁。还有丁酸和磺基水杨酸混合也用于萃取铕^[2]。

从各种水溶液中用伯、仲和叔胺萃取铕时, 以伯胺的萃取效果最好。用 *N*-苯酰苯羟基胺盐 (BPHA) 溶于正丁醇、乙酸戊酯、苯、氯仿和异戊醇的溶液, 可有效地萃取铕以分离稀土元素、铈和铕。0.5% BPHA 的异戊醇溶液在 pH > 4 时能完全萃取铕, 而稀土元素在 pH > 5.8 才开始被萃取, 故可控制酸度使它们分离^[2]。吡啶和某些杂环碱的氯仿溶液可用以萃取硫酸铕。

其它萃取铕的溶剂和方法还有: 8-羟基喹啉和中性有机磷试剂, 2-乙基己醇石油醚-HCl, 甲撑双(二-*n*-己基氧膦), 双(3,5,5-三甲己基) 硫酸铵^[2], 二-*n*-丁基亚砷或丁基苯基亚砷^[37], 石油亚砷^[23]和芳基砷酸^[22]等。

5.8.4 离子交换法

离子交换法是分离铕与某些较难分离的元素的重要方法, 例如分离稀土元素、钍和铈等, 常用于铕的最后提纯。大多数分离方

法, 钪与稀土元素分离因素低于 20, 而此法的分离因素高达数百乃至数千^[2]。从稀盐酸、硫酸或硝酸溶液中, 钪可牢固地吸附在酸性阳离子交换剂上。疏松结构的含氧磷酸或羧酸阳离子交换树脂最适合钪的分离^[24]。选择吸附或用适当试剂选择洗提可使钪与许多金属分离。用 Dowex 50W-X8 阳离子交换剂分离钪和其它元素时无机酸和盐洗提剂效率的次序为 $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{Ac} > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaCl} > \text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{NH}_4\text{NO}_3$ ^[25]。用有机络合剂洗提是目前分离提纯钪最有效的技术之一, 可用柠檬酸、EDTA、氮川三乙酸 (NTA) 等络合剂作洗提剂, 且以柠檬酸的洗提分离效果最好。用 EDTA 洗提 Dowex-50 树脂上的钪, Yb, Y, La 和 Th 时, Sc 首先被洗提出来。在钪的制备操作中, 可将另一负载有 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ 或 Pb^{2+} 的树脂柱串接在负载待分离元素的树脂柱后面, 这样用络合剂洗提时, 由于各种金属形成络离子的稳定常数不同, 在树脂上不断被吸附和解吸的结果, 使某些元素被阻滞而落后, 藉以提高分离效果。当用负载 Cu^{2+} 的树脂柱串联和用 EDTA 溶液洗提时, 钪直接通过交换柱, 而稀土元素则置换出 Cu^{2+} 并滞留在树脂上, 因而得到分离。某些阳离子交换分离钪的方法见表 21.10。

阳离子交换树脂 Dowex AG 50W-X8 在 95% 四氢呋喃 (THF), 5% 6mol/L HCl 和 0.1mol/L TOPO(三辛基氧膦)介质中能有效地分离钪和稀土元素, 分离因素达 4000 以上。而用草酸洗提时钪与稀土元素的分离因素在 800 以上。 α -羟基异丁酸 (α -HIBA) 是钪分析分离中最适合的淋洗剂之一, 它的分离因素比其它羧酸(乳酸或柠檬酸)高, 而流速比用 EDTA 好。低交联度的 Dowex 50-X4 或 Dowex 50-X8 在室温可使用。用含胺基的多乙酸如 EDTA, NTA, HEDTA(*N*-羟基乙二胺三乙酸)等的可溶性盐作洗提剂, 可使钪有效地分离, 其中 EDTA 最常用^[2]。

苏联用磷酸型阳离子交换剂 KФП-8 吸附钪和 0.5—1.0mol/L NH_4F 洗提时, 能定量地分离 5—100 倍钪量的 Y, La, Al, Fe^{3+} , Ca 和 Mn^{2+} 。用 KФП-12 型树脂从钛氯化渣的浸出液中吸附钪和

表21.10 阳离子交换分离钪的方法^[21]

离子交换树脂	洗 提 剂	分离元素
Amberlite IR-100H	5%柠檬酸	La, Y
Zeokarb 225	3mol/L HCl	中子活化的产物
Dowex 50	3mol/L HCl	从硅酸盐岩石中分离 Ce, La, Nd, Y
Diaion SK1	1mol/L NH ₄ SCN, 0.5 mol/L HCl	Al, Ca, Fe, Th, Ti, Zr
BioRad AG50W X8	2mol/L H ₂ SO ₄	Ce, Er, La, Sm, Y, Yb
BioRad AG50W X8	3mol/L HCl	碳酸盐岩石中的稀土元素
Dowex 50W X8	0.3mol/L (NH ₄) ₂ SO ₄ , 0.025mol/L H ₂ SO ₄	Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Ge, In, Mg, Mn, Ni, Y, Zr, 稀土
Dowex AG50W X8	95%THF-5%6mol/L HCl, 0.1mol/L TOPO	Ce, Yb
Dowex 50W X8	0.01mol/L双硫脲溶于1 mol/L HNO ₃ -THF	Al, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Na, Pb, Th, U, Zn, 稀土
Dowex 50W X8	0.1mol/L TBP 溶于12 mol/L HNO ₃ 中	Ce, Th, U, Yb
Dowex AG50W X8	0.1mol/L草酸	Y, 稀土
BioRad AG50W X8	3mol/L 50% 乙醇	硅酸盐形成元素
Dowex 50W X4	0.5mol/L H ₂ PO ₄	Al, Ce, Fe, Ga, In, La, Mn, Th, Y
Dowex 50	0.05mol/L DTPA(二乙撑 三胺五乙酸)	各种阳离子
Dowex 50W X4	氯代乙酸-1 mol/L NH ₃ , 或 0.2mol/L H ₂ SO ₄	La, Y

用 Na₂CO₃ 洗提,可完全分离碱金属及碱土金属,铝和锰。用疏松大孔型磷酸盐或羧酸型阳离子树脂 KY2 × 8, KB2 × 7Π, KB-2, KΦ-7, KΦ-11 等分离 Sc 与 Ti, Zr, Th 和稀土元素^[27,28], 用 0.1—0.5 mol/L 羟基乙叉双(膦酸)溶液洗提时可增加钪的洗提率和简化过程^[28]。用纤维磷酸盐可从硫酸溶液中吸附钪,回收率 92%,分配系数为 20^[29]。在 Ca²⁺ 或 H⁺ 型发光沸石(mordenite)

上可从硝酸溶液中吸附 Sc, Ca, Cd 和 In, 在 K^+ 型毛沸石(erionite) 上吸附 Sc 和 In^[30]。

铈的阴离子交换法, 分离效果及应用范围不及阳离子交换法, 但在浓酸或强碱等溶液中不适合于阳离子交换法时仍有其应用价值。在硝酸盐型 Dowex-1 碱性阴离子交换树脂上不发生铈的吸附, 但从 12 mol/L HCl 溶液中铈可吸附在强碱性阴离子树脂上。铈也可从稀硫酸溶液中用这种树脂吸附, 其分配系数在 0.25 mol/L H_2SO_4 中最高(40), 而在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中最低(3)。从 2 mol/L NH_4SCN 和 0.5 mol/L HCl 中铈呈硫氰酸络阴离子牢固地吸附在 Dowex-1 上, 分配系数为 1000 以上。铈可形成氟化物络阴离子从稀氢氟酸介质中被 Dowex-1 吸附, 分配系数在 0.5 mol/L HCl 中为 3000, 在 12 mol/L HCl 中为 4。用 12 mol/L HCl 溶液分离铈和钍时, 铈首先进入洗提液中。硝酸-有机溶剂体系可洗提强碱性阴离子交换剂 Dowex-1-X8 上的铈, 所用有机溶剂有甲醇, 乙醇, 异丙醇和甲基乙二醇, THF 和丙酮, 乙酸, 二甲基亚砜等^[31]。苏联碳酸盐型阴离子交换剂 AB-17, AB-16, ЭДЭ-10, KY-2-H 等可用以分离铈、钇和稀土元素等^[31-33]。铈也可从碱性溶液中用阴离子交换剂分离^[34]。

5.8.5 离子浮选分离法

用含 10—12 个碳原子的饱和脂肪酸钾盐吸附 Sc^{3+} (及 Y 族稀土) 和 La^{3+} (及 Ce 族稀土) 离子, 可实现浮选分离。例如试液含这些离子各 100 mg/L, pH = 2.5—5.0, 用 0.3—1.5% 癸酸、十一烷酸、月桂酸和十三烷酸钾盐作吸附剂, 控制 pH = 11.6, 在搅拌下加入溶液后, 很快与 Sc^{3+} 和 La^{3+} 等离子反应, 形成相应的难溶皂的稳定胶体溶液。由于铈皂比镧皂的溶解度小, 当吸附剂的量为结合全部铈离子的 99% 时, 通空气浮选的实收率为: 铈达 95.8%, 镧 1.3%。浮选 pH = 3.5—4.5, 吸附剂以十一烷酸最好^[33]。

5.9 金属钪的制取^[2]

1937 年 Fischer 首先电解 LiCl-KCl 熔体中的 ScCl_3 , 钪在锌阴极上析出, 随之蒸馏除锌, 制得纯度 99% 的金属钪。但此后制金属钪则用金属热还原无水 ScCl_3 或 ScF_3 的方法。目前制得钪的纯度只达到 99.98%。制备高纯金属钪的每个步骤都容易带进杂质, 所以必须严格操作和用高纯氧化钪原料, 要求其杂质含量除了 F, Si, Ca 和 Ta 而外, 应 $<3 \times 10^{-3}\%$ 。

5.9.1 无水 ScCl_3 制备

将氯气通过 S_2Cl_2 使其夹带 S_2Cl_2 蒸汽, 再通入赤热的 Sc_2O_3 和 C 的混合物中, 得到的 ScCl_3 再在高温下加碳通氯气升华提纯, 总实收率 90—95%。或用氮气稀释的 CCl_4 蒸汽通过温度 700—800℃ 的 Sc_2O_3 进行氯化, 再降温到 150—200℃, 在氮气流中加热到 900—950℃ 使 ScCl_3 升华, 得到稳定的混熔无水氯化钪, 供制金属之用。

5.9.2 无水 ScF_3 制备

由于 ScCl_3 易潮解, 不易制备, 且用钙还原 ScCl_3 时, CaCl_2 渣在高温下沸腾起泡沫, 致使产物呈颗粒分散, 故近来多用 ScF_3 制金属钪。将 Sc_2O_3 置于铂舟中, 在无水 HF-Ar 混合气氛下, 在 600—750℃ 加热 16 小时制得无水 ScF_3 , 温度愈高则 ScF_3 含氧量愈低, 但高温时 ScF_3 易蒸发损失, 这种处理过程通常可使 ScF_3 中的氧含量降到 1×10^{-4} — $2 \times 10^{-4}\%$ 。氟化钪也可用氟化铵与 Sc_2O_3 混合在温度 300—400℃ 反应制得。

5.9.3 金属热还原 ScF_3 或 ScCl_3 制备金属钪

用钾在低温密封管中还原 ScCl_3 , 曾得到金属钪和 KCl 的混合物, 并测出了金属钪的结晶构造。后来则用 Ca 或 Mg 还原无

水 ScCl_3 或 ScF_3 。将 ScCl_3 和金属 Ca 在钽坩埚中常压氩气保护下,用高频电炉加热,在温度 $700-800^\circ\text{C}$ 反应开始,在 850°C 反应最激烈,反应完毕后在氩气保护下冷却之,再用机械分离熔渣 CaF_2 ,然后在 $10^{-3}-10^{-4}\text{Pa}$ 真空中和温度 $1500-1600^\circ\text{C}$ 升华提纯,制得纯度 $\sim 99\%$ 的金属钪。另一种方法是用 Mg 或在 Zn 存在下用钙还原 ScCl_3 ,制得 Sc-Mg 或 Sc-Zn 合金,再蒸馏除去合金中的镁或锌而得金属钪。

1960 年初报道了在下用钙还原 ScF_3 的办法。后来加以改进,将 ScF_3 与过量 10% 的钙混合放在钽坩埚中在干燥 He 或 Ar 气氛下加热到 $1500-1600^\circ\text{C}$ 还原。得到的金属钪沉底,而 CaF_2 渣浮在上面。冷却后分离钪和渣,得到的金属钪含有钙和钽($\sim 3.5\% \text{Ta}$),再进而提纯。为了减少还原时混进钽杂质,可加锌或镁以形成低熔点钪合金,再加 LiF 形成低熔点 LiF-CaF_2 渣,于是可在低温 1100°C 进行还原。

两次低温还原法制钪是先在温度 400°C 用钾还原 ScCl_3 ,然后加钠并加热到 1000°C 还原。此时过量碱金属及其氯化物从钪中蒸出,再将钪压密实和电弧熔化,制得致密的金属钪。

5.9.4 金属钪的蒸馏提纯^[2]

粗金属钪的提纯,分真空熔炼和升华两步。真空熔炼在温度 $1550-1600^\circ\text{C}$ 进行,以除去过剩的钙, ScF_3 和其它挥发性杂质。这一步骤可除去大部分钙,但 ScF_3 除去得不完全。下一步是使钪蒸馏升华而留下钽和氧化钪。操作在温度 1350°C 和压力 10^{-7}Pa 真空中进行,相当于升华速度 0.5g/小时 或大约 75g/星期 ,这种低速升华有利于获得高纯钪。例如在 1500°C 升华所得金属钪的杂质含量为($\times 10^{-4}\%$): $\text{C}20, \text{O}_298, \text{F}144, \text{Fe}25, \text{Ta}135$, 而在 1350°C 升华者杂质含量为($\times 10^{-4}\%$): $\text{C}39, \text{O}_246, \text{F}14, \text{Fe}19, \text{Ta}3$ 。目前制得钪的纯度大约 99.98% (重量)或 99.92% (原子)。

5.10 特殊形式钪的制备^[2]

5.10.1 薄膜和膜

供核反应研究用的薄膜厚度为 0.0003mm ($3000\text{\AA}$) 至 0.3mm 。其制法是将钪蒸发到铝上，再在 NaOH 溶液中使铝溶解。也可将钪蒸发到各种基片上。比 0.0012mm 薄的钪箔，是将钪蒸发到碳上，而且在核研究中其碳衬底也不除去。钪膜比 0.0012mm 厚时，则以钪本身为支承。其制法是用镍作基片，继而依次将 BaCl_2 和 Sc 蒸发到它上面，再用水溶解 BaCl_2 ，使 Sc 膜与 Ni 基片分离，从镍上应尽快地剥离钪膜，以免在钪膜上形成针孔，这样可制得满意的核研究用的薄膜，但它不适于作光学研究之用。用真空升华钪，可在蓝宝石 (Al_2O_3) 基底上制备 0.0003mm ($3000\text{\AA}$) 的钪薄膜。 Al_2O_3 表面要求严格，蓝宝石用化学抛光清洗，在温度 1000°C 空气中烘 1h ，再在 10^{-3}Pa 真空中和 600°C 烘烤 1h ，然后在 10^{-3}Pa 真空中将钪蒸发到 Al_2O_3 上。

5.10.2 单晶

用拉晶法 (Strain anneal) 制钪单晶，是在 He 或 Ar 气氛下的密封钽坩埚中，将电弧熔化的金属钪拉成单晶，样品再在高真空中和温度 1200°C 退火 5 天，但后来发现在 10^{-7}Pa 真空中温度 1250°C 退火 36h 后，就有充分的晶粒生长，而不需要这样长的退火时间。

单晶用火花切割法按指定的方向和形状切割，而不能用锯切割，因机械操作会引起孪晶现象而损坏了单晶。

参 考 文 献

- [1] Б. И. Коган и др., Скандий. (Экономический анализ), Изд. АН СССР, (1963), Москва.
- [2] C.T. Horowitz, *et al.*, Scandium, its occurrence, chemistry, physics,

- metallurgy, biology and technology. Academic press (1975).
- [3] E. J. Pruyot, *U.S. patent*, No. 2874039, (1959); *CA* 53:13028 g; Ger patent, 1009398, (1957); *Z. Erzberg. Metallhütten*, 10(11), 558 (1960).
 - [4] Л. Ф. Ворисенко, *Геохимия*, 3, 222—7 (1958).
 - [5] И. В. Денисова и др., *Цвет. Мет.*, 2, 44—6 (1977).
 - [6] R. C. Vickery, *J. Chem. Soc.*, 245—51 (1955), *Bris.* 770138, (1957).
 - [7] Ю. В. Грановская, *Вестн. Моск. Уни. -та, Хим.*, 15(3), 289—94 (1974); *CA* 82:8106.
 - [8] С. А. Семенов, *Ж. Неорг. Хим.*, 22(10), 2811—15 (1977); *CA88*: 66393.
 - [9] А. Д. Кленов и др., Требования промышленности к качеству минерального сырья, Вып. 68. Скандий, Госгеолтехиздат (1959).
 - [10] Л. В. Фаворская, *Технол. Минералн. Сырья*, 2, 67—73 (1975).
 - [11] W. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 249, 146—197 (1942).
 - [12] Л. В. Фаворская и др., *Технол. Минер. Сырья*, 162—180 (1972); *CA* 85:146245; *Технол. Минер. Сырья*, 2, 45—53 (1975); *CA86*:76356.
 - [13] Э. В. Михайн, *Ж. Неорг. Хим.*, 23(5), 1319—23 (1978); *CA89*:31589
 - [14] T. Ishimoria, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33(10), 636 (1960); 33(10), 1443 (1960);
 - [15] Г. И. Смирнов и др., *Ж. Прикл. Хим.*, 50(10), 2179—82 (1977); *CA* 88:26073; *Ж. Неорг. Хим.*, 22(10), 2801—5; 22(9), 2527—30 (1977).
 - [16] Л. П. Кошулько, *Тр. Каз. Политехнич. Инст.*, 33, 257—8 (1971); *CA79*:8281; *CA* 80:5960; *Изв. ВУЗ, Хим. Химич. Технол.*, 17(7), 966—9 (1974); *CA81*:159735.
 - [17] Л. В. Фаворская и др., *Технол. Минер. Сырья*, 181—7, (1972); *CA* 85:127612; *Ж. Неорг. Хим.*, 19(1), 168—73 (1974) *CA80*:74729; *CA* 85:157426.
 - [18] O. Navrátil, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 42(7), 2126—33; 42(9), 2778—85 (1977); *CA88*:66381; *CA88*:142307; *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 43(11), 2890—6 (1978); *CA99*:110697.
 - [19] В. И. Фадеева и др., *Ж. Неорг. Хим.*, 17(3), 771—5 (1972); *CA* 76: 14545; *Ж. Анал. Хим.*, 29(10), 1918—23 (1974); *CA82*:91688; *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 3, 507—13 (1975); *CA83*:66217.
 - [20] В. Ф. Каменев и др., Орг. реагенты анал. хим. тезисы докл. всес. конф., 4-ый, 1976, 2, 15—16 (1976); *CA87*:173452; *Вестн. Моск. Унив.-та, Хим.*, 17(6), 709—13 (1976); *CA86*:178216; *Ж. Анал. Хим.*, 32(4), 704—7 (1977); *CA87*:173447.
 - [21] С. К. Кочесткова и др., *Вестн. Моск. Уни. -та, Хим.*, 17(2), 243—5; 17(3), 372—3 (1976); *CA85*:198924; *CA86*:34904.
 - [22] A. M. Olivares, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39(11), 2049—51 (1977); *CA* 89:31542.
 - [23] Ю. И. Пинус, *Тр. Моск. Инст. Тонкой Химич. Технол.*, 5(2), 46—9 (1975); *CA86*:22430.
 - [24] Е. А. Казанцев и др., *Ж. Прикл. Хим.*, 49(9), 2111 (1976).

- [25] V. P. Mehta, *Ser. Sci. Technol.*, **13**(10), 933—9 (1978); *СА89*:139763.
- [26] Ю. И. Кудрявский и др., *Изв. ВУЗ, Цвет. Мет.*, **2**, 88—90(1975); *СА83*:103769, *Ж. Прикл. Хим.*, **49**(5), 1191 (1976); *СА86*:146449; *Ж. Неорг. Хим.*, **48**(8), 1670—3(1975); *СА84*:7858; *Ж. Физ. Хим.*, **49**(6), 1520—4; **49**(9), 2355—8(1975); **51**(2), 433—5, **51**(6), 1447—50(1977); *СА83*:209712; 137330; *СА86*:146449; *СА87*:73970.
- [27] Е. А. Казанцев, *Цвет. Мет.*, **9**, 45—7 (1975); *СА84*:93200.
- [28] Л. Н. Филатова и др., *Автор. Свид. СССР*, No. 498953, (1976); *СА84*:152859.
- [29] Ю. В. Грановский, *Ж. Прикл. Хим.*, **47**(10), 2261—5(1974); *СА82*:62429.
- [30] Н. Б. Чернявская, *Ж. Общ. Хим.*, **47**(9), 1933—6(1977); *СА87*:207061.
- [31] Л. Б. Исаева и др., *Вестн. Моск. Уни-та, Хим.*, **12**(5), 586—9(1971); *СА76*:90547.
- [32] В. Д. Эривти и др., *Изв. АН Груз. ССР, Сер. Хим.*, **3**(1), 38—42(1977); *СА88*:83052.
- [33] Л. л. Кашакишвили, *Сообщ. АН Груз. ССР*, **77**(2), 357—60(1975); *СА83*:10177.
- [34] С. М. Баланина, *Тр. Сев.-Кавказ. Горно.-Металлур. Ин-та*, **37**, 72—4(1974); *СА83*:83185.
- [35] Л. д. Скрылев, *Изв. ВУЗ, Горн. Ж.*, **21**(6), 148—9(1978); *СА89*:114529.
- [36] С. А. Семенов, и др., *Цветные Металлы*, **12**, 43—47(1983).
- [37] E. C. Constable, *Coordination Chem. Rev.*, **62**, 131—143(1985).
- [38] В. М. Шатский, *Вестник Моск. Уни-Та, Хим.*, **13**, 653—8(1972).

21.6 钪的分析化学

钪的分析化学与钇和稀土元素的分析化学在某些方面有些近似。早期对于钪的研究进展缓慢,本世纪 60 年代起渐有发展,其分析化学也相应地受到重视。过去的研究在文献中已有评述^[1-3],某些分析方法也已载入手册、专著和学位论文中^[4]。

6.1 分离方法

迄今尚无钪的选择性试剂可不经分离直接测定钪。前面第 5.6 节已述及钪的普通分离方法,基本上也适用于分析化学。现再介绍几种分析化学中常用的色谱分离法。

6.1.1 薄层色谱、柱色谱和纸色谱法^[5]

薄层色谱法比柱色谱和纸色谱法有分离能力高和速度快的优点。有人用二噁烷和 12mol/L 盐酸 (7:3) 的混合液分离 Sc-Y-La, Sc-Sm-Th 和 Sc-La-Lu, 或用二噁烷和 14mol/L HNO₃ (7:3) 的混合液分离 Sc-Sm-Th, Sc-Y-U 和 Sc-La-Th 混合物。展开时间 (development time) 分别为 160 和 90 分钟,偶氮胂 III 用作色谱显色剂。用含茛菪基氧化物 (mesityl oxide) 的各种溶剂混合物,可使钪与 La, Sm, Th, Y 和 Zr 等元素分离。用茛菪基氧化物、乙醇和 5mol/L HNO₃ (5:3:2) 混合液在硅胶-纤维素 (5:1) 上,或用有机溶剂 (丙酮、二噁烷或醋酸) 和 0.005—0.5mol/L 硫酸混合液,在二甲基胺乙基纤维素 (dimethylamino ethyl cellulose) (DEAE)-纤维素和微晶纤维素 (microcrystalline cellulose) 上使钪同许多元素分离。也可用 TBP 和 7—8mol/L 盐酸浸过的纤维素薄层分离钪,或用羧甲基纤维素钠 (sodium carboxymethyl

cellulose) 作薄层,使钪同许多元素分离^[3]。用乙酸甲酯或四氢呋喃作展开剂,纸色谱分离钪、钪和稀土元素^[4]。在三-正辛胺氢溴酸盐 (tri-*n*-octylamine hydrobromine) 浸过的纸上,用 HBr, NaBr 或 NaI 溶液作流动相可分离钪。在间羟苯基醛甲酰胺 (resorcylic formylhydrazone) 浸过的纸上,可使 Sc 与 Ga, Zr 分离。用硝酸或硫氰酸盐溶液作流动相,纸色谱可使钪与钇分离。用浓硝酸饱和的 TBP 作流动相可分离微量钪的 Sc, Ti, Zr, Th, Nb 和 U^[6]。

在硅胶交换柱上,用 pH = 5—6 的 NH₄Ac-HAc 缓冲液,以 2ml/min 的流速,可使钪与稀土元素和伴存元素分离。也可用 0.5mol/L 四丁基连二磷酸 (tetrabutylhydrophosphoric acid) 浸过的纤维柱,分离钪、稀土元素、超铀元素和其它元素。

反向分配色谱法 (revers-phase partition chromatography) 近来受到人们重视。用 0.2mol/L 二壬基萘磺酸 (dimonylnaphthalene sulphonic acid) 的庚烷溶液或中性有机磷化合物浸渍的纸,可使钪同稀土元素分离^[7]。用聚四氟乙烯-TBP 反向分配色谱法可从 4mol/L HNO₃ 溶液中,使 99mgTh 中的 10 μ gSc 和毫克量钇和重稀土元素定量地分离^[8]。

6.1.2 电色谱法^[9]

纸上和薄层电泳法是使钪同稀土元素分离更适当的方法。分离效果与用离子交换剂时一样,但用高电压电泳,它可在更短时间内完成。也可用硅胶、阳或阴离子交换树脂作为载体。用 1% 醋酸浸过的纸在 300V 下电泳,可使钪与稀土元素分离。其它可用的电解质有 1mol/L 乙醇酸或 0.7mol/L 乳酸等。或用 2mol/L α -羟基异丁酸溶液作电解质,用 ⁴⁶Sc 和 ⁹⁰Y 示踪,进行纸上电泳分离钪和钇。

6.1.3 气相色谱法

气相色谱法分离金属络合物,是分析混合挥发性化合物的一

种灵敏、有选择性和快速的方法。 β -二酮与金属形成的螯合物具有气相色谱法所要求的挥发性和热稳定性，且可利用螯合物在有机溶剂中溶解度不同，预先提纯之。通常可藉 $\text{Sc}(\text{acac})_3$ 或 $\text{Sc}(\text{TFA})_3$ 等 β -二酮化物和其它金属相应螯合物的挥发温度不同，控制色谱柱温度使钪挥发分离并进行测定。例如在色谱柱温度 220°C 使 $\text{Sc}(\text{acac})_3$ 挥发，可进行钪的测定。

将含微克量的 $\text{Sc}, \text{Be}, \text{Al}, \text{In}, \text{Rh}$ 等金属的试样溶解后，加三氟乙酰丙酮 (TFA) 并用苯萃取 $\text{Sc}(\text{TFA})_3$ 等螯合物后，在装有涂过 10% 硅油的硅烷化玻璃细珠 (60—70 筛目) 填充的柱中，以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度程序升温，从 100°C 升温到 135°C ，氦气流速为 $83\text{ml}/\text{min}$ ，注入 $4\mu\text{l}$ 样品的苯溶液进行测定，只需 15 分钟即可完成。与此相似，钪和稀土元素与 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮形成的螯合物，用苯萃取后可在含有 2% Apiozon H 的色谱柱中温度为 157°C 时测定钪。也可将它们的异丁酰特戊酰甲烷螯合物的苯溶液 ($1-6.5\mu\text{gSc}$)，喷入温度为 220°C 的色谱柱中，进行钪的测定。

6.2 测定方法

6.2.1 定性检测和鉴定

钪的定性检测和鉴定可用颜色反应和某些仪器来完成。未知混合物中钪的检测可按下列手续操作。①用硫化氢沉淀法分离铜组元素；②从盐酸溶液中使硅和钨酸脱水除去 Si 和 W；用氯仿萃取与铜铁试剂形成的化合物以分离 Fe, Ti, V 和 Cr 等元素；③沉淀 ScF_3 ，分离 Fe, Mn 和 Al；④沉淀碱式酒石酸钪以分离 Fe, Mn, Th, Zr 和 Ce 族稀土元素；⑤用 TBP 从盐酸溶液中萃取钪分离稀土元素；⑥以碘酸盐沉淀除去 Th。此后用显色剂检出和光度法测定钪。但大多数试剂对于钪并非特效，许多元素有干扰。含钪的醋酸溶液加邻-氨基苯胂酸和水杨醛则显深黄色， $0.5\mu\text{g Sc}$ 即可检出，第 III 族其它元素不反应，Th 和 Ti 有干扰。胭脂

虫红与钪反应产生紫色，但硫化氢组元素显著干扰。钪与铝试剂反应产生红色。有人研究了钪与 18 种有机试剂的颜色反应，发现偶氮胂 III, 2,4-氯磺酚 S(2,4-sulphochlorophenol S) 和 2,4-氯磺酚 R 是最适于钪比色测定的试剂。许多羟基蒽醌和 1,1-二羟基偶氮染料与钪产生颜色反应。红紫素在 pH2—3、茜素红在 pH1—3 适于在有 Al, Ce, La 和 Y 存在时检定钪。钪的显色剂还有铬蓝黑 K、单铬绿 C、2,5-二羟基-1,4-苯醌、*o*-羟基醌(*o*-hydroxyquinone) 的化合物、*N*-苯甲酰苯羟胺(*N*-benzoylphenylhydroxylamine)、二甲苯酚橙和桑色素等等。

点滴试验检定钪，可将试液，pH1.5 的缓冲液和 0.02% 甲基百里酚蓝水溶液各一滴混合，若显蓝色则有钪存在。Nd, Pd, Y 和 Zn 无干扰，而 Al, Hf, Zr, Th, Fe³⁺ 的干扰则可加掩蔽剂消除。

钪的化合物的鉴定和结构测定可用红外光谱等工具来完成。

6.2.2 重量法^[4]

钪的重量法由于缺乏高选择性沉淀剂和沉淀的性能不够满意，没有容量法和新仪器法快速而简易，现在重量法只在特殊情况下才应用。前章(5.6.1 节)已介绍许多沉淀剂，但大多数选择性不高，需要先分离干扰元素。焦磷酸盐及其衍生物、磷酸环己六醇、三磷酸腺苷和非亭酸等较有选择地沉淀钪，但 Zr, Ti 和 Th 仍有干扰。重量分析钪的主要方法见表 21.11。还可用吡啶缓冲液沉淀 Sc(OH)₃，灼烧成 Sc₂O₃ 称量。或用巯基苯并噻唑作沉淀剂^[7]。国内有用间硝基苯甲酸、喹啉甲酸-[2]、四氯邻苯二甲酸和苯基乙酸等测定钪的研究报道^[8,9]。

6.2.3 容量法

虽然可将扁桃酸或 8-羟基喹啉钪的沉淀再溶于酸，用容量法测定钪，但其操作反不如其重量法简单。在酸性溶液中钪与砷酸生成 ScAsO₄，在氨性氯化铵溶液中生成 Sc₂(NH₄)₃(AsO₄)₃ 沉淀，可用甲基橙作指示剂，砷酸盐-碘量法测定钪^[10]。容量法测定钪，

最好用络合滴定法,且用指示剂判定终点更为重要,也可用仪器如电位和电流滴定,或离子选择性电极判定终点(见 6.2.4 节)。络合滴定钪的主要指示剂见表 21.12。其中二甲酚橙较常用。近来发

表 21.11 钪的重量分析方法

沉淀剂	称量形式	灼烧或干燥温度(°C)
扁桃酸	Sc_2O_3	800
8-羟基喹啉	$\text{Sc}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NO}$	100—110
苯磺酸	$\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_3$	105
苯亚磺酸 (benzene sulphinic acid)	Sc_2O_3	1000
N-苯甲酰羟胺	$\text{Sc}(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N})_3$	220
草酸	$\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	67—89
肉桂酸	$\text{Sc}(\text{C}_9\text{H}_7\text{CHCOO})_3$	110
2,5-二羟基-P-苯醌	Sc_2O_3	800
联苯酸	联苯酸钪	105—110
安替比林	Sc_2O_3	700—800
氨基比林	Sc_2O_3	700—800
铜铁试剂	$\text{Ba}[\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_2\text{O}_4)_2]$	100
硫氰酸四乙铵	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_3[\text{Sc}(\text{ScN})_6]$	85—90
二苯乙腈酸	$\text{Sc}(\text{二苯乙腈酸根})_3$	120

现偶氮胂 III、2, 4- 氯磺酚 S 和 1-[(2-羟基-3-磺代-5-硝基苯)偶氮]-2-萘酚^[141] (1-[(2-hydroxy-3-sulfo-5-nitrophenyl)azo]-2-naphthol) 也是灵敏的指示剂。滴定液通常用 EDTA、钛试剂或 N-肉桂酰苯羟胺 (cinnamoylphenylhydroxylamine) 等络合剂溶液^[11—13]。

钪可用标准 EDTA 溶液直接滴定,也可先加过量的标准 EDTA 溶液,再用铜、锌、镉、铋、汞、铅、钙或镁溶液回滴定过剩的 EDTA,计算含钪量^[15, 40]。钍、锆、铝、铁和稀土元素等有干扰,应加掩蔽剂或事先除去,或在低 pH 值下滴定和选择适当的指示剂提高其选择性。有人研究过某些试剂作掩蔽剂或缓冲液时对络合滴定钪的影响^[43]。

表 21.12 络合滴定测定铈的指示剂

指示剂	颜色变化	pH	滴定方法
<i>N</i> -苯基苯胍脲酸铁		3.0—5.4	
紫尿酸铵	黄/紫	2.6	
埃铬黑 T	蓝/红	6.1或10—12	羧基络合剂
PAN [1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚]	黄/绀红	2.5	EDTA
二甲酚橙	红/黄	2.2—5.0	EDTA
甲基百里酚蓝	蓝/黄	2.2或6	EDTA
茜素红 S	红/绿	2.0	EDTA
DCPIC ¹⁾	蓝/橙	3.5	EDTA
吡啶铁试剂 2(indoferon 2) ²⁾	蓝/橙	3.5	EDTA
<i>N</i> -苯甲酰苯胍脲	红—紫/黄		EDTA
萘基偶氮脲星 S (naphthyl azoxine S)		4	EDTA
偶氮磺 (sulphonazo)	紫/蓝—桃红	5.0—5.4	
二甲酚橙	紫—红/黄	3—4	EDTA
钍试剂 (Thorin)	桃红/黄	4.5—6.5	
埃铬青 R	紫/黄或桃红	4.5—6.5	钍铁试剂 ³⁾

1) DCPIC, 即 5(3,5-二氯-4-氧代-2,5-环己二烯-1-炔化物)-3-甲基水杨亚胺基二乙酸 [5(3,5-dichloro-4-oxo-2,5-cyclo-hexadiene-1-ylide)-3-methylsalicyliminodiacetic acid];

2) 吡啶铁试剂 2, 即 5(3,5-二溴-4-氧代-2,5-环己二烯-1-炔化物)-3-甲基水杨亚胺基二乙酸;

3) 钍铁试剂 (tiron 或 tyron), 即 1,2-二羟基苯-3,5-磺酸二钠盐 (1,2-dihydroxybenzene-3,5-sulphonate disodium salt).

当 Sc 与 Th 共存时, 加二甲酚橙作指示剂, 用 1,2-二氨基环己烷四乙酸 (diaminocyclohexane tetraacetic acid) 滴定 Sc 与 Th 的和, 另用三乙撑四胺六乙酸 (triethylenetetraaminehexaacetic acid) 滴定 Th, 再差减计算含铈量^[1]。

铈也可在二甲酚橙或甲基二甲酚蓝存在下, 用络合分光光度法测定^[1,16,17]。

6.2.4 电化学法

络合滴定铈时, 也可用电流、电导和电势测量法, 以滴汞或铂片作指示电极进行测定。例如 pH5.4 的含铈溶液加 0.1mol/L *N*-

苯甲酰羟胺 (BPHA) 的乙醇溶液, 则铕完全沉淀, 再用 0.2mol/L KMnO_4 溶液, 电流滴定过量 BPHA 以测定铕, 或在电势 -1.4V 和 $\text{pH}6$ 时用硫酸锌溶液返滴定过量的 BPHA 以测定铕^[1]. 也可用 N -肉桂酰苯羟胺溶液在 $\text{pH}4.5-7.0$ 直接滴定铕^[11-13]. 快速电流滴定含氟物料中的铕, 是加过量 EDTA 溶液, 再在 pH 为 4 的醋酸缓冲液中用氧钪离子电流测定 Sc 以及 Al , Zr 和 Th ^[1]. 含 $\text{Sc}(\geq 0.1\mu\text{g/ml})$ 的混合物, 可用 EDTA 溶液在 $\text{pH}1.82$ 和 1.2V 下电流滴定测定铕^[19]. 还可利用 0.1mol/L 次磷酸盐或次磷酸溶液自动滴定进行电导测定铕^[1]. 也可在 0.05mol/L 铜或铁络合物存在下, 用 0.05mol/L EDTA 溶液直接电势滴定测定铕^[1]. 还有用 EDTA 溶液进行双安培滴定法和用铜灵敏选择性电极络合测定铕等等方法^[1, 20].

极谱分析方面, 在 0.1mol/L KCl , BaCl_2 或 LiCl 溶液作支持电解质中, 可得 Sc^{3+} 的清晰还原波, 它对饱和甘汞电极的半波电势为 -1.84V . 由于 Sc^{3+} 离子水解产生的氢离子几乎同时被还原, 以致铕波的高度与铕浓度不成正比, 但溶液中加入少量盐酸, 则两个波分开, 而氢波在铕波之前, 这种溶液中铕的扩散电流与其浓度成正比. 对分析而言, 最好的支持电解质是含少量盐酸的 0.1mol/L LiCl , 从而使氢波与铕波的大小相同. 有人用铂片作阳极, 用石墨、铝、金和银作静止阴极, 在含盐酸的 1mol/L LiCl 支持电解质中, 直线地增加电势 (从 0.125 到 1V/S), 得到铕的示波极谱与用滴汞电极的相同, 而用旋转电极得到的结果较好. 曾有人认为硫酸铕的还原要经过 Sc^{2+} 阶段, 然后到金属, 但由后来的实验推测, 其第一个波可能是氢波之误, 在极谱实验中 Sc^{3+} 在滴汞电极上将直接还原到金属. 再者在 LiCl 支持电解质中, ScCl_3 与 AlCl_3 的极谱波相似, 只有单一还原波, 而其它稀土氯化物为双还原波^[1].

在各种阴离子存在下, Sc^{3+} 在 SrCl_2 溶液中的示波极谱表明, 在电势为 -0.7 和 0.61V (对饱和甘汞电极) 时出现阴极和阳极尖峰, 这与形成络合 Sc-Sr 氢化物及其氧化有关^[1]. $\text{Sc}^{3+}-\text{NH}_4\text{Cl}-$

铜铁试剂-二苯胍中的络合吸附波可测到 $1 \times 10^{-7} \text{mol/L Sc}$, 它的导数示波图形尖锐而近于对称, 其它稀土元素不干扰, 可试用于矿石分析^[21]。混合稀土中的钪, 可从 MnEDTA^{2-} 溶液中由这些元素置换出锰, 间接极谱测定它。类似地可在稀土元素存在下间接测定 Sc 和 Th。在无水乙腈介质中, 用 0.1mol/L LiClO_4 作电解质, Sc^{3+} 产生两个不可逆的极谱波, 其半波电势为 -1.83 和 -2.29V (对饱和甘汞电极), Sc^{3+} 波的极限电流与钪浓度成正比^[1]。

6.2.5 分光光度测定法

虽然钪能与许多试剂起显色反应, 但有选择性而灵敏者甚少。有人评论钪的分光光度测定方法, 在 16 种较好的显色剂中以偶氮胂 M, 偶氮胂 III 和二甲酚橙较好^[21]。近来人们仍在努力探讨钪的新试剂^[24, 25]。国内曾用茜素磺酸钠测定钨和锡矿石中的钪, 但灵敏度较低^[21]。8-羟基喹啉及其衍生物可用苯或氯仿萃取其钪络合物分光光度测定钪, 若再加其它显色剂, 其灵敏度可提高。例如钪与 5, 7-卤代-8-羟基喹啉和罗丹明 S 形成 1:3:1 的络合物, 在 $\text{pH}=4-6$ 萃入苯中, 在波长 550nm 的吸光系数为 $5.8 \times 10^4 \text{m}^2/\text{mol}$, 检测限为 $0.2 \mu\text{gSc}/3 \text{ml}$, 碱及碱土金属和大多数阴离子无干扰。在 100 倍稀土, Ga, In, Fe^{2+} , Ni 存在下仍可测钪, 而 Fe^{3+} , Sb, Tl, Co, Pb, UO_2^{2+} , MoO_4^{2-} , MnO_4^{-} 有干扰^[26, 27]。某些 3-氰基甲腈 (cyanoformazan) 是灵敏的显色剂^[28, 29]。分光光度法测定钪的某些方法比较见表 21.13。

分光光度法测定钪的试剂还有醌茜素, 葱络酚-2, 6-二磺酸 (anthrarufin-2, 6-disulphonic acid), *p*-硝基苯偶氮铬变酸 (*p*-nitrophenylazochromotropic acid), 乙二醛-双 (2-羟基缩苯胺) [glyoxal-bis (2-hydroxyanil)], 铝试剂 (aurintricarboxylate), 铬变酸 2 B (chromotrope 2B) 或铬变酸 2R, 邻苯二酚紫, 溴甲酚红紫和绿, 溴酚蓝, 二苯乙醇酸, 罗丹明 B, 萘偶氮胂 (naphthylazoxime), 丙基氟 (propylfluorine), 荧光镁试剂 (lumomagne-

表 21.13 分光光度法测定砷的方法^[1]

试 剂	pH	波长 (nm)	吸光系数 (m ² /mol)
5,7-二碘-8-羟基喹啉和罗丹明 S ^[11]	4-6	550	58000
5,7-二氯-8-羟基喹啉和罗丹明 S ^[12]	5	550	36000
铬天青 S 加十六烷基三甲基铵 ^[13]	6.2	590	48000
磺硝偶氮 E ^[10] (sulfonitrazo E)			27000
磺硝偶氮 R ^[10]	2.5	560	20000
偶氮胂 III ^[12]		675	19000
铬天青 S 和十四烷基二甲基苄基氯化铵 (chrome azurol and zephiramine)	5.5	615	13700
埃铬亮紫 B (eriochrome brilliant violet B)	6.0	562	6400
1,5-二安替比林基-3-氰基甲腈 (DACF) (1,5-diantipyrinyl-3-cyanoformazan)	4.8	530	5650
4(2-噻唑基偶氮) 间苯二酚 [4(2-thiazolylazo) resorinol]	8.1	540	5060
桑色素-安替比林	3.7	418	4040
氯磺酚 C (sulphochlorophenol C)	1.2	630	3900
二安替比林基偶氮 (diantipyrinylazo)	4.0	645	3850
9-丙基-1,2,3,7-四羟基-6-荧光酮	5.6	480	3200
镑铬天青蓝 B (pontachrome azure blue B)	6.0	610	3150
色麦蓝 G (chromal blue G) ^[1]	6.0	590	3140
α -(2,4-二羟基苯基-偶氮)-吡啶 [α -(2,4-dihydroxyphenyl-azo)-pyridine]	6.6	515	3100
偶氮胂 M	6.0	664	2850
埃铬天青 G (eriochrome azurol G)	6.0	610	2960
二甲酚橙	6.5	553	2900
铬天青 S (chrome azurol S)	5.0	520	2700
1,5-双 (2'-羟基-3',5',6'-三氯苯基)-3-乙酰甲腈 [1,5-bis (2'-hydroxy-3',5',6'-trichlorophenyl)-3-acetylformazon]	4.7	675	2700

表 21.13(续)

试 剂	pH	波 长 (nm)	吸光系数 (m ² /mol)
偶氮酮 A (azonol A), 即 3-(4-安替比林基偶氮)-戊 烷-二酮 A	1.1	610	2600
溴代邻苯三酚红 (bromopyrogallol red)	6.1	610	2400
底偶氮铬 (stilbazochrome)	1.5	680	2350
二安替比林基甲烷-2-(4-磺苯基偶氮)-铬变酸 [diantipyrilmethan-2-(4-sulphophenylazo)- chromotrope acid]	7.6	580	2130
甘氨酸甲酚红 (glycine cresol red)	5.0	490	2100
埃铬花青 RC (eriochrome cyanine RC)	7.0	535	1900
荧光绿试剂 (lumogallion)	2.0	500	1750
偶氮腓 I	7.9	570	1730
镁试剂 (magneson)	4.6	520	1500
紫尿酸铵 (murexide)	6.0	480	1414
溴酚紫 4BSN (pontacyl violet 4BSN)	6.4	630	1370
偶氮腓 (azophosphon)	2.0	415	1364
N,N'-双 (2-羟基-5-磺苯基)-C-氨基甲腓 [N,N'-bis (2-hydroxy-5-sulphophenyl)-C- Cynoformazan]	5.2	590	1300
槲精 (quercetin)	4.4	435	1280
羧基偶氮腓 III (carboxyarsenazol III)	2.9	660	1070
吡啶铁试剂 (1) (Indoferron (1)) ¹⁾	4.1	600	960
玻非醇 (kaempferol)	4.0	415	840
钛铁试剂 (tiron)	6.0	310	810
8-羟基喹啉	10.2	378	750
茜素红 S	3.5	520	690

- 1) 色麦蓝 G, 即 2''-氯代-4''-硝基-4'-羟基-3,3'-二甲基品红酮-5,5'-二羧酸钠 (2''-chloro-4''-nitro-4'-hydroxy-3,3'-dimethylfuchson-5,5'-dicarboxylate);
- 2) 吡啶铁试剂 (1), 即 2,6-二溴吡啶-3'-甲基-5'-N,N'-二羧甲基胺甲基酚 (2,6-dibromopyridine-3'-methyl-5'-N,N'-dicarboxymethylaminomethylphenol).

son), 偶氮磺 (sulfonazo), 埃铬天青^[32], 吡啶基偶氮甲川^[33] (pyridylazomethine), 磺铬^[34] (sulfochrome), 铬啞烷紫 R^[35] (chromoxane R), 2,2'-(乙烷二氯化物二氮川)二酚^[36] [2,2'-(ethanediyl)denedinitrilo] diphenol], 5-氯代-2-羟基-3[2-羟基-1-萘基]肿酸^[37] (5-Chloro-2-hydroxy-3[2-hydroxy-1-naphthalenyl] arsonic acid), 偶氮肿 Ash, T 或 AE, 偶氮氯磷 (chlorophosphonazo), 氨基酸-2,4-磺氯酚 (anthranilic-2,4-sulfochlorophenol), 甲基百里酚蓝, 2,4-磺氯酚 R, S, T 或 AE, 茈唑希米杜 (stilazokhimidu)^[22], 以及某些膦酸和次膦酸的 *o*-氨基苯基衍生物^[25], 还有某些 *o,o*-二羟基偶氮化合物^[24]等。

钪也可由 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 的沉出或再溶解, 用浊度法测定之。

6.2.6 荧光发光和热致发光法^[4]

钪与桑色素在中性或弱酸性溶液中产生灵敏的荧光反应, 但许多元素有干扰。钪与 5,7-二氯代 8-羟基喹啉 (5,7-dichlorooxine) 产生荧光络合物, 用氯仿萃取后, 在波长 526nm 测其荧光强度, 测定 0.2—10 μg 范围的 Sc。钪与水杨醛乙酰肼 (salicylaldehyde acetylhydrazone) 或间羟苯基醛甲酰肼 (resoroyl aldehyde formylhydrazone) 反应, 用 HClO_4 饱和并萃入异戊醇后, 由其荧光强度测定钪, 检测限度分别为 0.09 和 0.05 μg Sc。水杨醛卡巴肼与钪形成蓝色荧光络合物, 可测定低至 0.002 μg Sc。媒染蓝 31 与钪形成红黄色荧光, 是灵敏的荧光试剂。多羟基黄酮与钪反应, 依 pH 值不同形成发荧光和不发荧光两种络合物。钪与 1,10-邻二氮菲和四溴荧光素 (tetrabromofluorescein) 形成 1:2:2 的络合物用苯萃取后在波长 540nm 的吸光系数为 1.4×10^4 , 可测 0.5—10 μg Sc/10ml^[38]。β-羟基萘醛酰肼甲氧基苯甲酸, 在 pH = 2.2 用 50% 丙酮萃取, 在波长 505nm 可测 0.02—3 μg Sc。羟基络合物在 0.01mol/L HCl 中与钪形成的络合物, 在波长 430nm 可测 0.1—1 μg Sc。β-羟基萘醛茴香酐用于测稀土中的钪^[39]。2,4-二羟基苯醛缩氨基脲 (2,4-dihydroxybenzaldehyde semicarbazone)

是测定钪最好的试剂,测定范围为 2—400ng/mlSc^[41]。荧光法测定钪的试剂,还有水杨酸苯酯^[42](phenylsalicylate),水杨醛缩氨基脲(salicylal semicarbazide),3,5-双(二羧基甲基氨基甲基)-4,4'-二羟基反式芪[3,5-bis(dicarboxymethylaminomethyl)-4,4'-dihydroxy trans stilbene],5-羟基铬(5-hydroxychrome)及其衍生物,超铬石榴红 Y(supperchrome garnet Y)(CI 媒染红 5),4-甲氧基苯甲酸(4-methoxybenzoic acid)的 2-羟基-1-萘甲撑酰肼(α -hydroxy-1-naphthmethylenehydrazide)(偶氮胂 III)等^[41]。

发光法在氧化钪制备中用以测定微量稀土杂质。用 X 射线或紫外线激发,可测定钪酸钪或磷酸钪荧光物中稀土离子的发光强度,其灵敏度为 $n \times 10^{-6} - n \times 10^{-7}\%$ ^[41,42]。

藉加热引起荧光体发光的热致发光法,是测定痕量元素的新方法。将含痕量钪的 CaO 基质置于氢扩散焰的外缘时,则钪产生蓝色辐射,此法能测定少到仅只 1ng 的 Sc^[41]。

6.2.7 火焰光谱和原子吸收光谱法^[41]

火焰光谱是以火焰作为原子激发源和吸收介质。离解能是试样原子化的重要因素之一,ScO 的离解能平均为 674kJ/mol,其稳定性高,因此需要在高温下分解成原子。在乙炔-空气焰中研究钪的原子发射或原子吸收光谱,在火焰中的最佳位置,是在富燃焰的蓝焰层和外焰层之间的中间层。测定钪的灵敏光谱线波长为:325.569,326.990,327.362,390.748,391.181,393.338,399.66,402.040,402.369,405.455,408.240,416.518 和 415.235 nm 等。钪的分析标定,在 1—10%Sc₂O₃ 范围时,宜用波长 391.181nm 线,而在 10—100%Sc₂O₃ 时用 326.940nm 线。用 N₂O-C₂H₄ 焰在波长 391.2nm 测定 Sc 的极限为 0.2 μ g。当用 2.5%8-羟基喹啉-丁醇萃取后,在波长 391.18nm 测定钪的灵敏度为 0.06 μ g Sc。在预先混合的 N₂O-C₂H₄ 焰中,火焰原子发射法测定钪最灵敏的波长为 391.181nm。

用火焰原子吸收光谱法测定钪；若以产生 1% 吸收的钪浓度表示灵敏度，则在波长 391.18nm 时为 $8 \times 10^{-3}\%$ ，而在波长 390.75nm 和 402.37 nm 时为 10 μg 。F⁻ 离子严重干扰测定，而中等量的 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 离子稍影响钪的吸收率。用 50—75% 丙酮作溶剂时将降低其灵敏度。加 100 μg 钾则显著增加吸收率并降低铝等的干扰。非火焰原子吸收光谱，当用高频发生器供给固体阴极灯作为光源时，只需短时（30s）曝光。

火焰原子发射光谱法的检测限优于火焰原子吸收光谱法，而直流电弧光谱比火焰原子发射光谱灵敏。

6.2.8 原子荧光光谱法^[1]

曾有人用 N₂O-C₂H₄ 焰研究过钪和其它元素的原子荧光光谱性质；近来则用脉冲的可调谐的染料激光器作原子荧光光谱的激发源，激发钪的原子荧光。其最强发射线有 391.18, 390.75, 404.04 和 402.37nm。在激光激发波长为 391.18nm 和原子荧光波长为 402.37nm 测定钪时，检测限为 0.01 $\mu\text{gSc/ml}$ ，此值比原子吸收光谱（0.1 μg ）和火焰发射光谱法（0.03 μg ）为优。无极放电灯用于钪的原子荧光光谱只有初步报道，用其它激发源的钪原子荧光光谱目前还很少研究。

6.2.9 X 射线荧光法

对于钪的 X 射线 K 和 L 光谱线的波长特性、X 射线吸收限的能量和不同波长时的质量吸收系数等文献中已有报道，并已发展到用放射性同位素激发的荧光光度计和用普通空气光径的 X 射线光度计测定水溶液中钪的方法。用 X 射线荧光法测定合金小试样（0.2mg）中的钪和其它过渡金属时，可达到精确度 1% 和检测限为 0.002mg。纯金属和合金试样经初步分离后，可用有 Cr 靶和 LiF 晶体作反射器的 X 射线摄谱仪测量 K 线以定量测定钪，但用 W 靶比 Cr 靶好。地质样品可用离子交换分离钪、钇和稀土元素，再用 X 射线荧光法测定各个元素，精确度为 $\pm 10\%$ ，检测限为

0.5 μg 到百万分之几^[4]。

6.2.10 发射光谱

发射光谱已用于直接测定纯稀土基质中的痕量钪，或各种物质中的痕量钪经初步分离后的测定，以及矿石、矿物和其它物质中大量钪的定量测定。在 247.0—350.0nm 光谱区内，钪的最强谱线有 335.373, 335.968, 336.127, 336.193, 336.895, 337.215 和 254.520, 255.238, 255.582, 256.023, 256.318nm 两组。通常宜用前一组谱线测定钪，但应注意 Sc 线 336.127nm 与 Ta 线 336.127nm 重合。另有报道最灵敏的钪线有 424.2829, 402.3688 和 391.1810 nm，可检测钪含量低到 0.0001% 或更少的钪试样。在碳弧中挥发 5mg Sc_2O_3 约需 3—5 分钟，故测定矿物试样时应使试样挥发尽。光谱的激发一般用直流电弧，也可用交流水平电弧。内标最好用 La，也可用 Zr, Pd, Ca 或 Fe。测定辉石中的钪，可用 1% La_2O_3 作内标，使用线对 (La:Sc) 为：426.359:424.683, 432.251:432.073 和 432.251:431.409nm。测定铝土矿等含量为 0.006—0.10% Sc_2O_3 时的标准误差为 $\pm 1.5\%$ ，使用线对 La:Sc 为：333.749:335.373, 338.091:336.895 和 424.658:424.683 nm。用化学法分离钪和稀土并以 Fe 作内标，使用线对 Sc:Fe 为 402.37:400.97, 402.04:400.97 (Er402.05), 361.38:360.32, 364.28:360.32 nm。在 360—450nm 光域，如果在空气中用石墨电极摄谱，钪和稀土的某些谱线常被氦带所掩蔽，为了消除氦带而应当用氧-氩气氛摄谱。用红宝石激光作激发源，在波长 361.38nm 测定 NaCl 基质中的钪，检测限为 2 μg 。等离子流激发发射光谱，在波长 424.6 nm 的检测限为 0.4 μg Sc/ml。

6.2.11 质谱分析^[5]

质谱分析是痕量元素分析的重要方法之一，可以测定半导体材料中的超痕量元素。火花源质谱仪测定固态中许多元素的最高绝对检测限可达 10^{-3} — 10^3ng 。用固体源火花质谱分析地质物

料中痕量元素,测定钪的发火花的条件是:电火花电压 25KV,脉冲循环速度 300S^{-1} ,脉冲宽度 $200\mu\text{s}$ 。降低电火花电压到 20KV,则测定钪和稀土的灵敏度提高,检测限由 $0.2-1\mu\text{g}$ 降到 $0.02-0.15\mu\text{g}$ 。用火花源质谱仪可同时测定生物物质中的钪和其它 30 种元素。有人用 Bendix 14-107 飞行时间质谱仪 (time of flight mass spectrometer) 研究过钪的 2,2,6,6-四甲基庚烷二酮 (2,2,6,6-tetramethylheptanedione) 络合物 $\text{Sc}(\text{THD})_3$ 的质谱。飞行时间质谱仪可直接与气体色谱结合,分析钪和其它稀土元素螯合物。各种激光源用于质谱可测定各种物料中的钪。此外用质谱法研究过氟化钪,还可测定半导体砷化镓或砷化镓中的杂质钪,在其它方面也有其应用。

6.2.12 中子活化分析

中子活化分析是元素定量分析最灵敏的方法。迄今已发表了很多关于钪活化分析应用的论文,其中多半是高通量热中子活化分析。有用仪器的无损型和结合放射化学的“破坏型”两种方式。 ^{45}Sc 在 0.887MeV 和 1.119MeV 有两个强峰,后者可能有 ^{152}Eu 的 1.112MeV, ^{182}Ta 的 1.12MeV 和 ^{65}Zn 的 1.115MeV 波峰干扰,不过 Eu 和 Ta 的丰度低,其干扰微小,而钪的测定多用 0.889MeV 波峰。用 14MeV 中子发生器产生中等通量的 10^9 快中子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$,照射试样 5 分钟,对于具有能量为 0.511MeV 的 ^{45}Sc 的 γ -谱仪测定钪的检测限为 $20\mu\text{gSc}$ 。在热中子通量 $10^{13}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 下照射最多 1 小时,对于 γ -射线能量为 0.889MeV 时 ^{45}Sc 的 β 计数测定钪的检测限为 $0.002\mu\text{gSc}$,用 γ -谱仪时检测限为 $0.004\mu\text{gSc}$ 。中子活化分析可用于测定各种物料中的钪:包括植物、土壤、江河和海水、环境污染物、许多金属和合金、钢材、高纯硅和锗、岩石和陨石等地质物料、海洋生物和人体组织等。国内用 $\text{Ge}(\text{Li})\gamma$ -谱仪在中子通量 $(6-9) \times 10^{13}\text{n}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 时非破坏性测定反应堆用铝合金材料和高纯硅中的钪等 22 种元素,也结合放射化学分离用于分析地质样品,吉林陨石雨,珠穆朗玛地区冰雪和河水以及环境污染物中的

钪,并在医学上用于心脏样品中痕量钪的测定^[21]。

6.2.13 其它方法

钪分析化学解决特殊问题的某些重要方法,有涉及固体状态和原子性质的核磁共振测定,还有X射线衍射,穆斯堡尔波谱(Mössbauer spectrometry)和喇曼光谱等。

金属离子配合基滴定液[L-(+)-组氨酸一氯化氢(histidine monohydrochloride), L-(+)-组氨酸或 D-(-)-1,2-丙烯二胺]的应用,对于钪的分析化学可能是有意义的。最近发展了用旋光分光滴定(Spectropolarimeter titration)^[43]测定 10^{-4} — 10^{-3} mol/L 范围的 Sc 和 3d 过渡元素的新方法。用旋光的和强立体特性的螯合剂 D-(-)-1,2-丙烯二胺四乙酸(1,2-propylenediamine tetraacetic acid) [D-(-)-PDTA] 作滴定剂,滴定 0.1M Sc(NO₃)₃ 溶液,在 pH = 5.0 和波长为 365nm 用光电分光偏振计测定其旋光。将测得的摩尔旋光(molecular rotation)(以 $\text{deg} \cdot \text{ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示)对 D-(-)-PDTA 溶液的体积作图,曲线的开始部分相当于 Sc-(-)-PDTA 络合物的生成,第二部分为过量的 Na₂D(-)-PDTA,两线的交点即为等当量点。

参 考 文 献

- [1] C. T. Horovitz *et al.*, Scandium, its occurrence, chemistry, physics, metallurgy, biology and technology, Academic press (1975).
- [2] З. П. Гусева, *Сб. Статей Всес. Заочного Политехнического Института*, **32**, 61 (1964).
- [3] Ю. Г. Еремьян и др., *Завод. Лаб.*, **35**, 1425-31 (1969).
- [4] 庞淑薇、梁树权, *化学学报*, **28**(3), 148—152(1962); **30**(2), 160—165(1964).
- [5] 马惠昌、倪哲明、梁树权, *化学学报*, **30**(4), 388—393(1964).
- [6] 胡之德, *科学通报*, **14**(9), 63(1963).
- [7] T. I. Pirta, *Rev. Chem. (Bucharest)*, **11**(6), 336—8, (1960); *Anal. Absstr.*, **61**, (1961).
- [8] 林长山等, *科学通报*, **17**(2), 81(1966).
- [9] 梁树权等, *化学通报*, **28**, 12, 110, 139(1962).
- [10] Б. С. Валиев и др., *Азерб. Хим. Ж.*, **3**, 80-4 (1976); *СА87*: 77818.
- [11] Н. Сведиене, *Ж. Анал. Хим.*, **33**(1), 60-4 (1978); *СА89*: 139767.

- [12] Н. М. Шенна и др., *Ж. Анал. Хим.*, **29**(10), 1924-8 (1974); *СА82*: 80075.
- [13] Г. Л. Олиференко и др., *Ж. Анал. Хим.*, **30**(10), 1947-50 (1975); *СА84*: 159200.
- [14] Н. Н. Высокова, *Авт. Свин. СССР*, No 584246, (1977); *СА89*: 122633.
- [15] С. П. Оносова, *Ж. Анал. Хим.*, **33**(3), 489-92 (1978); *СА89*: 70201.
- [16] В. И. Корнев, *Ж. Анал. Хим.*, **32**(8), 1533-6 (1977); *СА 88*: 114701.
- [17] К. Вутгаз *et al.*, *Смет. Zvest.*, **30**(5), 648-57 (1976). *СА87*: 94858.
- [18] В. Н. Тихонов и др., *Ж. Анал. Хим.*, **33**(10), 1904-10 (1978); *СА90*: 114398.
- [19] А. К. Жаданов и др., *Узб. Хим. Ж.*, **5**, 8-16 (1976); *СА86*: 50247.
- [20] L. Sucha, *Sb. Vuz. Sk. Chem.-Technol. Praha, Anal. Chem.*, **Н9**, 99-107 (1973), *СА81*: 72211.
- [21] 罗文宗等, *分析化学*, **7**(5), 400 (1979).
- [22] Р. И. Бочрова и др., *Физ. Хим. Методы Иссл. Анал. Биол. Объектов Некот. Технол. Матер.*, **34-43**, (1971); *СА78*: 143352.
- [23] 冶金部地质研究所, «矿石中稀有和稀散元素的化学分析», 冶金工业出版社 (1960).
- [24] Е. Н. Должникова и др., *Орг. Реагенты Анал. Хим.*, Тезисы Докл. Всес. Конф., **4 чет.**, **1**, 15-16 (1976); *СА87*: 145264.
- [25] Н. Н. Высокова и др., *Орг. реагенты анал. хим.*, Тезисы докл. всес. конф., **4 чет.**, **1**, 89-90 (1976); *СА88*: 44406.
- [26] 倪哲明等, *化学学报*, **30**, 296-300 (1964).
- [27] И. М. Коренман и др., *Тр. Хим. Химич. Технол.*, **3**, 58-9. (1974), *СА83*: 187875 *Физ.-Хим. Методы анал.*, **1**, 49-50 (1976); *СА88*: 68515.
- [28] С. Р. Оносова, *Гр. Инст. Хим. Урал. Научн. Центр., АН СССР*, **30**, 73-8 (1974); *СА85*: 13348.
- [29] В. М. Островская, *Авт. Свин. СССР*, No. 558202 (1977); *СА87*: 210655. *Авт. Свин. СССР*, No. 595347 (1978), *СА88*: 182042; *СА87*: 145267.
- [30] Т. К. Бахматова и др., *Ж. Анал. Хим.*, **31**(2), 292-7 (1976); *СА85*: 136653.
- [31] В. Н. Тихонов и др., *Изв. ВУЗ, Хим. Химич. Технол.*, **21**(8), 1116-20 (1978); *СА89*: 208550.
- [32] C. Vekhande *et al.*, *Microchem. J.*, **23**(1), 28-41 (1978); *СА89*: 16175.
- [33] Z. Holzbecher, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **41**(5), 1506-15 (1976); *СА86*: 182410.
- [34] А. С. Архангельская и др., *Орган. реактивы в анализе*, **2**(4), 86-91 (1976); *СА88*: 44388.
- [35] Н. Ф. Лиенко, в сб. *Органич. реактивы в анализе*, **1**(3), 68-71 (1975); *СА86*: 132967.
- [36] B. S. Gary, *Surv. Sci.*, **44**(5), 156-7 (1975); *СА83*: 37159.
- [37] Н. Н. Высокова и др., *Авт. свин. СССР*, No. 594441, (1978); *СА88*: 182041

- [38] М. А. Матвеев и др., *Ж. Анал. Хим.*, **32**(11), 2143-6 (1977); Орг. реагенты анал. хим. тезисы докл. всеос конф. 4 чет., **2**, 133-6 (1976); *СА88*: 15448; *СА88*: 44426.
- [39] Д. П. Шальбув, *Зав. Лаб.*, **41**(2), 129-159 (1975).
- [40] К. Морисиге, *Ж. Анал. Хим.*, **73**(2), 245-54 (1974); *СА82*: 92626.
- [41] С. В. Бельтюкова, *Укр. Хим. Ж.*, **43**(6), 641-4 (1977); *СА87*: 210561.
- [42] С. А. Гава и др., *Ж. Анал. Хим.*, **31**(1), 2129-32 (1976); *СА87*: 15409.
- [43] R. J. Palsha *et al.*, *Anal. Chem.*, **42**, 47-51 (1970).

22. 稀 土 元 素

22.1 稀土元素化学

1.1 绪 论

1.1.1 稀土元素的发现与历史

稀土元素的发现与确证经历了一段漫长而曲折的过程。1781年,瑞典人 L. Arrhenius 在瑞典斯德哥尔摩附近的伊特比(Ytterby)小镇上发现了一种异常的黑色矿物,这就是一种稀土矿物。1784年芬兰著名化学家 J. Godolin 研究了这种矿物,从中分离出一种新的土性化合物,其含量达 38%,它的性质部分与氧化钙相似,部分与氧化铝相似,但又不是二者。他根据矿石原产地是伊特比,而将这种土性化合物称为“钇土”(yttria)。1803年德国化学家 M. H. Klaproth、瑞典化学家 J. J. Berzelius 和 W. Hisinger 同时在瑞典的另一种矿物中(最早由 A. F. Crostedt 于 1751 年发现)分离出一种新的浅黄色的土性化合物,其性质与“钇土”相似,命名为“铈土”(ceria)。现在我们知道,当时发现的“钇土”和“铈土”就是钇组稀土元素和铈组稀土元素的氧化物。

应该指出,稀土元素开始被发现时,只是得到它们的氧化物,被称之为“钇土”、“铈土”等,而且不可能是纯净的一种元素的氧化物,只不过含某一元素的成分较多而已。而早先的化学家,直至 18 世纪末,一般均是将元素的氧化物——土(主要是指具有碱性、不溶于水、加热不易熔化也不发生变化的物质)当作元素的。因此,“钇土”和“铈土”的发现即被认为是发现了钇元素和铈元素。

当时,人们认为“钇土”和“铈土”是两种纯物质,后来因为不同的研究者制得的这两种物质的性质各不相同,使人们开始意识到“钇土”与“铈土”的复杂性,并开始了艰苦的分离工作。1839年, C. G. Mosander 将“铈土”制得的硝酸盐进行热分解,然后用稀硝

酸沥取热分解产物,结果从沥取液中发现了一种新的土性化合物,定名为“镧土”(lanthana),同时仍用“铈土”这一旧名称呼不溶于稀硝酸中的氧化物。1841年,当 Mosander 用稀硝酸来处理“镧土”时,又从中沥取到一种玫瑰色的新化合物,并把它命名为“镨土”(didymia)。现在知道,前者是镧的氧化物,后者是镨、钕的混合氧化物。

对“铈土”进行分离所取得的成功激励 Mosander 着手“铈土”的研究。1843年, Mosander 发现,采用分级沉淀法可将“铈土”分离成三种形式的氧化物。一种为白色,量最多,他仍沿用旧名称为“铈土”;另一种是黄色氧化物,量最少,称为“铈土”(erbia);第三种是粉红色氧化物,量居中,称为“铈土”。

不少人对 Mosander 的工作进行了重复,并引起过不少争议。在这过程中,1860年 N. J. Berlin 将 Mosander 的“铈土”改称为“铈土”,而大约于1878年 M. Delafontaine 又将 Berlin 的“铈土”改称为“铈土”,这种改动一直沿用至今。

Mosander 的工作导致出现了一个寻找稀土元素的兴盛时期。1878年,瑞典化学家 J. -C. G. de Marignac 将来自硅铈铈矿的硝酸铈土少许加强热分解,然后用水沥取,从所获得的块渣中获得两种氧化物,一种是红色,仍保留旧名“铈土”;另一种为白色,取名为“铈土”(ytterbia)。1880年,他对铈土进行研究也分得了两种氧化物,一种是褐色,仍称为“铈土”,另一种是白色,暂称为 Ya,后来被命名为“钆土”(gadolina)。

1879年,瑞典人 L. F. Nilson 在 Marignac 研究的基础上,从硅铈铈矿石和黑稀金矿中提取到“铈土”,并将它制成硝酸盐,他用 Marignac 的方法将这种盐分解以后,从“铈土”中得到了少许极纯净的氧化铈,另外还得到了一种当时未知的土质氧化物,称为“铈土”(scandia)。

1879年,瑞典化学家 P. T. Cleve 在研究把“铈土”和“铈土”分离出去后的“铈土”时,注意到铈的原子量并非恒定,最后终于将其分离出三种成分,即“铈土”、“铈土”(holmia)、“铈土”(thulia)。

1886 年法国人 L. de Boisbaudran 采用分步沉淀法在“铈土”中又分离出一种新的氧化物，称为“镨土”（dysprosia）。1907 年，G. Urbain 又将“镨土”分成二种性质完全不同的氧化物，一种命名为“新镨土”（neoytterbia），现在简称为镨（ytterbium）；另一种命名为“镧土”（lutecia）。

这样，原来的“铈土”便分成了氧化钪、氧化铈、氧化铈、氧化铈、氧化铈、氧化镧、氧化镧、氧化镧八种元素的氧化物。

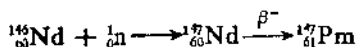
对铈土的研究是和钪土同时进行的。1879 年 Boisbaudran 将氢氧化铵加入到“镧土”的溶液中，发现在“镧土”未沉淀之前已有另一种土质沉淀，他称为“钐土”（samarita）。1886 年，他从“镧土”中又寻得了另一种新的氧化物，经研究证明和 Marignac 称之为 Ya 的物质是同一种东西，最后取名为“钐土”。1885 年，奥国化学家 C. A. von Welsbach 将硝酸镧铵反复分离，把“镧土”分离成两种土性氧化物，其中一种呈绿色，称为“镨土”（praseodimia），另一种称为“铈土”（neodymia）。

藏在“铈土”中的最后一个稀土元素铕（Eu）是 1901 年法国化学家 E. A. Demarcay 发现的，他将硝酸钐铵按分级沉淀法作了一次极精密的分析，结果发现了这种元素的氧化物。

这样旧日的“铈土”终于分解成氧化铈、氧化镧、氧化镧、氧化铈、氧化钐、氧化钐、氧化钐、氧化钐七种元素的氧化物。

钷（Pm）存在的第一次无可争辩的证明是 1945 年美国田纳西州橡树岭的克林顿国家实验所 J. A. Marinsky, L. E. Glendenin 和 C. D. Coryell 的工作，从 ^{235}U 的人工裂变产物的离子交换柱上辨认出 $^{147}\text{Gd}^{3+}$ 所产生的淋洗带，取名为钷（Promethium）。

Pm 原由铕裂变而来，也可由中子轰击 Nd 而人工获得：



这样，全部稀土元素，包括钷，共 17 个元素均被发现，从首次制得“铈土”到最后一个放射性元素钷被发现跨越了三个世纪，共经历了 150 多年。

过去，钷一直被认为是从反应堆裂变产物中获得的人造元素，但在1965年，人们在处理天然高品位铀矿时发现了 ^{147}Pm 。O. Erämetsä 从600t 铀矿中提取了350mg ^{147}Pm ，这是因为天然的富铀矿好比一座天然的原子反应堆，由于存在有足够的中子缓慢进行着天然核裂变，从而生成了 ^{147}Pm 。这样一来，钷就不再是人造元素了。

1.1.2 稀土元素的存在与分布

依据地壳厚度16km所计算出的稀土元素在地壳岩石圈中的丰度列于表22.1中，稀土元素稳定同位素的相对丰度列于表22.2中。

为了比较稀土元素在地壳中的含量，表22.3按丰度大小的顺序排列了各种元素的克拉克值。

表 22.1 稀土元素的丰度

核电荷数	元素符号	地壳岩石圈		
		g/t(ppm)	重量(%)	原子数/ 10^{24} 原子
57	La	18.3	1.83×10^{-3}	12.8
58	Ce	46.1	4.61×10^{-3}	32.1
59	Pr	5.53	5.53×10^{-4}	3.89
60	Nd	23.9	2.39×10^{-3}	16.2
61	Pm	4.5×10^{-20}	4.5×10^{-21}	—
62	Sm	6.47	6.47×10^{-4}	4.19
63	Eu	1.06	1.06×10^{-4}	0.68
64	Gd	6.36	6.36×10^{-4}	3.94
65	Tb	0.91	9.1×10^{-5}	0.56
66	Dy	4.47	4.47×10^{-4}	2.69
67	Ho	1.15	1.15×10^{-4}	0.68
68	Er	2.47	2.47×10^{-4}	1.44
69	Tm	0.20	2.0×10^{-5}	0.113
70	Yb	2.66	2.66×10^{-4}	1.49
71	Lu	0.75	7.5×10^{-5}	0.37
39	Y	28.1	2.81×10^{-3}	30.7

表 22.2 各种元素在地壳中的重量百分数

元素	重量(%)	元素	重量(%)	元素	重量(%)	元素	重量(%)	元素	重量(%)
O	47.2	Cr	0.02	Ge	7×10^{-4}	Br	1.6×10^{-4}	Tc	1×10^{-6}
Si	27.6	Zr	0.02	Cs	7×10^{-4}	Ho	1.15×10^{-4}	Ru	5×10^{-7}
Al	8.80	V	0.015	Sm	6.47×10^{-4}	Eu	1.06×10^{-4}	Pt	5×10^{-7}
Fe	5.10	Cu	0.01	Gd	6.36×10^{-4}	W	1×10^{-4}	Au	5×10^{-7}
Ca	3.60	N	0.01	Be	6×10^{-4}	Tb	9.1×10^{-5}	Ne	5×10^{-7}
Na	2.64	Ni	0.008	Pr	5.53×10^{-4}	Lu	7.5×10^{-5}	Rh	1×10^{-7}
K	2.60	Li	0.0065	As	5×10^{-4}	Se	6×10^{-5}	Re	1×10^{-7}
Mg	2.10	Zn	0.005	Sc	5×10^{-4}	Cd	5×10^{-5}	Ir	1×10^{-7}
Ti	0.60	Ce	0.0046	Dy	4.5×10^{-4}	Sb	4×10^{-5}	Xe	3×10^{-6}
H	0.15	Sn	0.004	Ar	4×10^{-4}	I	3×10^{-5}	Kr	2×10^{-6}
C	0.10	Co	0.003	Hf	3.2×10^{-4}	Tm	2×10^{-5}	Pa	1×10^{-10}
Mn	0.09	Y	0.0028	B	3×10^{-4}	Bi	2×10^{-5}	Ra	1×10^{-10}
P	0.08	Nd	0.00239	Mo	3×10^{-4}	In	1×10^{-5}	Po	3×10^{-14}
S	0.05	La	0.0018	U	3×10^{-4}	Ag	1×10^{-5}	Ac	6×10^{-14}
Cl	0.045	Pb	0.0016	Tl	3×10^{-4}	Hg	7×10^{-6}	Pu	1×10^{-13}
Sr	0.04	Ga	0.0015	Yb	2.66×10^{-4}	Os	5×10^{-6}	Rh	7×10^{-16}
Rb	0.03	Nb	0.001	Er	2.47×10^{-4}	Te	1×10^{-6}	Pm	4.5×10^{-20}
F	0.027	Th	8×10^{-4}	Ta	2×10^{-4}	Pd	1×10^{-6}		

比较表 22.1 和表 22.2 的数据,可以看到,稀土元素在地壳中的总的分布量为 153g/t,其中,钕含量最高,其次是钇、铈、镧等。钪组稀土元素(即轻稀土元素,包括 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu)的分布量较钇组稀土元素(即重稀土元素,包括 Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y)为大,前者的克拉克值为 101g/t,后者为 47g/t,两者之比约为 2.15。各个稀土元素的分布极不均匀,从 La 到 Lu,元素分布量呈波浪式下降趋势。一般说来,原子序数为偶数的含量较其相邻的奇数元素为高,因此是符合奥多-哈尔根斯规则 (Oddo-Harkins rule) 的。

从地球化学观点来看,稀土元素是分散亲石元素,虽然在海水和某些植物中均发现有稀土元素存在,但其含量甚微。在地壳中,稀土元素集中存在于岩石圈,然而在各种矿石中,稀土元素含量也

颇不均匀,它们主要富集在花岗岩、碱性岩和碱性超基性岩以及与它们有关的矿床中。

我国稀土资源与国外相比具有储量大、分布广、矿种全、类型多等特点,为我国稀土工业以及稀土的科学研究提供了优越条件。其中内蒙古白云鄂博矿区的稀土氧化物储量即达1亿吨左右,如

表 22.3 稀土元素稳定同位素的相对丰度

元素名称	质量数	丰度(%)	元素名称	质量数	丰度(%)	元素名称	质量数	丰度(%)
La	137	0.089	Eu	151	47.9	Er	162	0.14
	139	99.911		153	52.1		164	1.56
Ce	136	0.190	Gd	151	0.20		166	33.4
	138	0.254		154	2.1		167	22.9
	140	88.5		155	14.8		168	27.1
	142	11.1		156	20.6		170	14.9
Pr	141	100		157	15.7	Tm	169	100
				158	24.8			
Nd	142	27.2		160	21.8	Yb	168	0.135
	143	12.2	Tb	159	100		170	3.1
	144	23.8					171	14.4
	145	8.3	Dy	156	0.057		172	21.9
	146	17.2		158	0.100		173	16.2
	148	5.7		160	2.3		174	31.6
	150	5.6		161	19.0		176	12.6
Sm	144	3.1		162	25.5	Lu	175	97.39
	145	$<2 \times 10^{-3}$		163	24.9		176	2.61
	146	15.1		164	28.1	Y	89	100
	147	11.3	Ho	165	100			
	149	13.9						
	150	7.4						
	152	26.6						
	154	22.6						

果对铁矿体外围的白云石型铈稀土矿石进行勘探,则储量肯定还会大大增加,我国是世界上最大稀土资源国已确定无疑。在我国,

几乎已知的所有具有工业意义的 20 多种稀土工业矿物均有发现并具有实际利用价值,其中有的矿物,如易解石,在国外几乎不具有工业价值,但在我国却有一些矿物中含量颇具规模;有的矿物,如褐钨铋矿,在国外开采意义也不大,但在我国却形成了规模甚大的工业矿床。此外,如氟碳铈钍矿及褐钨铋矿等矿物均为我国首先发现的新矿物。

1.2 稀土元素及其性质

这里所谓的性质主要是指作为 IIIB 族成员的钇(Y, 39)、镧(La, 57)和镧系(Ce→Lu)等 16 种稀土元素的中性原子以及相应的各种氧化态的正离子的性质。当然,这些性质必定会影响稀土单质及其化合物的各种物理和化学性质。下面仅就稀土元素的物理性质(光学的、磁学的、核的性质)、原子及离子半径、氧化态及电极电势等方面加以简要的介绍。

1.2.1 稀土元素的电子层结构及物理性质

众所周知,除钇以外,从镧到镥(57→71)的基态外围电子构型(或称价电子层构型)可以用 $4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$ 来表征, f 与 d 电子数之和不大于 15, d 电子数有从 0 到 1 的变化,这可由表 22.4 看出。例如中性镧原子的基态构型为达到 Xe 的原子结构($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$)以后另有三个电子在高能的 $5d$ 及 $6s$ 轨道中,即其基态的特征构型为 $5d^1 6s^2$ (即 $4f^0$ 的全空状态)。钪(21)、钇(39)、镧(57)的共同的特征构型为 $(n-1)d^1 ns^2$,其中钪的 $n=4$;钇的 $n=5$;镧的 $n=6$,因而共同属于 IIIB 族的成员(铈的 $n=7$)。从铈(58)的 $4f^1 5d^1 6s^2$ 和钆(64)的 $4f^7 5d^1 6s^2$ (即 $4f^7$ 的半满状态)到镥(71)的 $4f^{14} 5d^1 6s^2$ (即 $4f^{14}$ 的全满状态)完成了 $4f$ 的 7 个轨道中 14 个电子的填充。由于镧原子没有 $4f$ 电子,似应被排除在镧系之外,但又因为镧和其后的元素性质上非常相似,所以经常和其后的镧系放在一

起讨论。

镧系原子及阳离子的基态构型常用发射光谱的数据来确定。列于表 22.4 中的原子 (Ln^0) 及气态离子 Ln^{3+} 的构型与光谱和原子束共振法的测定数据最为符合。

表 22.4 镧系元素的基态外围电子构型

原子序数	元素符号	构型 (光谱项)			
		Ln^0	Ln^+	Ln^{2+}	Ln^{3+}
57	La	$5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$	$5d^1 (^2F_5)$	$5d^2 (^2D_{3/2})$	$4f^0 (^1S_0)$
58	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2 (^4G_5)$	$4f^1 5d^1 6s^2 (^4G_{7/2})$	$4f^1 (^3H_4)$	$4f^1 (^3F_{3/2})$
59	Pr	$4f^2 6s^2 (^4I_{9/2})$	$4f^2 6s^2 (^4I_6)$	$4f^2 (^4I_{11/2})$	$4f^2 (^3H_4)$
60	Nd	$4f^3 6s^2 (^4I_9)$	$4f^3 6s^2 (^4I_{7/2})$	$4f^3 (^3I_4)$	$4f^3 (^4I_{9/2})$
61	Pm	$4f^4 6s^2 (^6H_{5/2})$	$4f^4 6s^2 (^7H_5)$	$4f^4 (^6H_{5/2})$	$4f^4 (^1I_6)$
62	Sm	$4f^5 6s^2 (^7F_6)$	$4f^5 6s^2 (^3F_{4/2})$	$4f^5 (^7F_6)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$
63	Eu	$4f^6 6s^2 (^8S_{7/2})$	$4f^6 6s^2 (^9S_4)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$	$4f^6 (^7F_6)$
64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$	$4f^7 5d^1 6s^2 (^{10}D_{3/2})$	$4f^7 5d^1 (^2D_{3/2})$	$4f^7 (^8S_{7/2})$
65 ¹⁾	Tb	$4f^9 6s^2 (^6H_{5/2})$	$4f^9 6s^2 (^7H_5)$	$4f^9 (^6H_{5/2})$	$4f^8 (^7F_6)$
66	Dy	$4f^{10} 6s^2 (^1I_9)$	$4f^{10} 6s^2 (^4I_{13/2})$	$4f^{10} (^1I_6)$	$4f^9 (^6H_{5/2})$
67	Ho	$4f^{11} 6s^2 (^4I_{15/2})$	$4f^{11} 6s^2 (^4I_9)$	$4f^{11} (^4I_{13/2})$	$4f^{10} (^6I_8)$
68	Er	$4f^{12} 6s^2 (^3H_6)$	$4f^{12} 6s^2 (^4H_{15/2})$	$4f^{12} (^3H_4)$	$4f^{11} (4I_{15/2})$
69	Tm	$4f^{13} 6s^2 (^3F_{4/2})$	$4f^{13} 6s^2 (^3F_4)$	$4f^{13} (^3F_{7/2})$	$4f^{12} (^3H_4)$
70	Yb	$4f^{14} 6s^2 (^1S_0)$	$4f^{14} 6s^2 (^1S_{1/2})$	$4f^{14} (^1S_0)$	$4f^{13} (^3F_{7/2})$
71	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$	$4f^{14} 6s^2 (^1S_0)$	$4f^{14} 6s^2 (^1S_0)$	$4f^{14} (^1S_0)$

1)——Tb⁰ 及 Tb⁺ 的基态可分别为 $4f^9 5d^1 6s^2$ 及 $4f^{10} 5d^1 6s^2$ 。

曾被指出 $4f$ 轨道的能量和空间伸展范围当核电荷增加超过 57 时都会突然地减小。举例来说,一个 $4f$ 电子与核的结合能从 La 的 -0.95eV 降至 Nd 的 -5eV 。于是 La 原子的 $4f$ 轨道仍然空着,并采取了 $5d^1 6s^2$ 的基态构型,到 Nd(60) 时 $4f$ 轨道的能量已低于 $5d$,因而采取了 $4f^3 6s^2$ 的基态构型。正是由于原子序数超过 57 时有效核电荷迅速增加,使 $4f$ 轨道的能量降低并允许占据这些轨道,才形成了 La 后的 14 个镧系元素。

从表 22.4 中又可看出,对 Ln^0 , Ln^+ 及 Ln^{2+} 离子而言,随原

子序数的增加 $4f$ 轨道的占据并非规律性地增加,而是出现两种构型,即 $4f^{n-1}5d^16s^2$ 和 $4f^n6s^2$ 。这突出地体现了符合洪特规则的半满 ($4f^7$) 和全满 ($4f^{14}$) 亚层的稳定性。但三价正离子 (Ln^{3+}) 则不出现两种构型,而观察到的构型则是规律性地增加着 $4f^n$ 。

图 22.1 不仅体现了 $4f$ 半满和全满的稳定性,而且近似地体现了镧系与铜系中性原子的 $f^n s^2$ 和 $f^{n-1} d^1 s^2$ 基态电子构型间的相对能量关系。例如以 $f^n s^2$ 的能量作为零比较时,钆 (Gd) 原子的基态构型宁愿采取能量较低的 $4f^7 5d^1 6s^2$ 而不愿采取能量较高的 $4f^8 6s^2$ 。此外,在决定化学行为上,这两种构型对镧系与铜系有不同的表现。对镧系说,构型无论是 $f^n s^2$ 或 $f^{n-1} d^1 s^2$ 是无关紧要的。例如,全部镧系通常存在着 +3 氧化态,且在绝大多数情况下形成 +3 氧化态需要失去一个 $4f$ 电子,意即与两种构型间的能量差相比,由 Ln^0 形成 Ln^{3+} 的反应时其它能量项则是更重要的。就铜系说,对于化学行为能量最低的构型是极为重要的,而且 $5f^7 7s^2$ 与 $5f^{n-1} 6d^1 7s^2$ 两种构型之间的竞争也饶有兴趣。例如从图 22.1 中可以看出,对于 f 亚层的前半部,铜系呈现出从 $5f \rightarrow 6d$ 的激发能小于镧系中 $4f \rightarrow 5d$ 的激发能,所以在铜系中提供更多的成键电子以表现高价的趋势更大。 f 亚层的后半部铜系与镧系则更加相似些。由此可见, $f^n s^2$ 与 $f^{n-1} d^1 s^2$ 两种构型对化学行为的影响不同是镧系与铜系的重要区别之一。当然,这种差别并没有从根本上影响由于二者的构型相似 (都是 f 区元素) 而引起的镧系与铜系的密切相似性。

镧系元素与 d -过渡元素由于构型不同而有显著的区别。已如前述,在形成 Ln^{3+} 离子时 $4f$ 轨道中虽然可以失去电子,但 $4f$ 却被外层的 $5s^2 5p^6$ 惰气壳层充分屏蔽着,以致在另外的化学反应中大部分未被利用。至于 d -过渡元素的原子和离子,在价层中有特征的 d 电子, d 轨道未被屏蔽,易受环境影响而参与成键,所以在镧系离子与 IA-III A 族阳离子之间比镧系离子与 d -过渡金属离子之间在构型上有更密切的相似性。可见镧系离子中存在着被屏蔽的 $4f$ 电子实质上并未将它们所呈现的惰气 (Xe) 原子

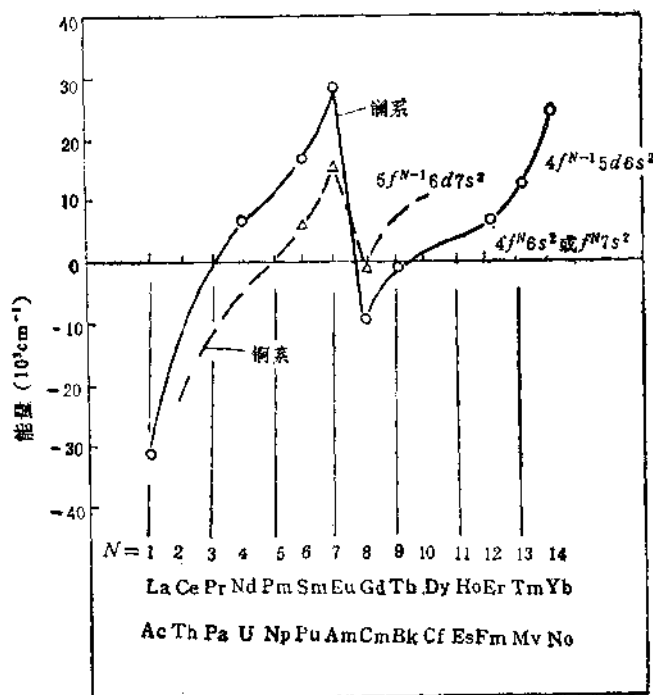


图 22.1 $f^N s^2$ 和 $f^{N-1} d^1 s^2$ 基态电子构型间的相对能量关系

的性质有多大改变。因此,给定氧化态(例如 +3)的镧系元素尽管内层 $4f$ 电子数可以不同,但其半径差别极小(见后),而化学性质极其相似。反过来说,随原子序数的增加,对某一氧化态变化引起性质变化的程度大于镧系元素种类变化所引起的。这就造成了镧系在自然界的共生,分离、分析甚至早在周期系中分类上的困难等。

总之,镧系元素的许多通性是其电子层结构的直接或间接的后果。这些内容将在以后各节逐步阐明。

1. 稀土元素的电子能级

表 22.5 中同时列出了光谱项符号,它是用所谓的 Russel Saunders 符号表示的原子能级。它导致了电子能级分裂后光谱中出

现的多重谱线。符号的各部分表示原子中的各种角动量。

根据电子层结构及洪特规则就能写出某个原子或离子的基态光谱项。例如对于 Ho^{3+} (见表 22.5), 其电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{10} 5s^2 5p^6$ 。我们只考虑未填满的 $4f$ 亚层 (因为闭合壳层对 L 和 S 没有贡献, 即 $L = 0, S = 0$, 故可忽略), 则

$$4f: \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$$

$$m_l = +3 \quad +2 \quad +1 \quad 0 \quad -1 \quad -2 \quad -3$$

可以看出, $S = 4 \times \frac{1}{2} = 2, L = 3 + 2 + 1 = 6$; 又因电子数多于半满, 按洪特第三规则, $J = L + S = 6 + 2 = 8$; $2S + 1 = 2 \times 2 + 1 = 5$, 故 Ho^{3+} 离子的基态光谱项为 5I_8 。其余 Ln^3 及 Ln^{2+} 离子的基态光谱项的推算可按同法处理。

从表 22.5 中可以看出, 由一个填满亚层时缺少 x 个电子的构型和另一个在同一亚层中占据着 x 个电子的构型, 将会产生同一组 $L-S$ 状态, 即 f^x 与 f^{14-x} 的光谱项相同, 仅 J 值不同。例如 $\text{Nd}^{3+}(4f^3, ^4I_{9/2})$ 和 $\text{Er}^{3+}(4f^{11}, ^4I_{15/2})$ 。

从表 22.5 可以简明地推算 Ln^{3+} 离子的基态光谱项。

$4f^n$ 构型的电子能级, 全可用 $L-S$ 偶合在实用的近似上给出。

Ln^{3+} 离子 ($4f^n$ 构型) 的电子能级与 d -过渡元素的区别在于前者的 $4f$ 亚层之外还有 $5s^2 5p^6$ 壳层屏蔽着, 以致 Ln^{3+} 离子受周围环境 (配位场) 的影响很小, 因而对某一给定的离子在它的所有化合物中, 无论在晶体或溶液中, 电子能级基本上是相同的。

Ln^{3+} 离子的电子能级的另一特点是因为自旋-轨道偶合常数相当大 (数量级为 1000cm^{-1}), 即由于相互作用相当强 (强 $L-S$ 偶合), 几乎绝大多数的 Ln^{3+} 离子的以确定 J 值为特征的能级分裂较大, 使第一激发态的能量与基态的能量差大于 kT (在常温约等于 $\sim 200\text{cm}^{-1}$) 若干倍。结果是对于每一个这些离子来说, 除非在很高的温度, 其第一激发态基本未被电子占据。这种情况

表 22.5 Ln^{3+} 离子 4f 亚层的电子排布和基态光谱项

Ln^{3+}	4f 电子数	4f 轨道的磁量子数						$L = \sum m_l$	$S = \sum s$	$J = L \pm S$	基态光谱项
		3	2	1	0	-1	-2				
La^{3+}	0							0	0	$J = L - S$ 0	1S_0
Ce^{3+}	1	↑						3	1/2	5/2	$^2F_{5/2}$
Pr^{3+}	2	↑	↑					5	1	4	3H_4
Nd^{3+}	3	↑	↑	↑				6	3/2	9/2	$^4I_{9/2}$
Pm^{3+}	4	↑	↑	↑	↑			6	2	4	4I_6
Sm^{3+}	5	↑	↑	↑	↑	↑		5	5/2	5/2	$^6H_{5/2}$
Eu^{3+}	6	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	0	7F_0
Gd^{3+}	7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0	7/2	$J = L + S$ 7/2	$^8S_{7/2}$
Tb^{3+}	8	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	3F_4
Dy^{3+}	9	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	5	5/2	15/2	$^6H_{15/2}$
Ho^{3+}	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	6	2	8	4I_8
Er^{3+}	11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	6	3/2	15/2	$^4I_{15/2}$
Tm^{3+}	12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	5	1	6	3H_6
Yb^{3+}	13	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	3	1/2	7/2	$^3F_{7/2}$
Lu^{3+}	14	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	1S_0

可由图 22.2 看出。可是 Sm^{3+} 与 Eu^{3+} 离子与其它离子不同，每个的第一激发态与基态足够靠近（在 Eu^{3+} 的情况下甚至是第二和第三激发态），纵然在常温下也显著地被电子占据着。可以预期， Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 离子与其余 Ln^{3+} 离子在依赖于 J 状态的总体的性质上会有某些差别。

与电子能量状态最直接相关的两种性质是磁化率（或永久磁矩）和辐射能的发射或吸收。

2. 稀土元素的光学性质

除了 $\text{La}^{3+}(4f^0)$ 及 $\text{Lu}^{3+}(4f^{14})$ 外，其余镧系元素的 4f 电子可在 7 个 4f 轨道之间任意排布，从而产生各种光谱项和能级。它们可以吸收或发射从紫外、可见到红外光区的各种波长的辐射。无论吸收或发射光谱都可用于稀土元素的分析。以下从吸收及发射两方面来讨论稀土元素的光学性质。

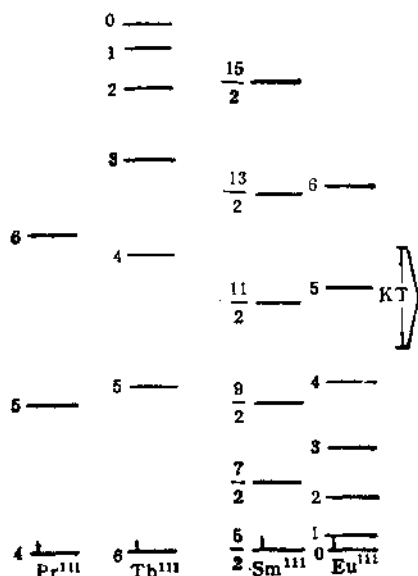


图 22.2 某些 Ln^{3+} 离子的 J 状态
(左侧数字为 J 值, Tb^{3+} 与其余离子 J 值的反序可由洪特第三规则予以说明)

(1) 辐射能的吸收

在稀土元素的分光光度法测定中,用的都是吸收光谱,

表 22.6 列出了三价镧系离子在晶体或水溶液中的颜色。

镧系离子的 $4f$ 亚层外面, 还有 $5s^2 5p^6$ 电子层的屏蔽作用, 使 $4f$ 亚层受化合物中其它元素的势场影响 (晶体场或配位场) 较小, 因此镧系元素化合物的吸收光谱和自由离子的吸收光谱基本一样, 都是线状光谱, 而和易受配位场影响的 d - 过渡元素的光谱不同, 后者的气态自由离子为线状光谱, 在化合物或溶液中变为带状, 且同一元素在不同化合物中的吸收光谱往往不同。

从表 22.6 还可看出 Ln^{3+} 离子吸收光谱的另一些特点。首先, Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} (及 Ac^{3+}) 因无未偶电子, 在 $2000-10000 \text{ \AA}$ 范围内无吸收带, 故均无色; 其次, 具有 f^n 和 f^{n-1} 的离子的光谱项的 L 和 S 相同, 仅 J 值不同, 或者说从 La^{3+} 到 Gd^{3+}

表 22.6 Ln^{3+} 离子的颜色及吸收带

离子	未偶电子	状态	主要吸收带($\text{\AA}$)	颜色	主要吸收带($\text{\AA}$)	颜色	主要吸收带($\text{\AA}$)	状态	未偶电子	离子
La^{3+}	0($4f^0$)	1S_0	—	无色	—	无色	—	1S_0	0($4f^0$)	Lu^{3+}
Ce^{3+}	1($4f^1$)	$^2F_{5/2}$	2105, 2220, 2380, 2520	无色	9750	无色	9750	$^2F_{5/2}$	1($4f^1$)	Yb^{3+}
Pr^{3+}	2($4f^2$)	3H_4	4445, 4690, 4822, 5885	绿	3600, 6825, 7800	绿	3600, 6825, 7800	3F_4	2($4f^2$)	Tm^{3+}
Nd^{3+}	3($4f^3$)	$^4I_{9/2}$	{3450, 5218, 5745, 7395} 7420, 7975, 8030, 8680	淡红	3642, 3792, 4870, 5228, 6525	淡红	3642, 3792, 4870, 5228, 6525	$^4I_{9/2}$	3($4f^3$)	Er^{3+}
Pm^{3+}	4($4f^4$)	6I_7	5485, 5680, 7025, 7355	粉红; 黄	{2870, 3611, 4161, 4508, 5370} 6410	粉红; 黄	{2870, 3611, 4161, 4508, 5370} 6410	6I_7	4($4f^4$)	Ho^{3+}
Sm^{3+}	5($4f^5$)	$^6H_{5/2}$	3625, 3745, 4020	黄	3504, 3650, 9100	黄	3504, 3650, 9100	$^6H_{5/2}$	5($4f^5$)	Dy^{3+}
Eu^{3+}	6($4f^6$)	7F_6	3755, 3941	无色 ¹⁾	2844, 3503, 3677, 4872	无色 ¹⁾	2844, 3503, 3677, 4872	7F_6	6($4f^6$)	Tb^{3+}
Gd^{3+}	7($4f^7$)	$^8S_{7/2}$	2729, 2733, 2754, 2756	无色	2729, 2733, 2754, 2756	无色	2729, 2733, 2754, 2756	$^8S_{7/2}$	7($4f^7$)	Gd^{3+}

1) Tb^{3+} 也可以是极淡的粉红色。

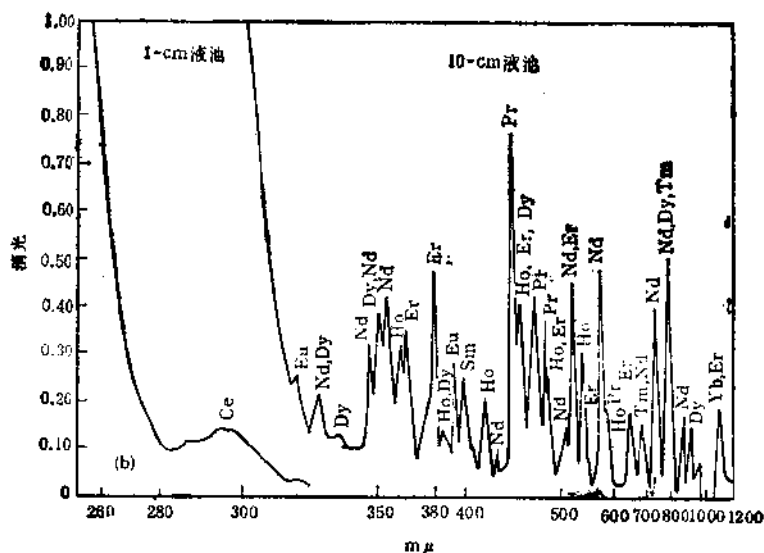
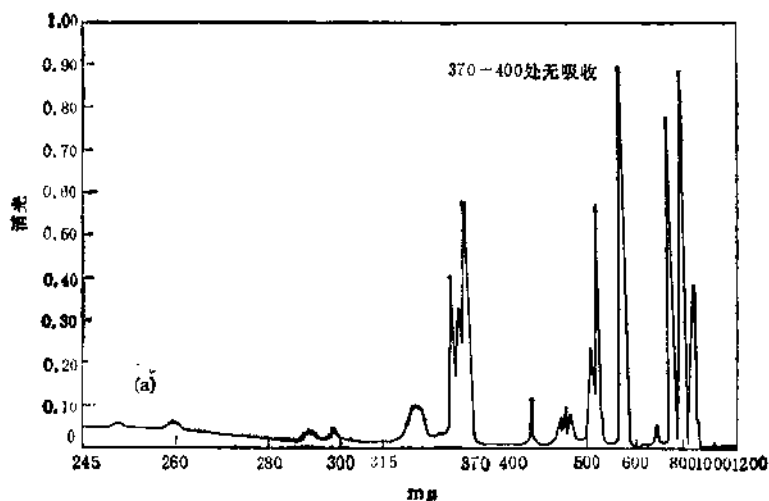


图 22.3 Ln^{3+} 离子在高氯酸盐水溶液中的吸收光谱
(a) $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$; (b) 混合的 $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$.

以及从 Gd^{3+} 到 Lu^{3+} 的相对应的离子具有基本相同的颜色；再则，具有 f^7, f^1, f^6, f^4 的离子的吸收带全部或极大部分在紫外区，具有 f^3 的离子的吸收带在红外区，所以都无色。笼统地说，从镧系两端朝着紫外区移动，所以 Gd^{3+} 的所有吸收谱线均在紫外区。

必须指出， f^n 与 f^{n-2} 构型（有相同数目的未偶电子）的离子颜色的相似性是偶然的现象。因为与单纯的基态相比，光谱与更多的能态有关，纵然颜色相似而吸收谱带却显著不同；另外，具有相同构型和基态的非 3 价离子与其等电子的正 3 价离子的颜色十分不同，例如 Sm^{2+} （红棕色）和 Eu^{3+} （无色）， Eu^{2+} （草黄色）和 Gd^{3+} （无色）， Yb^{2+} （绿色）和 Lu^{3+} （无色）等。

某些典型的正 3 价离子的吸收光谱示于图 22.3 中。

从图 22.3 中可以看出，与 d - 过渡元素的宽而分散的吸收光谱不同，所有 Ln^{3+} 离子的吸收光谱除了铈和镱外（ Ce^{3+} 的吸收仅在紫外区， Yb^{3+} 的吸收仅在红外区），均含有尖锐明确的带，即使在溶液中和室温下通常仍是线状结构，而且特别在低温下（如在液氢温度下，离子间的能量交换大为减少），当晶体被测试时变得就像气态物质一样的线状光谱。从 $Pr^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ 离子呈现相当强的成群的线状带则是与特征的 $4f^n$ 的构型最密切相关的。

被正常考虑的辐射能证明，这种强锐带相当于纯粹的电子跃迁。由于 $4f$ 轨道被 $5s^2 5p^6$ 的惰气壳层有效地屏蔽着晶体场的作用，电子能级受外场的分裂仅达到 $\sim 100 cm^{-1}$ 的程度（ d - 过渡元素被外场的分裂约为此值的 10 倍以上），所以认为这种强锐带是所谓的 $f-f$ 跃迁，即 $4f^n$ 构型相同而在不同 J 状态（能量间隔小）之间的电子跃迁的结果。然而，对于一个自由离子来说，属于这种类型的电偶极跃迁是被 Laporte 选律所禁阻的（“电偶极允许跃迁”是指在这种类型的跃迁中，两个状态电荷分布的差别相当于一个电偶极矩；Laporte 选律是指在一群 n 和 l 相同的轨道中，重新分配电子的跃迁是被禁阻的），但若按照能扭变所述阳离子的对称性的晶体场引起的作用来说，这样的跃迁是允许的（即以此阳离子作为对称中心来说，因受晶体场中阴离子的作用而脱

离了平衡位置,相当于形成了“电偶极允许跃迁”的状态)。正因为 $4f$ 轨道被有效地屏蔽着,与 d -型离子 ($\epsilon_{\text{最大}}$ 约为 $10-100$) 相比,这种锐带的绝对强度较小 ($\epsilon_{\text{最大}}$ 约为 0.5); 又因为 $f-f$ 跃迁对自由离子来说是禁阻的,跃迁几率很小,故某些激发态的寿命长,这是稀土元素可以作为激光和荧光材料的依据。

$\text{Ce}^{3+}(f^1)$ 和 $\text{Yb}^{3+}(f^{13})$ 离子的吸收光谱不存在线状结构是由于 f^1 和 f^{13} 构型只允许对每种离子有一个单一的 L 值,从而排除了在每种离子中一个较高的 $4f^n$ 状态的存在以及存在任何 $4f$ 内部跃迁。因而 Ce^{3+} 及 Yb^{3+} 的宽阔的带被认为是一构型跃迁的结果,例如 $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ 。

通常在短波一侧,强度较弱的尖锐的和分散的带同时存在,这暗示着在 $4f$ 电子能级上叠加了其它的能级。数目有限的某些宽带曾归因于从强的还原性配位体到 Ln^{3+} 离子的电荷转移跃迁[指电子从主要集中于配位体的分子轨道向主要集中于金属原子的轨道移动(或反向的)的跃迁]。

由于 $4f$ 轨道被 $5s^25p^6$ 电子层有效地屏蔽着,与 d -型离子相比, Ln^{3+} 离子的吸收光谱于络合时远远未被扰动;或者说,至少实质上 $4f$ 轨道不参与成键,但这并不等于说 Ln^{3+} 离子的吸收光谱丝毫不受络合的影响。例如,络合时观察到的某些变化可在一定程度上反映出共价相互作用,即当配位体由高电负性变到低电负性(如 H_2O 被其它配位体如 Br^- 等取代)时,吸收带移向波长较长的方向,并随配位体的络合能力而增加。这相当于“电子云伸展”效应。其解释是 f^n 电子之间的排斥,因而减小了 $L-S$ 状态之间的能量间隔,意味着络合物中 f 电子云已被伸展,至少部分地使 f 轨道与配位原子的轨道重叠,引起了一定的共价相互作用的后果。

在镧系元素中,价态以两种方式影响吸收光谱:

- 非正常价态的元素比其正常价态者更高度地显色 (Eu 是例外);
- 2价离子与原子序数少1的元素的3价离子的颜色相似。

例如 Sm^{2+} (红棕) 及 Pr^{3+} (粉红), Eu^{2+} (草黄) 及 Sm^{3+} (黄), Yb^{2+} (绿) 及 Tm^{3+} (绿)。

被捕集在诸如 CaF_2 或 BaF_2 宿主晶格中的 Ln^{3+} 离子的吸收带通常是宽带。

(2) 辐射能的发射

众所周知, 当电子吸收能量从基态激发到激发态再回到某一较低的能级时, 按 $\Delta E = h\nu = h \times \frac{c}{\lambda}$ 的关系发射一定波长的光

线, 这是发射光谱的根据。不同稀土元素的能级高低各不相同, 产生的谱线也不一样。利用其中某些特征谱线的波长和强度可以作为定性和定量的依据, 因此发射光谱仍是目前分析稀土元素的主要方法之一。

大部分稀土元素的发射光谱极其复杂。一般地说, 元素的最外能级组的轨道数目愈多, 未偶电子数愈多, 则 $L-S$ 耦合近似所得的光谱项及能级也愈多。产生稀土元素谱线的是 $4f, 5d, 6s$ 等较多的轨道, 易激发的电子数也较多, 所以光谱非常复杂。例如钆原子 $4f^7 5d^1 6s^2$ 有 3106 个能级, 它的激发状态 $4f^7 5d^1 6s^1 6p^1$ 可多达 36000 个能级。这样一来, 从激发态到较低能态或基态可能发射的谱线将多到难以计数。幸亏有光谱选律 [即符合下列条件才能跃迁: $\Delta S = 0$; $\Delta L = \pm 1$; $\Delta J = 0, \pm 1$ (由 $J = 0 \rightarrow J = 0$ 例外); $\Delta n = 0$ 或任意正整数] 的限制, 各个状态之间也并不是都能产生跃迁而发射谱线。通常具有未充满 f 亚层的原子或离子的光谱可观察到的谱线约有 30000 条, 具有未充满 d 亚层的过渡元素的谱线约有 7000 条, 而具有未充满 p 亚层的主族元素的谱线约有 1000 条。因而分析稀土元素较适用的是色散率及分辨率都很高的大型光栅摄谱仪, 而且有人做过统计: 用色散率为 $2.5 \text{ \AA/mm}$ 的摄谱仪摄谱, 在 $4200-6000 \text{ \AA}$ 波段内, 每 0.1 mm 就平均有三条谱线; 而 0.1 mm 几乎是两条谱线能够分辨的极限, 可见稀土谱线的复杂程度。

由于稀土能级多样, 各种颜色的光线比较齐全, 它们混合在一

起就接近太阳光,因此稀土发射光谱还可用于电光源。例如镝灯就是在高压放电管内装有镝的碘化物,放电时分解为碘和镝原子并受激发,发射出与太阳光接近的镝的原子光谱。回到基态的镝原子在低温区又和碘化合成碘化物蒸气,当扩散到放电中心的高温区时又分解为原子而发光。这样循环往复,可在灯管内保持较大的原子浓度。镝灯的光效高达 80 lm/W ,为氙灯的两倍,色温高达 $5000\text{--}6000\text{K}$ 。类似的更高光效的稀土电光源仍在发展中。

在光谱行为中的一个重要方面是某些 Ln^{3+} 离子(除 La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} 外)的荧光或发光现象。物质在 X 射线、电子射线或紫外光的照射下,可从基态跃迁至激发态,然后再跃迁到较低能级放出不同波长的可见光的现象,叫作荧光(受激后立即发射者,叫荧光;延迟发射者,叫磷光)。其中最引人注目的是以 Eu^{3+} 激活的钇的化合物作基质的一些物质,例如 Eu^{3+} 的化合物无论在固态或溶液中都发生强的荧光(如彩色电视显象管中常用的红色荧光粉 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 等)。荧光的强度有赖于 Ln^{3+} 离子的环境。比较观察到的荧光光谱与吸收光谱关系较为密切,这也和被屏蔽的 $4f$ 构型有关。可是并非所有可能的跃迁都在荧光光谱中产生,从而再一次突出了环境和随之而来的对称性影响的重要性。

曾观察到激发配位体中连接一个镧系离子的某一特定有机组分时,能从那个离子产生能量发射,而且有时特别在 Eu^{3+} 的情况下会产生激光,从而吸引人们对络合物的发射特征的特殊兴趣。一个螯合物在辐照下可以产生三种类型的荧光发射:

- 当被阳离子扰动时,从受激的配位体本身发射;
- 当被配位体扰动时,从受激的阳离子发射;
- 从受激配位体到阳离子进行分子内的非辐射的能量传递,接着从阳离子进行辐射发射。

上述的这些过程中最后一个特别重要。各种解释曾被提出,但以图 22.4 所描绘的一种最为合理。第一步涉及由配位体的基态单重态(S_0)吸收辐射能,产生受激的单重态(S_1)。虽然可以通过

回到 S_0 态（配位体荧光）辐射失去能量，但也可以由横贯到受激三重态（ T_1 或 T_2 ）而非辐射地损失能量以猝灭任何随后的离子荧光。纵然三重态可以辐射失去能量而回到基态（磷光），但也可以非辐射地传递能量到阳离子的某一激发态。阳离子可以非辐射地失去能量而降至低能态或者辐射地回到基态（离子荧光）。如果以最后这一过程作为特征的辐射是相干的，就产生激光现象，因而四个苯乙醛丙酮的 Eu^{3+} 螯合物约在 $16\,340\text{cm}^{-1}$ ($6120\text{\AA}$) 处失去相干能，大量地是 $^3\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁的结果。可是，并非所有的螯合物都能以激光形式给出荧光谱。



图 22.4 显示一个配位体激发态失去能量途径的能级图

和能量传递的上述解释一致， Ln^{3+} 离子的螯合物能分类如下：

a. $\text{La}^{3+}(4f^0)$, $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$, $\text{Lu}^{3+}(4f^{14})$ 离子的螯合物不显示离子荧光。自然， La^{3+} 和 Lu^{3+} 离子不可能有分子内的 $4f$ 跃迁。 Gd^{3+} 离子最低激发项的能级比配位体的三重态为高，因而禁阻了向离子传递能量。

b. Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} 离子的螯合物呈现强的离子荧光，这是由于每种离子中的激发态能量项恰好位于配位体的三重态之下。

c. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 离子的螯合物仅呈现微弱的离子荧光，这是由于项间能量差较小，使通过非辐射跃迁

消耗能量的几率增加的结果。

许多正二价离子（例如 Pr^{2+} , Sm^{2+} , Dy^{2+} , Ho^{2+} , Er^{2+} , Tm^{2+} ）的螯合物呈现离子荧光,而且有一些（例如 Sm^{2+} , Dy^{2+} , Tm^{2+} ）能用作激光器。

激光是一种新型光源,它具有很好的单色性、方向性和相干性,能量异常集中,因而应用于工业、农业、医药卫生和国防等部门,且方兴未艾。稀土激光材料自1960年发现以钐激活的氟化钙($\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$)能输出脉冲激光以来,发展极为迅速。目前最常用的稀土激光材料有掺钕钇铝石榴石单晶($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ 或简写成 $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$)和钕玻璃等。其受激发射是由 Nd^{3+} 离子的电子能级跃迁产生的,故称 Nd^{3+} 为激活剂。

激光是受激发射。在正常条件下,只有极少数的原子(离子或分子)处于激发能级上,而且激发能级越高,处于这个能级上的原子(离子或分子)数目就越少。原子在能级上的这种分布是服从 Boltzmann 定律的,叫做正常分布。如果利用某种方法(如光泵)使处于高能级的原子(离子或分子)的数目多于处在低能级上的数目,这样的分布叫做反分布。原子在能级间的反分布是产生激光的必要条件之一。

光的吸收过程(使光强减弱)与受激发射是互相矛盾的,平常以吸收占优势故只看到吸收现象,看不到受激发射。实现激光放大的关键是要使原子在能级间形成反分布。稀土离子有许多亚稳态的能级是由于 $4f \rightarrow 4f$ 之间的自发跃迁是选律禁阻的,它的跃迁几率很小,所以此激发态的寿命就长些,可以延迟发射,为形成反分布和蓄积能量创造了有利条件,这就是稀土可作为荧光和激光材料的依据。实现反分布常用光泵(即以强光照射)、气体放电或化学反应等供能的方法。

图 22.5 是钕铝石榴石中钕的能级图,它可以说明产生激光的机理。

当激发光源照射 $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ 晶体棒后,原来处于基态 $^4I_{9/2}$ 的 Nd^{3+} 吸收光能而跃迁到许多的吸收带中,从吸收带又以非辐射

(放热)的方式跃迁到 ${}^4F_{3/2}$ 能级上。由于 ${}^4F_{3/2}$ 的平均寿命为最长,约为 $2.3 \times 10^{-4}s$ (吸收带中各能级的平均寿命只有 $10^{-9}s$ 数量级)。 ${}^4F_{3/2}$ 相对于较低的 ${}^4I_{11/2}$ 能级就形成了离子的反分布,即处于高能态 ${}^4F_{3/2}$ 的离子数目比处于低能态 ${}^4I_{11/2}$ 的离子数目多。这样就产生了受激发射,瞬间放出强度很大、波长 ($\lambda_1 \approx 1.06\mu = 10600 \text{ \AA}$) 和位相相同的光束,这就是激光。

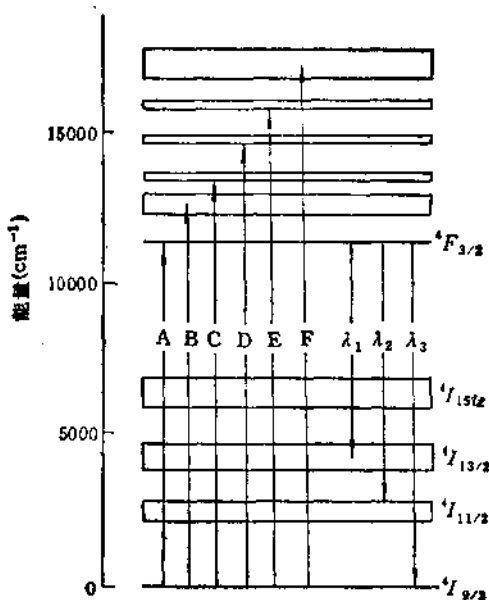


图 22.5 钕铝石榴石晶体中钕的能级图

3. 稀土元素的磁学性质

稀土永磁体如 $RECo_5$, 它的最大磁能积已达 25.4 MGOe^* , 这是合金中原子间相互作用的综合结果 (单一稀土除 Gd, Dy 外, 则是一般属于弱磁性范畴的顺磁性物质), 它对新的更好的稀土永磁材料的研究和发展开辟了广阔的前途。

* $G = 10^{-4}T$; $Oe = (1000/4\pi)A/m$.

磁性与物质中电子（及核）的运动状态密切相关，因而是物质最基本的属性之一。当一种物质置于强度为 H 的磁场中，物质内部的磁感应强度 B （即物质内部的磁场强度）可由下式给出：

$$B = H + 4\pi I \quad (2-1)$$

I 称为磁化强度， $4\pi I$ 是物质磁化时产生的附加磁场强度，随磁介质的不同而不同。对于非铁磁性物质而言，

$$I = \kappa H \quad (2-2)$$

即磁化强度与外磁场 H 成正比， κ 为单位体积的磁化率，或简称体积磁化率。

将 (2-2) 式代入 (2-1) 式得：

$$B = (1 + 4\pi\kappa)H = \mu H \quad (2-3)$$

式中 $\mu = 1 + 4\pi\kappa$ ， μ 表示物质的磁化能力，称为磁导率。物质的磁性可按 μ 的大小分为下列几种情况：

在真空中， $B = H$ ，因而 $\mu = 1, \kappa = 0$ 。在顺磁体中， $\mu > 1$ ，即 $\kappa > 0$ ，意味着 $B > H$ ，即物质内部的磁场强度 B 比原来磁场 H 增强，或者说附加磁场与原磁场方向相同。在反磁体中， $\mu < 1$ ，即 $\kappa < 0$ ，意味着 $B < H$ 即物质内部的磁场 B 比原来磁场 H 减弱，或者说附加磁场与原磁场方向相反。在铁磁体中， $\mu \gg 1$ ，比顺磁或反磁体复杂得多，并随 H 的增加， B 达一饱和值后即不再增强。去掉外磁场后仍保留很强的磁性，如 Fe, Co, Ni, Gd, Dy（在所有单质中只发现这五种有铁磁性）及其合金，以及稀土永磁材料 RECo₅ 等。

在化学上常用摩尔磁化率 χ_M 来代替 κ 以表示物质的磁性。

$$\kappa/d = \chi, M\chi = \chi_M \quad (2-4)$$

其中 d 为密度 (g/cm^3)， M 为分子量， χ 为克磁化率。

物质的摩尔磁化率 χ_M 与原子（离子、分子）的磁矩 μ_m 有一定的关系。前者是宏观性质，后者是微观性质。测定前者可以计算后者。

电子的自旋及轨道运动有其对应的自旋磁矩和轨道磁矩。当原子中的电子壳层充满时，电子自旋磁矩和轨道磁矩之和各为零

(因其矢量在内部互相抵消),只有当原子中有未被充满的壳层时,原子才可能有一个不为零的永久磁矩。这一永久磁矩可以是电子的自旋磁矩或轨道磁矩,也可以是二者按一定规律的结合。根据量子力学原理,原子(离子、分子)的磁矩 μ_m 可由下式给出:

$$\mu_m = g\sqrt{J(J+1)}\mu_0 \quad (2-5)$$

式中 g 是朗德因子,它对孤立原子有如下的形式:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2-6)$$

J, S, L 的意义与 $L-S$ 偶合近似中的意义相同。当 L 被湮灭,亦即轨道磁矩被湮灭时,则 $J = S$ (因 $L = 0$), 即

$$g = 1 + \frac{S(S+1) + S(S+1) - 0}{2S(S+1)} = 2 \quad (2-7)$$

此时 (2-5) 式变为:

$$\mu_m = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_0 \quad (2-8)$$

对含有 n 个未偶电子的一个原子(离子、分子)来说,每个电子的自旋 $= 1/2$, 总自旋 $S = n/2$, 因而

$$\mu_m = 2\sqrt{\frac{n}{2}\left(\frac{n}{2} + 1\right)}\mu_0 = \sqrt{n(n+2)}\mu_0 \quad (2-9)$$

上式中 $\mu_0 = \frac{eh}{4\pi mc} = 9.273 \times 10^{-21} \text{erg/G}^*$, μ_0 称为 Bohr 磁子

(简称为 B. M.), 即单个电子的自旋磁矩, 是原子磁矩的单位。式中 e 为电子电荷, h 为 Planck 常数, m 为电子质量, c 为光速。

由此看出,几乎所有不具有未偶电子的原子、离子及分子都是反磁性的,如惰性气体、 Na^+ , Cl^- 和 H_2 , N_2 , H_2O 等。由于这些物质在外磁场中只能产生一个反向的诱导磁矩,故使物质内部的磁场减小;反之,所有具有未偶电子的物质,如未满壳层的过渡金属离子及稀土离子都是顺磁性的,因其 μ_m 只有平行于外磁场时势能最低,故 $B > H$ 。然而反磁性是电子轨道运动的必然属性,所

* $\text{erg} = 10^7 \text{J}$.

以是一切物质都具有的，在顺磁性物质中只是反磁性较弱而不易表现罢了。物质的总的 χ_M 也应是顺磁化率（正值）与反磁化率（负值）之和。在近似计算中，对于顺磁物质，因反磁化率约小百倍，故通常不予考虑。

具有 d^{1-9} 的构型的第一过渡系的原子或离子因有未偶电子而是顺磁性的，可被看作是轨道电子的分布非球形对称（对未满亚层而言），易受晶体场或配位场的影响，阻碍了轨道磁矩被外加磁场的定向作用，轨道磁矩遂被湮灭（冻结）。于是这类离子的 μ_m 可用仅考虑自旋的公式计算，即

$$\mu_m = \sqrt{n(n+2)}\mu_0$$

对于镧系元素，除 La^{3+} 及 Lu^{3+} 连同 Y^{3+} 外，其余都具有未偶电子，因而也是顺磁性的，但由于受 $5s^25p^6$ 壳层的屏蔽， $4f$ 轨道不易受环境的影响，轨道磁矩未被湮灭，故其磁矩要用下式计算：

$$\mu_m = g\sqrt{J(J+1)}\mu_0$$

g 则按前述的 (2-6) 式计算，对于 Gd 以前的元素， $J=L-S$ ；对于 Gd 和其以后的元素， $J=L+S$ 。

顺磁物质的每个原子（离子、分子）都有使磁矩平行于外磁场以降低势能的趋势，但原子的热运动又有破坏这种取向使归于无序的趋势，这种关系体现在下述的摩尔顺磁化率 χ_M 与 μ_m 和 T 的关系式中：

$$\chi_M = \frac{N\mu_m^2}{3kT} \quad (2-10)$$

其中 N 为 Avogadro 常数， k 为 Boltzmann 常数， T 为开氏温度。显然，测定 χ_M 后可按此式计算 μ_m 值。

对于轨道磁矩未被湮灭的稀土离子来说，将 (2-5) 式代入 (2-10) 式得：

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_0^2J(J+1)}{3kT} \quad (2-11)$$

对所有 Ln^{3+} 离子，除 Sm^{3+} 及 Eu^{3+} 外，在适当考虑到因为

对每一顺磁离子中潜在的反磁性和其它因素缺乏校正时,则按上式计算的 μ_m 值和实验值满意地符合。

其后, Van Vleck 又对 (2-11) 式作了某些修正,考虑了与温度无关的反磁性和高频 J 态的贡献,克服了洪特的(2-11)式按基态 J 值计算的 Sm^{3+} , Eu^{3+} 的 μ_m 不符合实测值的情况。由图 22.2 知,对于 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 离子,其 J 状态的能量间隔与 kT 差不多,第一激发态与基态能量差很小,于常温下明显地被电子占据着。由于这些较低的激发态的 J 值比基态高,故实际的磁矩比仅从基态考虑计算者为高。总之, Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 的实际 J 值因基态中混入了激发态而较高,故有效磁矩也较高。Van Vleck 方法的有效性可从表 22.7 及图 22.6 的比较中明确显示出来。

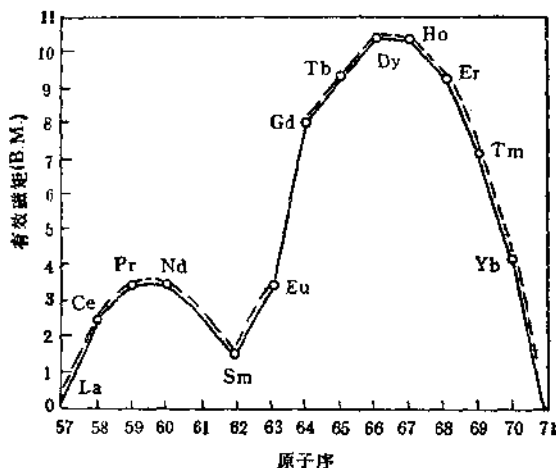


图 22.6 室温时 Ln^{3+} 离子的有效磁矩 (虚线表示 Van Vleck 方程式计算得的理论值)

Gd^{3+} 离子是每个 $4f$ 轨道上有 1 个电子的 S 光谱态, 因其 $L=0$, $J=S$, 故对 $n=7$, 仅用自旋计算, 则得到的 μ_m 为 7.94 B.M. ($\mu_m = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{7 \times 9} = 7.94$), 这和实测值很好地符合。特别可以看出, Van Vleck 值对 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 也能符

表 22.7 20—30°C 的永久磁矩 μ_m (B.M.)

Ln^{3+}	计算值		测量值					
	洪特值	范夫里克值	$\text{Ln}_2(\text{S-O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ln_2O_3	$[\text{Ln}(\text{E-DTA})]$	$[\text{Ln}(\text{HE-DTA})]^{1)}$	$[\text{Ln}(\text{D-CTA})]$	$\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_7)$
La^{3+}	0.00	0.00						
Ce^{3+}	2.54	2.56	2.37					
Pr^{3+}	3.58	3.62	3.47	3.71	3.6			3.47
Nd^{3+}	3.62	3.68	3.52	3.71	3.6	3.3	3.5	3.52
Pm^{3+}	2.68	2.83	—	—	—	—	—	—
Sm^{3+}	0.84	1.55—1.65	1.53	1.50	1.7	1.4	1.5	1.58
Eu^{3+}	0.00	3.40—3.51	—	3.32	3.6	3.1	3.2	3.54
Gd^{3+}	7.94	7.94	7.81	7.9	7.9	7.9	8.2	7.9
Tb^{3+}	9.7	9.7	9.4	—				9.6
Dy^{3+}	10.6	10.6	—	10.5				10.3
Ho^{3+}	10.6	10.6	10.3	10.5				10.4
Er^{3+}	9.6	9.6	9.6	9.5				9.4
Tm^{3+}	7.6	7.6	—	7.2				7.0
Yb^{3+}	4.5	4.5	4.4	4.5				4.3
Lu^{3+}	0.00	0.00	逆磁性					

1) HEDTA——环己二胺四乙酸根离子

DCTA——1,2-二氨基环己烷四乙酸根离子

 C_5H_7 ——环戊二烯离子

合。

除 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 外, 所有 Ln^{3+} 离子都服从居里 (Curie) 定律:

$$\chi_m = C/T \quad (2-12)$$

除了由高频组分引起的微小偏差外, 式中 C 值对一定的顺磁物质为一常数, 称为居里常数。 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 离子的各种能态中电子的 Boltzmann 分布使二者的磁学行为明显地违反了居里定律。

未成对的 $4f$ 电子数与磁矩之间缺乏绝对的依赖关系，这于图 22.6 中看得特别明显。两个极大值的存在表示着上面列举的各种因素间的平衡。经过细心挑选化合物，人们对 $3d$ -过渡金属离子的磁矩也能画出一条非常相似的曲线，这就说明它不是一个 f -型离子所独有的特征。

可以预料非三价镧系离子的磁矩应当和等电子的三价离子相同或近乎相同。例如 La^{3+} 与 Ce^{4+} 都是反磁性的（有微弱的表面顺磁性）； Ce^{3+} 与 Pr^{4+} (PrO_2) 的磁矩很接近； Eu^{2+} （硫酸盐）与 Gd^{3+} 在室温下的磁化率近乎相等。与 Gd^{3+} 类似而与 Eu^{3+} 不同， Eu^{2+} 的磁学性质服从居里定律。 Eu^{3+} 在氯、溴、碘化物中的磁矩与 Gd^{3+} 也相同。 Sm^{2+} 与 Eu^{3+} 的磁矩随温度的变化几乎相等；而 Yb^{2+} 与 Lu^{3+} 相似，或者是反磁性或者仅有一个与温度有关的很小的顺磁性。这些情况支持着列于表 22.4 中的基态电子构型。从另一方面讲，磁矩的测量也有助于判断稀土元素的价态。

稀土永磁材料如 SmCo_5 是铁磁性物质。铁磁性是很多数目的原子由于交换作用（与 H_2 相反，铁磁性物质的交换积分是正值，电子自旋同向状态的能量较反向状态为低，所以电子的自旋磁矩就自发地取同一方向，这种作用叫交换作用）而产生的一种现象，是一种合作现象，只出现于晶态固体中。每一铁磁体实际上分成许多小区域，每一小区域叫“磁畴”。在磁畴内的各个原子的磁矩排列在同一方向（一个磁畴的体积约为 10^{-9}cm^3 数量级，由于一个原子的体积约为 10^{-24}cm^3 ，故每个磁畴内约包含 10^{15} 个原子，因而磁性相当强），但各个磁畴的磁矩方向杂乱无序，因此在没有外磁场时，铁磁体的总磁矩仍为零，故整个铁磁体不表现磁性。由于在没有外磁场时每个磁畴内的原子磁矩已自发取向，因而在不大的外磁场中各个磁畴的磁矩方向都转向外磁场的方向，故能表现出很强的磁性。各个磁畴之间具有某种阻碍改变磁畴方向的“摩擦”作用，所以在除去外磁场后各磁畴之间的有序排列仍能保留，故表现为剩磁和磁滞现象。

实验证明, 顺磁性晶体不完全符合居里定律, 在某一温度以上, χ_M 与 T 的关系可写成:

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta}$$

此关系式叫 Curie-Weiss 定律, θ 称为居里温度, 它在某种意义上代表相邻的荷磁矩离子间的相互作用, 可由实验测定。简单的顺磁性物质遵守 Curie 或 Curie-Weiss 定律, 且磁化率与磁场强度无关。但铁磁性物质的磁化关系并非如此, 而且到达居里温度以上时, 磁畴内的自发取向由于热运动而被破坏, 铁磁性即消失, 表现为顺磁性, 如铁的居里温度为 1040K, 钴的为 1388K, 镍的为 631K。钆在稀土中居里温度最高, 但也只有 289K, 故纯稀土在常温下不能作为永磁材料, 而必须作成合金才能作为永磁材料就是基于这一理由。

既然磁畴内的自发取向是晶体中某一区域内的原子的合作现象, 因而磁畴的形成就和原子的电子层结构、电子状态以及晶体中不同方向上原子间的距离等有关。稀土钴合金 $RECo_5$ 为六方晶体, 其中 $SmCo_5$ 的磁晶各向异性特别强, 即沿着六重轴 (c 轴) 的方向很容易磁化, 其它方向则不易磁化。磁晶各向异性强, 则矫顽力高, 较高的矫顽力和较高的饱和磁化强度结合起来, 就能达到最大的磁能积 $(BH)_{\max}$ 。稀土永磁材料大致可分为三组: RE_2X_7 , REX_5 , RE_2X_{17} (X 为过渡金属)。据报道, 第三代稀土永磁材料 Nd-Fe-B 合金已在我国研制成功, 其最大磁能积 (40.3MGOe) 和矫顽力 (8600Oe) 均接近世界先进水平。

1.2.2 原子半径及离子半径 (镧系收缩)

镧系元素的原子半径和离子半径列于表 22.8 中, 为了便于比较, 表中也列出了 Sc, Y 和 Ac 的原子半径和离子半径。表 22.9 是 R. D. Shannon 等归纳整理实验测得的上千个氧化物和氟化物中正负离子间距数据的结果, 假定正负离子半径之和等于离子间的距离, 并考虑到配位数、电子自旋状态、配位多面体的几何构型等

表 22.8 镧系元素的原子和晶体半径

原子序数	元素符号	原子半径 ¹⁾ (Å)	晶 体 半 径 (Å)		
			+2 ²⁾	+3 ³⁾	+4 ⁴⁾
21	Sc	1.641		0.68	
39	Y	1.801		0.88	
57	La	1.877		1.061	
58	Ce	1.824		1.034	0.92
59	Pr	1.828		1.013	0.90
60	Nd	1.821		0.995	
61	Pm	(1.810) ¹⁾		(0.979) ⁴⁾	
62	Sm	1.802	1.11	0.964	
63	Eu	2.042	1.09	0.950	
64	Gd	1.802		0.938	
65	Tb	1.782		0.923	0.84
66	Dy	1.773		0.908	
67	Ho	1.766		0.894	
68	Er	1.757		0.881	
69	Tm	1.746	0.94	0.869	
70	Yb	1.940	0.93	0.858	
71	Lu	1.734		0.848	
89	Ac	1.878			

1) 配位数为 12 和校正值。

A. H. Daane, in *The Rare Earths*, John Wiley, New York (1961), 13 章; K. A. Gschneider, *ibid*, 14 章。2) W. H. Zachariasen, in *The Actinide Elements*, McGraw-Hill, New York (1954), p. 775.3) D. H. Templeton and C. H. Dauben, *J. Am. Chem. Soc.*, 76(1954), 5237.

4) 估计值。

对正负离子半径的影响（除注有*号者其配位数为8外，其余配位数均为6）。

比较这些数据，虽然可以看到周期表 IIIB 族，从 Sc 到 Ac 原子半径和离子半径照例增大，但镧系元素本身从 La 到 Lu 是降低的。图 22.7 清楚地反映出了镧系元素的原子半径和离子半径随原子序数的变化规律。

表 22.9 镧系元素的有效离子半径

原子序数	元素符号	有效离子半径($\text{\AA}$)		
		+2	+3	+4
21	Sc		0.745	
39	Y		0.900	
57	La		1.032	
58	Ce		1.01	0.87
59	Pr		0.99	0.85
60	Nd	1.29	0.983	
61	Pm		0.97	
62	Sm	1.27	0.958	
63	Eu	1.17	0.947	
64	Gd		0.938	
65	Tb		0.923	0.76
66	Dy	1.07	0.912	
67	Ho		0.901	
68	Er		0.890	
69	Tm	1.03	0.880	
70	Yb	1.02	0.868	
71	Lu		0.861	
89	Ac		1.12	

从表 22.8, 22.9 和图 22.7 可以看到，镧系元素的原子半径和离子半径在总的趋势上是随着原子序数的增大而减小的，这种依次减小的积累称为镧系收缩。因此，所谓镧系收缩是指整个镧系元素原子半径和离子半径的减小。

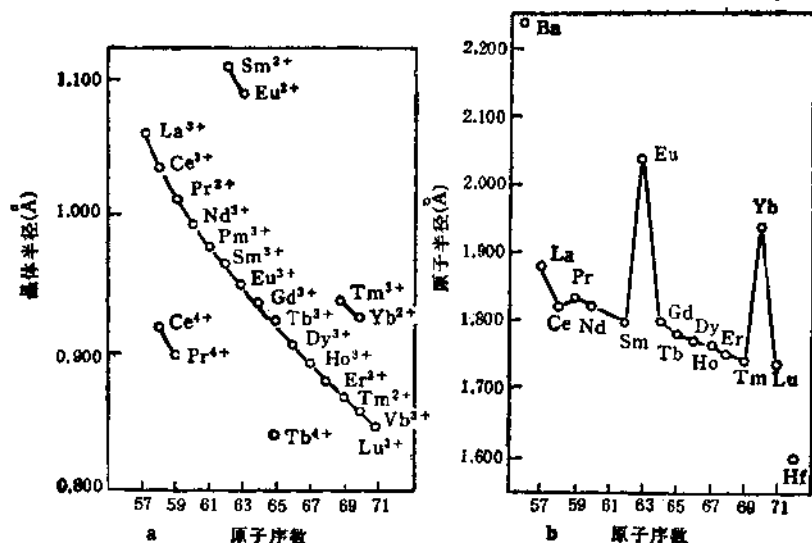


图 22.7 原子半径和晶体半径随原子序数的变化

镧系收缩的结果，元素的原子半径从 $\text{La}(1.877\text{\AA})$ 到 $\text{Lu}(1.734\text{\AA})$ 减小 $0.143\text{\AA}$ ，平均每两个相邻元素之间减小

$$\frac{0.143}{14} = 0.010\text{\AA}$$

+3价离子晶体半径从 $\text{La}^{3+}(1.061\text{\AA})$ 到 $\text{Lu}^{3+}(0.848\text{\AA})$ 减小 $0.213\text{\AA}$ ，平均每两个相邻元素之间减小 $\frac{0.213}{14} = 0.015\text{\AA}$ ，虽然两个相邻

的镧系元素之间半径缩小的平均幅度远小于非过渡元素 ($\sim 0.1\text{\AA}$) 和过渡元素 ($\sim 0.05\text{\AA}$)，但是整个镧系收缩，由于元素个数多，却是相当可观的，因而使之成为无机化学中的一个重要现象。镧系收缩的结果，使 $\text{Y}^{3+}(0.88\text{\AA})$ 的离子半径在序列中落在 $\text{Er}^{3+}(0.881\text{\AA})$ 的附近，因而 Y 常与镧系元素共生于自然界，并由此呈现出与镧系

元素,尤其是重镧系元素极为相似的性质(例如晶体结构、化合物的共价性程度、配合物的稳定性等),使它难以与重镧系元素分离,从而成为稀土元素的一个成员。而 Sc 虽曾作为过稀土元素的成员,但由于其离子半径($0.68\text{\AA}$)较镧系元素要小得多,性质也相差甚远,故目前它不算作稀土元素成员。另外,由于镧系收缩的结果,使镧系后面各族过渡元素的原子半径和离子半径极为接近。 La^{3+} 的半径比 Y^{3+} 的约大 $0.18\text{\AA}$,如果不插进 14 个镧系元素,可以预计 Hf^{4+} 的离子半径要比 Zr^{4+} 大 $0.2\text{\AA}$,然而镧系收缩总共达到 $0.213\text{\AA}$,基本上完全抵消了预期的增加数,结果 Hf^{4+} 和 Zr^{4+} 的离子半径分别为 $0.81\text{\AA}$ 和 $0.80\text{\AA}$,几乎相同。此外,VB 族中的 $\text{Nb}^{5+}(0.70\text{\AA})$ 和 $\text{Ta}^{5+}(0.73\text{\AA})$,VIB 族中的 $\text{Mo}^{6+}(0.65\text{\AA})$ 和 $\text{W}^{6+}(0.65\text{\AA})$ 的离子半径,也是相同的原因所致。这三对元素由于上述原因,加之各处于同一族,化学性质十分相似,结果造成分离上的极大困难。第 VIII 族中,两排铂系元素性质极为相似,也是镧系收缩带来的影响。其实,周期表中,第二、三系过渡元素在性质上十分相近,而与第一系过渡元素却存在有较大差别,大都可通过镧系收缩找到解释。

镧系收缩的原因与 d 区过渡元素收缩的原因相同,即由于内层电子对外层电子以及内层电子互相之间的屏蔽作用不完全所致。 $4f$ 电子对最外层电子的不完全屏蔽可以通过计算原子实有效正电荷来描述。

f 过渡元素的原子实有效正电荷可通过下式计算:

$$Z' = Z - \text{内层电子数} - \sigma \times f \text{ 电子数}$$

其中, Z' 为原子实有效正电荷, Z 为元素核电荷数。 σ 为屏蔽常数,在三价镧系离子中, $4f$ 电子的屏蔽常数为 0.85。

在 La^{3+} 的情况下,原子核所带正电荷数为 57,内层电子结构为 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}$ 共 46 个电子,没有 f 电子,故

$$Z = 57 - 46 = 11$$

即原子实有效正电荷为 11 个单位,这 11 个有效正电荷吸引 $5s^2$,

5p⁶ 8个电子形成 La³⁺ 离子。

在 Ce³⁺ 的情况下,原子核所带正电荷为 58,内层电子数仍为 46 个,但多了一个 f 电子,故

$$Z' = 58 - 46 - 0.85 \times 1 = 11.15$$

即 Ce³⁺ 的原子实有效正电荷较 La³⁺ 增加了 0.15 个单位,因此 Ce³⁺ 吸引外层电子的力量比 La³⁺ 强一些,故离子半径也就缩小了一些。同理可以算出 Lu³⁺ 的原子实有效正电荷为

$$Z' = 71 - 46 - 0.85 \times 14 = 13.1$$

从图 22.8 可以看到,镧系离子的原子实有效正电荷 Z' 与离子半径的倒数 ($\frac{1}{r}$) 有着较好的线性关系。

在镧系收缩中,离子半径的收缩比原子半径的收缩要大得多,这是因为:金属原子要比离子多一层电子层,镧系金属原子的最外层是 6s,4f 居于第二内层;而在镧系离子中,4f 居于第一内层,居于第二内层的 4f 电子较居于第一内层的 4f 电子对原子核的屏蔽作用要大一些,其屏蔽常数为 1,因此镧系金属原子的收缩作用不如离子明显。

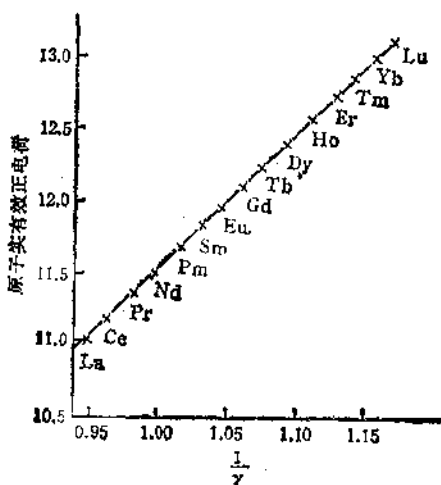
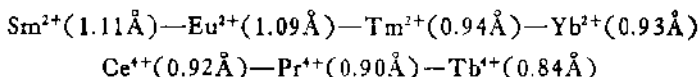


图 22.8 镧系离子有效正电荷与离子半径的倒数 ($\frac{1}{r}$) 的关系

在镧系原子半径总的收缩趋势中(见图 22.7)我们可以看到,在 Ce, Eu, Yb 位置上与总的趋势有相当强的偏离, Eu, Yb 的原子半径特别大, Ce 的原子半径又比较小。出现这种现象的原因是由于这些元素处于金属状态的“价态”与其它镧系元素不同所致。在金属晶体中,组成金属晶体的原子释放出价电子而在晶格间自由运动成为传递电子。Eu, Yb, Ce 以外的镧系金属原子释放出 3 个传递电子,即 $6s^2, 5d^1$, 无 $5d$ 电子时, $4f$ 电子中有一个是传递电子,呈金属价 3。而 Eu 和 Yb 只释放出两个传递电子,即 $6s^2$, 呈金属价 2, 因为这样可以保持 $4f^7$ 和 $4f^{14}$ 的稳定电子层结构, 因此, Eu 和 Yb 的金属原子半径呈现得特别大; 而 Ce 可释放出 4 个传递电子, 即 $6s^2, 5d^1, 4f^1$ 以保持 $4f^0$ 的稳定电子层结构, 呈金属价 4, 因此金属原子半径比较小。

在镧系 3 价离子总的收缩趋势中(见图 22.7a), 我们发现, 在 Gd^{3+} 处出现微小的但可以觉察到的不连续性, 这是由于半充满的 $4f$ 电子屏蔽效应大, 有效核电荷减小, 离子半径略有增加的缘故。另外, 轻重镧系元素在收缩程度上也是略有差别的。轻镧系较重镧系元素在收缩程度上来得更为明显, 因此使得三价镧系离子半径随原子序数的变化并不严格呈一条直线, 而是呈略为向上弯曲的弧线, 这是由于核电荷除受 $4f$ 电子的屏蔽作用外, 还要受到 $4f$ 电子数目的影响, $4f$ 电子数目越多, 其屏蔽效应越大(上面计算原子实有效正电荷将所有 f 电子的屏蔽常数都定为 0.85 是不严格的)。因此, 随着原子序数的增大, 核电荷对外层电子的吸引力有所减弱, 因此半径的减小也就变得更加缓慢了。

非三价镧系元素的离子半径也具有三价离子相似的变化趋势, 如



而且按 $\text{Ln}^{3+} > \text{Ln}^{2+} > \text{Ln}^{4+}$ 顺序, 离子半径依次下降。

众所周知, 离子构型的异同、离子电荷的多少和离子半径的大小是决定离子化合物性质的主要因素, 镧系元素是强的还原剂, 其

所生成的化合物基本上均属于离子型化合物,由于从 La^{3+} 到 Lu^{3+} , +3 价镧系离子的半径作单向而有规律的收缩,其收缩程度,如上所述,远较非过渡元素和过渡元素为小,结果导致稀土三价离子不仅离子构型相似,离子电荷相等,而且在离子半径上也十分相近,所以正三价稀土离子的化学性质极为相似,要想将它们逐个分离开是相当困难的。

镧系元素 +3 价离子的离子半径这种单向而有规律的幅度不大的收缩,除使它们的性质十分相似外,另一个结果是使这些性质的变化呈现有相当的规律性和连续性。例如,随着原子序数的增大,镧系元素的碱性依次减弱,形成氢氧化物沉淀的 pH 值降低,盐类溶解度一般增大,二元化合物中共价成分增高,配位数减小,配合物稳定性增强等。以上这些稀土化合物性质上的差异正是我们用于分级沉淀、分级结晶、溶剂萃取、离子交换等方法对稀土元素进行分离的依据。

同离子半径和离子电荷联系在一起的一种离子性质是碱度。某种金属离子对电子或阴离子的吸引强弱称为相对碱度,引力越强,碱度越弱。金属离子对电子或阴离子的吸引的强弱同离子的电荷成正比,同离子半径成反比,因此离子的碱度可用离子势 $\phi = \frac{Z}{r}$ 来量度。这里 Z 是离子的电荷数, r 是离子的半径 (Å)。

因为三价镧系离子的电荷都是 +3,所以它们的 ϕ 值只与离子半径的大小直接有关,离子半径越小, ϕ 值越大;换言之, ϕ 值的大小直接反映了离子半径的大小。镧系元素三价离子各自的 ϕ 值是:

离子	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}
离子的 ϕ 值	2.83	2.84	2.96	3.02	3.06	3.11	3.16
原子的电负性	1.11	1.12	1.13	1.14	—	1.17	—

离子	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
离子的 ϕ 值	3.20	3.25	3.30	3.36	3.41	3.45	3.50	3.54
原子的电负性	1.20	—	1.22	1.23	1.24	1.25	—	1.27

由此可见,三价离子的碱度是随着原子序数的增加而减弱的,并且同原子的电负性相平行。

镧系离子碱度的相对强弱在判断离子水解程度,配合物的稳定性和金属离子形成氢氧化物沉淀的 pH 值以及化合物共价性程度等方面,都起着一定的指导作用。

1.2.3 氧化态及电极电势

所有稀土元素,无论是固体化合物,还是水及其它溶剂的溶液化学,最稳定、最特征的氧化态是正 3 价(见表 22.10)

表 22.10 镧系元素的氧化态和电子构型

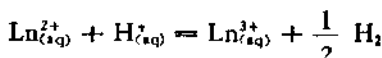
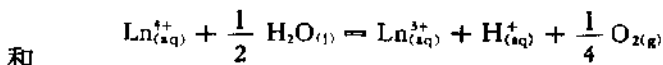
元素符号	氧化态和电子构型(示例) ¹⁾			
	0	+2	+3	+4
La	5d ¹ 6s ²		4f ⁰ (La ³⁺)	
Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ² (CeCl ₂)	4f ¹ (Ce ³⁺)	4f ⁰ (CeO ₂ , CeF ₄ , Ce ⁴⁺)
Pr	4f ³ 6s ²		4f ² (Pr ³⁺)	4f ¹ (PrO ₂ , PrF ₄ , K ₂ PrF ₆)
Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴ (NdI ₂)	4f ³ (Nd ³⁺)	4f ² (Cs ₃ NdF ₇)
Pm	4f ⁵ 6s ²		4f ⁴ (Pm ³⁺)	
Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶ (SmX ₂ , SmO)	4f ⁵ (Sm ³⁺)	
Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷ (Eu ²⁺)	4f ⁶ (Eu ³⁺)	
Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		4f ⁷ (Gd ³⁺)	
Tb	4f ⁹ 6s ²		4f ⁸ (Tb ³⁺)	4f ⁷ (TbO ₂ , TbF ₄ , Cs ₃ TbF ₇)
Dy	4f ¹⁰ 6s ²		4f ⁹ (Dy ³⁺)	4f ⁸ (Cs ₃ DyF ₇)
Ho	4f ¹¹ 6s ²		4f ¹⁰ (Ho ³⁺)	
Er	4f ¹² 6s ²		4f ¹¹ (Er ³⁺)	
Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹¹ (TmI ₂)	4f ¹² (Tm ³⁺)	
Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ (YbX ₂ , Yb ²⁺)	4f ¹³ (Yb ³⁺)	
Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		4f ¹⁴ (Lu ³⁺)	

1) 离子表示不论是固态还是溶液均存在有一系列化合物, X = 卤素

某些四价态的固体稀土化合物已经制备出来,它们只限于 Ce, Pr, Nd, Tb 和 Dy,但仅仅只有四价铈相对于还原态来说具有足够长的寿命,因而在溶液中是重要的。虽然所有镧系元素的 +2

价化合物都已获得,但当溶于水时,除 Eu 外都极为迅速的氧化为 +3 价状态。即使 Eu(II) 在水溶液中也仅具有相当短的寿命。能以纯态分离出的二价态离子仅限于 Eu^{2+} , Yb^{2+} , Sm^{2+} 和 Tm^{2+} 。

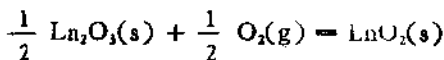
从热力学角度来讲,正三价离子在酸性介质中得以稳定存在,只有当下述反应



的自由能变化 (ΔG°) 同时为 0 或小于 0 (负值), 也就是四价态瞬时被 H_2O 所还原, 而二价态瞬时被氢所氧化。更实际一些, 如果考虑到由于动力学和机理上的困难, 可能允许某种不稳定的物种保持相当长寿命的话, 那么大约 $105\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的自由能变化在确定各种三价态稳定性时可能是必要的。

由于不论在何种反应类型中均缺乏全部的热力学数据, 一般可设计一假想过程, 通过该过程, 气态 Ln^{4+} 和 Ln^{3+} 离子最终变为水合 Ln^{3+} 离子, 并且对于该过程来说其焓变是已知的或者能够合理地进行估计。若假设自由能的变化主要来自焓变的贡献, 可以导出如下两条结论: ①在热力学上, 全部 Ln^{4+} 和 Ln^{3+} 离子相对于 Ln^{3+} 来说均不稳定。Ce⁴⁺ 和 Eu²⁺ 处于边界位置, 实际上仅仅是由于转化的缓慢速率而处于介稳状态。②所观察到的正三价的稳定性主要是离子的离解能和水合能之间的某种偶然性的平衡结果。

对于纯固体化合物, 采用晶格能、离解能和电子亲合能也可进行类似的计算, 但是由于兼带有很多氧化还原过程的晶体结构的变化以及缺乏除简单二元化合物外任何其它化合物的数据, 使这种计算变为相当复杂。B. B. Cunningham 发现下述转化



当 $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Dy}$ 时, 在空气中就会发生。实际上, 已知有化合物 CeO_2 , Pr_6O_{11} (不完全) 和 Tb_4O_7 (不完全) 生成, 但没有发现生成高价镧的化合物。在卤化物中, LnX_3 化合物由于 Ln^{4+} 和大的 X^- 离子之间的还原静电作用, 仅存在氟化物。和溶液相比, 固态的正 4 和正 2 价化合物无疑要普遍得多。毫无疑问, 这是

表 22.11 镧系元素的电离势和标准电极电势

元 素	电离势 $\text{Ln(g)} \rightarrow \text{Ln}_{\text{aq}}^{3+} + 3\text{e}$ $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	标准电极电势 $E^\circ(\text{V})$				
		$\text{Ln(s)} \rightleftharpoons \text{Ln}_{\text{aq}}^{3+} + 3\text{e}$	$\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ln}^{3+} + \text{e}$ $E_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+}}$		$\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ln}^{2+} + \text{e}$ $E_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}}$	
			实验值	计算值	实验值	计算值
La	3455	-2.36		-3.1±0.2		
Ce	3524	-2.32		-3.2	1.74	1.8
Pr	3627	-2.34		-2.7	3.2±0.2	3.4
Nd	3694	-2.32		-2.6	5.0±0.4	4.6
Pm	3738	(-2.30)		-2.6		4.9
Sm	3871	-2.28	-1.15	-1.6		5.2
Eu	4032	-1.98	-0.35	-0.3		6.4
Gd	3752	-2.26		-3.9		7.9
Tb	3786	-2.27		-3.7	3.1±0.2	3.3
Dy	3896	-2.30		-2.6	5.2±0.4	5.0
Ho	3920	-2.34		-2.9		6.2
Er	3930	-2.33		-3.1		6.1
Tm	4044	-2.30	-2.3±0.2	-2.3		6.1
Yb	4193	-2.23	-1.15	-1.1		7.1
Lu	3886	-2.28				8.5

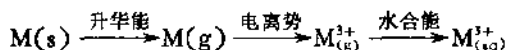
1) Latimer, W. M. and Cobble, J. W., 1975, Oxidation Reduction Potentials, 3rd edn., New York, Prentice-Hall. (括号为估计值),

2) L. J. Nugent et al., The Journal of Physical Chemistry, 77, 12 1528 (1973) 及其中所引文献。

由于单个阳离子相互隔离以及电子传递更为困难所致。和溶液相比,尽管其明确性要小得多,但是在晶格能和离解能之间的平衡显然是有利于 +3 价态的。

为了说明水溶液体系中 +3 价态的稳定性,表 22.11 列出了稀土元素前三级电离势之和以及它们的标准电极电势。从表 22.11 所列数据可以看出,镧系元素前三级电离势之和是比较低的。比某些 *d* 区过渡元素要低(如 $\text{Cr(g)} \rightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{g}) + 3\text{e}$ 需 5136 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{Co(g)} \rightarrow \text{Co}^{3+} + 3\text{e}$ 需 5636 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。另外,电极电势 $E_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}}$ 的值比较小,可见稀土元素是较强的还原剂,其还原能力仅次于碱金属和碱土金属,并且这种还原能力从总的趋势来看,随着原子序数的增加是减弱的,因此,不论在酸性介质还是碱性介质中,任何一种稀土纯金属立即变为正 3 价,同时伴随有 H^+ 或 H_2O 的还原。

从表 22.11 中可以看到, Eu 和 Yb 在酸性介质中的还原性比它们各自相邻的两个金属 (Sm 和 Gd, Tm 和 Lu) 的还原性要弱一些,这是因为在水溶液中形成正三价离子的难易程度,即还原性的强弱,在一定程度上取决于金属的升华能、气态离子的电离势和气态离子的水合能三者总和的结果,其总过程为



升华和电离是消耗能量的,而水合是放出能量的,如果三者的总和是消耗能量的,则消耗能量越大,失掉电子的能力越弱,那末它的还原能力也就越弱。下面是 Eu, Yb 以及各自相邻金属有关升华能、电离能、水合能的总和计算结果。

表 22.12 部分三价镧系离子的形成热

	Gd	Eu	Sm	Tm	Yb	Lu
升华能 + 电离能 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad 25^\circ\text{C}$	+4165.6	+4230.9	+4095.3	+4294.0	+4366.4	+4356.4
水合能 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad 25^\circ\text{C}$	-3632.5	-3617.9	-3562.3	-3779.4	-3812.9	-3838.8
形成热计算结果 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad 25^\circ\text{C}$	+533.1	+613.0	+533.0	+514.6	+553.5	+517.6

从上面的计算结果来看, Eu 和 Yb 在形成 $M_{2,q}^{3+}$ 所需要的能量比其左右相邻的两个金属所需的能量要高些, 而且 Eu 需要的能量又比 Yb 高, 所以 Eu 和 Yb 的还原性比其左右相邻的两个金属要弱, 而且 Eu 的还原性比 Yb 弱。

以上这些结论同它们各自的标准电极电势的数值是完全一致的, 当然这种解释只能是定性的。

由于镧系二价和四价离子的不稳定性, 其 $E_{Ln^{2+}/Ln^{3+}}^{\circ}$ 和 $E_{Ln^{4+}/Ln^{3+}}^{\circ}$ 的实验数据是不完全的, 表中所列计算值数据是 L. J. Nugent 根据原子吸收光谱理论和实验结果计算出来的, 和已有的被测数据相比能较好地吻合。这些数据对于用来比较镧系元素相互之间各种价态之间的稳定性以及寻找合成非三价稀土化合物的条件将是十分有用的。例如在 LnX_2 系列中 ($X = Cl, Br, I$), 对于 $E_{Ln^{2+}/Ln^{3+}}^{\circ}$ 大于 $-1.6V$ 的 Ln 来说, 我们可以通过在真空或在 H_2 , HX 气氛中加热还原 LnX_3 制得类盐型 LnX_2 化合物。而对于 $E_{Ln^{2+}/Ln^{3+}}^{\circ}$ 位于在 $-1.7V$ 和 $-2.7V$ 的 Ln 来说, 为了将 LnX_3 转化成类盐型 LnX_2 化合物, 则要求我们加热 $Ln + 2LnX_3$ 或者 $Ln + HgX_2$ 体系才能办到。在真空或在 H_2 , HX 气氛中加热 LnX_3 的方法不能获得这些镧系的 LnX_2 化合物。最后, 对于 $E_{Ln^{2+}/Ln^{3+}}^{\circ}$ 低于或等于 $-2.7V$ 的镧系元素, 其 LnX_2 化合物极不稳定, 易于歧化为 Ln 和 $2LnX_3$, 或在某些条件下歧化成高价化合物。对于 $E_{Ln^{4+}/Ln^{3+}}^{\circ}$ 小于 $+3.5V$ 的镧系元素, Ce, Tb, Pr 可以生成稳定的 LnF_4 化合物, 且稳定性依次降低; 而 $E_{Ln^{4+}/Ln^{3+}}^{\circ}$ 大于 $3.5V$ 的镧系元素, 则由于反应 $LnF_4 \longrightarrow LnF_3 + \frac{1}{2} F_2$ 而不能制

得。为了获得稳定的 $LnCl_4$, Ln 的 $E_{Ln^{4+}/Ln^{3+}}^{\circ}$ 应小于 $0.97V$, 所有镧系元素的 $E_{Ln^{4+}/Ln^{3+}}^{\circ}$ 均大于该值, 故未能有 $LnCl_4$ 化合物存在。

采用 $LnCl_4^-$ 和 $LnBr_4^-$ 系列化合物稳定四价镧系元素可使 $E_{Ln^{4+}/Ln^{3+}}^{\circ}$ 小于 $+2.0V$ 的镧系元素生成四价化合物, 因此可制得四价铈的化合物。为了稳定四价 Tb, Pr 的化合物, 则需要更为特殊的络合剂, 通过采用磷钨酸盐、硼钨酸盐、硅钨酸盐等已经制

得了它们的四价化合物, 其中 Tb(IV) 较 Pr(IV) 要容易形成得多。采用复盐的形式, 即通过形成较大晶格能来稳定四价镧系元素, 目前已实现到 Nd , Dy , 它们是 Cs_3NdF_7 , Cs_3DyF_7 。其它四价镧系元素化合物目前均未制得, 所有这些都与 Nugent 的电极电势计算值所确定的非三价稀土离子的相对稳定性相一致。从表中计算值可知, 由于 Pm , Sm 的 $E_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{4+}}^\circ$ 位于 Nd , Dy 之间, 可以预测 Pm^{4+} 和 Sm^{4+} 在 Cs_3PmF_7 和 Cs_3SmF_7 复盐中将是稳定的。

比较 Ln^{2+} 和 Ln^{4+} 的稳定性可以看到, Ln^{2+} 和 Ln^{4+} 的存在在某种程度上与电子结构有关, 即具有半满、全满和全空 f 亚层的电子层结构的离子是稳定的。这种稳定性反映了壳层半充满后的交换能在电离损耗上降为零, 因而使 Eu 和 Gd 之间的第三电离势大大下降, 从 $f^1 \rightarrow f^0$ 交换能之差由零逐渐增大直到 $f^{14} \rightarrow f^{13}$ 为止, 虽然有一些证据指出充满 $\frac{3}{4}$ 壳层前后的第三电离势发

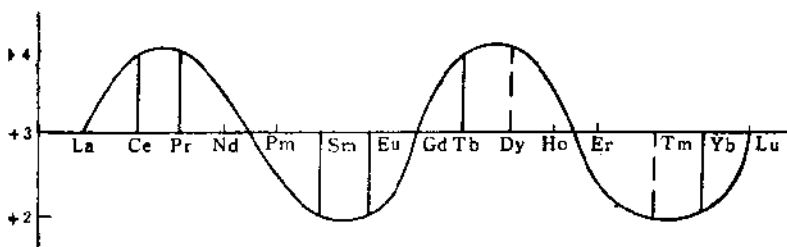
生转折, 这暗示 Dy^{2+} 可能比 Dy^{3+} 稳定, 不过目前尚未能离析出 Dy^{2+} 的化合物。

Y 和 La 失掉三个电子以后剩下的是惰性气体电子层结构, Gd 和 Lu 失去三个电子以后分别具有稳定的 $4f^7$ 和 $4f^{14}$ 组态, 因此这四个元素其三价态最为稳定, 一般在反应条件下, 失掉的电子从不少于三个, 因为 Ln^{2+} 和 Ln^+ 一定要比 Ln^{3+} 大得多, 于是在电离步骤所节省下来的能量总是少于较小的三价 Ln^{3+} 离子与 Ln^{2+} 或 Ln^+ 离子的晶格能或水合能相比而获得的盐类的附加晶格能或水合能。

对于失掉电子后可以达到 f^0, f^7, f^{14} 组态的元素则能形成最稳定的 M^{2+} 和 M^{4+} 离子, 例如 Ce^{4+} 和 Tb^{4+} 分别达到 f^0 和 f^7 , 而 Eu^{2+} 和 Yb^{2+} 分别具有 f^7 和 f^{14} 组态。这种事实似乎支持这样一种观点, 即 f^0, f^7, f^{14} 组态的“特殊稳定性”是重要的, 正是这种电子层结构决定了非三价氧化态的存在。其实这种观点是值得怀疑的, Sm 和 Tm 分别给出具有 f^0 和 f^{13} 电子层结构的 Ln^{2+} 物种, 但没有 Ln^+ 离子, 而 Pr 和 Nd 分别给出具有 f^1 和 f^2 组

态的 Ln^{4+} 物种,但没有五价或六价的离子, Nd^{3+} (f^7 组态)的存在以及在晶格中证明有 Pr^{2+} 和 Ce^{3+} 提供了特别令人信服的理由,虽然 f^0, f^7, f^{14} 组态的“特殊稳定性”可能是一个因素,但其它热力学和动力学因素对决定氧化态的稳定性是同等重要或更为重要的因素。

但不管怎样,镧系元素毕竟呈现出下图这种价态变化规律,即镧系元素不同价态的变化可以近似地看成是以 Gd 为中心点分为两大组,每组首尾第二、第三两个元素的变价是对称地出现 3 价态



线段的粗细表示形成非三价态离子的难易程度

变化的两个循环(周期性),由 $f^0 \rightarrow f^7$ 出现一次价态由高到低的变迁序列,在 $f^7 \rightarrow f^{14}$ 又出现同样的变迁序列,这两个价态变化的循环中,第一个循环较第二个循环要强烈得多。

稀土元素的价态变化对稀土元素之间的分离提取有重大意义,这是采用氧化还原方法分离它们为单一元素的理论基础,即用氧化方法使 Ce, Tb, Pr 成四价状态,用还原方法使 Eu, Yb, Sm 成二价状态,从而增大它们与其它三价稀土元素在性质上的差异性以达到分离的目的,如生产上采用的优先氧化除铈及选择性还原提铕等。

由于发现不少非三价稀土化合物具有很多特殊性质和用途,可用作半导体、磁性材料、发光材料等,因此更加激起人们对研究非三价稀土化合物的兴趣。目前已经用高温氟化法制得了四价 Pr, Nd, Tb, Dy 的化合物,如 $\text{CeF}_4, \text{Na}_2\text{Pr}_2\text{F}_{31}, \text{CsPrF}_6, \text{Cs}_3\text{LnF}_7$ 和 M_2PrF_6 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), 在 Na_2O_2 中氧化 Tb_2O_3 得到

了 Na_2TbO_3 , 用汞阴极电解法制得了二价稀土元素 Sm, Eu, Yb, La, Ce, Nd, Pm, Y, Er, Lu. 采用 γ 辐射、中子或 X 射线照射的方法, 可使全部十多个稀土元素在碱土金属卤化物单晶 (如 CaF_2 , SrF_2) 中的离子还原成二价. 射线照射含有三价稀土离子的 CaF_2 晶体, 可在晶体中引起电离, 电离产生的电子被三价离子吸收后就还原到二价. 另外, 全部 15 个镧系元素都可以生成 1:1 的硫属化合物 LnS , LnSe , LnTe . 不过在这 45 个硫属化合物中, 稀土元素的价态表面上都是二价, 但实际上除 Eu, Yb, Sm 和 TmTe 中的 Tm 确实是二价以外, 其余稀土元素的实际价态都是三. 例如, LaS 是三价 La^{3+} 离子, 二价硫离子和一个在 $(5d6s)$ 能带的传递电子组成的晶体, 它具有金属的导电性能, 因三价金属离子的半径比二价金属离子小, 所以晶格常数也比较小. 但 SmS 却是由二价 Sm^{2+} 、二价 S^{2-} 组成的离子型晶体, 具有半导体性能, 它的晶格常数比 LaS 大.

可以预计, 随着对非三价稀土元素的深入研究, 更多更稳定的非三价稀土化合物将会获得, 这对于稀土元素本身的分离, 对于稀土元素更为广泛地应用, 对于搞清 $4f$ 电子在成键过程中的作用, 完善镧系理论无疑都有着重要作用.

1.3 稀土元素的化合物及其性质

如前所述, 稀土元素是由 17 个成员组成的庞大家族. 就其氧化态而言, 除了常见的 +3 外, 尚有所谓的不常见氧化态——+1, +2 和 +4. 因此它们的化合物品种繁多. 然而在给定的氧化态时, 它们之间却有明显的相似性. 所以在叙述它们的化合物时, 没有必要逐个讨论, 而是按氧化态由低到高的顺序归类加以叙述的, 其中钪已有专章讨论 (参见 21).

1.3.1 氧化态 +1 的化合物

与镧系元素一样, 氧化态 +1 的纯稀土化合物目前尚未制得.

把铈和钐以 Ln(II) 形式掺入 KCl 的晶体基质中,用电离辐射或在 17kPa 的压力下用液态钾在 650°C 时还原,可以使形成的 Eu(I) 和 Sm(I) 稳定在固态 KCl 基质中。尽管 Yb(II) 的稳定性介于 Eu(II) 和 Sm(II) 之间,而且以二价状态掺入 KCl 晶体中也是不成问题的,但是通过还原并没有得到 Yb(I) ,这是很奇怪的。其它稀土元素不能以 Ln(I) 状态被稳定在 KCl 基质中,这是因为三价的镧系离子不能与一价的 KCl 基质相配位的缘故。

1.3.2 氧化态 +2 的化合物

1906 年以前人们还不知道氧化态 +2 的稀土化合物。然而现在除了 Pm , Lu , Y 及 Sc 外几乎所有其余稀土离子的 +2 氧化态化合物均已获得。但多数尚未能获得纯化合物。1906 年 Maignon 和 Cazes 在高温下用氢、氮或铝还原钐的三氯化物,第一次得到了 SmCl_2 。1911 年 Klemm 等用氢作还原剂制得了 YbCl_2 。次年 Yntema 和 Ball 用汞阴极电解法从水溶液中得到了 Eu^{2+} 和 Yb^{2+} 。1960 年 Asprey 和 Kruse 用金属铈在 $500-600^\circ\text{C}$ 还原 TmI_3 获得了 TmI_2 。此后用辐射还原的办法获得了除 Pm , Lu , Y 及 Sc 以外的其它稀土元素的 +2 氧化态化合物。

有些稀土化合物,如某些氢化物 (LnH_2)、卤化物 (LnX_2)、硫化物 (LnS) 和碳化物等,从其化学组成来看,其中的稀土元素似乎是 +2 氧化态,但是根据它们的磁学、电学和光学性质证明其中存在 M^{3+} 离子、自由电子和相应的阴离子—— H^- , X^- , S^{2-} 和 C_2^{2-} 。习惯上称为金属型化合物并用如下的化学式表示: $\text{Ln}^{3+}(\text{e})$, H_2^- , $\text{Ln}^{3+}(\text{e})\text{X}_2^-$, $\text{Ln}^{3+}(\text{e})\text{S}_2^{2-}$ 及 $\text{Ln}^{3+}(\text{e})\text{C}_2^{2-}$ 。这类化合物的特点是容易导电,其磁矩与 M^{3+} 离子的相一致。与此相反,似盐型 +2 氧化态化合物以低的导电性及非金属的外表为特征,其磁矩与自由的 M^{2+} 离子的相同。例如 EuS 是似盐型化合物,其磁性质和光性质与 Eu^{2+} 离子的电子组态 $[\text{Xe}]4f^7$ 相适应,而 GdS 则是金属型化合物,其磁性质相应于 Gd^{3+} 离子的 $[\text{Xe}]4f^7$ 而不同于 Gd^{2+} 离子的 $4f^75d^1$ 或 $4f^8$ 。本书只着重介绍似盐型 +2 态化合

物,而不过多地涉及金属型化合物。

1. 卤素化合物

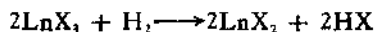
氧化态 +2 的似盐型稀土化合物中,研究得最广泛的是卤素化合物。已知的似盐型二卤化物有: LnCl_2 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}$ 和 Yb); LnBr_2 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ 和 Yb); LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}$ 和 Yb) 和 LnF_2 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ 和 Yb)。La, Ce, Pr 和 Gd 的二碘化物虽已制得,但它们都是金属型化合物。

似盐型二卤化物具有明显的非金属外部特征和低的导电性。它们的晶体结构与碱土金属的二卤化物相似。其磁矩与化学式 $\text{M}^{2+}\text{X}_2^-$ 是一致的。

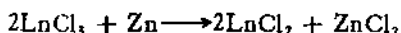
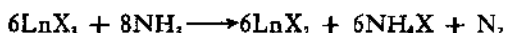
(1) 二卤化物的制备方法

a. 无水三卤化物的还原或热分解

用氢在高温下还原无水三卤化物以制备二卤化稀土的方法,是应用最早和最广泛的一种方法。用该法获得了 LnX_2 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ 和 Yb , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 和 I) 及 EuF_2 。反应如下:

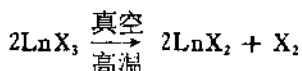


若用 NH_3 或 Zn 等还原剂代替氢,同样可得到 MX_2 :



最近 Kock 等用含水三氯化物在有 NH_4Cl 和 ZnCl_2 存在时用锌还原,制得了 Sm, Eu 和 Yb 的二氯化物。该法的优点是直接用含水氯化物作为原料。

无水卤化物在高温高真空条件下受热分解可得到二卤化物:



0.01mmHg 压力下稀土三卤化物分解成相应的二卤化物,开始分解温度为:

$\text{SmCl}_3 > 900^\circ\text{C}$	$\text{YbCl}_3 \quad 870^\circ\text{C}$
$\text{SmBr}_3 > 700^\circ\text{C}$	$\text{YbBr}_3 \quad 700^\circ\text{C}$
$\text{SmI}_3 > 560^\circ\text{C}$	$\text{YbI}_3 \quad 250^\circ\text{C}$

热分解法已成功地用于制备 Sm, Eu 和 Yb 的二碘化物。

Brown 曾指出,如果稀土金属的似盐型化合物 LnX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ 或 I) 中,对应金属的 $E_{\text{Ln(III)-III}}^\circ$ 大于 -1.6V , 则可用氢还原法或真空热分解法来制备。所以用这两种方法制备 Sm, Eu 和 Yb 以外其它稀土元素二卤化物的尝试未能成功。

b. 无水三卤化物与相应的金属作用

在钽或钼的容器中,把无水三卤化物与相应的纯稀土金属一起加热,可制得低价稀土卤化物:



用这种方法系统研究过稀土元素的氯化物和碘化物,其结果如表 22.13 和 22.14

表 22.13 还原得到的稀土元素氯化物

M	Cl 与 M 的原子比	Ln	Cl 与 Ln 的原子比
La		Gd	1.50
Ce		Tb	未研究
Pr	2.31	Dy	2.00 2.10
Nd	2.00 2.27 2.37	Ho	2.14
Pm	未研究	Er	无
Sm	2.0 2.2	Tm	2.00 2.04--2.15
Eu	2.00	Yb	2.00

该方法适用于制备 $E_{\text{Ln(III)-III}}^\circ$ 在 -1.7V 至 -2.7V 的那些稀土元素的似盐型二卤化物。

c. 金属与卤化汞作用

稀土金属与碘化汞在 $300-400^\circ\text{C}$ 时作用,可生成二卤化物:



生成的汞和剩余的 HgI_2 可蒸馏除去。该方法的反应温度一般要比 $\text{Ln} + \text{LnX}_3$ 体系的低,但生成的汞可与稀土金属生成合金,可促使 LnX_2 发生歧化而使产品不够纯。凡 $E_{\text{Ln(III)-III}}^\circ$ 为 -1.7V 至 -2.7V 的镧系和铈系元素的二卤化物均可用该方法制备。

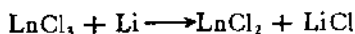
表 22.14 还原得到的稀土元素碘化物

Ln	I 与 Ln 的原子比	特 征	Ln	I 与 Ln 的原子比	特 征
La	2.00	金属型	Gd	2.00	金属型
	2.42	似盐型	Tb	—	
Ce	2.00	金属型	Dy	2.00	似盐型
	2.40	似盐型	Ho	—	
Pr	2.00	金属型	Er	—	
	2.50	似盐型			
Nd	1.95	似盐型	Tm	2.00	似盐型
Pm	未研究		Yb	2.00	似盐型
Sm	2.00	似盐型			
Eu	2.00	似盐型			

d. 在非水溶剂中制备

将金属铈和镱溶于液氨中（其中含相应的卤化铵），生成氨合二卤化物，在真空条件下温热使失去其中的结晶氨，则可得到二卤化物。用这个方法得到了铈和镱的二氯化物、二溴化物和二碘化物。

由于二价稀土元素化合物是强还原剂，其 $E_{Ln(II)-(III)}^0$ 值很低，例如 $E_{Eu^{2+}/Eu^{3+}}^0 = -0.35V$ ， $E_{Yb^{2+}/Yb^{3+}}^0 = -1.15V$ ， $E_{Sm^{2+}/Sm^{3+}}^0 = -1.55V$ ， $E_{Tm^{2+}/Tm^{3+}}^0 = -2.3V$ ，所以在水溶液中制备二卤化物是有困难的（ $EuCl_2 \cdot 2HCl$ 例外），因为 H^+ 会把 Ln^{2+} 氧化成三价状态。正因为这样，二价稀土在非水溶剂（如醇、乙腈、四氢呋喃等）中比在水溶液中要稳定得多。最近 Каменская 等在六甲基磷酰三胺溶液用金属钠还原 Sm, Tm 和 Yb 的二氯化物，得到了相应的二价状态，但却未能获得固态化合物。Kurt Rossmanith 在四氢呋喃溶液中，在有萘存在的情况下用金属锂还原三氯化物，得到了 $SmCl_2$ ， $EuCl_2$ 和 $YbCl_2 \cdot THF$ ：



用 $LiBH_4$ 在四氢呋喃溶液中还原 Sm, Eu 和 Yb 的三氯化物时，只得到 $EuCl_2$ ，而对钐和镱却为 $SmCl(BH_4)_2$ 和 $YbCl(BH_4)_2$ 。

(2) 二卤化物的性质

稀土元素二卤化物的某些性质如表 22.15。

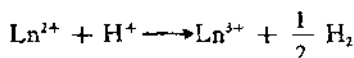
表 22.15 似盐型稀土二卤化物的性质

化 合 物	颜 色	晶格类型	晶格参数($\text{\AA}$)	配位数	熔点($^{\circ}\text{C}$)
SmF_2	紫 红	萤石型	$a_0 = 5.869$	8	
EuF_2	浅黄绿	萤石型	$a_0 = 5.840$	8	
YbF_2	浅 灰	萤石型	$a_0 = 5.599$	8	
NdCl_2	暗 绿	PbCl_2	$a_0 = 9.06$ $b_0 = 7.59$ $c_0 = 4.50$	9	841
SmCl_2	红 棕	PbCl_2	$a_0 = 8.993$ $b_0 = 7.556$ $c_0 = 4.517$	9	855
EuCl_2	白	PbCl_2	$a_0 = 8.965$ $b_0 = 7.533$ $c_0 = 4.511$	9	731
DyCl_2	黑	SrI_2	$a_0 = 13.38$ $b_0 = 7.06$ $c_0 = 6.76$	7	721
TmCl_2	暗 绿	SrI_2	$a_0 = 13.10$ $b_0 = 6.93$ $c_0 = 6.68$	7	718
YbCl_2	淡黄绿	SrI_2	$a_0 = 13.139$ $b_0 = 6.948$ $c_0 = 6.698$	7	702
SmBr_2	红 棕	SrBr_2 PbCl_2	$a_0 = 9.506$ $b_0 = 7.977$ $c_0 = 4.754$	8/7 9	669
EuBr_2	白	SrBr_2	$a_0 = 11.574$ $c_0 = 7.098$	8/7	683
YbBr_2	黄	CaCl_2	$a_0 = 6.63$ $b_0 = 6.93$ $c_0 = 4.37$	6	673
NdI_2	深 紫	SrBr_2		8/7	562
SmI_2	深 绿	EuI_2		7	520

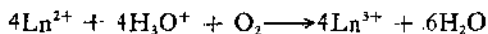
(续)表 22.15

化 合 物	颜 色	晶格类型	晶格参数(Å)	配位数	熔点(℃)
EuI ₂	棕 绿	EuI ₂	$a_0 = 7.62$ $b_0 = 8.23$ $c_0 = 7.88$ $\beta = 98^\circ$	7	580
		SrI ₂	$a_0 = 15.12$ $b_0 = 8.18$ $c_0 = 7.63$	7	
DyI ₂	深 紫	CdCl ₂	$a_0 = 7.445$ $\alpha = 36.1^\circ$	6	659
TmI ₂	黑	CdCl ₂	$a_0 = 4.520$ $c_0 = 6.967$	6	756
YbI ₂	黑	CdI ₂	$a_0 = 4.503$ $c_0 = 6.972$	6	772

表 22.15 所列出的六种氯化物均可溶于水或与水作用, SmCl₂, EuCl₂ 和 YbCl₂ 的水溶液中有 M²⁺ 离子, 它们可被水中的 H⁺ 氧化成三价:



SmCl₂ 与水的反应特别迅速, 甚至固态 SmCl₂ 在潮湿空气中也会迅速褪色。但是在无氧无光的情况下, Eu²⁺ 的氧化却相当缓慢, 以致在浓盐酸溶液中可析出 EuCl₂ · 2HCl 的固体。当有氧存在时三种离子均可迅速氧化:



NdCl₂, DyCl₂ 和 TmCl₂ 与水激烈反应, 放出氢并沉淀出三价氢氧化物, TmCl₂ 溶解时溶液中还可观察到淡红色, 但颜色立即消失。除此之外, 在溶液中检查不出其它二价离子的存在。二溴化物和二碘化物遇水时的情况与氯化物相似。

2. 氧化化合物

稀土元素的一氧化物在常温下只有 EuO 和 YbO 是稳定的。然而几乎全部稀土元素的 LnR 型硫化物、硒化物和碲化物均已

制得，这些硫属化合物都具有岩盐结构，但 Sm, Eu, Yb 和 Tm 的硫属化合物与其它稀土元素同类化合物间还是有一些明显差别的。如果以硫属化合物的晶格参数对镧系元素的原子序数作图(图 22.9)，则发现除了 Sm, Eu, Yb 的全部硫属化合物及 TmSe 和 TmTe 外，其它镧系元素化合物的晶格参数均处于平滑曲线上，这些化合物具有金属的特征：电阻率约为 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，同时电阻率随温度略有增加。与此相反 Sm, Eu, Yb 的同类化合物不是半导体便是绝缘体，其电阻率 $10^3 - 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ，晶格参数也明显地高于相邻元素的化合物。根据磁矩的测量说明 Sm, Eu 和 Yb 的 LnR 型硫属化合物中 M 是 +2 价离子，而其余化合物中的 Ln 是 +3 价的，可表示为 $\text{Ln}^{3+}(\text{e})\text{R}^{2-}$ 。



图 22.9 岩盐型镧系硫属化合物 LnR 的晶格参数

(1) 硫属化合物的制法

在高温下用氢还原 Eu_2O_3 以制备 EuO 的尝试未能成功，但是把 Eu_2O_3 与 SrO 的混合物在 $800 - 1000^\circ\text{C}$ 时用 H_2 还原，则得到含 EuO 的红色固溶体。加热 Eu^{2+} 和 Sr^{2+} 碳酸盐的混合物也可得到这种红色固溶体。由于某种稳定化合物的存在而使另一种元素本来不稳定的氧化态稳定下来的例子是屡见不鲜的。例如把硝酸锰(II)在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上加热分解，则得到 Mn_2O_3 ，而在 TiO_2 上加热时则得到 MnO_2 ；在有 CeO_2 存在时加热 Pr_2O_3 则

易得到 PrO_2 ; 又如前已述及的 Eu^+ 和 Sm^+ 的纯态无法获得, 但在 KCl 的晶体基质中却可制得。

在高温下用活泼金属或碳还原稀土元素的倍半氧化物也是制备相应的低价氧化物的方法之一。事实上第一个纯 EuO 样品就是在 $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$ 时用金属镧还原 Eu_2O_3 而得到的, 在压力为 10^{-3}mmHg 时低价氧化物可升华出来。把由水溶液中制得的 $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加热分解, 或在高温下用氢化锂还原氯氧化物以及在钼或钽容器用金属铈还原 Eu_2O_3 均可获得低价氧化物。

由元素直接化合, 是制备 Sm , Eu , Tm 和 Yb 的硫属化合物时应用最广的方法。在 $1000\text{--}1400^\circ\text{C}$ 用金属铝还原三价硫化物, 制得了 SmS 和 YbS 。把 Sm_2Se_3 在真空中于 1800°C 时热分解, 可得到 SmSe 。用 H_2S , H_2Se 或 H_2Te 与 Eu_2O_3 , $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 在高温下作用, 可得到 $\text{Eu}(\text{II})$ 的硫属化合物。

(2) 通性

纯 EuO 是具有岩盐结构的深红色固体 ($a_0 = 5.144 \text{ \AA}$), 无水汽时在空气中不发生显著变化, 室温时电阻率约为 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

尚未制得十分纯净的 YbO , 其不纯样品为灰白色, 具岩盐结构 ($a_0 = 4.87 \text{ \AA}$)。 Sm , Eu , Yb 的硫属化合物及 TmSe 和 TmTe 一般呈黑色。 $\text{Eu}(\text{II})$ 硫属化合物的热力学数据及晶格参数见表 22.16。

表 22.16 25°C 时 Eu 的单硫属化合物的晶格参数和热力学数据

参 数	EuO	EuS	EuSe	EuTe
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ/mol})$	-587.4	-443.5	-392.4	-389.9
$S^\circ (\text{J/mol})$	83.68	95.8	106.3	113.8
$\Delta G_f^\circ (\text{kJ/mol})$	-562.7	-439.4	-388.3	-385.8
$a_0 (\text{\AA})$	5.1435	5.9679	6.1936	6.5984

EuO 在低温下具铁磁性、 EuS 也是铁磁性的, 但 EuTe 却是反铁磁性的, EuSe 的磁性是比较复杂的。 YbO 的磁性质还没有研究过, 但 Yb 的其余硫属化合物仅有很低的磁化率, 这与 Yb^{3+}

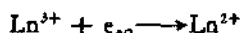
的电子构型 $[Xe]4f^{14}$ 所应有的反磁性是一致的。Sm 的硫属化合物在室温下的摩尔磁化率为 $(4200-5000) \times 10^{-6} \text{ c} \cdot \text{g} \cdot \text{s}$ 单位,其有效磁矩在 $4.3-4.6 \mu\text{B}$ 之间,这与 Sm^{2+} 的 $[Xe]4f^6$ 电子构型也是一致的。

3. Ln^{2+} 的水溶液体系

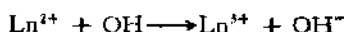
水溶液体系中,很好研究过的二价稀土离子只有 Sm^{2+} , Eu^{2+} 和 Yb^{2+} 。用汞阴极电解或碱金属汞齐还原三价离子的水溶液,可得到 Sm^{2+} , Eu^{2+} 和 Yb^{2+} 离子。90 年代以来用多孔炭电极电解可使 Eu^{3+} 定量还原, Eu^{3+} 是唯一能被锌粉或 Zn-Hg 齐还原的三价稀土离子。这一方法已被用于工业分离铈。Paraggi 用脉冲电子射解法自水溶液中得到了 Sm^{2+} , Eu^{2+} 及 Yb^{2+} 离子,其机理是快速电子与水作用生成下列物质:



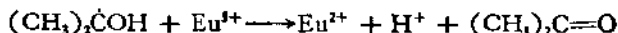
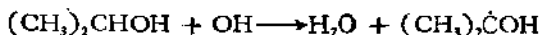
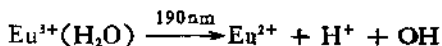
其中水合电子 e_{aq} 与 Ln^{3+} 作用生成低价 Ln^{2+} :



水溶液中要加入少量甲醇,以清除 OH 自由基的有害影响,否则 OH 可使 M^{2+} 再氧化:



最近 Donohue 用 190nm 的紫外光照射 Eu^{3+} 的水溶液,用异丙醇清除 OH 自由基,在有 SO_3^{2-} 存在时,可把 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} 并以 EuSO_4 的形式使铈与其它稀土元素分离。其反应机理是:



Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} 在水溶液中的颜色分别为鲜红、淡黄和绿色。它们在水溶液中的极大吸收波长 (λ_{max}) 与摩尔消光系数 (ϵ) 见表 22.17。

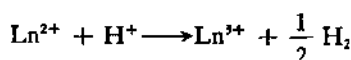
上述三种二价离子在水溶液中均不太稳定,它们可被 H_2O

表 22.17 二价稀土离子在水溶液中的 $\lambda_{\text{最大}}$ 及 ϵ

离 子	pH	$\lambda_{\text{最大}}(\text{nm})$	ϵ
Eu(II)	2	260*	1650
		320	800
Yb(II)	2	255	1100
		355	650
Sm(II)	3—6	315	850
		425	600
		480	~350
Tm(II)	3—6	540	~400
		280	~750

* 有的文献中为 250nm.

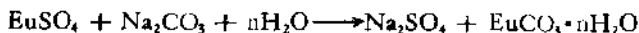
或 H^+ 氧化:



Sm^{2+} 和 Yb^{2+} 迅速被氧化,而 Eu^{2+} 则要稳定得多, Pt 对上述反应有催化作用。在同样条件下氧化速度与 $E_{\text{Ln}^{2+}(\text{aq})-\text{Ln}^{3+}(\text{aq})}^\circ$ 的大小顺序是一致的,即二价稳定性按 $\text{Eu} > \text{Yb} > \text{Sm}$ 的次序变化。

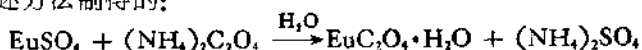
4. 三元化合物

这类化合物通常是用沉淀法获得的,而且已知的仅限于 Sm^{2+} , Eu^{2+} 和 Yb^{2+} 的化合物。在二价离子的溶液中加入 CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , BO_3^{3-} , CrO_4^{2-} , SO_3^{2-} 和 OH^- 则生成相应的沉淀。沉淀的颜色多半与各自的二价离子水溶液的颜色一样,只有 Sm^{2+} 的氢氧化物(绿色)是例外。上述沉淀中 Sm 和 Yb 的化合物容易被空气氧化, Eu^{2+} 的化合物却比较稳定。工业上利用 EuSO_4 的难溶性和相对稳定性来分离铕。 EuSO_4 可以用汞阴极电解含 SO_4^{2-} 的 Eu^{2+} 离子溶液,或把 EuCl_3 溶液用 Zn-Hg 齐还原后与 H_2SO_4 作用而制得。用纯净的 EuSO_4 固体与 Na_2CO_3 溶液,在 N_2 气保护下反应,则得到柠檬黄色的 EuCO_3 :



用制备硫酸铕(II)的方法以草酸代替硫酸得不到纯草酸盐,得

到的只是 Eu(II) 和 Eu(III) 的混合草酸盐。纯草酸铕 (II) 是按下述方法制得的:



即把 EuSO_4 的固体与饱和草酸铵一起加热煮沸,直至 EuSO_4 全部转变成红棕色的 $\text{EuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。二价镧系的硫酸盐、碳酸盐及草酸盐与碱土金属 Sr 和 Ba 的同类化合物为异质同晶物。碳酸盐为斜方的文石结构。除 YbSO_4 外,硫酸盐均为斜方的重晶石结构, YbSO_4 是六方晶格与 CePO_4 同晶。表 22.18 给出了硫酸盐和碳酸盐的颜色和晶格参数。

表 22.18 具有重晶石和文石结构的二价硫酸盐和碳酸盐的性质

化合物	颜色	晶格参数($\text{\AA}$)		
		a_0	b_0	c_0
SmSO_4	桔黄	8.45	5.38	6.91
EuSO_4	白	8.32	5.34	6.82
SrSO_4	白	8.359	5.352	6.866
BaSO_4	白	8.870	5.453	7.151
SmCO_3	橙棕	8.58	5.97	5.09
EuCO_3	黄	8.45	6.05	5.10
YbCO_3	苍绿	8.13	5.87	4.98
CaCO_3	白	8.968	5.741	4.959
SrCO_3	白	8.414	6.029	5.107
BaCO_3	白	8.835	6.549	5.256

二价铕的氢氧化物 $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 也是研究较充分的一个化合物。当 Eu^{2+} 与 OH^- 作用时可得黄色胶状沉淀, 100°C 时于真空中加热所得的沉淀,则得到 $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。最好的制备方法是用 10mol/L NaOH 与金属铕反应。 $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 极不稳定,甚至在惰性气氛中它也会氧化成 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 。 $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是斜方晶格 ($a = 6.07, b = 6.197, c = 3.652 \text{\AA}$), 与 Sr 和 Ba 的氢氧化物同晶。

5. 标准电极电势 $E_{\text{Ln(II)-(III)}^\circ}$

二价镧系离子是强还原剂，只有少数元素的 $E_{Ln(II)-(I)}^\circ$ 是由实验测得的，其余镧系元素的 $E_{Ln(II)-(III)}^\circ$ 是通过热力学计算或线型化能关系算出的。Nugent 等应用线型化能关系算出了全部镧系及锕系元素的 $E_{Ln(II)-(III)}^\circ$ ，结果如表 22.19。由标准电极电势 $E_{Ln(II)-(III)}^\circ$ 可以看出 +2 价镧系的氧化还原稳定性是按以下次序变化的：

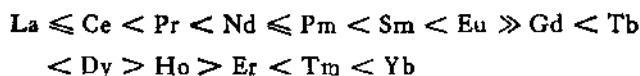


表 22.19 镧系元素的标准电极电势 $E_{Ln(II)-(III)}^\circ$

Ln	测得值 (V)	计算值 (V)
La		-3.1 ± 0.2
Ce		-3.2
Pr		-2.7
Nd		-2.6
Pm		-2.6
Sm	-1.55	-1.6
Eu	-0.35	-0.3
Gd		-3.9
Tb		-3.7
Dy		-2.6
Ho		-2.9
Er		-3.1
Tm	-2.3 ± 0.2	-2.3
Yb	-1.15	-1.1

1.3.3 氧化态 +3 的化合物

由前面的叙述可以知道，+3 是稀土元素的特征氧化态。事实上我们可以在所有已知阴离子的晶体化合物中找到它们的三价形式。如果与 Ln^{3+} 相匹配的阴离子是对热不稳定的（如 OH^- ， CO_3^{2-} ， SO_4^{2-} ， $C_2O_4^{2-}$ ， NO_3^- ， SO_3^{2-} 等），则相应的化合物受热分解成为碱式盐或氧化物。如果阴离子是对热稳定的（如 O^{2-} ， F^- ， Cl^- ， Br^- ， PO_4^{3-} 等），则其无水化合物受热时熔化而不分解。

稀土离子 Ln^{3+} 与弱碱性阴离子 (如 Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- 等) 所成的盐在水中是强电解质。这可选氯化物为代表, 由其在水溶液中的电导、离子迁移数及活度系数值来说明 (见表 22.20)。溶液和固态时的物理性质清楚地说明, 由于镧系收缩效应使得三价稀土化合物的离子性特征由 La^{3+} 到 Lu^{3+} 略有减小。同样观察到盐类水溶液的水解趋势从 La^{3+} 到 Lu^{3+} 略有增加。然而与一般易水解的三价离子不同, 三价稀土离子本身的水解并不显著, 所以它与弱碱性阴离子的盐, 其水溶液仅略呈酸性。只有当阴离子为强碱性 (如 CN^- , S^{2-} , NO_2^- , OCN^- , N_3^-) 时, 由于这些阴离子强烈水解后产生足够浓度的 OH^- 离子, 以致与 Ln^{3+} 离子作用而生成碱式盐或氢氧化物的沉淀, 这种趋势由 La^{3+} 到 Lu^{3+} 增加, 这与稀土离子的碱性由 La^{3+} — Lu^{3+} 减小的次序也是一致的。

表 22.20 25℃ 时稀土氯化物溶液的某些物理性质

离 子	摩尔浓度	当量电导 (s/cm)	摩尔浓度	Ln^{3+} 的 迁 移 数	重量摩尔浓度	平均活度 系数 ($\gamma_{\pm}$)
La^{3+}	0.00033	137.4	—	—	0.00125	0.7661
	0.00333	122.1	0.00301	0.4629	0.01247	0.5318
	0.03333	99.0	0.0311	0.4389	—	—
Gd^{3+}	0.00033	134.9	—	—	0.00171	0.7728
	0.00333	120.2	0.0033	0.4602	0.00171	0.5345
	0.03333	98.4	0.0350	0.4315	—	—
Yb^{3+}	0.00033	132.8	—	—	0.00114	0.7732
	0.00333	118.1	0.0035	0.4495	0.01144	0.5385
	0.03333	96.4	0.0346	0.4224	—	—

三价稀土离子形成固态化合物的难易及其热稳定性, 可由表 22.21 所列典型化合物的某些热力学数据中得到启示。

可以看出所有这些数值均较铝的同类化合物要大, 这就再一次说明它们的离子特征较强。

稀土离子 Ln^{3+} 由于半径相近, 所以它们的许多化合物 (尽管

表 22.21 形成典型化合物的某些热力学数据

化合物	ΔH° (kJ/mol)	ΔF° (kJ/mol)	ΔS° (J/(mol · °C))
La_2O_3	-1793.3	-1707.1	-301.2
Gd_2O_3	-1815.9	-1723.8	-318.0
Yb_2O_3	-1814.2	-1715.4	-318.0
Y_2O_3	-1905.4	-1815.9	-301.2
Al_2O_3	-1673.2	-1576.5	-51.0
LaCl_3	-1070.7	-995.8	-246.9
GdCl_3	-1004.6	-928.8	-255.2
YbCl_3	-937.2	-861.9	-259.4
YCl_3	-973.6	-899.6	-246.9
AlCl_3	-695.4	-636.8	-167.4
LaI_3	-669.4	-665.3	-16.7
GdI_3	-594.1	-585.8	-25.1
YbI_3	-543.9	-535.6	-29.1
YI_3	-573.2	-569.0	-16.7
AlI_3	-314.6	-313.8	-

不是全部)是异质同晶。例如单一稀土的卤化物、氧化物、水合硫酸盐 $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、溴酸盐 $\text{Ln}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、许多硝酸复盐 $2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{M}''(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}'' = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 和 $\text{Ln} \cdot (\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等。与许多其它三价离子不同,稀土正离子不能形成矾类。

三价稀土盐类在水或非水介质中的溶解度与离子半径的关系是比较复杂的。有些随半径减小而减小(如磷酸二甲酯及 OH^- 的化合物);有些随半径减小而增大(如硝酸镁的复盐);有些则变化不规则(如硫酸盐和溴酸盐)。表 22.22 的数值表明了这种变化趋势。对这些现象迄今尚无满意的解释。

一般而言,稀土离子与体积大、配位能力弱的一价阴离子如 NO_3^- , ClO_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , BrO_3^- , CH_3COO^- 等形成的化合物是水溶性的;而与半径较小或电荷较高的阴离子如 F^- , OH^- , O^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CrO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 所成的化合物,由于离子间引力足够大,以致它们难溶于水。

表 22.22 某些典型盐在水中的溶解度

阳离子 Ln^{3+}	溶解度 g/100g 水			
	$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (20°C)	$\text{Ln}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (25°C)	$\text{Ln}[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_3]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (25°C)	$\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20°C)
Y	9.76	—	2.8	217.0
La	—	462.1	103.7	—
Ce	9.43 ¹⁾	—	79.6	—
Pr	12.74	196.1	64.1	—
Nd	7.00	151.3	56.1	243.0
Pm	—	—	—	—
Sm	2.67	117.3	35.2	218.4
Eu	2.56	—	—	—
Gd	2.89	110.5	23.0	—
Tb	3.56	133.2	12.6	—
Dy	5.07	—	8.24	—
Ho	8.18	—	—	—
Er	16.00	—	1.78	—
Tm	—	—	—	—
Yb	34.78	—	1.2	—
Lu	47.27	—	—	—

1) 由无水盐折算。

轻稀土和重稀土元素的某些盐类,在溶解度上有明显的差别。根据这种差别把稀土分成铈组和钇组(表 22.23)。这种差别在硫酸复盐 $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{M}'_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{Na}, \text{K}, \text{Ti}$) 中表现得最为明显。

1. 氢化物

所有镧系元素都能生成 LnH_2 型氢化物,其中只有 Eu 和 Yb 的氢化物是似盐型的。EuH₂ 和 YbH₂ 与碱土金属的氢化物具有相同的斜方晶系结构,而其它稀土氢化物的结构则是萤石型的。除了 Eu 和 Yb 的氢化物其磁矩与相应的二价离子相同外,其它稀土二氢化物的有效磁矩都接近于相应的三价离子的理论值,而且它们都是导体,甚至在某些情况下比纯金属的导电性还要好。因

表 22.23 不同盐类在水中的溶解趋势

阴离子	钪组 (Z = 57—62)	钇组 (Z = 39, 63—71)
Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	溶解	溶解
NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻		
BrO ₃ ⁻ , C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	不溶	不溶
F ⁻		
OH ⁻	不溶	不溶
HCO ₃ ⁻	微溶	中等溶度
C ₂ O ₄ ²⁻	不溶, 不溶于 C ₂ O ₄ ²⁻	不溶, 溶于 C ₂ O ₄ ²⁻
CO ₃ ²⁻	不溶, 不溶于 CO ₃ ²⁻	不溶, 溶于 CO ₃ ²⁻
NO ₂ ⁻ (碱式盐)	适当溶	微溶
PO ₄ ³⁻	不溶	不溶
SO ₄ ²⁻ (M ¹ 复盐)	不溶于 M ₂ SO ₄ 溶液	溶于 M ₂ SO ₄ 溶液

此这类氢化物是金属型的, 可表示为 $\text{Ln}^{++}(\text{e})(\text{H}^-)_2$ 。把 La—Nd 的二氢化物进一步氢化则可变成 LnH_3 , 但其萤石型结构并不改变。而其余镧系金属的二氢化物进一步氢化时, 在组成达到 LnH_3 以前, 其结构就已变成六方晶系了。随着氢化程度的增大, 化合物的电阻率显著增加, 甚至在组成达到 LnH_3 之前, 氢化物就已经由导体变成半导体了。这意味着 $\text{Ln}^{++}(\text{e})(\text{H}^-)_2$ 中位于金属导带上的电子被加入的氢原子吸收了。

最早的镧系氢化物是 1891 年获得的, 是用相应的元素直接化合而成。Eu 和 Yb 在大气压下与 H_2 作用生成组成接近 LnH_3 的氢化物。温度在 800℃ 以上 EuH_2 和 YbH_2 分解成金属蒸气 and H_2 。室温下二氢化物在空气中可稳定存在, 但有些三氢化物却可自燃。所有的氢化物均缓慢地与水作用, 加酸则反应加速。

2. 卤素化合物

稀土元素的卤化物是非常重要的一类化合物, 尤其是氯化物。它们广泛地应用于以电解法或金属热还原法制备稀土金属, 以及以它们为原料制备其它化合物, 特别是制备二价稀土化合物。

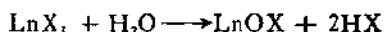
把稀土元素的氧化物、氢氧化物或碳酸盐溶于氢卤酸溶液中, 可以方便地制得稀土卤化物的水溶液。冷却它们的饱和溶液, 或

于其中通入卤化氢则可析出氯化物及大部分溴化物的水合物结晶,该法不适于碘化物的制备。水合氯化物和溴化物易溶于水中,以 Nd, Sm 和 Y 的六水氯化物为例, 20℃ 时在水中的溶解度分别为 244.0, 218.4 和 217.0g/100g 水。对于氟化物来说,由于它难溶于水,所以当稀土离子的溶液与氟离子作用则形成胶状沉淀。某些氟化物在水中的溶解度如下:

氟化物	YF ₃	CeF ₃	NdF ₃	EuF ₃	ErF ₃
溶解度 × 10 ⁴ g/L	30.3	16.3	8.1	3.1	46.2

含水卤化物一般具有 $\text{LnF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LnCl}_3 \cdot (6-7\text{H}_2\text{O})$ 和 $\text{LnBr}_3 \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ 的化学式。水合程度一般随稀土离子半径减小而减小。

用加热脱水的方法制备无水卤化物是有困难的。因为它们将按下式水解而生成难溶的卤氧化物:



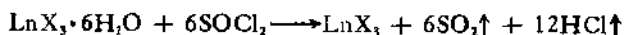
为了获得无水卤化物,通常采用下列方法:

(1) 用水合卤化物脱水

这是最古老的制备无水卤化物的方法。即把含水卤化物 ($\text{LnX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ X = F, Cl, Br) 在相应的卤化氢气流中(最好加点 NH_4X) 加热。该法可制得几乎全部无水氯化物,大部分溴化物和氟化物。用 40% 的氢氟酸溶液与稀土硝酸盐的 95% 的酒精溶液作用,也可得到易过滤的无水氟化物。

用 NH_4X (X = Cl, Br, I) 与稀土卤化物按摩尔比 6:1 配成混合溶液,加热蒸干后在真空中于 200—250℃ 缓慢加热逐去水分,再将温度升高到 300—350℃ 使过量的 NH_4X 升华,则可得到完全无水 and 无 NH_4X 的卤化物。据说该法是制备绝对无水卤化稀土的最好方法。

用水合氯化稀土与新蒸馏出的亚硫酸二氯加热回流也可方便的制得无水氯化物:



(2) 用氧化物制备无水卤化物

表 22.24 无水卤化物的物理常数

化 合 物	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)	晶系	晶格参数(Å)			热化学值(kJ/mol)		
				a_0	b_0	c_0	$\Delta H_{\text{生成}}$	$\Delta H_{\text{融化}}$	$\Delta H_{\text{蒸发}}$
LaF ₃	1490		六方	7.186		7.352	(-1761.5)*		
CeF ₃	1437	2327	六方	7.112		7.279	(-1740.5)		
PrF ₃	1395	2327	六方	7.075		7.238	(-1728.0)	33.5	259.4
NdF ₃	1374		六方	7.030		7.200	(-1715.4)		259.4
SmF ₃	1306	2327	六方	6.956		7.120	(-1694.5)	33.5	
EuF ₃	1276	(2277)	六方	6.916		7.091	(-163*.9)		
GdF ₃	1231	(2277)	六方	(7.064)		(6.900)			
TbF ₃	1172	(2277)	六方	(7.035)		(6.875)		33.5	251.0
DyF ₃	1154	(2227)	六方	(7.010)		(6.849)	(-1665.2)	33.5	251.0
			斜方	6.460	6.906	4.376			
HoF ₃	1143	(2227)	六方	6.833		6.984			
			斜方	6.404	6.875	4.379	(-1652.7)	33.5	251.0
ErF ₃	1140	(2227)	六方	(6.952)		(6.797)			
			斜方	6.354	6.848	4.380	(-1640.1)	33.5	251.0
TmF ₃	1158	(2223)	六方	6.763		6.927	(-1635.9)		
			斜方	6.283	6.811	4.408		33.5	251.0
YbF ₃	1157	(2227)	六方	(6.987)		(6.745)	(-1573.2)		
			斜方	6.216	6.786	4.434		33.5	251.0
LuF ₃	1182	(1427)	六方	(6.87)		(6.72)			
			斜方	6.181	6.731	4.446	(-1640.1)	33.5	251.0
LaCl ₃	852	2700	六方	7.483		4.364	-1070.7	54.4	
CeCl ₃	802	1925	六方	7.450		4.315	-1057.7		
PrCl ₃	786	1905	六方	7.422		4.275	-1054.8	50.6	218.8
NdCl ₃	760						-1027.6	50.2	216.7
SmCl ₃	678		六方	7.378		4.171	-1016.7	33.5	
EuCl ₃	623	分 解	六方	7.369		4.133	(-974.9)		
GdCl ₃	602	(1577)	六方	7.363		4.105	(-1004.6)	40.2	188.3
TbCl ₃	588	(1547)					(-1008.2)	29.3	188.3
DyCl ₃	654	(1627)	单斜	6.91	11.97	6.40	(-987.4)	29.3	188.3
HoCl ₃	720	(1507)	单斜	6.85	11.85	6.39	-974.9	29.3	184.1
ErCl ₃	776	(1497)	单斜	6.80	11.79	6.39	-884.5	32.6	184.1
TmCl ₃	821	(1487)	单斜	6.75	11.73	6.39	-958.1	37.7	184.1
YbCl ₃	854	分 解	单斜	6.73	11.65	6.38	-956.9	37.7	
LuCl ₃	892	(1477)	单斜	6.72	11.60	6.39	-953.5	37.7	179.9

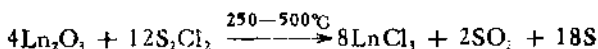
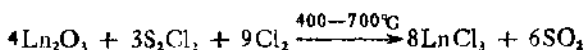
表 22.24(续)

化 合 物	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)	晶系	晶格参数(Å)			热化学值 (kJ/mol)		
				a_0	b_0	c_0	$\Delta H_{\text{生成}}$	$\Delta H_{\text{燃烧}}$	$\Delta H_{\text{燃烧}}$
LaBr ₃	783						(-974.9)	54.4	
CeBr ₃	722	1705					(-954.0)		
PrBr ₃	693	1547					-941.4	47.3	188.3
NdBr ₃	684						(-933.0)	45.2	195.8
SmBr ₃	664	1645					(-903.7)		
EuBr ₃	(705)	分解					(-849.4)		
GdBr ₃	785	(1487)					(-895.4)	36.4	184.1
TbBr ₃	(830)	(1483)					(-882.8)	37.7	184.1
DyBr ₃	881	(1473)					(-874.5)	37.7	184.1
HoBr ₃	914	(1467)					(-866.1)	41.8	179.9
ErBr ₃	950	(1457)					(-857.7)	41.8	179.9
TmBr ₃	(955)	(1437)					(-849.5)	41.8	179.9
YbBr ₃	940	分 解					(-774.0)	41.8	
LuBr ₃	960	(1407)					(-836.8)	41.8	175.7
LaI ₃	761		斜方	4.37	14.01	10.04	-790.8		
CeI ₃	761	1397	斜方	4.341	14.00	10.015	-774.0	51.9	
PrI ₃	733	1377	斜方	4.309	13.98	9.958	-636.0	53.1	171.5
NdI ₃	775		斜方	4.284	13.979	9.948	(-664.8)	40.6	171.5
SmI ₃	820		六方	7.490		20.80	(-728.0)	37.7	
EuI ₃	(880)	分解					(-665.3)		
GdI ₃	931	(1377)	六方	7.539		20.83	-711.3	41.8	167.4
TbI ₃	955	(1327)	六方	7.526		20.838	(-707.1)	41.8	167.4
DyI ₃	955	(1317)	六方	7.488		20.833	-694.5	41.8	171.4
HoI ₃	1010	(1297)					-686.2	41.8	171.4
ErI ₃	1020	(1277)	六方	7.451		20.78	-677.8	41.8	167.4
TmI ₃	(1015)	(1257)	六方	7.415		20.78	-576.6	41.8	167.4
YbI ₃	(1030)	分 解	六方	7.434		20.72	(-598.3)	41.8	
LuI ₃	1045	(1207)	六方	7.395		20.71	-557.3	46.0	159.0

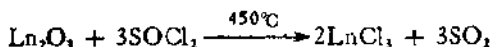
* 括号内的值为近似值。

稀土氧化物与某些卤化剂一起加热可以制得无水卤化物特别是氯化物。常用的氯化剂有 S_2Cl_2 , CCl_4 , $SOCl_2$, $COCl_2$ 及 NH_4Cl 等,其反应如下;

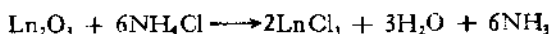
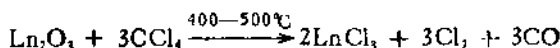
用 S_2Cl_2 或与 Cl_2 的混合物为氯化剂:



用亚硫酸二氯为氯化剂:



用 CCl_4 或 NH_4Cl 为氯化剂:



无水卤化物吸水性极强, 容易潮解并能吸收氨生成氨合物 $MCl_3 \cdot nNH_3$ ($n = 1, 2, 5, 8, 12, 20$).

无水卤化物的某些物理常数列于表 22.24, 可以看出它们具有高的熔点和沸点, 无挥发性, 呈结晶状, 熔化时导电良好. 所有这些说明卤化物是离子键的, 这与其它三价离子如 Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ln^{3+} 不同, 后者具有共价性.

在制备无水卤化物的时候如果不小心或遇到水汽, 则会部分水解而生成卤氧化物. 由于氧离子的半径介于氟离子和氯离子之间, 所以在重稀土的氟化物和氯化物中, 在很宽的浓度范围内 O^{2-} 可以取代 F^- 或 Cl^- , 形成可变组成的卤氧化物. 稀土氧化物与相应的无水氟化物在高温下反应, 或使后者部分水解则得到氟氧化物 $LnOF$. 和氟化物一样, 氟氧化物难溶于水. 氯化物和溴化物的含水盐在高温下加热, 则迅速水解成相应的氯氧化物 $LnOCl$ 和溴氧化物 $LnOBr$. 用无水或含水的氯化物与氧作用或氧化物与氯作用也可获得氯氧化物. 在熔盐电解或火法冶金过程中, 卤氧化物常以熔渣存在于熔剂中. 某些 $LnOF$ 和 $LnOCl$ 的物理常数列于表 22.25.

稀土卤化物与碱金属卤化物的二元体系相图研究表明, 在 KF — RbF — CsF — LnF_3 二元体系, KCl — $RbCl$ — $CsCl$ — $LnCl_3$ 及 $RbBr$ — $CsBr$ — $LnBr_3$ 二元体系中均有稳定的 3:1 化合物生

表 22.25 LnOF 及 LnOCl 的物理常数

LnOF			LnOCl				
化学式	结 构	$a(\text{\AA})$	化学式	结 构	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\Delta H_{\text{生成}}(\text{kJ/mol})$
LaOF	斜方	7.132	LaOCl	PbFCI	4.119	6.883	113.0
	立方	5.756					
CeOF	立方	5.703	CeOCl		4.080	6.831	—
PrOF	斜方	7.016	PrOCl		4.051	6.810	96.1
	立方	5.644					
NdOF	斜方	6.953	NdOCl		4.018	6.782	93.1
	立方	5.595					
SmOF	斜方	6.865	SmOCl		3.982	6.721	86.2
	立方	5.519					
EuOF	斜方	6.827	EuOCl		3.965	6.695	—
GdOF	斜方	6.800	GdOCl		3.950	6.672	79.5
TbOF	斜方	6.758	TbOCl		3.927	6.645	84.5
			DyOCl		3.911	6.620	—
HoOF	立方	5.523	HoOCl		3.893	6.602	—
			ErOCl		3.88	6.58	—
YOF	立方	5.363	YOCl		3.903	6.597	—

成。由水溶液中也得到 3:1 的氯络合物的水合物: $\text{Cs}_3\text{LaCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_3\text{SmCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Cs}_3\text{PrCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。在 LiF —和 NaF — LnF_3 二元体系中生成 1:1 的氟络合物。

3. 氧化物及氢氧化物

(1) 氧化物

除了 Ce , Pr , Tb 外, 其余稀土元素的倍半氧化物 Ln_2O_3 , 均可加热分解其草酸盐、碳酸盐及氢氧化物而得到。加热分解其硝酸盐或硫酸盐也可生成氧化物, 但温度要更高些。用金属与氧直接作用同样可得氧化物。对 Ce , Pr 和 Tb 三个元素来说, 它们的稳定氧化物分别为 CeO_2 , Pr_6O_{11} 和 Tb_4O_7 。只有在高温下还原上述高氧化物方能得到相应的倍半氧化物。它们的晶体结构有 A, B, C 三种不同的类型, 它取决于阳离子的大小及制备温度的高低。高温时形成 A 型或 B 型, 低温形成 C 型。轻稀土 La — Sm 一般形

成 A 型, 重稀土 Tb—Lu 则形成 C 型氧化物, 而位于镧系中部的元素则形成 B 型氧化物。图 22.10 可以清楚地反映出倍半氧化物的稳定范围与形成温度及离子半径的关系。

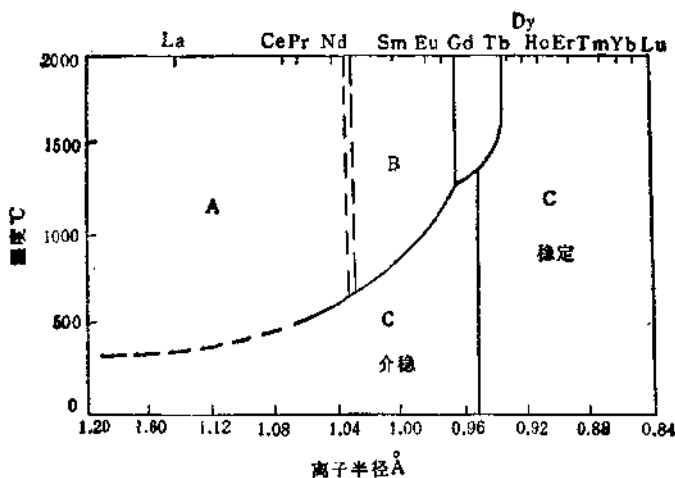


图 22.10 A, B, C 型倍半氧化物的稳定范围

A 型 Ln_2O_3 属六方晶系, 其中金属离子的配位数为七, 有六个氧原子占据八面体的六个角, 第七个氧原子则处于八面体的一个面中心 (图 22.11a, b)。B 型 Ln_2O_3 中, 金属离子也是七配位的, 有六个氧原子以八面体形式围绕金属离子, 而第七个金属-氧键特别长。C 型 Ln_2O_3 属缺位的萤石结构, 即萤石结构的体对角线或面对角线上缺少两个氧原子 (图 22.11c, d), 是萤石型结构。

稀土倍半氧化物的某些物理常数如表 22.26。

所有的稀土倍半氧化物均难溶于水或碱性溶液中, 但却可溶于强的无机酸中。氧化物与酸反应的难易程度, 与氧化物的制备方法、灼烧温度以及金属离子的半径有关。一般是高温制得的比较难溶, 金属离子半径越小 (相应氧化物的碱性减小) 反应越困难。高温灼烧而得的铈、镨、钕的氧化物, 尤其难溶于酸, 为使溶解加速, 可加入少量还原剂 (如过氧化氢), 或加入少许 F^- , 最后加

表 22.26 稀土倍半氧化物的物理常数

化学式	晶体结构					热力学常数(25℃)		
	类型	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(度)	-ΔH ⁰ (kJ/mol)	-ΔS ⁰ (kJ/mol)	-ΔG ⁰ (kJ/mol)
La ₂ O ₃	A	3.937		6.130		1793.7	293.0	1706.3
Ce ₂ O ₃	A	3.889		6.054		1802.9	307.5	1711.3
Pr ₂ O ₃	A	3.859		6.008		1823.4	295.0	1735.5
Nd ₂ O ₃	A	3.831		5.999		1809.0	297.7	1720.3
Pm ₂ O ₃	A	3.802		5.954				
	B	14.25	3.66	8.93	100.5			
Sm ₂ O ₃	B	14.18	3.636	8.824	99.5	1815.4	295.6	1727.2
Eu ₂ O ₃	B	14.12	3.600	8.801	99.98	1641.4	318.0	1546.4
	C	10.860						
Gd ₂ O ₃	B	14.08	3.571	8.764	100.03	1815.6	285.5	1729.7
	C	10.812						
Tb ₂ O ₃	B	14.04	3.541	8.725	100.06			
	C	10.728				1864.4	297.1	1775.7
Dy ₂ O ₃	B	13.97	3.519	8.661	100.00			
	C	10.665				1869.4	307.5	1777.8
Ho ₂ O ₃	H	13.90	3.492	8.592	99.98			
	C	10.607				1880.7	300.8	1791.2
Er ₂ O ₃	B	13.87	3.470	8.555	100.17			
	C	10.547				1897.8	300.7	1808.2
Tm ₂ O ₃	B	13.81	3.447	8.505	100.20			
	C	10.487				1888.7	302.9	1798.3
Yb ₂ O ₃	B	13.73	3.425	8.452	100.17			
	C	10.433				1814.5	294.2	1726.8
Lu ₂ O ₃	B	13.70	3.410	8.425	100.22			
	C	10.391				1878.2	300.8	1788.7
Y ₂ O ₃	B	13.91	3.483	8.593	100.15			
	C	10.602				1878.2		

热到过氧化氢分解或使氟化氢逸出。除铈外轻稀土氧化物在空气中迅速吸收水分和二氧化碳,形成氢氧化物和碱式碳酸盐。

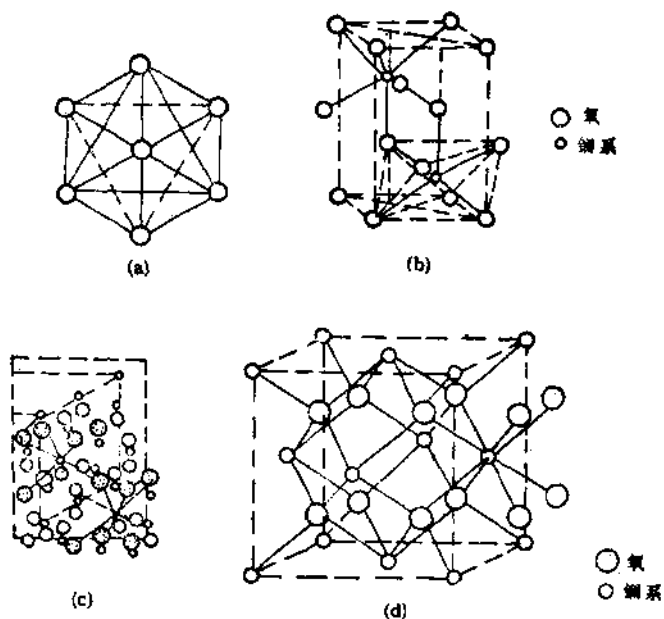


图 22.11 稀土氧化物的结构

稀土氧化物具有很高的熔点。除La,Gd,Yb,Lu,Y和Sc的氧化物为白色外,其它均具有颜色,且表现出一定的周期性规律性(见表 22.27)。

稀土倍半氧化物与某些金属氧化物在高温和适当气氛下作用,可形成不同类型的化合物。这些化合物往往具有重要的压电效应、磁性质和发光性能,在电子工业上具有重要意义。因此一系列 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—M}_2\text{O}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—MO}_2$ 体系被详细研究过。它们的结构如表 22.28 所示。

等摩尔的倍半氧化物 $\text{AO}_{1.5}$ 和 $\text{BO}_{1.5}$ 相互作用时,如果A,B和O三种离子半径间的容限因数(tolerance factor) t 在 0.8—1

表 22.27 稀土氧化物的颜色及熔点

氧化物	颜色	熔点 (°C)	氧化物	颜色	熔点 (°C)
La ₂ O ₃	白	2300	Tm ₂ O ₃	淡黄	
Ce ₂ O ₃	白		Yb ₂ O ₃	白	2411
Pr ₂ O ₃	绿黄	2296	Lu ₂ O ₃	白	
Nd ₂ O ₃	浅蓝灰 ¹⁾	2310	Y ₂ O ₃	白	2435
Sm ₂ O ₃	乳黄	2320	Sc ₂ O ₃	白	
Eu ₂ O ₃	淡粉红	2330	CeO ₂	淡黄 ²⁾	~2600
Gd ₂ O ₃	白	2390	Pr ₄ O ₁₁	黑褐色	
Tb ₂ O ₃	白	2390	PrO ₂	黑色	
Dy ₂ O ₃	淡绿	2391	SmO	红色	
Ho ₂ O ₃	淡黄	2396	EuO	玫瑰红	
Er ₂ O ₃	粉红	2400	Tb ₄ O ₇	暗褐色	

1) Nd₂O₃ 在空气中吸收水分和 CO₂ 后变为粉红色。

2) 加热时黄色加深, 冷却时变浅。

表 22.28 稀土氧化物与某些金属氧化物形成的复合氧化物

钙钛矿型 ABO ₃	石榴石型 A ₃ B ₂ O ₁₁	白钨矿型 ABO ₄
LnAO ₃	Ln ₃ Al ₂ O ₁₁	LnGeO ₄
LnCrO ₃	Ln ₃ Ga ₂ O ₁₁	LnNbO ₄
LnGaO ₃	Ln ₃ Fe ₂ O ₁₁	LnTaO ₄
LnFeO ₃	烧绿石型 A ₂ B ₂ O ₇	锆英石型 ABO ₄
LnMnO ₃		
LnNiO ₃		
LnTiO ₃	Ln ₂ Sn ₂ O ₇	LnAsO ₄
LnVO ₃	Ln ₂ Zr ₂ O ₇	LnPO ₄
		LnVO ₄

之间, 则形成钙钛矿型化合物。容限因数 t 可由下式得到:

$$t = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

式中 R_A 、 R_B 和 R_O 分别为相应的离子半径。而当两种氧化物的摩尔比为 3:5 时, 则得到石榴石型 A₃B₂O₁₁, 当 B 阳离子具有更高

电荷时则形成烧绿石型 $A_2B_2O_7$ 。

(2) 氢氧化物

稀土盐溶液中加入氢氧化铵或碱金属氢氧化物，则生成稀土氢氧化物的胶状沉淀，沉淀中 OH^-/Ln^{3+} 的摩尔比并不是正好等于3，而是随着金属离子的不同在 2.48 到 2.88 间变化，说明沉淀并不是化学计量的 $Ln(OH)_3$ ，而是组成不同的碱式盐。它们只有与过量碱长期接触才能转变成 $Ln(OH)_3$ 。溶液中氢氧化物开始析出的 pH 值与形成盐的阴离子有关。当阴离子相同时，开始沉淀的 pH 值由 La—Lu 依次减小，这与随稀土离子半径的减小碱度减弱的次序是一致的。稀土元素不同盐类开始生成氢氧化物沉淀的 pH 值如表 22.29。

表 22.29 稀土氢氧化物或碱式盐开始沉淀时的 pH 值

离 子	开始沉淀时的 pH				
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	CH_3COO^-	ClO_4^-
La ³⁺	7.41	8.03	7.82	7.93	8.10
Ce ³⁺	7.35	7.41	7.60	7.77	—
Pr ³⁺	7.17	7.05	7.35	7.66	7.40
Nd ³⁺	6.95	7.02	7.31	7.59	7.30
Sm ³⁺	6.70	6.83	6.92	7.40	7.13
Eu ³⁺	6.68	—	6.82	7.18	6.91
Gd ³⁺	6.75	—	6.83	7.10	6.81
Tb ³⁺	—	—	—	—	—
Dy ³⁺	—	—	—	—	—
Ho ³⁺	—	—	—	—	—
Er ³⁺	6.50	—	6.76	6.95	—
Tm ³⁺	6.21	—	6.40	6.53	—
Yb ³⁺	6.18	—	6.30	6.50	6.45
Lu ³⁺	6.18	—	6.30	6.46	6.45
Y ³⁺	6.83	6.78	6.95	6.83	6.81
Sc ³⁺	—	4.8	4.9	6.10	—
Ce ⁴⁺	—	—	0.7—1	—	—

稀土元素的氢氧化物难溶于水，它们的溶度积和溶解度值如

表 22.30. 表中列出了 Moeller 和 Kremer 及 Weaver 和 Shoun 的两组结果。后二作者认为 Moeller 和 Kremer 的溶度积和溶解度数据是按化学计量的 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ 计算的, 然而已如前述沉淀中 $\text{OH}^-/\text{Ln}^{3+}$ 之比实际上是随金属离子之不同而在 2.45—2.88 间变动的。Weaver 和 Shoun 的数据是按真实组成来计算的。

表 22.30 稀土氢氧化物或碱式盐的溶度积和溶解度

元 素	沉 淀 中 $\text{OH}^-/\text{Ln}^{3+}$ (摩尔比)	Moeller 及 Kremer ¹⁾		Weaver 及 Shoun ¹⁾	
		溶度积 $\times 10^{20}$	溶解度 $\times 10^4 \text{ mol/L}$	溶度积 $\times 10^{20}$	溶解度 $\times 10^4$ (mol/L)
La	2.88	11	8.0	246.7	13.2
Ce	2.65	0.7	4.0	496.7	3.1
Pr	2.70	0.84	4.2	50.3	5.5
Nd	2.48	0.31	1.8	413.3	5.3
Sm	2.52	0.0046	1.1	37.3	3.0
Eu	2.62	0.0013	0.8	8.6	2.7
Gd	2.65	0.0018	0.9	6.9	2.8
Tb	2.65	—	—	1.7	1.9
Dy	2.55	—	—	21.3	2.8
Ho	2.65	—	—	5.4	2.6
Er	2.83	0.00075	0.7	0.23	1.9
Tm	2.65	0.00030	0.6	2.50	2.1
Yb	2.85	0.00022	0.5	0.097	1.6
Y	2.53	0.0014	0.9	37	3.1

1) T. Moeller and H. E. Kremer, *J. Phys. Chem.*, 48, 395(1944).

2) Royd Weaver and R. R. Shoun, in proceeding of the 9th Rare Earth Research Conference, Oct., 10—14 (1971). P. E. Field Editor, Vol. 1, p. 322.

用碱金属氢氧化物或氨水沉淀稀土氢氧化物时, 溶液中如果有柠檬酸、酒石酸或其它羟基酸及糖类存在时, 可以阻止沉淀生成, 这是因为形成稳定络合物的缘故。同样, 如果有大量醋酸铵或其它铵盐存在, 则沉淀析出缓慢或不完全。在这种情况下必须加入足够过量的氢氧化钠, 使铵盐分解或使络合物破坏。

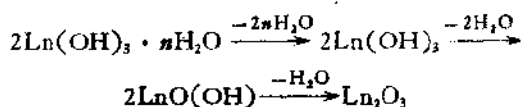
新沉淀的稀土氢氧化物的晶体结构是不完善的。La—Gd 形

成晶形沉淀，而 Tb—Lu 一般是无定形的。用水热法可以制得结晶的氢氧化物及 $\text{LnO}(\text{OH})$ 型化合物。方法是在高温（193—800℃）加压下（12—2000atm）把 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O--NaOH}$ 体系长时间地处理，所得 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ 为六方晶格而 $\text{LnO}(\text{OH})$ 为单斜晶格，其晶格参数如表 22.31。

表 22.31 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ 及 $\text{LnO}(\text{OH})$ 的晶格参数

元 素	$\text{Ln}(\text{OH})_3$ (六方晶格)		$\text{LnO}(\text{OH})$ (单斜晶格)		
	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
La	6.52	3.86	6.382	3.929	4.417
Ce	6.50	3.82	—	—	—
Pr	6.45	3.77	—	—	—
Nd	6.42	3.67	6.24	3.805	4.39
Sm	6.35	3.65	6.13	3.77	4.36
Eu	6.32	3.63	6.10	3.73	4.34
Gd	6.30	3.61	6.06	3.71	4.34
Tb	6.28	3.57	6.04	3.69	4.33
Dy	6.26	3.56	5.98	3.64	4.29
Ho	6.24	3.53	5.96	3.63	4.29
Er	6.225	3.51	5.93	3.62	4.27
Tm	6.21	3.49	5.89	3.59	4.25
Yb	6.20	3.46	5.88	3.58	4.25
Lu	—	—	5.84	3.55	4.23
Y	6.245	3.53	5.92	3.63	4.29

氢氧化物加热时按下列过程失水：



失水温度与金属离子的本质及制备方法有关。表 22.32 中列出了它们的失水温度。

稀土氢氧化物中除 La, Ce, Gd, Tb, Yb, Lu 和 Y 为白色外，其余均带有一定颜色，例如 Pr（淡绿），Nd（玫瑰红），Sm（黄），Eu

表 22.32 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ 及 $\text{LnO}(\text{OH})$ 的脱水温度

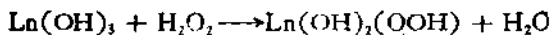
元素	脱水温度(°C)				
	沉淀法试样			水热法试样	
	$\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ln}(\text{OH})_3$	$\text{LnO}(\text{OH})$	$\text{Ln}(\text{OH})_3$	$\text{LnO}(\text{OH})$
La	70	390	590	410	550
Ce	—	—	—	—	—
Pr	54	328	460	355	—
Nd	58	338	464	375	535
Sm	66	345	515	345	590
Eu	71	370	540	330	575
Gd	76	380	570	330	490
Tb	66	340	500	320	375
Dy	60	300	490	295	455
Ho	48	270	460	290	430
Er	45	255	440	250	430
Tm	40	240	430	270	390
Yb	36	225	410	—	—
Lu	31	210	400	—	—
Y	56	280	470	310	470

(淡粉红), Dy (黄), Ho (黄), Er (浅红), Tm (绿)。所有的氢氧化物均呈碱性, 可吸收空气中的二氧化碳形成碱式碳酸盐。这些氢氧化物或氧基氢氧化物均可溶于酸而形成相应的盐。

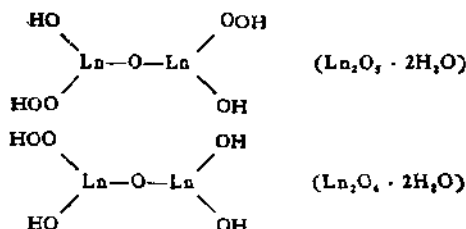
稀土元素的氢氧化物与过氧化氢作用可以得到过氧化物。原子序数为奇数的元素如 La, Pr, Sc 等的过氧化物的组成一般为 $\text{Ln}_2\text{O}_4 \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$, 而原子序数为偶数的如 Nd, Sm, Gd, Er 等的组成为 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。这些过氧化物受热 (80—200°C) 则分解放出氧并失去部分水, 变成 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

在碱性介质中 Ce^{3+} 与 H_2O_2 作用生成红棕色沉淀, 这一性质早已被用来鉴定铈离子。其余的过氧化物也往往带有一定颜色: La 和 Sm 为奶油黄色; Pr 为亮绿色; Nd 为紫丁香色; Gd, Y 和 Sc 为白色; Eu 为浅玫瑰红色。

稀土氢氧化物与过氧化氢的作用, 可用下列反应式表示:



实际上这些化合物往往是通过氧桥以多核络合物的形式存在:



4. 硫属化合物

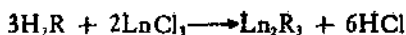
与重金属不同, 稀土盐溶液中通入硫化氢时得不到硫化物的沉淀, 加入硫化铵时得到的沉淀也不是硫化物而是氢氧化物。这与 Al^{3+} 和 Cr^{3+} 的性质有点相似。因此稀土的硫属化合物总是用干法制备的。

已知的稀土硫属化合物有如下几类: LnR , Ln_3R_4 , Ln_7R_3 , LnR_2 和 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{R}$ 。

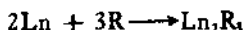
前已述及 MR 型化合物中除 Sm , Eu , Yb 及 Tm 外, 其余的单硫属化合物的晶格参数随原子序数的增加逐渐减小并处于一平滑曲线上, 它们都是金属型化合物 $\text{Ln}^{3+}(\text{e})\text{R}^{2-}$ 。这类化合物可用相应的元素在封管中直接加热制得, 也可用倍半硫属化合物以金属铝、钠、稀土氢化物或氢在高温下还原而得。它们都具有 NaCl 型立方结构。

M_3R_4 型硫属化合物是 Th_3P_4 型立方结构, 可在真空中加热 $\text{LnR} + \text{Ln}_2\text{R}_3$ 或 LnR_2 加热分解而得。磁性测定证明其中的稀土离子是三价的, 它们具有金属导电性, 说明化合物中有未键合的电子存在。但 Sm 和 Eu 的同类化合物中二价和三价同时存在。

绝大多数稀土离子的倍半硫属化合物均已制得。常用的方法是用稀土氧化物或无水氯化物与干燥的硫属化氢作用:



或用单质直接合成:



也可用 LnR_2 加热分解制备:



稀土元素的倍半硫属化合物有五种结构,如表 22.33。

表 22.33 Ln_2R_3 的结构

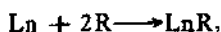
R \ M 结构	La Ce Pr Nd Sm Gd Dy Y Er Yb Lu											
Te						η					ξ	
Se	γ											
S								δ			ϵ	

γ —— Th_2P_3 型立方结构; η ——斜方; δ ——单斜; ξ ——未知结构; ϵ ——六方。

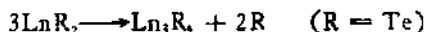
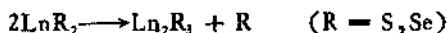
MR_2 型化合物可用倍半硫属化合物与相应的硫属单质作用,



或直接用相应的单质作用而得:

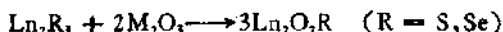


这类化合物受热则分解成倍半硫属化合物或 M_2R_3 , 并释出相应的硫属单质:

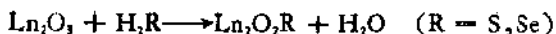


磁性测定证明,在 LnR_2 型化合物中,镧系元素是三价的。

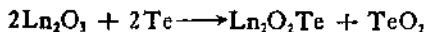
稀土元素的氧硫化合物 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{R}$ 可以用其倍半氧化物与相应的倍半硫化物在高温下直接作用:



或用氧化物与硫属化氢在高温下作用:



稀土碲氧化物 $\text{M}_2\text{O}_2\text{Te}$ 是用单质碲与稀土氧化物在高温下作用而成的:



稀土碲氧化物对化学试剂的抵抗能力是相当强的, 仅在王水及熔融的苛性碱中可缓慢地溶解。

用氧化物与硫属化氢或倍半硫属化合物作用可以得到 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{R}$ 型化合物:

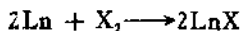


磁性测量证明这类化合物中稀土是三价的, 硫氧化物和硒氧化物是六方晶型, 碲氧化物是四方晶系, 硫氧化物在空气中当温度高于 600°C 则形成碱式硫酸盐, 在 1500°C 以上可被碳还原。硒氧化物的化学稳定性比倍半硒化物更高, 温度高于 1500°C 时它可被 Al 还原成单硒化物。 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Te}$ 抵抗化学作用的能力特别强, 只缓慢溶解于王水和苛性碱中, 在空气中加热时可缓慢地氧化。

5. 氮族化合物

氮族元素与稀土生成通式为 LnX ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) 的化合物。它们具有 NaCl 型立方晶体结构, 氮化物在高温下稳定, YN 的熔点高达 2570°C 。氮化物遇水则缓慢水解放出氨。它们可迅速溶解于酸中, 遇碱时生成金属氢氧化物并放出氨。磷、砷和铋的化合物在潮湿空气中缓缓水解并逸出挥发性氢化物。

制备氮族稀土化合物最常用的方法是在高温下用相应的单质直接化合:

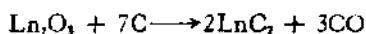


用金属氢化物与氮或氨反应也可制得氮化物。

6. 碳化物

虽然早在 1896 年就已知道了稀土碳化物, 但较系统地研究只是近 20 年的事情。已知的稀土碳化物有: LnC_2 , Ln_2C_3 , Ln_3C , Ln_2C 和 LnC 几类, 其中主要的是前三类。

在氩气保护下,把稀土氧化物与碳一起在石墨坩埚中加热到 2000℃ 以上,当有过量碳存在时可形成二碳化物:



将金属屑或金属氢化物与石墨粉混合后,在真空中加热也可得到碳化物。

钇及全部镧系元素的 LnC_2 型化合物均已制得, LnC_2 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) 的结构与 CaC_2 一样均为四方晶格,其晶格常数随原子序数增大而减小, $\text{C}-\text{C}$ 键长介于双键和三键之间为 1.28 Å,与绝缘性的 CaC_2 不同, LnC_2 具有金属般的导电性能,故可表示为 $\text{Ln}^{3+}(\text{e})\text{C}_2^-$ 。钇的同类化合物也具有相似的性质,但其结构属六方晶系。

Ln_2C_3 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La} - \text{Ho}$) 具有 Pu_2C_3 的体心立方晶格, $\text{C}-\text{C}$ 键长与双键相同 ($=1.32 \text{ Å}$),略具磁性并可导电。

Ln_3C ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm} - \text{Lu}$) 为 NaCl 型晶格。 Ln_3C 和 LnC 分别为菱形和面心立方晶格。

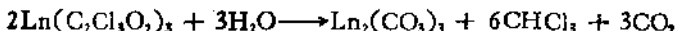
所有的碳化物遇水时在室温下就可水解生成稀土氢氧化物并释出气体。 M_3C 放出甲烷和氢的混合物; Ln_2C_3 和 LnC_2 放出乙炔和氢以及少量烃类 (C_2, C_3); 在 YbC_2 中金属是二价的,它水解时主要生成乙炔而不产生氢,它与碱土金属的碳化物相似。

这些结果说明气体产物主要受碳化物中 $\text{C}-\text{C}$ 键长的控制,水分子从碳化物导带上获得电子而产生新生态氢。碳化物与酸的反应尚不能解释。

7. 碳酸盐

碱金属正碳酸盐与稀土盐溶液作用时只能得到碱式盐或碳酸复盐。稀土盐溶液与被二氧化碳饱和过的碱金属酸式碳酸盐溶液作用,则生成稀土正碳酸盐水合物的沉淀,其水化程度随稀土金属离子而改变。 Ce^{3+} 的碳酸盐含五分子水,人工合成的碳酸镧有一水和三水两种形式,自然界中也发现有八水合的镧石矿 (Lanthanite)。镱和铈的碳酸盐含八分子水,而钐的碳酸盐则只有三分子水。

稀土的三氯乙酸盐水解,发生如下的均相反应:



所得沉淀为正碳酸盐,但随着原子序数的增加,生成碱式盐的趋势也增加了。在约 800lb/in 压力的 CO_2 气氛中加热醋酸盐或丙酸盐的水溶液,也可获得正碳酸盐。

无论正碳酸稀土或其碱式碳酸盐在水中的溶解度均不大(见表 22.34)。它们可与大部分酸作用。碳酸盐受热则分解,正碳酸盐在 350—550°C 时变成 $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_3$, 后者在 800—905°C 变成 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 直至 Ln_2O_3 。

表 22.34 稀土碳酸盐在水中的溶解度 (25°C)

化合物	溶解度 (mol/L)	化合物	溶解度 (mol/L)
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$	2.38×10^{-7} 1.02×10^{-8}	$\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3$	7.4×10^{-4}
$\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$	$0.7-1.0 \times 10^{-4}$	$\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3$	6.0×10^{-4}
$\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$	1.99×10^{-4}	$\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$	1.54×10^{-3} 2.52×10^{-4}
$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$	3.46×10^{-6}	$\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3$	2.1×10^{-3}
$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$	1.89×10^{-3}	$\text{Yb}_2(\text{CO}_3)_3$	5.0×10^{-3}
$\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$	1.94×10^{-6} (30°C)	$\text{Yb}(\text{OH})\text{CO}_3$	5.54×10^{-4} (30°C)

正碳酸盐在水中的溶解度虽然不大,但在碱金属和铵的碳酸盐溶液中其溶解度却显著增加(尤其在 K_2CO_3 溶液中)(见表 22.35)。这是因为形成了易溶的碳酸盐络合物 $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{M}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

8. 草酸盐

稀土元素的草酸盐是稀土化合物中应用最广和最重要的化合物之一。在弱酸性溶液中它的溶解度很小,故常用草酸作为组试剂,使稀土元素与普通元素迅速得到分离。

把草酸溶液加到稀土盐溶液中,立即析出草酸稀土的正盐沉淀 $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (式中的 n 一般为 10, 但有时 $n = 6, 7, 9$,

11),其颜色与相应离子在水溶液中的颜色一致。把碱金属的草酸盐溶液加到稀土盐的酸性溶液中同样可得到沉淀,但最好避免用这类沉淀剂,因为吸附在草酸盐沉淀上的碱金属离子在灼烧时无法除去。草酸铵也不适合作沉淀剂,因为它比钠和钾的草酸盐更容易与稀土草酸盐形成可溶性络合物。用均相沉淀法以草酸甲酯为试剂与稀土盐溶液作用可制得很好结晶的草酸盐。

表 22.35 稀土碳酸盐在 K^+, Na^+, NH_4^+ 的碳酸盐溶液中的溶解度 (19—23℃)

试剂浓度 (mol/L)	溶解度 M_2O_3 (mmol/L)			
	La	Nd	Y	Er
K_2CO_3 0	0.27	0.18	0.97	1.15
1	0.46	0.50	1.19	3.24
2	0.55	0.56	13.68	14.30
4	0.89	3.24	69.57	74.47
6	1.56	>80.00	>82.80	>81.30
16	25.20	>80.00	>82.80	>81.30
Na_2CO_3 0	0.031	0.148	0.31	0.65
1	0.061	0.208	0.97	1.38
2	0.092	0.237	9.83	11.58
3.05	0.123	0.416	12.88	37.55
$(NH_4)_2CO_3$ 0	0.12	0.18	0.00	0.10
1	0.12	0.26	0.49	0.60
2	0.12	0.44	0.66	0.89
4	0.09	—	—	1.09
6	0.24	0.50	—	6.90
9.2	0.24	1.07	20.19	26.85

稀土草酸盐沉淀的组成与稀土离子本身的性质、溶液的 pH 值及共存的阴离子均有关。经 X 射线分析和化学分析鉴定,稀土草酸盐可分为五类,如表 22.36 所示。

稀土元素草酸盐在纯水中的溶解度及它们的溶度积见表 22.37,从表中可以看出稀土草酸盐在水中的溶解度是很小的,但

表 22.36 不同条件下得到的稀土草酸盐的组成

分 类	组 成	晶系	元 素	条 件
1	$\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	单斜	$\text{Ln} = \text{La} - \text{Er}$	中性或弱酸性
2	$\text{HLn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3 - 4\text{H}_2\text{O}$	四方	$\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$	强酸溶液中
3	$\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	三斜	$\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$	浓 HCl 溶液中
4	$\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Br} \cdot 3 - 7\text{H}_2\text{O}$	三斜	$\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$	浓 HBr 溶液中
5	$\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	三斜	$\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$	H_2SO_4 溶液中

是由所列出的数据看不出溶解度与原子序数间有什么规律性的变化。

表 22.37 草酸稀土在水中的溶解度及溶度积 (25℃)

测定方法	溶解度 (无水盐 mg/L)						
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Yb	Y
重量法	2.14	1.09	1.49	1.48	1.48		
电导法	0.62	0.41	0.74	0.49	0.54	3.34	1.00
容量法	2.08						
比色法	1.95						

离子活度积 $K_{sp} = a_{\text{Ln}^{3+}} \cdot a^3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

1.4×10^{-26}	2.2×10^{-28}	1.8×10^{-28}				
5.9×10^{-30}			7.7×10^{-31}		1.24×10^{-29}	5.34×10^{-29}

当有过量草酸存在时, 稀土草酸盐在无机酸溶液中的溶解度如表 22.38 所示。从表中可以看出, 草酸稀土在无机酸溶液中的溶解度随酸浓度增大而增大, 过量草酸的存在可降低其溶解度。在酸度相同的条件下, 溶解度随原子序数的增大而减小; 同时还可看出在酸浓度相同时, 稀土草酸盐在盐酸介质中的溶解度比在硝酸介质中要小, 所以沉淀稀土草酸盐最好在盐酸介质中进行。

稀土草酸盐加热时首先脱水, 十水合草酸盐的热稳定性随稀土离子半径减小而减小, 而含 2, 5, 6 分子水的低水合物的稳定性却增大。无水草酸盐在 $\sim 400^\circ\text{C}$ 迅速分解成氧化物, 只有在镧的

表 22.38 稀土草酸盐在无机酸溶液及其与草酸的混合溶液中的溶解度 (25℃)

酸	浓度	溶解度 (无水盐 g/L)					
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd
HCl	0.1000	0.206	0.130	0.097	0.075	0.052	0.024
	0.2500	0.551	0.366	0.272	0.212	0.176	0.096
	0.500	1.393	0.840	0.628	0.445	0.235	0.331
	1.000	3.20	2.18	1.60	1.256	0.740	0.930
	1.500	5.12	3.68	2.75	2.30	1.50	1.62
	2.000	7.02	5.72	4.25	3.44	2.37	2.54
	3.000	12.08	10.58	7.85	—	—	—
	4.000	14.23	—	—	—	—	—
	5.200	14.00	—	—	16.6	—	—
HNO ₃	0.250	0.360	0.361	0.293	0.242	0.191	0.222
	2.000	9.94	7.30	5.46	4.58	3.64	2.97
	4.000	29.9	25.4	18.5	15.0	11.80	10.03
H ₂ SO ₄	0.100	0.258	0.165	0.120	0.106	0.105	0.100
	0.500	1.300	0.866	0.648	0.525	0.538	0.508
	1.000	2.70	1.88	1.40	1.123	1.127	1.068
	1.000	2.80	1.88	1.38	1.204	0.897	1.046
	2.000	5.90	4.46	3.26	2.64	2.57	2.37
	2.600	7.36	6.34	4.52	3.98	—	3.19

0.1mol/L H₂C₂O₄ 存在

HCl	1.000	0.552	0.282	0.133	0.085	0.063	0.063
	2.000	3.19	2.19	1.203	0.772	0.434	0.542
	3.000	7.26	6.43	3.88	2.61	1.457	1.75
	4.000	11.10	12.48	7.63	6.07	3.50	4.12
HNO ₃	2.00	4.17	3.37	1.38	1.212	0.963	0.818
	3.00	13.32	10.02	6.08	4.92	3.09	3.00
	4.00	17.8	19.8	12.00	—	7.17	6.22

0.5mol/L H₂C₂O₄ 存在

HCl	1.00	0.063	0.050	0.027	0.021	0.010	0.011
	2.00	—	0.351	0.180	0.116	0.063	0.038
	3.00	1.340	1.452	0.668	0.429	0.214	0.263
	4.00	3.46	4.26	2.13	1.154	0.656	0.745
HNO ₃	2.00	1.386	0.563	0.313	0.209	0.144	0.137
	3.00	3.86	2.77	1.41	0.862	0.538	0.492
	4.00	8.22	9.04	4.54	2.88	1.82	1.59

饱和 H₂C₂O₄ 溶液

HCl	1.50	0.063	0.074	0.049	0.035	0.033	0.028
	4.00	1.98	3.47	1.094	0.860	0.316	0.528
	6.00	—	2.13	1.70	2.07	1.330	2.19
	6.20	—	1.84	1.53	2.04	—	—
HNO ₃	4.00	9.02	4.72	0.779	1.140	—	0.449
	6.00	16.2	16.5	11.30	4.22	—	1.515

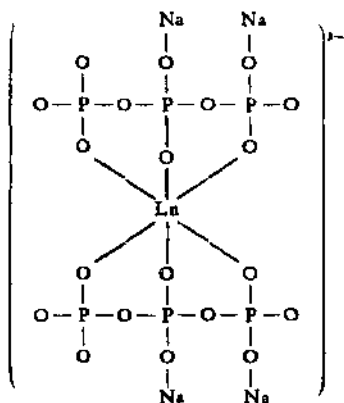
情况下有中间产物碱式碳酸盐生成,它有足够的稳定性,显然其它稀土也有碱式盐生成,只不过不太稳定罢了。因此在灼烧稀土草酸盐时,为了保证得到的氧化物中不含碳酸盐,灼烧温度需要在800℃以上。

9. 磷酸盐及多磷酸盐

稀土盐溶液与碱金属磷酸盐作用生成正磷酸盐 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的胶状沉淀。稀土正磷酸盐在水及弱酸性溶液中的溶解度很小,借此可使稀土元素从溶液中分离出来。把水合磷酸盐小心脱水可得无水盐,它有相当高的热稳定性。无水磷酸盐有六方和单斜两种晶格,加热六方晶则转变成单斜型。铈组元素往往形成六方晶,如自然界中的独居石。重稀土多以单斜晶为其特征,如自然界中的磷钇矿。正磷酸盐沉淀可溶于浓酸,遇强碱则转化成相应的氢氧化物,工业上碱法分解独居石及磷钇矿就是根据这个道理。

碱金属焦磷酸盐与稀土盐溶液作用生成正焦磷酸盐 $\text{Ln}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的沉淀,当碱金属焦磷酸盐过量时生成 1:1 的络合物 $\text{M}^+[\text{LnP}_2\text{O}_7]$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$ 及 Cs^+)。当沉淀剂过量二倍时沉淀完全溶解而生成 1:2 的络离子 $[\text{Ln}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{5-}$ 。

多聚磷酸盐如三磷酸钠与稀土盐溶液作用,首先生成正盐沉淀 $\text{Ln}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$,沉淀可溶于过量的三磷酸钠中而生成 1:2 的可溶性络合物,其中络阴离子 $[\text{Na}_4\text{Ln}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2]^{5-}$ 可能有如下的结构:



10. 亚铁氰酸盐和铁氰酸盐

碱金属的亚铁氰酸盐或铁氰酸盐与稀土盐溶液作用，得到组成为 $M\text{Ln}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ln}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的微溶性化合物 (M = 碱金属, Ln = 稀土元素)。亚铁氰化物的钾复盐较钠复盐的溶解度小。稀土的铁氰酸盐较亚铁氰酸盐溶解度要大且易于制备。它们的溶解度如表 22.39 所示。

表 22.39 稀土铁氰酸盐和亚铁氰酸盐的溶解度
(20℃)(克 M_2O_3 /升溶液)

	$M\text{Ln}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}^{1)}$		$\text{Ln}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}^{2)}$
	$M = \text{Na}$	$M = \text{K}$	
La	2.564	0.692	5.316
Pr	1.532	0.500	2.342
Nd	1.784	0.686	1.530
Sm	2.418	0.684	0.268
Gd	2.726	0.598	0.136
Dy	3.618	0.624	0.298
Er	3.024	0.534	0.142
Y	3.492	0.842	0.602

1) 在 0.1 N HCl 溶液中的溶解度。

2) 在水中的溶解度。

11. 硝酸盐及其复盐

稀土氧化物、氢氧化物、碳酸盐或稀土金属与硝酸作用则生成相应的硝酸盐，小心地蒸发所得溶液即有水合物的结晶析出 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=4, 5, 6$)，六水合物最为常见。把从 6mol/L HNO_3 溶液中得到的结晶保存在浓硫酸干燥器中可得到介稳的四水合物 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Lu}$)。小心地控制硝酸浓度也可制得纯净的五水合物 ($\text{La} - \text{Sm}$)。把六水合物在 P_2O_5 上脱水也可得到四水合物。 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系溶解度图表明，除了已知的 6, 5, 4 水合物外还存在着三水和一水合物，在高浓度 HNO_3 溶液中也有无水硝酸盐存在。在真空中于大约 100℃ 时小心加热高水合物也可得到无水或低水合物，如 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(Ln=La, Eu) 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用 N_2O_5 与稀土金属或它的氧化物作用, 可以方便地制得无水硝酸盐. 利用这种方法在 150°C 时制得了 La, Pr, Nd, Sm 和 Gd 的无水硝酸盐. 用同样方法还得到了 Dy, Er, Eu, Ho, Tb 和 Yb 的无水盐. N_2O_5 溶于乙酸乙酯后所得的溶液除不与金属铈作用外, 与其余的稀土金属均可发生反应, 所得产物在 200°C 时于真空中加热除去痕量 N_2O_5 , 制得了无水硝酸盐.

La 和 Ce 的六水合物具有同样的结构, 但 Pr, Nd, Sm 的则不同. 在五水和四水合物中同样也发现有这种结构上的变化. 红外光谱研究证明稀土硝酸盐中硝酸根是以共价形式与金属结合的.

稀土硝酸盐水合物的生成热 (见表 22.40) 随金属离子半径减小而减小.

表 22.40 稀土硝酸盐水合物的生成热

元素	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的生成热 $-\Delta H_f^\circ (\text{kJ/mol})$		
	$n = 6$	$n = 5$	$n = 4$
La	3097.2		2508.3
Ce	3084.5		2498.3
Pr	3080.0		2492.0
Nd	3071.2		2482.4
Sm	—		—
Eu	3065.0		2469.0
Gd	3064.2		2470.2
Tb	3059.8		2459.4
Dy	3053.9		2456.4
Ho	3042.6		2446.4
Er	3030.6		2441.8
Yb	3014.2		2429.6
Tm	3012.1	2721.3	2425.0
Lu	—	2717.1	2421.9
	—	2711.3	2413.7

把轻稀土元素的六水合硝酸盐 (La, Pr 及 Nd) 小心地加热

脱水可得到无水硝酸盐,当温度更高时生成硝酸氧基 $\text{LnO}(\text{NO}_3)$, 而 Eu—Lu 的四水合硝酸盐在空气中加热脱水时得不到无水盐,这是由于原子序数增大则碱度减小,相应的盐更易水解之故。稀土硝酸盐加热分解的最后产物是氧化物 Ln_2O_3 , 铈盐的分解产物为 CeO_2 , Pr 和 Tb 则得到三价和四价的混合氧化物。

稀土硝酸盐与某些一价和二价阳离子的硝酸盐可以生成复盐 $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Ln}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Ln}^{\text{III}} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$; $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na, K, Rb, Cs, Tl, NH}_4$; $x = 1(\text{Na, K}), 2(\text{K, Cs}), 4(\text{Rb, Cs, NH}_4)$] 和 $\text{M}_2^{\text{II}}\text{Ln}_2^{\text{III}}(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Cd}$)。这些复盐的溶解度差异较简单硝酸盐的大,所以早期曾用复盐的分级结晶法来分离单个稀土元素。20℃ 时 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的相对溶解度为: La 1.0, Ce^{3+} 1.5, Pr 1.7, Nd 2.2, Sm 4.6。在硝酸介质中镁复盐的相对溶解度为: La 1.0, Ce^{4+} 1.2, Pr 1.2, Nd 1.5, Sm 3.8; 锰复盐的相对溶解度为: La = 1.0, Ce^{3+} 1.2, Nd 1.5, Sm 2.5。具有离子半径 $\sim 0.8 \text{ \AA}$ 的二价金属一般可与稀土硝酸盐形成复盐。随着二价离子半径的增大复盐的溶解度也增大,例如锰复盐 ($\text{Mn}^{2+} = 0.91 \text{ \AA}$) 的溶解度比相应的镁复盐 ($\text{Mg}^{2+} = 0.78 \text{ \AA}$) 约大 3 倍。当温度升高时复盐的溶解度显著增大 (如图 22.12)。

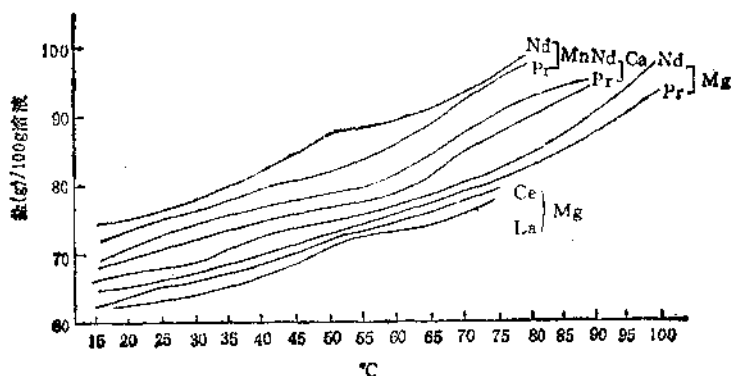


图 22.12 硝酸复盐在水中的溶解度

12. 硫酸盐及其复盐

硫酸与稀土元素的氧化物、氢氧化物、碳酸盐作用则生成硫酸盐 $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，通常对 La 和 Ce 来说 $n=9$ ，其它稀土 $n=8$ ，但也有 $n=3, 5, 6$ 的。把水合硫酸盐加热先生成无水盐，升高温度进一步分解为氧基硫酸盐，最后生成氧化物：

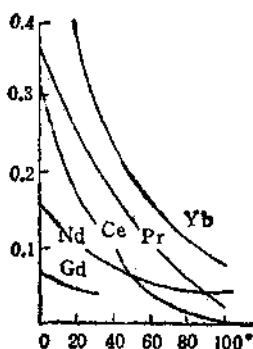
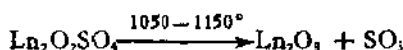
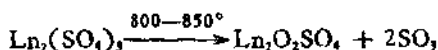
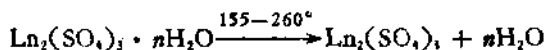


图 22.13 镧系元素硫酸盐的溶解度 (mol/L)

无水硫酸盐是粉末，具吸湿性，它可很好地溶于冷水中并大量放热，加热时溶解度显著减小（图 22.13），因此溶解稀土硫酸盐时一般采用冷水而不用热水。水合硫酸盐在水中的溶解度一般比相应的无水盐要小，与无水盐一样它们的溶解度也随温度升高而减小。稀土水合硫酸盐的性质如表 22.41。

稀土硫酸盐溶液中加入 Na^+ ， K^+ ， Rb^+ ， Cs^+ ， NH_4^+ 及 Tl^+ 的硫酸盐，则有 $x\text{Ln}^{III}(\text{SO}_4)_3 \cdot y\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 型复盐结晶析出，其中 x ， y 和 z 值随 M^I 和 Ln^{III} 而变（表 22.42）。

稀土硫酸复盐的溶解度随稀土原子序数增大而增大，利用这种差异工业上把稀土元素粗略地分成三组：

难溶性铈组稀土 La, Ce, Pr, Nd, Sm

微溶性铈组稀土 Eu, Gd, Tb, Dy

可溶性钇组稀土 Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y

升高温度则复盐溶解度减小，且随 $\text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$ 的次序减小。因此在冷时先使铈组元素的硫酸复盐析出沉淀，过滤后把母液升高

表 22.41 稀土元素硫酸盐的某些性质

硫酸盐组成	晶 系	颜 色	溶解度 (g/100mL)		
			0℃	20℃	40℃
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	六方	无色	3.8		
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	六方	无色	11.87		
$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜	无色			
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	斜方	无色		12	
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜	绿		17.4	
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜	红		8	5.4
$\text{Pm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜	—		—	—
$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜	黄色		2.67	1.99
$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜	淡红		2.51	1.93
$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜	无色			
$\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜	无色		3.56	2.51
$\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜	亮黄		5.07	3.34
$\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜				
$\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜	玫瑰红		16	6.53
$\text{Tm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜				
$\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜				21.1
$\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜	无色		42.27	16.93

温度则因溶解度下降而析出铽组沉淀，而钇组则留在母液中。鉴于铵复盐的溶解度比钠复盐要大，所以也可先用铵盐使铈组复盐析出，然后再补加钠盐使铽组析出，达到初步分离的目的。

稀土硫酸盐溶于浓 H_2SO_4 中生成酸式硫酸盐 $\text{Ln}(\text{HSO}_4)_3$ (或 $\text{H}_2[\text{Ln}(\text{SO}_4)_3]$)。硫酸浓度增大则溶解度减小 (表 22.43)。

硫酸复盐遇碱金属氢氧化物则复分解而生成稀土氢氧化物，工业上称为复盐碱转化。

稀土亚硫酸盐可用亚硫酸或二氧化硫与碳酸盐或氧化物以及氢氧化物的悬浮液作用而制得，把溶液浓缩可得到结晶。亚硫酸盐微溶于水。与此相反稀土元素的硫代硫酸盐却易溶于水，它可用复分解反应制得。

表 22.42 稀土硫酸复盐中各组分比例 (x, y, z)

M_1SO_4	La	Ce	Pr	Nd	Gd	Er	Y
K_2SO_4	1-1-2	1-1-2	—	1-1-2	1-1-2	1-1-4	—
	—	1-2-2	—	—	—	—	—
	—	1-2-3	—	—	—	—	—
	1-3-0	1-3-0	—	—	—	1-3-0	—
	—	—	1-3-1	1-3-2	—	—	—
	1-4-0	—	—	1-4-1	—	—	—
	—	—	—	1-4-2	—	—	—
	1-5-0	—	—	1-5-2	—	—	—
	—	2-3-0	—	—	—	—	2-3-0
	—	2-3-8	—	2-3-8	—	—	—
Na_2SO_4	1-1-2	1-1-2	1-1-2	1-1-2	1-1-2	1-5-7	1-1-2
$(NH_4)_2SO_4$	1-1-8	1-1-8	1-1-8	1-1-8	1-1-8	1-1-8	—
	1-5-0	1-5-0	—	—	—	—	—
$Rb_2(SO_4)_2$	1-1-2	—	—	—	—	—	—
	3-2-0	—	—	—	—	—	—
$Ca_2(SO_4)_2$	1-1-2	—	1-1-2	—	—	—	—
	—	—	1-1-4	—	—	—	—
	3-2-0	—	—	—	—	—	—
$Tl_2(SO_4)_2$	—	1-1-4	—	—	—	—	—
	—	1-3-1	—	—	—	—	—

13. 卤素含氧酸盐

用氯酸或高氯酸与稀土元素的氧化物、氢氧化物或碳酸盐作用, 可得到相应的氯酸盐或高氯酸盐, 它们易溶于水, 结晶的高氯

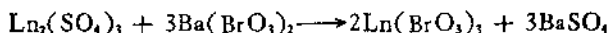
表 22.43 25℃ 时稀土硫酸盐在 H_2SO_4 中的溶解度

(g/100 g 溶液)

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$		$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$		$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$		$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$		$\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$	
H_2SO_4 N	溶解度	H_2SO_4 N	溶解度	H_2SO_4 N	溶解度	H_2SO_4 N	溶解度	H_2SO_4 N	溶解度
0.505	2.934	0.505	7.618	0.1	3.441	0.1	3.291	0.1	7.389
1.10	3.118	1.10	6.00	0.505	3.352	0.505	3.931	0.505	10.164
2.16	3.156	2.16	5.018	1.1	3.075	1.1	3.807	1.1	8.549
3.39	2.465	4.321	3.301	2.16	2.416	2.16	2.974	2.16	6.473
4.321	1.927	6.685	1.505	6.175	0.703	6.175	0.878	6.175	1.521
6.685	0.9217	9.68	0.733	12.6	0.111	12.6	0.087	12.6	0.139

酸盐有含九分子水的 $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 也有含水 8, 7, 6, 5, 3 及 2.5 分子水的; Ln 为 Sm, Ho 时有 9 分子水, Ln 为 $\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ 时有 8 分子水, Ce 含 7 分子水, Dy, Er 为 6 水合物; Pr 为 3 水合物及 La 为 2.5 的水合物均已制得。加热到 500°C 氯酸盐则脱水并分解为氯化物 LnOCl , 只有高氯酸铈的分解产物为 CeO_2 。当温度更高时 LnOCl 进一步分解成相应的氧化物。

利用溴酸钡与硫酸稀土间的复分解反应可以方便的制得稀土元素的溴酸盐:



反应完成后, 滤出 BaSO_4 , 浓缩滤液可得稀土溴酸盐结晶。用溴酸钾与稀土元素的高氯酸盐溶液作用, 也可得到稀土溴酸盐, 因为反应生成的高氯酸钾在水中的溶解度较小。溴酸盐的结晶通常为九水合物 $\text{Ln}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 它们在水中的溶解度较大且温度系数为正值, 早期曾用稀土溴酸盐的分级结晶来分离单个稀土元素(特别是重稀土)。水合溴酸盐的溶解度及其与温度的关系如图 22.14。

稀土元素的碘酸盐微溶于水, 用 KIO_3 或 NH_4IO_3 与稀土盐溶液作用即可得到碘酸盐的沉淀。实际上用稍过量的碘酸与稀土盐溶液作用也可方便地制得相应的碘酸盐沉淀, 把洗净的碘酸盐沉淀在沸水或沸热的浓硝酸中重结晶则可得到晶型水化合物

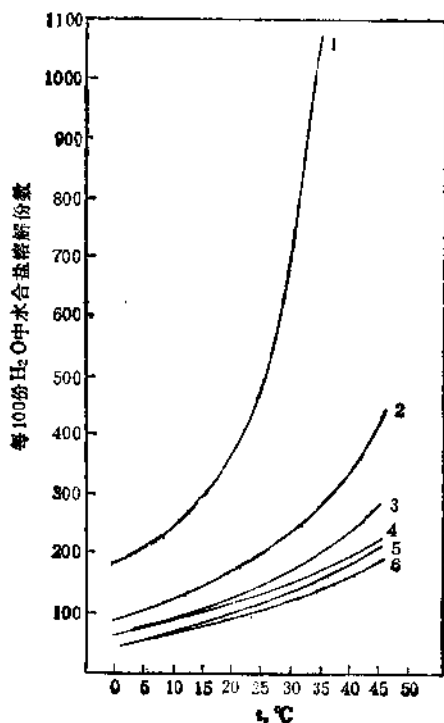


图 22.14 水合溴酸盐溶解度

1. $\text{La}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{Pr}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;
 3. $\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 4. $\text{Tb}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;
 5. $\text{Sm}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 6. $\text{Gd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Ln}(\text{IO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($6 \geq x \geq 0$)。Ce(IV) 和 Th(IV) 的碘酸盐在 4-5 mol/L 的硝酸溶液中也析出沉淀, 但三价稀土的碘酸盐可溶于稀酸中, 因此可利用碘酸盐使 Ce(IV) 和 Th(IV) 与三价稀土分离。稀土碘酸盐在水中的溶解度如表 22.44。稀土碘酸盐加热分解的最后产物为相应的氧化物。

以高碘酸钾与稀土盐溶液作用则析出高碘酸盐 $\text{Ln}(\text{IO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 它们甚至在 0.01 mol/L HNO_3 溶液中就可溶解。然而 Ce(IV) 的高碘酸盐 $\text{Ce}(\text{IO}_4)_4$ 甚至在 4-5 mol/L HNO_3 溶液中也定量沉

淀，所以在稀土分析上可使铈与其它稀土分离。

表 22.44 稀土硝酸盐在水中的溶解度 (25℃)

盐 组 成	溶解度 $\times 10^3$ (mol/L)	盐 组 成	溶解度 $\times 10^3$ (mol/L)
Y(IO ₃) ₃	1.93	Tb(IO ₃) ₃	0.93
La(IO ₃) ₃	1.07	Dy(IO ₃) ₃	1.03
Ce(IO ₃) ₃	1.15	Ho(IO ₃) ₃	1.17
Pr(IO ₃) ₃	1.13	Er(IO ₃) ₃	1.31
Nd(IO ₃) ₃	1.03	Tm(IO ₃) ₃	1.47
Sm(IO ₃) ₃	0.86	Yb(IO ₃) ₃	1.63
Eu(IO ₃) ₃	0.80	Lu(IO ₃) ₃	1.78
Gd(IO ₃) ₃	0.83		

14. 其它有机酸盐

许多羧酸被用于稀土元素的分离和分析,尤其是 α -羟基和 α -胺基多羧酸在离子交换色谱中已广泛应用,二羧酸类如草酸多年来已被用于稀土元素的重量分析及分离。关于稀土草酸盐在前面已有叙述此节不拟赘述,本节中将简要介绍其它羧酸盐。

制备稀土羧酸盐通常可将稀土氧化物、氢氧化物或碳酸盐溶于羧酸,蒸发所得溶液直至析出晶体。如果稀土的羧酸盐不溶或微溶于水则可直接沉淀,如果稀土羧酸盐可溶于某些有机溶剂,则可用溶剂萃取法自水相中抽提到有机相中,蒸去溶剂直至有晶体析出。也可用硝酸稀土与相应的酸酐作用来制备。

由水溶液中析出的水合羧酸盐在适当温度于真空中加热可脱水,也可用相应的酸酐与水合盐回流脱水。

无水的稀土甲酸盐(La—Tm, Y)是三角晶系,而其水合物或为斜方(Y, Ho, Er)或为三斜(Yb, Lu)晶系。轻稀土的甲酸盐较难溶于水。

稀土元素的四水合乙酸盐 $\text{Ln}(\text{MeCO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Sm—Lu) 为三斜晶系。重稀土的醋酸盐往往是以二聚体形式 ($\{\text{Er}_2(\text{MeCO}_2)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 存在的,其中金属原子的配位数为9,其

几何构型为三帽三角棱柱。稀土乙酸盐与某些一价中性配体可形成络合物，如将水合醋酸盐与 *N,N*-二甲基乙酰胺 (dma) 或硫脲 (tu) 作用时可形成 1:1 的络合物 $[\text{Ln}(\text{MeCO}_2)_3\text{dma}]$ 和 $[\text{Ln}(\text{MeCO}_2)_3\text{tu}]$ ；与二价配体作用时可形成比一价配体更稳定的络合物，如与联吡啶 (dipy) 作用可形成 $[\text{Ln}(\text{MeCO}_2)_3 \cdot \text{dipy}]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Yb}$)，邻菲罗啉也可形成类似的络合物 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$)。 $\text{M}^+\text{Ln}(\text{MeCO}_2)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{M}_2^+\text{Ln}(\text{MeCO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{M}^{3+}\text{Ln}(\text{MeCO}_2)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 型化合物已被制得。 $\text{K}_2[\text{Ce}(\text{MeCO}_2)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为单斜晶系，铈原子为 9 配位的，其几何构型为三帽三角棱柱。

乙酸的羟基取代物——羟基乙酸及苯基羟基取代物——苦杏仁酸与稀土元素的化合物均已制得。稀土元素的三羟基乙酸盐及铈的含水化合物 $[\text{Er}(\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 具有单斜或菱形结构，金属原子的配位数为 9，其几何构型为三帽三角棱柱。稀土元素的苦杏仁酸盐，因其溶解度随金属离子半径减小而减小，故曾用于分级沉淀法分离稀土元素。稀土烷氧基化合物与苦杏仁酸作用制得了 $\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 和 Sm 的无水苦杏仁酸盐。用新鲜的稀土氢氧化物与苦杏仁酸以摩尔比 1:4 在水中混合，将混合物回流约 10h 则稀土氢氧化物全部转变成苦杏仁酸盐， $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ 时 $n = 3$ ； $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ 和 Y 时 $n = 2$ ， L ——苦杏仁酸根阴离子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCO}_2^-$)。红外光谱证明苦杏仁酸根阴离子是二价配体，它通过羧基和羟基上的氧原子与稀土离子配位。

苯甲酸钠与稀土盐溶液按计算量混合并煮沸一定时间则生成相应的苯甲酸盐 $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，在空气中于 130°C 干燥或在真空中于 85°C 干燥可以脱去其中的水。红外光谱证明苯甲酸是二价配位体，即羟基氧和羧基氧同时与金属原子结合。

用等当量的稀土氯化物与水杨酸钠及对羟基苯甲酸钠作用可以析出相应的正盐，沉淀易溶于过量试剂形成可溶性络合物 $\text{Na} - [\text{Nd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_4]$ 。加碱于稀土元素的水杨酸或对羟基苯甲酸盐的稀溶液中则生成不溶性碱式盐 $\text{Ln}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2$ 和 $\text{Ln}(\text{OH})_2$ 。

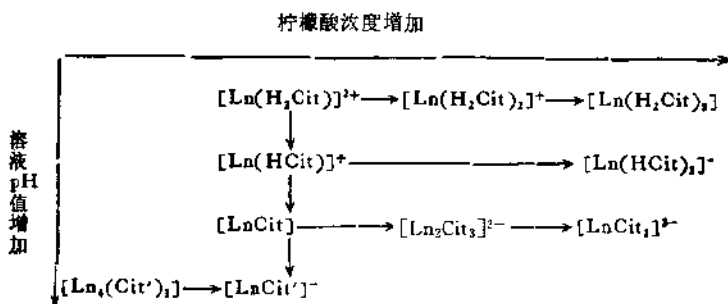
$C_7H_5O_3$ 。

以稀土元素的氧化物或碳酸盐与丙酸、丁酸或戊酸等一元羧酸作用,曾得到相应的盐: $Ln(C_3H_5 \cdot COO)_3 \cdot nH_2O$ ($n=3(La)$, $n=4(Ce, Nd)$, $n=2(Pr, Sm)$); $Ln(C_4H_7COO)_3 \cdot 3H_2O$ ($Ln=Ce, Nd, Sm$); $Ln(C_5H_9COO)_3 \cdot H_2O$ ($Ln=La-Sm$)。

二元羧酸的稀土化合物,除前已述及的草酸盐外,丁二酸、戊二酸及己二酸和丁烯二酸的盐也曾有过报道。把氧化钇溶于甲酸后加入需要量的苯二甲酸,煮沸逐去甲酸可得到苯二甲酸钇 $Y_2(C_6H_4(COO)_2)_3 \cdot 3H_2O$ 。在 pH8 的稀土盐溶液中加入邻苯二甲酸则得到碱式苯二甲酸盐 $Ln(OH)(C_6H_4(COO)_2)_2$ 。

酒石酸($C_4H_6O_6$)与稀土离子相互作用时随着介质酸度的变化其产物也各异。在弱酸性溶液中生成中性盐的沉淀 $Ln_2(C_4H_4O_6)_3$; 中性溶液中形成可溶性络离子 $[Ln(C_4H_4O_6)(C_4H_5O_6)]^{2-}$; 在碱性溶液中则形成 $[Ln(C_4H_3O_6)_2]^{3-}$ 络阴离子。

柠檬酸($C_6H_8O_7$)为羟基三元羧酸与稀土元素形成络合物的组成随溶液 pH 和柠檬酸浓度而变化:



酸性溶液中,稀土离子与柠檬酸阴离子(H_2Cit)⁻及($HCit$)²⁻形成络合物,在 pH6—8 的溶液中,等当量的稀土离子和柠檬酸形成中性络盐 $[LnCit]$;当柠檬酸过量时则形成 $[Ln_2(Cit)_3]^{2-}$ 和 $[Ln(Cit)_2]^{3-}$ 络阴离子。中性柠檬酸盐溶于碱中,因为柠檬酸中的羟基被中和而形成 $Ln(Cit')^{-1}$ 络阴离子。在稀溶液中,柠檬酸与稀土混合物有形成杂核络合物的趋势,当半径小的稀土 Ln'

与半径大的稀土 Ln^{III} 以 1:2 摩尔比存在时, 可形成 $[\text{Ln}_2\text{Ln}^{IV}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3]$ 。

1.3.4 氧化态 +4 的化合物

现已确知镧系元素中只有 Ce, Pr, Nd, Tb 和 Dy 五个元素能形成 +4 氧化态化合物。Ce(IV) 的化合物无论在固态或溶液中均有足够的稳定性。至于 Pr, Nd, Tb 和 Dy 的 +4 氧化态化合物, 则主要以固态化合物形式存在, 而且多以含氟和含氧化合物为主。这些元素的 +4 氧化态化合物在水溶液中极不稳定, Nd(IV) 和 Dy(IV) 在水溶液中根本不能存在。Pr(IV) 和 Tb(IV) 在水溶液中能否存在的问题, 长期以来一直是有争议的, 最近的研究表明, 当水溶液中有适当的络合剂存在时, 由于降低了相应电对的电极电位 $E_{M(III,IV)}$, 所以 Pr(IV) 和 Tb(IV) 可以被稳定在水溶液中。Nd(IV) 和 Dy(IV) 则仅存在于少数固态化合物中, 显然这是由于 $E_{Nd(III,IV)}^\circ = +5.0\text{V}$ 和 $E_{Dy(III,IV)}^\circ = +5.2\text{V}$ 太高的缘故。

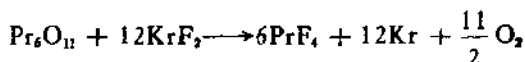
1. 卤素化合物

已知的 +4 氧化态简单氟化物只有 CeF_4 , PrF_4 和 TbF_4 。用氟与 CeCl_3 , CeO_2 以及 CeF_3 在 300—500°C 时反应可制得 CeF_4 。氧化态为 +4 的铈盐溶液中加入氢氟酸, 可得到 $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的絮状沉淀。把含水氟化铈(IV) 加热则水解生成 CeOF_2 。氟化铈(IV) 可用作探照灯的电极。

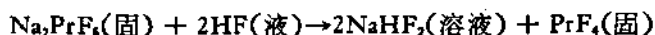
TbF_3 与 F_2 在 300—500°C 直接作用可以得到 TbF_4 , 也可用 XeF_2 , ClF_3 等作为氟化剂。 TbF_3 中有杂质存在时对它的氧化有很大影响。例如用氟与 TbF_3 及 YbF_3 的混合晶体作用时, 只有当 TbF_3 的摩尔比超过 0.93 时才能生成 TbF_4 , 如小于此值则几乎不形成 TbF_4 。

用氟直接与 PrF_3 作用未能制得 PrF_4 , 以致人们曾经怀疑 PrF_4 是否能够存在, 直至最近, 制备 PrF_4 的实验才得到成功。用 KrF_2 的液态氟化氢溶液与 PrF_3 作用, 只能得到 30% 的 PrF_4 , 当有 CeF_3 存在时 PrF_4 的产率可提高到 56%。在同样条件下如果

用 Pr_6O_{11} 为原料,则可得到 100% 的 PrF_4 :



用液态氟化氢与 Na_2PrF_6 作用,使 NaF 溶于 HF 中,制得了不纯的 PrF_4 :



产品纯度只有 40%,如果在氟气氛中进行沥取,则得到较纯的产品。

CeF_4 , PrF_4 和 TbF_4 都是白色结晶,它们具有与 UF_4 相同的单斜晶格。它们的晶格常数及有关热力学数据如表 22.45。

表 22.45 CeF_4 , PrF_4 及 TbF_4 的晶格参数及热力学数据

化合物	$a_0(\text{\AA})$	$b_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$	$\beta(^{\circ})$	$\Delta H_f^{\circ}(\text{kJ/mol})$	$\Delta S_f^{\circ}(\text{J/mol} \cdot ^{\circ}\text{C})$
CeF_4	12.58	10.58	8.28	126	-1807.5 ± 9.2	93.3 ± 15.9
PrF_4	12.47	10.54	8.18	125.4	-1736.4 ± 10	159.0 ± 15.9
TbF_4	12.10	10.30	7.90	126	-1744.7 ± 10	134.3 ± 14.6

Ce , Pr , Tb 的无水四氟化物不溶于水,但能与水反应。 CeF_4 在冷水中几乎是稳定的,事实上从 Ce^{4+} 的水溶液中可以得到稳定的 $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。将无水 CeF_4 在沸水中煮沸 10min,只有百分之几的 Ce(IV) 变成 Ce(III) ,但是在 300°C 时与水反应则全部变成 CeF_3 和 CeOF_3 。 TbF_4 在 40°C 的水中浸泡 20min 后,样品中仍有 96% 的 Tb(IV) ,但温度升高到 140°C 水蒸气压力为 150 mmHg*,四小时后全部转变成 TbF_3 和少许 TbOF_3 。但是 PrF_4 在室温下与水作用 10min,则全部转变成 PrF_3 。可见它们在水中的稳定次序是 $\text{CeF}_4 > \text{TbF}_4 > \text{PrF}_4$ 。

干燥的氧气与 CeF_4 直到 700°C 时也不起反应。质谱研究表明,在高真空中 CeF_4 可以升华,于 $800-950^{\circ}\text{C}$ 时也很少分解。然

* 1mmHg=133.322Pa。

而 PrF_4 和 TbF_4 要在比 CeF_4 低得多的温度下就开始分解失去氟。 TbF_4 在室温下于高真空中就可观察到明显的分解。而 PrF_4 在氮气中加热到 90°C 就分解成 PrF_3 和 F_2 了。

正四价镧系元素除形成简单氟化物外，还能形成一系列有碱金属的含氟络合物 $\text{M}_2\text{LnF}_{x+4}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, x \geq 2, \text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$ 和 Dy)。把碱金属氯化物与镧系元素的氧化物 CeO_2 , Pr_2O_3 , Tb_2O_3 的化学计量混合物，或碱金属氯化物与镧系元素的氯化物的化学计量混合物，在 $200-500^\circ\text{C}$ 通过氟化反应即可制得。除了 K_2CeF_6 外， M_2LnF_6 型的所有可能的化合物都已制得，通式中 $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$; $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ 。 M_2LnF_6 型的 Ce , Pr 化合物已经制得，但相应的 Tb 的络合物尚未见报道。最近获得的新氟化物有： $\text{Cs}_2\text{RbCeF}_6$ ($a = 9.790 \text{ \AA}$)， CsRbKTbF_6 ($a = 9.396 \text{ \AA}$) 和 Rb_2KPrF_6 ($a = 9.383 \text{ \AA}$)， $\text{Cs}_2\text{RbNdF}_6$ ($a = 9.748 \text{ \AA}$)， $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ ($a = 9.630 \text{ \AA}$) 以及 Li_2PrF_6 。此外还制得了 BaPrF_6 和 SrTbF_6 。 M_2LnF_6 型化合物一般为立方晶，是 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ 的异质同晶物，其中四价金属的配位多面体一般认为是五角双锥体。

虽然 Nd(IV) 和 Dy(IV) 的简单氟化物尚未制得过，但是在 $150-350^\circ\text{C}$ 时把 Cs_2LnF_6 , Cs_2LnCl_6 或 $\text{Cs}_2\text{Ln}(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ 或 Dy) 进行氟化，可得到桔红色的 Cs_2LnF_6 ($\text{Ln} = \text{Nd}$ 或 Dy)。根据对有关化合物的磁矩的测量表明其中的 Nd 或 Dy 不是 100% 的处于四价状态，其中一部分仍为三价。

与简单氟化物一样， Ce(IV) , Pr(IV) , Tb(IV) 的碱金属含氟络合物均为无色晶体。 Ce(IV) 的化合物为反磁性，这与 Ce^{4+} 的电子结构所预期的结果是一致的。在潮湿空气中或遇水时，铈的络合物可被缓慢地分解，可从 KI 溶液中缓缓析出 I_2 。 Pr(IV) 的化合物在潮湿空气中分解，与水作用可放出氧并被还原成 Pr(III) 。 Pr(IV) 络合物的磁矩为 $2.1-2.4 \text{ B.M.}$ ，与具有 $[\text{Xe}]4f^1$ 型结构的 Pr^{4+} 的理论值 2.56 B.M. 相近。 Cs_2TbF_6 和 Dy(IV) 的相应络合物的深桔红色在潮湿空气中逐渐变白，在水中迅速放出氧气。

除了上述含氟络合物外， Ce(IV) 的含氯和含溴的络合物

$[(C_2H_5)_4N]_2CeCl_6$ 和 $[(C_2H_5)_4N]_2CeBr_6$ 也已制得。在低于 $0^\circ C$ 的温度下,把新制得的 $Ce(OH)_4$ 溶于浓盐酸中,然后立即加入冷的 $(C_2H_5)_4NCl$ 的浓盐酸溶液,则有 $[(C_2H_5)_4N]_2CeCl_6$ 析出。在 $25-100^\circ C$ 时把干燥的 HBr 气体通到固态 $[(C_2H_5)_4N]_2CeCl_6$ 上则可转变成 $[(C_2H_5)_4N]_2CeBr_6$ 。这两种络合物在干燥的空气中是稳定的。在 $Ce(OH)_4$ 的乙醇悬浮液中通入 HCl 气体,于所得溶液中加入 $CsCl$ 的浓盐酸溶液,则析出黄色 Cs_2CeCl_6 的结晶。用类似的方法在乙腈或硝基甲烷溶液中制备 $[PrCl_6]^{2-}$ 和 $[TbCl_6]^{2-}$ 的尝试未能成功。

实践证明,标准电极电位 $E_{Ln(III,IV)}^\circ$ 值小于 $+3.5V$ 的那些镧系(及铈系)元素,可以得到 LnF_4 ,它们的稳定次序是 $Ce > Tb > Pr$ 。如果相应的 $E_{Ln(III,IV)}^\circ$ 大于 $+3.5V$,则不能制得 LnF_4 。 $E_{Ln(III,IV)}^\circ$ 值小于 $+0.97V$ 的元素可以制得 MCl_4 ,大于 $+0.97V$ 则得不到 MCl_4 ,所以镧系元素没有 MCl_3 型化合物。如果 $E_{Ln(III,IV)}^\circ$

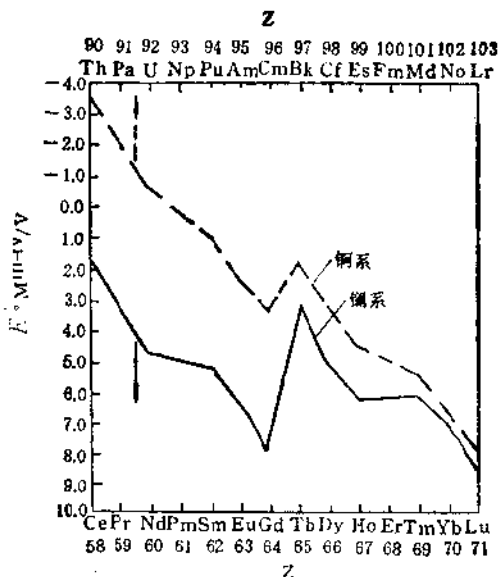


图 22.15 镧系和铈系元素 $E_{Ln(III,IV)}^\circ$ 与原子序数的关系

小于 +2.0V 则可形成 $[\text{LnCl}_6]^{2-}$ 和 $[\text{LnBr}_6]^{2-}$, 若 $E^\circ_{\text{Ln(III,IV)}}$ 大于 +2.0V, 则由于自还原而形成 Ln(III) 和 Cl_2 , 故无法制得相应的络合物, 事实上镧系元素中只有 $\text{Ce}(E^\circ = 1.70\text{V})$ 能形成 $[\text{CeCl}_6]^{2-}$ 和 $[\text{CeBr}_6]^{2-}$.

根据图 22.15 的数据, 可以预示某些未知 Ln(IV) 化合物的稳定性. 在镧系元素中 Pm 和 Sm 的 $E^\circ_{\text{Ln(III,IV)}}$ 值与 Nd 和 Dy 的接近, 所以可以预期 Pm(IV) 和 Sm(IV) 可以稳定在络合物 Cs_3PmF_6 和 Cs_3SmF_6 中, 同时可以预期它们也和 Cs_3NdF_6 及 Cs_3DyF_6 类似是有较深颜色的.

2. 含氧化合物

已知镧系元素中只有 $\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$ 三个元素能生成 LnO_2 型氧化物. 历史上曾有过 Nd 的高价氧化物的报道, 但以后的研究未能证实 Nd 的高价氧化物的存在. 在纯氧(压力一直升到 27atm) 中把 Nd 的三价氧化物在不同温度下加热, 没有发现氧化作用. 用原子氧也不能使 Nd_2O_3 进一步氧化.

很早就已知道, 把 $\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$ 的三价氧化物、氢氧化物、碳酸

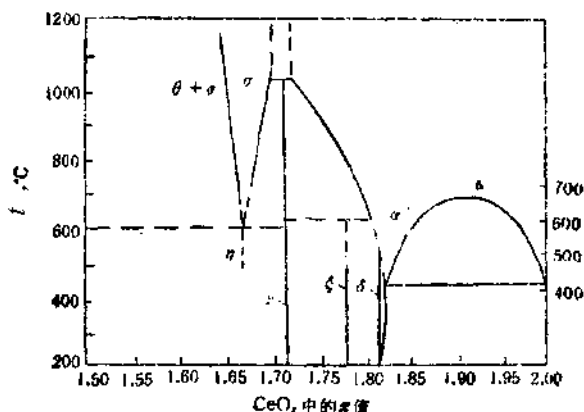


图 22.16 (a) LnO_2 体系的相图

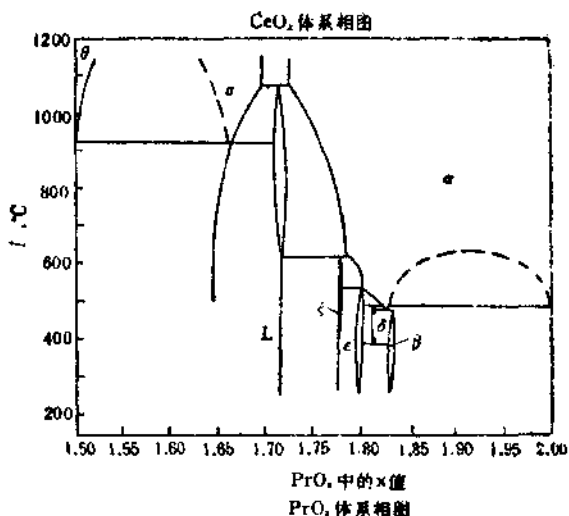


图 22.16 (b)

盐、硝酸盐及草酸盐在空气中加热时有高价氧化物生成,其最终产物除铈以 CeO_2 形式存在外,其它两个元素的最终产物的准确化学式曾有过争议。现在已知把三价 Pr 和 Tb 的化合物在空气中加热,然后缓慢冷却下来,得到的 Pr 氧化物的化学式为 Pr_6O_{11} , Tb 的氧化物接近于 Tb_4O_7 。如果温度和氧气压力在更宽的范围内变化,则可得到组成由 $\text{LnO}_{1.5}$ 到 LnO_2 之间变化的一系列中间氧化物。这些氧化物体系的组成-温度相图如图 22.16。

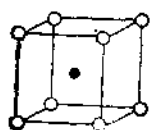
实验表明氧化物 LnO_x 体系 ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}; 1.5 \leq x \leq 2.0$) 是由一系列组成范围很窄的单一相所构成,各单一相之间由二相区隔开。这些相组成可用通式 $\text{Ln}_n\text{O}_{2n-2}$ 来表示。对 Pr 而言, $n=4, 7, 9, 10, 11, 12$ 及 ∞ , 常见的 Pr_6O_{11} 即 $n=12$ ($\text{Pr}_{12}\text{O}_{22}$); n 的起始值 4 和最终值 ∞ 分别相应于 Pr_2O_3 (Pr_4O_6) 和 PrO_2 。对 Tb 而言 n 值有 4, 7, 11, 12 和 ∞ , 可能还有 8。已知的 $\text{Ln}_n\text{O}_{2n-2}$ 型镧系氧化物如表 22.46。

在 $\text{Ln}_n\text{O}_{2n-2}$ 同系物中,除了 A-型(六方)和 B-型(单斜)倍半氧化物外,不同相中金属原子的位置均与萤石结构有关。

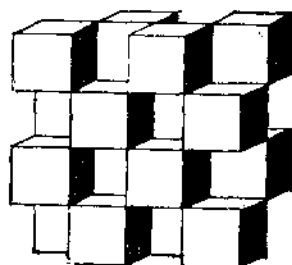
表 22.46 已知的 $\text{Ln}_x\text{O}_{x-2}$ 型氧化物

$\text{Ln}_x\text{O}_{x-2}$ 中的 n 值	化学式	LnO_x 中的 x 值	Pr-O 体系 中测得的 x	相的符号	被研究的元素	晶系
4	$\text{Ln}_4\text{O}_4 \equiv \text{Ln}_2\text{O}_2$	1.500	1.500	θ	Ce, Pr	六方 (A型)
				ϕ	Pr, Tb	体心立方 (C型)
5	Ln_5O_5	1.600	1.6—1.7	$\sigma(\sigma^m)$	Ce? Pr	体心立方
6	$\text{Ln}_6\text{O}_6 \equiv \text{Ln}_3\text{O}_3$	1.667				
7	Ln_7O_7	1.714	1.713—1.719	$\iota, (\iota^m)$	Ce, Pr, Tb	菱形
8	$\text{Ln}_8\text{O}_8 \equiv \text{Ln}_4\text{O}_4$	1.750			Tb?	
9	Ln_9O_9	1.778	1.776—1.778	ξ	Ce, Pr	菱形?
10	$\text{Ln}_{10}\text{O}_{10} \equiv \text{Ln}_5\text{O}_5$	1.800	1.799—1.801	σ	Ce? Pr	立方
11	$\text{Ln}_{11}\text{O}_{11}$	1.818	1.817—1.820	δ	Ce, Pr, Tb	三斜
12	$\text{Ln}_{12}\text{O}_{12} \equiv \text{Ln}_6\text{O}_6$	1.833	1.831—1.836	β	Ce? Pr, Tb?	面心立方?
			1.83	$\beta' (= \alpha')$	Ce, Pr, Tb?	面心立方
∞	LnO	2.000	1.72—2.000	$\alpha(\alpha^m)$	Ce, Pr, Tb	面心立方

CeO_2 , PrO_2 和 TbO_2 都具有萤石结构, 它们可以看成是通过立方体的所有边联系在一起的一系列立方体, 每个立方体的中心有一个八配位的金属原子 (图 22.17)。如果沿着 4 个 $\langle 111 \rangle$ 方向划一系列直线, 消去这些直线所穿过的那些氧原子, 于是就产生了一种结构, 其中的金属原子有两种配位方式。两种情况下金属原子的配位数都是 6, 但 $\frac{1}{4}$ 的金属原子是处在立方体对角线上缺两



(a)



(b)

图 22.17 (a) 萤石型结构; (b) (a) 的堆集

个氧原子的立方体的中心,其余 $\frac{3}{4}$ 的金属原子是处在面对角线上缺两个氧原子的立方体中心(图 22.18)。在第一种情况下,金属的配位几乎是正八面体,第二种情况下则是高度畸变了八面体。Pr 和 Tb 的 C 型倍半氧化物就是这种结构。

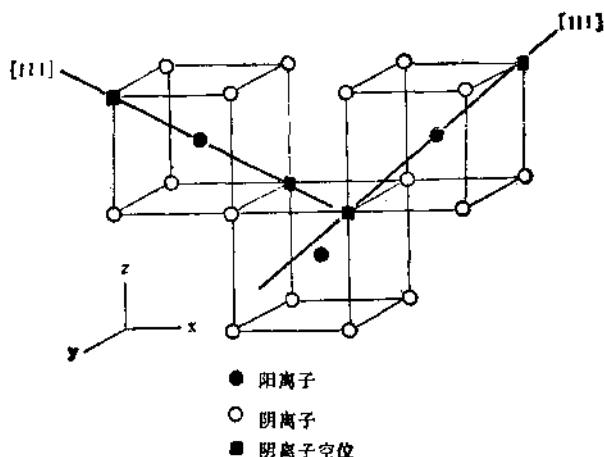


图 22.18 PrO_2 萤石结构中通过○原子空位的 $\langle 111 \rangle$ 线

有人建议,用这种方法由萤石母体中消去 O^{2-} 阴离子,就能得到中间氧化物相。由图 22.18 可以清楚地看到,通过每个金属的一条线,可消去两个氧原子。如果我们把 LnO_2 写成 Ln_xO_{2x} (式中 x 是晶体中金属原子的总数)并考虑 $\langle 111 \rangle$ 线穿过了 x 个金属原子中的 y 个原子 ($y < x$),那末就有 $2y$ 个氧原子被消去。于是化学式就变成 $\text{Ln}_x\text{O}_{2x-2y}$ 或 $\text{Ln}_n\text{O}_{n-1}$ (式中 $n = x/y$)。这样就很好地说明了同系物的通式,但必须附加一个条件即 x/y 应该是整数。

对 Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$) 而言,所有的线都平行于一个 $\langle 111 \rangle$ 方向,且线的分布是十分规律的,其中 $1/7$ 的阳离子是六配位,其余的 $6/7$ 的阳离子是七配位。图 22.19 表明的是由六个七配位的阳离子围绕一个六配位的阳离子所形成的单元。

现在我们来讨论 $\text{LnO}_2(\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb})$ 的制备及其性质。

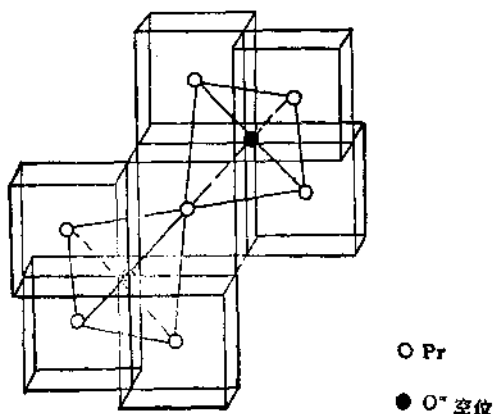
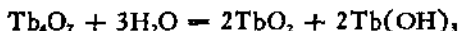
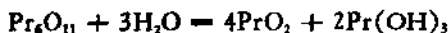


图 22.19 在 Pr_6O_{11} 中六配位和七配位金属原子的位置

在空气中加热低价铈的氧化物碳酸盐、硝酸盐或草酸盐得到淡黄色的 CeO_2 ，但却得不到纯的 PrO_2 和 TbO_2 。早期制备 PrO_2 都是在高压（压力高达 300atm）下加热进行的，现在可以把 Pr_6O_{11} 在 1atm 的纯氧中于 314℃ 加热两天以得到纯 PrO_2 ，在同样条件下把 Pr_2O_3 氧化到 Pr_6O_{11} 是很迅速的，但要把 Pr_6O_{11} 氧化成 PrO_2 却要比较长的时间，迄今还不能用在氧气中加热低氧化物的办法得到 TbO_2 ，甚至把氧气压力增大到 4000atm 时也只能得到 $\text{TbO}_{1.83}(\text{Tb}_6\text{O}_{11})$ 。第一个 TbO_2 的纯样品是用原子氧在 350℃ 处理 Tb_4O_7 而得到的。

实验室制备 PrO_2 和 TbO_2 的另一简便途径是利用中间氧化物 Pr_6O_{11} 及 Tb_4O_7 在水中的歧化反应：

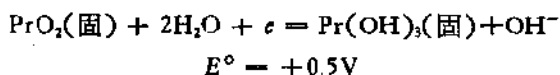


在水中煮沸 Pr_6O_{11} 就歧化为 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 及 PrO_2 ，用浓热醋酸溶解 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 后留下 PrO_2 。用浓醋酸直接与 Pr_6O_{11} 作用也有同样效果。Sastry 等推荐的由 Pr_6O_{11} 制备 PrO_2 的方法是把 Pr_6O_{11} 用 1.6—12N 的醋酸在室温下沥取五天，或用 0.001—0.01N 的盐

酸沥取 2h, 用 8mol/L 醋酸沥取 Pr_2O_3 , 同样可得到 PrO_2 。 $\text{TbO}_{1.81}$ 几乎不溶于任何浓度的醋酸中, 用 0.1mol/L HCl 在室温下处理一天, 可以制得纯 TbO_2 , 用 1:1 的 HAc 和 HCl 的混合物也可得到 TbO_2 。

CeO_2 呈淡黄色, PrO_2 为暗棕黑色, TbO_2 为暗红色。三种氧化物均为萤石结构, 其晶格参数分别为: 5.411 Å (Ce), 5.393 Å (Pr), 和 5.220 Å (Tb)。 PrO_2 和 TbO_2 的热稳定性远低于 CeO_2 , CeO_2 在氧气中于 800°C 时退火而不发生分解, 980°C 在真空中加热只失去少量氧。溶解歧化制得的 PrO_2 在 320—400°C 间迅速分解成 Pr_6O_{11} , 用氧在高压下加热 Pr_6O_{11} 所得的 PrO_2 样品在 360—400°C 间失氧。 TbO_2 在 340°C 分解失去氧而成 $\text{TbO}_{1.6}$ (即 Tb_2O_3)。

PrO_2 和 TbO_2 在酸性介质中是很强的氧化剂, 它们可把浓盐酸氧化成 Cl_2 , 能使 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{3+} , 遇硫酸或高氯酸则放出氧。在碱性介质中 PrO_2 和 TbO_2 的氧化性要弱得多。利用 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 的溶度积计算出碱性介质中下述电对的 E° 值:



过硫酸盐在碱性介质中能将 $\text{Pr}(\text{OH})_3$, $\text{Tb}(\text{OH})_3$ 氧化成氧化物的水合物与三价氢氧化物的混合物。

把碱金属氧化物或过氧化物与 CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 的混合物在氧气中于 600—800°C 加热, 可以得到通式为 M_2LnO_6 及 Li_2LnO_6 (Ln: Ce(IV), Pr(IV), Tb(IV)) 的复合氧化物。这些复合氧化物中 Pr(IV) 和 Tb(IV) 的磁矩比 2.56B.M. (Pr^{4+}) 和 7.9B.M. (Tb^{4+}) 的要小点, 它们的晶格参数如表 22.47。

具有钙钛矿型结构的 BaCeO_3 , BaPrO_3 及 BaTbO_3 是用 BaCO_3 与相应的镧系氧化物在氧气中于 1350°C 加热制得的, 它们分别为白色、棕黄色、黄色。在 BaCeO_3 中加入铈的氧化物, 则颜色由白变黑, 这是由于 Nd(IV) 取代了部分 Ce(IV) 而形成 $\text{Ba}_2\text{CeNdO}_6$ 的缘故, 在这个体系中 Nd(IV) 与 Ce(IV) 的原子比

表 22.47 四价镧系与碱金属的三元氟化物

化 合 物	晶 系	晶格参数		
		$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
$\alpha\text{-Na}_2\text{CeO}_3$	立方	4.82		
$\beta\text{-Na}_2\text{CeO}_3$	六方(单斜)	3.448		16.49
K_2CeO_3	六方(单斜)	3.59		18.68
$\alpha\text{-Na}_2\text{TbO}_3$	立方	4.740		
$\beta\text{-Na}_2\text{TbO}_3$	六方	3.35		16.41
$\alpha\text{-K}_2\text{TbO}_3$	立方	5.11		
$\beta\text{-K}_2\text{TbO}_3$	六方(单斜)	3.48		18.62
Rb_2TbO_3	斜方	10.9	7.29	6.13
$\alpha\text{-Na}_2\text{PrO}_3$	立方	4.84		
$\beta\text{-Na}_2\text{PrO}_3$	六方(单斜)	3.406		16.44

可达到 30%，而在 BaPrO_3 体系中最高可达 5%。

水溶液体系

前已指出只有 Ce^{4+} 可稳定地存在于水溶液中，并已广泛的用作氧化还原滴定的氧化剂。 Ce(III,IV) 的克式电位与酸的性质和浓度有很大关系，下面列出了 Ce(III,IV) 在不同浓度的几种酸中的克式电位值（表 22.48）。

表 22.48 Ce(III,IV) 电对在不同酸中的克式电位

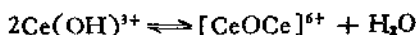
酸浓度 (mol/L)	电位(V)		酸浓度 (mol/L)	电位(V) H_2SO_4
	HClO_4	HNO_3		
1	1.70	1.61	0.5	1.44
2	1.71	1.62	1	1.44
4	1.75	1.61	2	1.43
6	1.82	—	3	—
8	1.87	1.56	4	1.42

可以看出随着酸浓度及酸根阴离子的不同，电位值有明显的差别，这主要是由于 $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$ 离子的水解及与不同酸根阴离子的络合作用不同，从而使决定电极电位的 Ce^{4+} 离子浓度发生了变化的缘故。在高氯酸溶液中，阴离子的络合作用可以忽略，溶液中

Ce(IV) 的水解和聚合按下式进行:



$$K_1 = C_{\text{Ce}(\text{OH})^{3+}} \cdot C_{\text{H}^+} / C_{\text{Ce}^{4+}} = 5.2 \quad (25^\circ\text{C} \quad \mu = 2\text{mol/L})$$



$$K_2 = C_{[\text{CeO}(\text{Ce})]^{6+}} / C_{\text{Ce}(\text{OH})^{3+}}^2 = 16.5 \quad (25^\circ\text{C} \quad \mu = 2\text{mol/L})$$

真正决定电位的 Ce^{4+} 的平衡浓度是:

$$C_{\text{Ce}^{4+}} = C_{\text{Ce(IV)}_{\text{总}}} - C_{\text{Ce}(\text{OH})^{3+}} - 2C_{[\text{CeO}(\text{Ce})]^{6+}}$$

可以看出增大酸度则不利于水解, 电位值增高。在硫酸和硝酸介质中由于酸根阴离子明显的络合作用, 形成了 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2^{2+}$ 及 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ 等络离子, 降低了 Ce^{4+} 离子的浓度, 从而降低了电位值。

类似的变化在磷酸溶液中也测定过, Ce(III, IV) 电对在不同浓度的磷酸中的克式电位值如表 22.49。

表 22.49 Ce(III, IV) 电对在磷酸中的克式电位值

$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{mol/L})$	克式电位 (V)
6.0	1.244
7.5	1.244
9.0	1.244
10.5	1.239
12.0	1.235
13.5	1.222

电极电位值随介质的这种变化, 在化学反应中可以表现出来; 例如在稀 HClO_4 溶液中 Ce^{4+} 可以把 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- , 但在稀 H_2SO_4 溶液中 Ce^{3+} 却可把 MnO_4^- 还原成 Mn^{2+} 。

Ce^{4+} 的碱性小于 Ce^{3+} 甚至比 Th^{4+} 的也小, 因此铈 (IV) 盐的水溶液加热或稀释时容易水解而析出难溶的碱式盐沉淀, 曾经利用这种性质使铈与其它三价稀土分离。 Ce(IV) 的氧化物、磷酸盐、焦磷酸盐、碘酸盐、高碘酸盐都比 Ce(III) 的相应化合物的溶解度要小, 这些性质差异常用于分离和分析中。例如 Ce(IV) 的碘酸盐和高碘酸盐可以定量地从 4—5mol/L HNO_3 溶液中沉

淀出来,而三价稀土却留在溶液中。

除铈而外,其它能形成 +4 价化合物的稀土元素由于它们的 $E_{Ln}^{IV/III}$ (III, IV) 太高 (Pr, +3.2V, Tb, +3.1V, Nd +5.0V, Dy +5.2V), 以致 M^{4+} 离子在水溶液中不能稳定存在。但是如果在水溶液中有能够和 M^{4+} 形成稳定络合物的配位体存在,则要把 Pr^{4+} 和 Tb^{4+} 稳定在水溶液中仍然是可能的。现已知道在不饱和磷钨酸 $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$, $[P_2W_{17}O_{61}]^{5-}$, 硅钨酸 $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ 及硼钨酸 $[BW_{11}O_{39}]^{9-}$ 等阴离子存在时,用过二硫酸盐或高铈酸钠 ($Na_4CeO_4 \cdot nH_2O$) 为氧化剂,从水溶液中获得了 $Pr(IV)$ 和 $Tb(IV)$ 的络合物溶液。室温时氧化反应很慢,温度升高到 60—90℃ 则反应加速,得到棕褐色的溶液。 $Pr(IV)$ 溶液的稳定性较 $Tb(IV)$ 小, $Pr(IV)$ 的棕褐色溶液冷却到室温时颜色就会消失,而 $Tb(IV)$ 的棕褐色溶液却可放置一定时间,当加热时重新出现颜色。在缩合磷酸盐如 $Na_4P_2O_7$, $(NaPO_3)_6$, $Na_5P_3O_{10}$ 及 K_2TeO_4 的碱性溶液中,用臭氧或过二硫酸盐氧化可以获得 $Pr(IV)$ 和 $Tb(IV)$ 的络合物溶液, $Pr(IV)$ 的溶液为脏黄色,而 $Tb(IV)$ 溶液为棕红色。将溶液放置则缓慢褪色。Hobart 在 $Pr(III)$ 和 $Tb(III)$ 的 K_2CO_3 - KOH 溶液中,用电解氧化或用臭氧氧化,也得到 $Pr(IV)$ 和 $Tb(IV)$ 的溶液。

$Ce(IV)$ 的硝酸盐只能存在于溶液中,目前还未得到 $Ce(NO_3)_4$ 的晶体,但是它可与一价及二价金属的硝酸盐形成复盐,如 $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$ (或 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$), $Ce(NO_3)_4 \cdot Mg(NO_3)_2$ (或 $MgCe(NO_3)_6$) 等。 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 在浓硝酸中的溶解度较小,故常用于分离提纯铈。在浓硝酸溶液中 $H_2Ce(NO_3)_6$ 可被乙醚等含氧有机溶剂萃取,这一性质常用于制备高纯铈化合物。桔黄色的 $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 可由 $Ce(SO_4)_2$ 的溶液在适当的酸度下结晶出来,于 $Ce(SO_4)_2$ 的浓溶液中加入碱金属及铵的硫酸盐,可得到复盐 $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$, 这是一种重要的化学试剂。

从水溶液中未能得到 $Pr(NO_3)_4$ 和 $Tb(NO_3)_4$, 有人把 PrO_2 悬浮于无水硝基甲烷中,用通过臭氧的 N_2O 与之作用,得到一

种白色固体，分析其组成相应为 50% 的 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_4$ 和 50% 的 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 。曾有报道从硫酸溶液中析出了 $\text{Pr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ，由测得的磁矩推算，其中有 90% 的 Pr 是 +4 价的。

据报道从水溶液中获得 Pr^{4+} 的化合物还有淡黄色的水合草酸盐络合物 $(\text{NH}_4)_2\text{Pr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4$ 或 6)，它是由水合 PrO_2 与草酸铵的浓溶液在 $\text{pH} 8.0 \sim 8.5$ 时反应制得的，其有效磁矩为 2.6—2.7 B.M.，相比之下 $\text{Tb}(\text{IV})$ 与含氧酸根阴离子的化合物研究得更少。

1.4 稀土元素的应用

稀土元素的应用在 1930 年以前仅有三项。1891 年用于制造白炽灯纱罩，这种纱罩由 99% ThO_2 和 1% CeO_2 组成。1903 年用于制造打火石。1910 年用稀土氟化物添加剂制弧光灯碳极的芯子，那时弧光灯广泛用于照明和探照灯。白炽灯纱罩发明后在全世界很受欢迎，消耗量很大，估计自发明到 1935 年，全世界大约生产和消耗了约 50 亿只，这就需要消费很大数量的硝酸钍。那时提取钍的原料主要是独居石，它的稀土元素含量大于钍的十倍以上。在生产钍的同时得到了大量稀土元素，虽然部分用于制造打火石，但积压很严重。1930 年至 1940 年期间科学家做了很多有关稀土应用的工作。例如稀土用于太阳镜的制造、用氧化铈作玻璃的脱色剂以及稀土抛光粉等。但进入 40 年代以后，由于原子能工业的迅速发展，要求从独居石提取大量的铀和钍，以致使副产品稀土的积压量大增，因此迫切需要为这些副产品寻找应用部门。进入 50 年代以后，由于科学研究工作的发展和分离技术的提高，对稀土元素金属及其化合物的性质也进行了大量的研究工作，发现了它们有许多独特优异的性能。科学研究成果的积累，为应用的发展奠定了坚实的基础。60 年代以后稀土的应用得到蓬勃发展，产量也成倍增加。现在稀土元素的应用范围已扩展到科学技术的各个方面，尤其近代一些新型功能材料的研制和应用，稀土元素已成为不可缺少的原料。

稀土元素在自然界共存的特征决定了稀土工业的特殊性，当需要某一种元素时，将会自动地提供其他稀土元素。60年代初期，镧用于制造玻璃，铈用于玻璃的脱色和抛光、镨和钕用于玻璃着色，而大量的钆和铈尚无出路，1965年以后铈被用于制造荧光粉，钆仍然积压，但磁性材料的发展为钆找到了出路，以致钆的价格增长，近年来对含钆磁性材料的研制和应用，将会为钆找到新的用途。由此可以看出，加强对稀土特性的研究，开拓新的应用领域，以使各种稀土之间的应用达到平衡，降低稀土成本，仍然是一项重要课题。

1.4.1 稀土在冶金工业中的应用

稀土在冶金工业中的用量很大，约占稀土总用量的三分之一，主要是用于钢铁工业。

1. 稀土在钢中的应用

炼钢中使用的稀土为混合稀土金属或稀土硅铁合金。混合稀土金属是由氯化稀土熔盐电解得到。稀土硅铁合金是将氟碳铈镧精矿、石英石、铁矿石（或废钢）和焦炭直接在电炉中冶炼而成。

稀土元素易与氧和硫生成高熔点且在高温下塑性很小的氧化物、硫化物以及硫氧化物等，稀土加入钢水中可起脱硫脱氧改变夹杂物形态的作用，因此提高了钢材的横向厚向的可塑性和钢的韧性以及提高铸件的物理性能。稀土还可与钢中的 Pb, Bi, As, P 等有害元素化合，生成高于轧钢温度的化合物，故能显著改善钢的常、低温韧性、断裂性、减少某些钢的热脆性并能改善热加工性和焊接件的牢固性。

70年代曾发现钢中适量稀土金属对焊缝与基体金属的氢致裂纹有明显的抑制作用而且不影响其它性能。这种钢用于高强度油气深套管与钻管可提高抗 H_2S 应力腐蚀裂纹的能力，因而稀土在钢中的这种应用又被人们所重视。

1982 年稀土处理的钢种已有 42 个,使用范围也不断扩大,如汽车冲压部件用钢、齿轮用钢,一些耐热钢和电阻合金以及少量高速钢和弹簧钢等。

2. 稀土在铸铁中的应用

稀土在铸铁中的作用主要是作为石墨球化剂、形核剂和对有害元素的控制剂,从而提高铸造性能,并且对铸件的机械性能有很大改善。

球化剂常用的有稀土镁铁合金、稀土镁硅铁合金以及稀土镁钙硅铁合金等。稀土虽然可起脱硫作用,但含硫高的铸铁一般先用碳化钙进行脱硫,以免稀土消耗量过大。镁或镁合金(在高温时分解为金属镁)作为球化剂,虽然价钱较便宜,但在 1103°C (低于铁水温度) 汽化,并且一般比重较小,故浮于熔池表面发生燃烧。混合稀土金属作为球化剂无上述缺点,且回收率高,实践还证明,若加用一些镁时,球墨的形状最佳,产生的球数也多,因此目前多采用含镁的稀土球化剂。在铸造工业中最关心的有害元素 Pb, Sb, Bi, Ti 等,加入稀土元素后,可克服它们的有害影响。

蠕墨铸铁的石墨形状介于片和球之间(呈蠕虫状),它由加不足量的镁和稀土处理原铁水获得。常用蠕化剂有稀土硅镁合金、稀土钙硅铁合金等。蠕化铸铁具有良好的综合性能,例如蠕墨铸铁钢锭模在空冷或喷水淋冷却的条件下具有不易开裂,不易变形的优点,从而提高了钢锭模使用的寿命。

稀土铸铁在国内发展较快,使用较广,主要用于钢锭模、轧辊、铸管和异型件四个方面。

3. 稀土在有色合金中的应用

稀土在有色合金中广泛使用,它们对以有色金属为基的各种合金都有良好的影响,即能改善合金的物理性能和机械性能。稀土对有色合金性能的影响主要是基于它的变性作用、合金化作用、细化晶粒、改善加工工艺性能等。国内对稀土在有色合金中的应用研究最多的是铝、镁、铜三个合金系列。

(1) 稀土在铝合金中的应用 在 Al-Si 合金中加微量稀

土,不仅对共晶硅变性使条状共晶硅变为点状,而且可以细化 α -Al枝晶组织,故机械性能明显提高,抗拉力加大。这种合金用于生产发动机缸体,消除了出现汽孔、疏松等缺陷,提高了产品合格率。稀土加入 Al-Cu 铸造合金中,能明显提高合金的热强性,经 X 射线分析证明,是由于难熔金属间形成化合物的缘故。输电铝线材料中加入稀土可使硅的形态和分布改变,增强了铝线的抗拉强度、抗振性和耐蚀性,而且对导电性有所提高。含铈铝箔已用于制造小体积、轻重量而且寿命长的电容器。

(2) 稀土在镁合金中的应用 目前使用的九种铸造镁合金中含稀土的就有六种,它们广泛用于航空工业。Mg-Zn-Zr 合金中加 2—3% 的稀土能改善铸造性能,热裂倾向减小。Mg-Nd-Zn-Zr 系的铸造镁合金具有高强耐热性,在 250℃ 有优良的抗蠕变性和拉伸性。Mg-Y-Zn-Zr 铸造镁合金在 300℃ 有优良的抗蠕变性。

(3) 稀土在铜合金中的应用 在铜铝合金中加入铈或钇,不但耐热性能好而且导电率高,可用于高温下导电的合金。铝青铜中加入稀土后可大大提高耐磨性能。高锰铝青铜中加入稀土,可使晶粒明显细化,合金的流动性能、疲劳强度及耐磨性均有提高。

1.4.2 稀土在石油催化裂化中的应用

石油裂化工业中使用稀土主要是用于制造稀土分子筛裂化催化剂。稀土分子筛裂化催化剂的活性高、选择性好、汽油的生产率高,因而在国内外受到重视,稀土在这方面的用量很大。国内生产的这种催化剂其质量已达国际水平,生产能力除满足国内需要外,尚有部分出口。国内在这方面对稀土的用量增长很快,1978 年占稀土总用量的 18.7%,而 1981 年已达 30.7%。稀土裂化催化剂一般是用混合氯化稀土与钠型 Y-型分子筛进行交换制得。

氯化稀土来源不同,所含单一稀土的量也不一样。经研究试验证明,用不同混合稀土原料制成的裂化催化剂的活性差别不大。从国外提供的样品实例考察中,也看出对混合稀土的要求不高,其中各单一稀土量不一定要有一定的比例。这就为稀土的综合利用

提供了有利条件, 可以用提取某单一稀土的剩余物制备稀土分子筛裂化催化剂, 以降低成本。

1.4.3 稀土在玻璃陶瓷工业中的应用

1. 稀土在玻璃工业中的应用

稀土在玻璃工业中的应用主要有三点, 玻璃着色, 玻璃脱色和制备特种性能的玻璃。

(1) 稀土用作玻璃的着色剂 稀土氧化物的吸收光谱带较窄, 而且不受玻璃成分和氧化还原条件的影响, 因此在玻璃制造中易产生和保持一定的颜色。用于玻璃着色的稀土氧化物有铈、镨和钕的氧化物, 铈只能与其它着色氧化物搭配使用。铈可产生优美的粉红色并带有紫色光泽。色调随玻璃厚度和铈的浓度而变化, 也随光源而变化, 可以从浅粉红变到蓝紫色。铈玻璃主要用于艺术品或特殊防护玻璃。镨玻璃为绿色, 用于制造滤光片。通常焊接用护目镜和太阳镜是使用镨铈混合物, 且含有一定量的铈以阻止紫外线的透过。在普通钠钙玻璃中加入铈并加一定量的钛可制得美丽的黄色玻璃。在眼镜玻璃生产中, 用铈及氧化钛和锰可制造能吸收紫外线的粉红色玻璃。

(2) 稀土作为玻璃的脱色剂 玻璃中如含二价铁的化合物, 因它吸收光线的能力强, 而且使玻璃呈现黄绿色, 对玻璃的透明度有很大影响。通常用砷的氧化物作为澄清脱色剂, 但砷毒对生产工作者很不利。改用具氧化性的二氧化铈可将二价铁氧化为三价, 不但避免了砷毒问题, 而且含铈的玻璃还具有以下特点: 在阳光长时间照射和不同能量的辐射作用下, 特别是受紫外线及 γ 辐射线的辐射作用后仍能保持其原有的透明性。玻璃脱色除利用化学变化加二氧化铈外, 还可用加入氧化铈进行物理脱色, 但氧化铈价格高, 一般用含 60% CeO_2 的富铈物代替。

(3) 稀土特种玻璃 这里仅介绍含铈或镧的两种玻璃。镧玻璃具有高折射率、低色散的良好光学稳定性, 用于制造光学仪器。光学玻璃的原料要求纯度高, 故制造镧玻璃需用高纯度的氧

化镧。含 CeO_2 玻璃能免受高能和核辐射而引起的玻璃变暗，这种玻璃已用于防辐射窗、电视和其它阴极射线面板。

2. 稀土在陶瓷工业中的应用

在陶瓷和瓷釉中添加稀土可以减小釉的破裂性并使其具有光泽。稀土用作陶瓷颜料，目前研究最多者是以氧化锆、氧化硅为基质的锆黄颜料，此外还有 Al_2O_3 和 SiO_2 为基质的铈钼黄及铈钨黄等黄色颜料。其它稀土颜料有紫罗兰色、绿色、桃红色、橙色、棕色、黑色等，它们绚丽多彩，各有特色。由于稀土元素有未充满的 $4f$ 电子，能吸收或发射从紫外、可见到红外光区不同波长的光，且发射每种光区的范围小，所以用稀土制成的各色颜料比其它颜料的颜色更柔和、纯正，色调也新颖，光洁度亦很好。

(1) 锆黄 这是研究得最多的一种颜料，尽管制备条件各有不同，但是其基本成分均为 ZrO_2 和 SiO_2 ，以锆的化合物为着色剂，再加一定量的助熔剂煅烧而成。因纯氧化锆价高，一般用含铈的较低纯的氧化锆，为了消除铈的不良影响，通常加氟化物或高价金属氧化物如 Nb_2O_5 ，以增加 ZrSiO_4 晶格的稳定性，以免在上釉时颜色发生变化。锆黄呈现柠檬黄色，纯洁度和亮度均很好，而且它的耐热性和耐腐蚀性也好，使用温度范围广，因而瓷体着色成品率高。

(2) 紫罗兰色颜料 这种颜料的着色剂为 Nd_2O_3 ，因 Nd^{3+} 具有变色现象，因此所制得的颜料均具有双色效应。用 Nd_2O_3 和 Al_2O_3 再加 B_2O_3 制得的颜料具有玫瑰紫丁香色。

(3) 绿色颜料 用钒钼蓝和锆黄可调制绿色颜料，二者比例量不同时其绿色也各异。钒钼蓝是用 ZrO_2 、 SiO_2 、 V_2O_5 及 NaF 配料煅烧而成。用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 WO_3 和 Pr_6O_{11} 调配可制得嫩绿色颜料。

(4) 红色颜料 稀土红色陶瓷颜料是以不同比例的氧化铈和氧化锆为着色剂，加于 ZrO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 中，再加 NaCl 、 MgCl_2 为助熔剂煅烧而成，其色为暗红或橙红色。用锆铈氧化物与 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 及 LiCl 煅烧可制得玫瑰红色颜料。

(5) 黑色颜料 用氧化镍、氧化钴、氧化铁和氧化铬加着色剂氧化钨煅烧可制得黑色颜料。

稀土氧化物有很强的高温稳定性，是制造特种陶瓷和耐高温器皿的优良原料。例如，用氧化钇和氧化锆为主的耐高温透明陶瓷在激光、红外光等技术中有特殊用途。硫化铈、六硼化铈用于制造冶金用耐高温坩埚。

1.4.4 稀土在新型功能材料中的应用

新型稀土功能材料的研制和应用，近年来发展很快。由于稀土元素原子外层电子构型相同，离子半径相近，因而化学性质也很相似。但由于内层 $4f$ 轨道未充满，与 $4f$ 电子行为有关，各个稀土离子又显示出若干物理特性。利用稀土的这些特点，已研制出了若干新型材料，在科学技术各个领域已广泛使用。

1. 稀土发光材料

稀土发光材料有优良的性能，在发光领域的各个方面多被采用。

(1) 彩色电视用荧光粉 稀土红色荧光粉自 1964 年问世以来已完全代替了非稀土红色荧光粉。最早使用的是三价铕激活的钒酸钇 ($YVO_4:Eu^{3+}$)，以后很快被亮度更高的 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 和 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 代替。 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 的亮度高，色彩鲜艳而纯正，几乎是目前唯一的彩色电视用红粉。1981 年研制成的 $Y_2W_3O_{12}:Eu^{3+}$ 它的红色更理想，但能量效率较低，有待改进。彩色电视用稀土绿粉有 $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ 和 $Y_2O_2S:Tb^{3+}$ ，其亮度较差， $Y_2O_2S:Tb^{3+}$ 加入 Dy^{3+} 后亮度有提高，色度也有改进，目前在电视中已被采用。

(2) 彩色投影电视用稀土绿粉和红粉 因为对温度特性和电流特性要求高，现采用的绿粉有 $Y_2O_2S:Tb^{3+}$ ， $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ ， $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$ 。采用的红粉有 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ， $Y_2W_3O_{12}:Eu^{3+}$ 。

(3) 飞点扫描管和束引管用稀土荧光粉 这种材料要求余辉短，一般采用 Ce^{3+} 激活，因为 Ce^{3+} 的发光由 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁引起，电子在 $5d$ 能级上的寿命极短。目前采用的有 $ZnS:Ce^{3+}$ ，

Li , Na_2O , La_2O_3 , Ga_2S_3 : Ce^{3+} , 它们均发蓝绿色光。 Y_2SiO_5 : Ce^{3+} 和 YAlO_3 : Ce^{3+} 也是束引管常用的发光材料。

(4) 荧光灯用三基色稀土粉 这种发光材料要求显色性好, 发光效率高。如能降低成本则可大量推广使用。目前采用的红粉为 Y_2O_3 : Eu^{3+} , 绿粉为 $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$: Tb^{3+} , Y_2SiO_5 : Tb^{3+} 以及磷酸盐 LaPO_4 : Ce^{3+} , Tb^{3+} 等, 采用蓝粉多为 Eu^{3+} 激活的卤磷酸盐如 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$: Eu^{3+} , $(\text{Ca}, \text{Sr})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$: Eu^{3+} 等。

其他发光领域如, 高压水银灯, 电致发光, X 射线激发下发光等方面, 稀土发光材料均被采用。

2. 激光材料

稀土离子是固体激光材料 and 无机液体激光材料最主要的激活剂, 已用的离子有 Nd^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} 及 Yb^{3+} 等。其中以掺 Nb^{3+} 的激光材料研究得最多, 除钇铝石榴石 (YAG), 钼酸钇 (YAP) 玻璃等基质外, 高稀土浓度激光材料 (如 NdP_2O_7) 已显示出独特性能, 可能成为特殊应用的材料。

3. 磁性材料

稀土永磁材料的开发, 被认为是近代技术中的一项巨大成就。稀土与钴的金属间化合物具有磁各向异性等特点, 尤其 SmCo_5 被认为是目前最好的永磁材料, 它具有大的磁能积, 保磁力强, 目前已在仪表、宇航装置以及小型的大电流发电机上使用。在医疗工作上也用作磁疗材料。

近年来已研制出磁能积更大的 Nd-Fe-B 系列永磁材料, 它们具有比 SmCo_5 更大的磁能积, 但居里温度较低, 目前还在设法改进, 估计很可能是一种更好磁性材料。

利用稀土磁性制出的石榴石 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) 的单晶或非晶态合金 [GdCo , GdFe] 已用作计算机存储元件。

磁性材料用于磁致冷技术的研究是一项很有意义的工作, 在这方面因 Dy^{3+} , Ho^{3+} , Tb^{3+} 等的磁矩都很大, 它们的化合物都是很好的顺磁材料, 一但在实用上有所突破, 将为稀土的应用开拓新的途径。

4. 稀土超导材料

含稀土的化合物例如 $\text{Dy}_{1.2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ 不仅有磁性而且显示超导性。

高温超导材料 1987年初美国宣布研制成临界温度为 98°K 的高温超导体钇钡铜氧化物,引起了世界各国科学界的重视,相继研制出此类陶瓷材料若干种,而且有的不含稀土元素。目前,超导理论和实用化的研究仍然是科学家们重视的问题。

5. 晶格缺陷材料

二氧化锆 (ZrO_2) 和氧化钇 (Y_2O_3) 形成的立方晶格萤石结构固体中,锆和钇阳离子填充阳离子晶格结点,并且靠氧空位补偿稳定的阳离子 (Zr^{4+} 和 Y^{3+}) 之间的价差。这种缺陷结构由于氧离子的迁移,使得它具有高导电性。利用 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 的氧敏感性制造的氧传感器,在汽车上作为闭合回路排放控制系统的部件,已广泛使用。此种氧传感器用于冶金系统可提高燃烧效率降低燃烧费用。用钪制成的钙钛矿型结构的化合物 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 是一种很好的发热材料,可用于高温电炉的部件。

6. 稀土催化剂

稀土除用于制造石油裂化催化剂外,还可在很多化学反应中用作催化剂。

稀土催化剂已成功地用于合成异戊橡胶和顺丁橡胶的生产,所用催化剂为去铈混合轻稀土的环烷酸盐,以镧钪富集物的效率更好。

稀土氧化物如 La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 可用于环己烷脱氢制苯的催化剂。

已试验用 ABO_3 型化合物如 (LnCoO_3) 代替铂,催化氧化 NH_3 以制备硝酸。

废气净化需要将 CH_4 (未燃烧完的碳氢化物) 和 CO 氧化,对 NO_x 进行还原。稀土钙钛矿型化合物可用作这方面的催化剂。已研制用 LaCoO_3 和 $\text{Sr}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{CoO}_3$ 作为汽车尾气氧化催化剂。含铅化合物如 $\text{La}_2\text{Pb}_{1-x}\text{MnO}_3$ 具有还原的 NO_x 活性,可用作还原性催化剂。

7. 稀土储氢材料

稀土储氢材料中研究最多的是 LaNi_5 ，它与氢反应后生成 LaNi_5H_6 。[含氢率 1.4% (重量) 解离压 4atm., 50℃]。因 LaNi_5 本身的重量大，在吸收一定量氢后重量更大，因此限制了它的使用。现研制的稀土镁系储氢材料，如 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 、 $\text{La}_2\text{Mg}_{11}\text{Ni}_2$ 等有一定的优越性。利用储氢材料结合氢的特点，可用于纯化氢气。

8. 其它功能材料

石榴石型铁氧体材料 $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (其中 Ln 为 Y, Gd, Tb, Dy 或 Ho) 是一种新型磁性材料，已用于微波与电子技术，以 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 使用得最为广泛。稀土六硼化物如六硼化镧 (LaB_6) 已用作电子发射的阴极材料，效能良好。PLZT (普通化学式为 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{1-x-y}\text{O}_3$) 电光陶瓷具有良好的电学和光学性、均匀的晶粒尺寸和显微组织、高的电光系数和优良的抗湿性，这种材料已用于防核闪光致盲护目镜、数字显示记录器、电焊面罩和存储显示装置等。稀土的核性质在原子能工业中有特殊的用途，如铈吸收热中子的能力强，是优良的控制材料。钷的热中子俘获面低，可用于反应堆的结构材料。铈和钷的氧化物具有高温稳定性，是很有前途的中子减速材料。

一些含稀土的功能材料统列于表 22.50 中。

1.4.5 稀土磨料、抛光粉和打火石

1. 磨料

工业上通常用的磨料刚玉是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，若加入千分之五的富集镨钕氧化物 (其中氧化钕大于 70%)，则其硬度比一般白色刚玉提高 10%，此种刚玉称镨钕刚玉。制备镨钕刚玉所用的混合稀土氧化物中氧化镧的成分应小于 10%，若氧化镧含量过高则效果不好。用镨钕刚玉制成的砂轮对碳素钢、高速钢、铸铁以及不锈钢等的工件进行磨削，则下有活块而且不易粘金属屑的优异性能。镨钕刚玉的耐磨度和效率比一般刚玉高 30% 至 1 倍以上，对工件的光洁度也有提高，砂轮的寿命约延长 1 倍。

2. 稀土抛光粉

稀土抛光粉自 1933 年用于玻璃工业以来,因有独特效果,所以现在还延用。稀土抛光粉对玻璃抛光速度快,抛光后的玻璃有优良的光泽。稀土抛光粉的抛光能力,与氧化铈含量有关,而在组成一定的情况下抛光能力的大小与抛光粉的物理性能如颗粒形状、粒度大小及均匀程度、晶格结构以及化学活性等有关,而这些性质在很大程度上与烧结温度有关。杂质含量对抛光能力也有影响,如氧化钙的含量一般不应大于 1%。因此要提高稀土抛光粉的质量,不仅要注意原料中氧化铈的含量,而且还要严格控制生产过程的合理工艺流程。

3. 打火石

稀土用于制造打火石是稀土的最早用途之一。制造打火石一般用含铈 30% 的铁合金,再配适量的镁、锌、铜,可增强耐腐蚀和耐磨性。铈的燃点仅为 165℃,并且燃烧时能放大量的热,故摩擦容易发火。稀土混合金属或铈铁合金可用于制造引燃装置。

1.4.6 稀土在农业和一些轻工业中的应用

1. 微肥

稀土元素在生理上是惰性的,对环境也无危害。稀土元素对植物的生理作用,目前了解很不够,但大量研究结果表明,农作物施用稀土,能促进生长发育,增加产量,具有十分良好的效果。十余年来对数十万亩农田施用稀土微肥后,农作物产量均有较大幅度的增高。水稻平均增产率为 4.97%,花生为 14.41%,大豆为 10.35%,茶叶为 30.55%,小麦为 14.58%,西瓜为 16.68%,四季豆为 20.07%,茄子为 9.44%,葡萄为 20.56%。稀土微肥的施用量按氧化稀土计算每亩约 20g。农业上使用稀土不仅为农业增产找到了新途径,而且扩大了稀土的应用领域。

2. 稀土在皮毛鞣染中的应用

在鞣革工业中已试验用稀土化合物与铬化合物联合鞣革,取得了良好效果。所鞣制的产品柔软、丰满、洁净。稀土化合物作为

表 22.50 一些含稀土的功能材料⁽¹⁾

与 4f 电子的关系	所含稀土元素的作用	功 能	应 用 实 例	元件、器件或装置
利用 4f 电子性质的材料	4f 电子自旋排布	磁光性	石榴石 [(Y, Sm, Lu, Ca) ₃ (Fe, Ge) ₂ O ₁₂] 非晶态合金 [GdCo ₃ GdFe]	磁泡存储元件
		磁各向异性平均 信息量的控制磁性 与超导性共存	钐钴合金 [SmCo ₅] 石榴石 [Dy ₃ Al ₂ O ₁₂ , GGG 等] 塞布莱尔化合物 [Dy _{1-x} M _x O ₂ S ₈ 等]	永磁元件 磁致冷装置 高温超导磁体 超导体
	4f 轨道内的电子 跃迁 (含有一部分 4f-5d 跃迁)	4f-4f	Eu ³⁺ [Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ , Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ 等] Tb ³⁺ [CeMgAl ₁₁ O ₁₉ :Tb ³⁺ , Ce ³⁺ 等] Nd ³⁺ [Nd 玻璃 (UO ₂ ³⁺ 共激活)]	红粉 (荧光材料) 绿粉 (荧光材料) 改善硅太阳能电池性能
		离子间能量传递 4f-4f	Eu ³⁺ , Yb ³⁺ [LaF ₃ , Eu ³⁺ , Yb ³⁺]	红外变可见材料
		4f-5d	Eu ³⁺ [Ba ₂ MgAl ₁₂ O ₂₂ :Eu ³⁺]	蓝粉 (荧光材料)
		激光发射中心 4f-4f	Nd ³⁺ [YAG: Nd ³⁺ , Nd 玻璃, NdP ₃ O ₁₂]	(红外) 激光器 (固体激光器)

与 4f 电子不直接相关, 主要利用离子半径、电荷或化学性质上的有利特性的材料	激活和引入后基质晶体结构不产生畸变	基 基	质 板	YAG[Y ₃ Al ₅ O ₁₂], Y ₂ O ₃ S ₂ , LaOBz GGG[Gd ₃ Ga ₃ O ₁₂]	激光和发光材料的基 质磁光存储材料基板
	引入晶格缺陷, 离子半径或化学性质相近, 电荷不同				
利用核特性的材料	提高烧结性能, 提高介电特性	电光性 介电性	电光性 介电性	PLZT[(Pb, La)(Zr, Ti)O ₃] La ₂ Ti ₂ O ₇	光调制材料 透明陶瓷
	形成玻璃态	低损耗光导纤维	低损耗光导纤维	GdF ₃ -BaF ₂ -ZrF ₄	光导纤维
	结构与氢素和与功相关	储氢特性 与功相关	储氢特性 与功相关	LaNi ₅ LaB ₆	储氢合金 电子束阴极材料
	与 Fe ³⁺ 离子可形成特定结构的晶体	吸收电磁波顺磁共振波宽窄	吸收电磁波顺磁共振波宽窄	YIG(Y ₃ Fe ₅ O ₁₂)	微波吸收材料
	中子吸收截面积相当大	吸收中子	吸收中子	Eu ₂ O ₃ , Eu ₃ , EuB ₆	原子反应堆材料, 屏蔽材料

1) 本表选自: 石春山等, 稀土 4, 55(1984).

助染剂用于毛线染色,其产品色泽鲜艳、色牢度好。以上两项工作已在实践中推广应用,但对有关机理问题研究得不多,已引起人们的重视。

3. 油漆工业

稀土羧酸络合物已用于油漆催干剂,干燥速度快,且因能代替铅而避免其毒性。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 4, Pergamon Press Ltd. (1973).
- [2] J. W. Mellor, *A Comprehensive treatise on Inorganic and theoretical chemistry* 5.
- [3] 凌永乐,《化学元素的发现》,科学出版社,(1981).
- [4] 《稀土》编写组,《稀土》上、下册,冶金工业出版社(1978年).
- [5] F. A. 科顿著,刘春万等译,《群论在化学中的应用》,科学出版社(1975).
- [6] F. A. 科顿著,《高等无机化学》,人民教育出版社.
- [7] 李彬,石春山,化学通报, 2, 21(1983).
- [8] R. D. Baybarz et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3427(1972).
- [9] D. A. Johnson, *J. Chem. Soc., A.*, 2578(1969).
- [10] L. P. Varga, L. B. Asprey, *J. Chem Phys.* 48, 139(1968).
- [11] 武汉大学化学系等编著,《稀土元素分析化学》,上、下册,科学出版社(1983年).
- [12] T. Moeller, *The Chemistry of the Lanthanides*, New York (1963).
- [13] N.E. Topp, *The Chemistry of the Rare Earth Elements*, Amsterdam/London/New York (1965).
- [14] R. C. Vickery, *Chemistry of the Lanthanons*, London (1953).
- [15] K. W. Bagnall, *Lanthanides and Actinides*, London (1972).
- [16] K. W. Bagnall, *Lanthanides and Actinides*, London (1975).
- [17] LeRay Eyring, *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*, Vol. 2, (1966); Vol. 3, (1968).
- [18] D. A. Johnson, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 20, (1977).
- [19] 中山大学化学系编,《稀土物理化学常数》,冶金工业出版社(1978).
- [20] C. W. D. Kock, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 3687 (1970).
- [21] D. Brown, *Halides of the Lanthanides and Actinides*, New York (1968).
- [22] J. K. Howell, L. L. Pytlewski, *J. Less-Common Met.*, 18, 437(1969).
- [23] M. Faraggi et al., *J. Chem. Phys.*, 56, 3278(1972).
- [24] V. Z. Spitzin, *Zeitschrift für Chemie*, 10, 353(1977).
- [25] D. E. Hobart, et al., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 16, 321(1980).

22.2 稀土元素的络合物化学

2.1 绪 论

稀土络合物化学是稀土科学技术领域中的一个重要分支。在稀土学科的几个主要领域里，有相当多的部分与稀土络合物化学有密切的联系，如稀土元素有机化学，溶液化学和生物无机化学等。

稀土络合物化学发展较晚。1940年以前，有关的报道很少。人们只对稀土的 β -双酮络合物有了初步了解，从理论上提出了应用吸收光谱法研究铈的溶液络合物结构的可能性。到1953年，大约有60篇有关稀土络合物化学的文献，到1962年，已有文献约500篇，1966年达到1500篇，估计现在已超过5000篇。特别是最近20年以来，三价稀土离子的络合物化学研究发展很快。前一阶段人们主要研究稀土离子与强螯合型的阴离子含氧配位体的络合物，后来人们又集中于研究中性配位体与稀土离子的络合物。

三价稀土离子是一种典型的硬阳离子，不易发生极化和变形，它们与各类配位原子的络合能力的顺序为：



在已知的稀土络合物中，大部分是含氧配位体络合物。由于配位体的结构多样化，生成的络合物的组成和结构更是式样繁多。为了阅读和参考方便起见，下面将按照不同配位原子的各种类型稀土络合物分别予以讨论，并将详细的分类列成表。

近几年来，稀土络合物化学的发展更快，除了合成多种新的络合物外，在合成方法上也有了許多新的进展，而且人们对这些新络合物也逐步提出了不同的应用途径。

我国对稀土络合物也进行了大量的研究工作，例如在应用稀

土络合物于萃取分离稀土元素、稀土溶液络合物以及在催化方面应用稀土络合物等领域内都已开展了大量有意义的研究工作。

2.2 稀土络合物的性质、制备方法和影响络合物生成的因素

稀土离子是一种硬酸,所以它和硬碱如含氧或氟的配位体有较强的作用,而和软碱如含硫或氮的配位体作用较弱,因此后一类络合物的稳定性较差。稀土离子与软碱类配位体生成的络合物通常只存在于固体之中,在水溶液中则不易生成,这是因为水分子本身是一种含氧配位体,它与稀土离子有很强的配位作用,而软碱配位体与稀土离子的作用相对较弱,不足以将已与稀土离子配位的水分子取代出来,所以在水溶液中,软碱配位体与稀土离子很少形成络合物,但在非水溶剂中却经常可以生成。

2.2.1 稀土络合物的制备方法

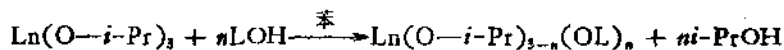
水是合成稀土络合物经常使用的溶剂之一,一些简单的稀土无机盐水合物,例如 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln 代表镧系及 Y 离子)等,通常是将稀土的氧化物、氢氧化物或碳酸盐与相应的无机酸在水溶液中作用来制备。另外,稀土与 β -双酮、吡唑啉酮及其衍生物的络合物也可从水溶液中得到。一般来说,络合物从溶液中析出,依赖于溶剂的性质如介电常数和配位能力等,因为水的介电常数较大,又对稀土离子有一定的配位能力,所以中性配位体从水溶液中沉淀稀土络合物比较困难。但也有少数络合物,如稀土与尿素、硫脲及一些含 N—O 键的配位体生成的络合物可以从水溶液中析出,所得的络合物除含有机配位体外,还常含有配位的水分子,有时也可得到无水络合物。在水溶液中制备稀土络合物时,控制 pH 值很重要,特别要避免稀土氢氧化物的生成。

络合物的制备还可以从水与有机溶剂的混合介质中进行。最

方便且常用的混合溶剂是水-乙醇溶液,许多重要的稀土络合物都是在这—体系中制备的。例如将稀土硝酸盐的热乙醇溶液与过量的配体像弱碱性氮化合物邻菲罗啉或 2,2-联吡啶作用,便可得到相应的稀土络合物。一般将稀土的盐类和配位体加到适当的溶剂中如乙醇、丁醇、丙酮、乙腈和乙酸乙酯等,多数情况下可以沉淀出稀土络合物。也可用对应的稀土盐类,溶于过量配位体中,如二甲基亚砷(DMSO)和二甲基甲酰胺(DMF)等,再用减压蒸馏法将过量的配位体除去。用上述方法可以合成整个稀土系列的络合物。此时影响络合物组成的主要因素是稀土的原子序数,轻稀土与重稀土经常得到不同的络合物组成,而且改变稀土离子和有机配位体的摩尔比,也可制备出不同组成的络合物。

制备稀土与强碱性含氮配位体络合物,可将胺类的气体与无水稀土氯化物直接反应,得到固体的加合物。例如 NH_3 , CH_3NH_2 与稀土氯化物作用,得到 $\text{LnCl}_3(\text{NH}_3)_n$ ($n = 1-8$) 及 $\text{LnCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$ ($n = 1-5$)。制备二胺或多胺的络合物是将无水的稀土盐类与多胺在乙腈中进行反应,这类络合物有一定的热稳定性,但遇到空气却极易水解。

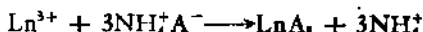
由于水和稀土离子有高的反应活性,致使许多种络合物在水中不易生成。而经常采用以醇、烷烃或苯为介质,由于使用稀土金属,氢化物或无水氯化物作为起始反应物质,其反应速度很慢,且伴随有副反应发生。因此近年来其合成方法也在不断改进。其中比较理想的一种方法是采用稀土醇盐,例如 $\text{Ln}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ ($i\text{-Pr}$ 为异丙基)易溶于苯,而且易于和包含羟基的有机试剂(LOH),以不同分子比进行交换反应,如高级醇、多元醇、氨基酸、羧酸、羟基酸和 β -双酮等,按下述反应式进行:



生成的异丙醇可与苯生成恒沸物 (b.p. 71.8°C) 而蒸去,使取代反应容易进行。稀土醇盐可用处理过的稀土金属粉末与异丙醇在氯化汞的催化下制备;或者用稀土无水氯化物,在通 NH_3 气下与

异丙醇作用。这种应用稀土的异丙醇盐反应为制备包含 Ln—O—C 键的稀土络合物提供了一种方法。

另外一种近年来用于稀土萃取络合物制备的方法，是借助于油水界面上的离子交换反应生成络合物。例如长链脂肪酸如环烷酸或酸性磷酸酯类如二-(2-乙基己基)磷酸的煤油-辛醇溶液，用浓碱 (NH_4OH , KOH , NaOH) 进行皂化，使有机相生成外观清晰透明的微乳状液，然后用此溶液与稀土的盐水溶液平衡，则发生微乳状液破乳和离子交换反应



A^- 表示环烷酸或酸性磷酸酯的阴离子。这一方法不仅适用于三价稀土螯合物的制备，也可以制备许多二价金属离子(如 Cu , Ni , Co , Zn , Pb , Cd ...) 的螯合物。这一合成方法具有步骤简便，反应完全等特点，还可以通过皂化度的改变来控制反应的程度。

总之，由于稀土离子的特性，使得稀土络合物的合成很复杂，尤其在水溶液中进行更为显著。决定络合反应主要有以下因素：(1) 配位体与阳离子的摩尔数之比；(2) 配位体及形成产物的分解和水解作用；(3) pH 和温度的影响；(4) 起始物质的性质、浓度以及所用的溶剂；(5) 存在的竞争反应及最终的平衡结果。

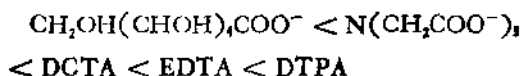
在制备络合物的过程中，为了避免产品的沾污和一些副反应的发生，应当小心地控制制备的条件。

2.2.2 稀土络合物的性质和影响络合物生成的因素

近年来，人们对于稀土离子与各种类型的螯合剂及中性配位体的络合倾向性进行了广泛的研究。由于氧的配位能力比较强，配位体的种类比较多，所以稀土络合物中，含氧配位体占的比例最大。

从配位场效应考虑，一些含氧配位体对轻稀土配位倾向，有以下次序：





氧配位稀土络合物的这种绝对优势,导致人们对 Ln—N 键稳定性的一些不恰当估计。近年来人们已经制备出多种含氮络合物,尽管他们大多对水是不稳定的,但仍有一定的稳定性。

在水中三价稀土离子易于水解。当稀土盐溶于水时,会不同程度地降低溶液的 pH,降低的范围依赖于盐的浓度和稀土离子的种类。由于镧系收缩的影响,重稀土离子具有较小的离子半径,因而水解的倾向较大。稀土离子在水中生成水合络合物 $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$, $n > 6$ (或者 8,9)。这种水合物对稀土离子生成各种络合物的稳定性影响很大,因为 n 个水分子围绕着中心的稀土离子,按照一定的几何结构排列,它们与周围其它自由水分子的结构不同,对稀土离子起着保护作用,妨碍了其它配位原子与稀土离子进行络合。只有当配位体的络合能力很强,可以破坏水合层的几何结构时,才可能在水溶液中与稀土离子形成络合物。另外多合配位体能生成螯环,所以它比单合配位体络合作用更强。总之,不仅中心金属离子,配位体的结构(包括配位原子的性质,配位原子的数目,形成螯环的大小等),还有环境的因素如溶剂的温度、压力和浓度等都直接影响着络合物的稳定性。

2.3 重要的稀土络合物

2.3.1 无机配位体络合物

稀土离子可以和一系列的无机配位体如 H_2O , OH^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 等生成络合物,其中多数主要存在于水溶液中。

1. 稀土离子的水合作用

对稀土离子而言,水是一个很强的配位体。从水溶液中制备的稀土化合物大多含有水,因此水合物的种类非常繁多。现将几种简单的水合无机盐列于表 22.51。这些水合物通常是将稀土的氧化物、氢氧化物或碳酸盐与相应的酸作用而制得。此外,有机羧

酸和 β -双酮类的稀土络合物也都含有水。

在水合络合物中, 有 n 个水分子环绕着中心的稀土离子, 并具有一定的结构。如 LnCl_3 溶于水, 实际上生成了 $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, 它与水化的 Cl^- 之间作用很弱, 即水的壳层保护了稀土离子, 减弱了其他配位体和阴离子的影响。如果配位体的络合能力比水强, 则可侵入水合层, 把水取代出来, 直接与稀土离子配位。

表 22.51 稀土水合盐的组成

无机盐	水合盐形式	元 素	水合数
氯化物	$\text{LnCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	La, Pr	7
	$\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ce, Nd—Lu, Y	6
硝酸盐	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	La—Lu	6
	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	La—Lu	5
	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	La—Lu	4
硫酸盐	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	La	9
	$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Pr, Nd, Sm, Gd Dy, Ho, Er, Y	8
高氯酸盐	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ce	5
	$\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	Yb	11
	$\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Ce	19
	$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ce, Gd	8
	$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Ce, Pr, Y	7
	$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$	Nd	6.5
	$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nd	6
	$\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$	La	5.5
	$\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	Sm	4.5
	$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Nd	4
其他盐类	$\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Pr	3
	$\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Pr, Dy	7
	$\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	La—Sm, Gd Dy, Er, Y	9
	$\text{Ln}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	La—Sm, Y	9
	$\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	La—Lu, Y	4
	$\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Tb—Lu, Y	2
	$\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	La—Gd	1

表 22.51 中所列的水合数从 1—11 都有。用不同方法测定水合数的结果有时不一致,一般认为重稀土离子水合数是 8—9。也有人认为轻稀土配位数是 9,重稀土是 8,中间稀土介于二者之间。实际上稀土离子水合数随浓度而变化,如 Nd^{3+} , 当 Cl^- 浓度增加时,水合数由 9 变到 8。

离子溶于水的过程是颇为复杂的,大致包含下列过程: (1) 水化络合物的生成; (2) 如果离子的电场足够强,除了第一配位水层外,还有取向水层; (3) 水合离子由于不同于水的结构,使水合离子周围水的结构发生变化。这样水可以处于几种状态: 紧随离子的配位水、水合离子附近的有取向但可迁移的水以及正常水等。所以实验测出的水化数,并不一定反映离子的第一水化层,有时还反映在第一配位层之外的水上。

至于水和阴离子,哪个进入最内层配位,这依赖于具体体系和阴离子的形式,如 $\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$, 其中 Gd 是八配位的,六个水分子和两个 Cl^- 离子与 Gd 配位,另一个 Cl^- 相距较远保持离子性。在 ErCl_3 水溶液中,Er 的第二配位层中存在着 Cl^- 和水分子。

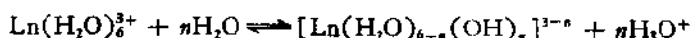
有关稀土离子的溶剂化,人们曾研究了 LnCl_3 中 Ln^{3+} 在水-醇混合体系中光谱的 $f-f$ 跃迁。如果醇含量小于 80—85%, 其光谱很类似于水合离子;醇浓度进一步增加,则吸收峰发生位移和变形,超精细结构跃迁强度增加。这一效应是由于醇分子取代了稀土离子最近的水分子层。在 $\text{Pr}(\text{III})$ 和 $\text{Nd}(\text{III})$ 溶剂化络合物中,可以得到醇的配位数是 6。

Nd 和 Eu 的硝酸盐在不同的有机溶剂中,从吸收光谱的研究可以得到如下的亲合顺序:



2. 稀土离子的水解

稀土离子的水解可以看作是稀土的水合离子中部分配位水分子电离生成氢氧根络合物:



当溶液中有质子接受体 B 存在(如 $\text{B} = \text{NH}_3, \text{OH}^- \cdots$) 时,上述

反应可写为:



在水溶液中 n 不超过 3。

稀土离子水解的倾向随离子势的增加而增加,即从 $\text{La} \rightarrow \text{Lu}$ 。表 22.52 列出了三价稀土从 0.1mol/L 的硝酸盐、氯化物或硫酸盐开始产生氢氧化物沉淀时的 pH 值及其溶度积。由表可见,开始沉淀的 pH 值由 $\text{La} \rightarrow \text{Lu}$ 减少,即水解倾向增加。 Y^{3+} 的水解倾向与 Sm^{3+} 相仿,而 Sc^{3+} 的水解最强。

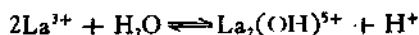
开始沉淀的 pH 值与溶液的浓度有关,浓度越大,开始沉淀的 pH 越低,例如在制备浓的稀土硝酸盐溶液时, pH 到 5.5 以上便发生混浊。

稀土离子的水解反应与稀土浓度有很大的关系,例如 La^{3+} 水解时,当 (La^{3+}) 从 0.1 $\rightarrow$ 1.0mol/L,除 $\text{La}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{La}(\text{OH})^{2+} +$

表 22.52 三价稀土盐溶液开始沉淀氢氧化物的 pH 值及溶度积 (25℃)

Ln^{3+}	沉淀 pH 值			溶度积 (25℃)	溶解度 ($\mu\text{mol/L}$)
	硝酸盐	氯化物	硫酸盐		
La	7.82	8.03	7.41	1×10^{-19}	8.8
Ce	7.60	7.41	7.35	1.5×10^{-19}	—
Pr	7.35	7.05	7.17	2.7×10^{-21}	2.2
Nd	7.31	7.02	6.95	1.9×10^{-21}	1.9
Sm	6.92	6.83	6.70	6.8×10^{-22}	1.3
Eu	6.82	—	6.68	3.4×10^{-21}	0.8
Gd	6.83	—	6.75	2.1×10^{-22}	0.9
Tb	—	—	—	—	—
Dy	—	—	—	—	—
Ho	—	—	—	—	—
Er	6.75	—	6.50	1.3×10^{-21}	0.5
Tm	6.40	—	6.21	2.3×10^{-24}	—
Yb	6.30	—	6.18	2.9×10^{-24}	0.5
Lu	6.35	—	6.18	2.5×10^{-24}	0.5
Y	6.95	6.78	6.83	—	0.9
Sc	4.9	4.9	—	1.6×10^{-23}	—

H⁺ 外,还会有下列的反应:



四价的稀土离子更容易水解。如 Ce⁴⁺, 它甚至在酸性溶液中都能水解。Ce⁴⁺ 能够氧化水,因此在 HClO₄ 溶液中,铈可有 Ce³⁺, Ce⁴⁺, Ce(OH)³⁺, Ce(OH)₂²⁺, Ce(ClO₄)₂²⁺, Ce(OH)(ClO₄)₂³⁺ 等。当 Ce(IV) 浓度大时,还可以生成二聚物 (Ce—O—Ce)⁴⁺, (HO—Ce—O—Ce)⁵⁺ 或 (HO—Ce—O—Ce—OH)⁴⁺ 等。

3. 稀土离子的卤根络合物

稀土离子与 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ 能生成络离子,其中与 F⁻ 生成的络合物最稳定。La, Ce, Gd, Y 等都可生成 LnF²⁺, Y³⁺ 还能生成负络离子 YF₄⁻。有关这些络合物的热力学函数 ΔH⁰, ΔZ⁰, ΔS⁰ 也已测定过。

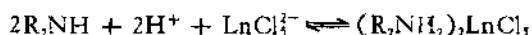
稀土离子与 Cl⁻ 生成络合物的稳定性比 F⁻ 差。在低 Cl⁻ 浓度,基本上不络合,当 Cl⁻ 浓度增至 8mol/L 以上,才开始与稀土络合。例如 Ce³⁺, Nd³⁺ 与 Cl⁻ 在室温下生成络合物与 HCl 浓度的关系是

	1(mol/L)	8(mol/L)	13(mol/L)
Ce ³⁺	Ce(H ₂ O) ₉ ³⁺	CeCl(H ₂ O) ₈ ²⁺	CeCl ₂ (H ₂ O) ₇
Nd ³⁺	Nd(H ₂ O) ₉ ³⁺	NdCl(H ₂ O) ₈ ²⁺	NdCl ₂ (H ₂ O) ₇

在 4—7mol/L HCl 中稀土与 Cl⁻ 络合物的稳定性有下列次序



稀土离子与 Cl⁻ 在水溶液中生成负络离子的能力很弱,但在胺类萃取时可以生成。例如仲胺萃取稀土离子的反应:



至于稀土与 Br⁻, I⁻ 络合物更不稳定,只有在离子交换或萃取过程中才看到。

稀土的卤化物与碱金属卤化物能生成复盐。其中稀土氟化物与碱金属氟化物生成的复盐最稳定,它可以从水溶液中分离出来,如 NaYF_6 , NaLaF_6 , KLaF_6 , M_3LnF_6 ($\text{Ln} = \text{Ce(III)}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Fr}; \text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 以及 Cs_3LaF_6 , Rb_3PrF_6 , Cs_3PrF_6 等。四价稀土也能生成复盐,如 $\text{MF}_2 \cdot 2\text{CeF}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$) 以及 MPrF_6 , M_2PrF_6 , M_3PrF_6 , M_3TbF_6 ($\text{M} = \text{碱金属}$) 等,这些四价的复盐只有在室温和干燥的空气中才稳定。

稀土氯化物和碱金属氯化物也能生成复盐,但它在水溶液中不稳定,只能从乙醇溶液中制备。人们对有关稀土溴、碘化物的复盐研究得很少。

4. 稀土离子与含氧酸根的络合物

稀土离子与 NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} 等均能生成一系列的络合物。

(1) 稀土离子与 NO_3^- 的络合物

三价 Ln^{3+} 与 NO_3^- 在水溶液中生成 $\text{Ln}(\text{NO}_3)^{3-i}$ ($i = 1-3$) 络离子。人们曾用光谱、离子交换、萃取等一系列方法研究过 $\text{Ln}(\text{NO}_3)^{3+}$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2^+$ 络离子的稳定性,证明这些络离子并不稳定。

(2) 稀土离子与 SO_4^{2-} 的络合物

稀土离子与 SO_4^{2-} 能生成一系列稳定的络合物 $\text{Ln}(\text{SO}_4)^{3-2i}$ ($i = 1, 2, 3$)。当 $[\text{SO}_4^{2-}] < 0.1 \text{ mol/L}$ 时生成 LnSO_4^+ 。曾有人研究了 $\text{Ce}(\text{SO}_4)^+$ 络离子的稳定常数 β_1 , 在离子强度 $\mu = 0.2-1$ 之间有下列关系式:

$$\log \beta_1 = -3.371 + 6.108\mu^{1/2}(1 + 1.885\mu^{1/2})$$

当 (SO_4^{2-}) 较大时, Ln^{3+} 与 SO_4^{2-} 能生成相当稳定的负络离子。从浓硫酸中还可以分离出晶体 $\text{H}_2[\text{Ln}(\text{SO}_4)_4]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}$)。

四价稀土离子如 Ce^{4+} 能与 SO_4^{2-} 生成更稳定的络离子 CeSO_4^{2+} , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^-$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_4^{2-}$ 等。

(3) 稀土离子与 CO_3^{2-} 的络合物

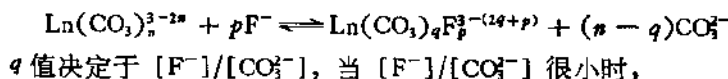
稀土离子与一个 CO_3^{2-} 生成的阳离子络合物研究得很少, 只实验证明过有 LaCO_3^+ 和 EuCO_3^+ , 并测定过



反应的平衡常数为 10^{-9} 。

稀土离子与 CO_3^{2-} 能生成稳定的负络离子 $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}]$ ($n = 2, 3, 4$)。例如在 $0.001-1.03 \text{ mol/L}$ K_2CO_3 溶液中, Nd 与 Eu 生成 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$, $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{2-}$; 在 $0.3-3.0 \text{ mol/L}$ K_2CO_3 中, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu 能生成 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{2-}$, Er^{3+} 生成 $\text{Er}(\text{CO}_3)_3^{2-}$; 当 K_2CO_3 浓度大到 $\text{pH} = 11.5-12$ 时, 便生成羟基碳酸根离子 $\text{Nd}(\text{OH})(\text{CO}_3)_2^-$, $\text{Eu}(\text{OH})(\text{CO}_3)_2^-$ 。

当有 F^- 存在时, $\text{Ln}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$ 络离子中的 CO_3^{2-} 能被 F^- 替代, 生成混合型络合物:



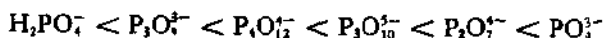
$\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}$ 。当 $[\text{F}^-]/[\text{CO}_3^{2-}] = 0.2-1.3$, 则



(4) 稀土离子与磷酸根的络合物

稀土离子与 PO_4^{3-} 有很强的络合作用, 生成中性的 LnPO_4 盐和负络离子 $\text{Ln}(\text{PO}_4)_n^-$ 。稀土离子与 HPO_4^{2-} 也能生成 $\text{Ln}(\text{HPO}_4)^+$ 和 $\text{Ln}(\text{HPO}_4)_2^-$ 络合物。

人们对稀土离子与各种焦磷酸根生成的络合物研究得很多, 主要的络合物组成有 $\text{Ln}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2+}$, LnP_2O_7^- , $\text{Ln}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{2-}$ 等。稀土的磷酸盐很容易溶解在过量的碱金属磷酸盐中, 生成 LnHP_2O_7 , $\text{Ln}(\text{HP}_2\text{O}_7)_2^-$ 和 $\text{Ln}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{3-}$ 等络离子。上述这些含磷无机配位体的络合能力为:



其次, 稀土离子还能和许多含氧酸根, 如 ClO_4^- , ClO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, MoO_4^{2-} 等生成络合物, 但研究和应用较少。

5. 稀土离子与其他无机配位体络合物

在其他无机配位体中,最重要的是硫氰酸根,它与稀土离子生成络合物 $\text{Ln}(\text{SCN})_n^{3-n}$ ($n = 1-4$)。这一络合物在离子交换和萃取分离中已有广泛的应用。

6. 小结

稀土离子与无机配位生成的络合物可以总结出以下几点规律。

① 稀土离子与无机配位体络合物的配位数一般是 6, 8, 9。

② 三价稀土离子在水溶液中与 CN^- , NO_2^- , NH_3 等配位体不发生络合作用(而这些配位体与含 d 过渡元素的络合作用很强烈),也不能与亚硝酸化合物生成复盐。

③ 三价稀土离子与卤根, ClO_4^- , NO_3^- 等生成 LnX_n^{3-n} ($n = 1-6$), 其稳定性(以 Eu^{3+} 为例) $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^-$; 其他配位体的稳定次序(以 Ce^{3+} 为例) $\text{NO}_3^- < \text{SCN}^- < \text{S}_2\text{O}_4^{2-} \approx \text{SO}_4^{2-} < \text{F}^- < \text{CO}_3^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$ 。三价稀土离子与 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} 能生成稳定的负络离子。

④ 某些二价稀土离子 (Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tb^{2+} , Tm^{2+}) 在水中与一些配位体能生成络合物, 其络合能力为 $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{SeO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{S}_2\text{O}_4^{2-} < \text{SCN}^-$ 。

⑤ 四价的稀土离子 (Ce^{4+} , Pr^{4+} , Tb^{4+} , Dy^{4+}) 生成络合物的能力比三价强, 它不仅与 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 等可生成负络离子, 甚至与 Cl^- 也能生成负络离子。

2.3.2 稀土与含氧有机配位体络合物

稀土离子和氧的配位能力最强, 因此在稀土络合物中, 含氧配位体是主要的一大类。在 1960 年以前, 人们主要研究阴离子型的含氧配位体, 如羧酸盐和 β -双酮类。在 60 年代后期, 特别是 70 年代以来, 人们又集中于研究稀土离子与中性配位体的络合物。

含氧有机配位体, 按其稀土离子成键的基团, 又可分为 C—O, N—O, P—O, As—O, S—O 和 Se—O 六类。它们与稀土离子

络合时，都是通过这些基团上的氧原子配位。这些配位体主要以中性分子形式配位，但在 C—O，N—O 和 P—O 类中也有以阴离子形式配位，有些已应用在稀土萃取中。

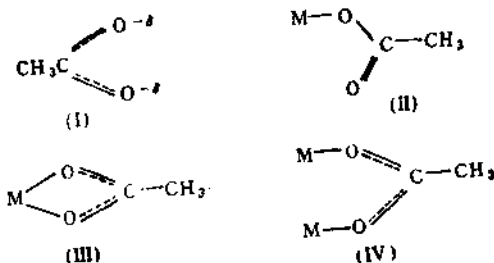
从络合物的配位数来看，一般轻稀土离子由于体积较大，配位数较高，而重稀土离子体积较小，所以配位数也较低。但也有许多例外，即重稀土的配位数大于轻稀土。这可能与配位体本身结构、络合物制备条件以及络合物的键型直接有关。

1. 含 C—O 键的配位体

稀土络合物中，含 C—O 基团的配位体是其中最多的一类，它按基团性质可分为：

(I) 一元有机酸类

多种有机酸可与稀土离子生成稳定的络合物。有关羧酸阴离子与金属离子的配位作用可能有下列四种方式：



从振动光谱或 X 光分析可以确定属于那一种构型。研究证明甲酸钠 (HCOONa) 为 (I) 式，两个 CO 键长度相等 (1.27 Å)；乙酸锂 (LiAc · 2H₂O) 为 (II) 式，两个 CO 键分别为 1.33 和 1.22 Å；乙酸锌 (Zn(Ac)₂ · 2H₂O) 具有 (III) 式，此类型的化合物较少；乙酸铬 (Cr₂(CH₃COO)₄ · 2H₂O) 和乙酸铜 (Cu₂(CH₃COO)₄ · 2H₂O) 呈 (IV) 式构型，其中羧基的作用相当于两个金属之间的桥。

稀土离子与乙酸根的络合物研究应用得很广泛，其稳定常数从 La 到 Sm 增加，Eu 与 Sm 接近，以后的重稀土变化不大。

除乙酸外，丙酸和异丁酸也有很多研究，它们与稀土络合的规

律与乙酸类似。这三种一元脂肪酸与稀土离子络合的能力为:

乙酸>丙酸>异丁酸。

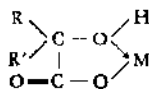
此外,甲酸、三氯乙酸、正丁酸等与稀土离子也有络合作用,但研究较少。

(2) 二元有机羧酸

许多二元有机羧酸如乙二酸(草酸)、丙二酸、丁二酸、丁烯二酸、戊二酸、己二酸、邻苯二甲酸、联苯二甲酸和1,8-萘二甲酸等与稀土能生成多种稳定的络合物。它们都是二合配位体,能生成1:1络阳离子、1:2络阴离子或固体络合物。其中草酸根是稀土离子的沉淀剂,应用很广,生成的沉淀为 $\text{Ln}_2(\text{Ox})_3 \cdot (5-10)\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{NH}_4[\text{Ln}(\text{Ox})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O} (n=1,3)$,人们对这些草酸盐的热稳定性已做过详尽的研究。

(3) 羟基羧酸

在离子交换法和萃取法分离稀土与超铀元素的工艺中,广泛地使用羟基羧酸作为淋洗剂或络合剂。羟基羧酸中的氢氧基团有利于生成更稳定的螯合型络合物,其结构式为:



金属离子M带的正电荷越多,则与 α -羧基中的氧原子作用越强,因而减弱了羟基中H与O键的强度。电泳法与离子交换法都证明稀土离子与葡萄糖酸、乳酸、 α -羟基异丁酸等能生成负的螯合物 $[\text{Ln}(\text{HA})_4]^-$,这表明稀土有较高的配位数。

在研究过的羟基羧酸中,主要有葡萄糖酸、柠檬酸、乙醛酸、 α -羟基异丁酸、乳酸、苹果酸、水杨酸和酒石酸等,在水溶液中,它们与稀土离子生成各级稳定络合物,从其稳定常数,我们可以看出:

① 当 α 碳原子上有一个取代基时,不论一元酸或是二元酸,形成络合物的稳定性都增加。

② α 碳原子上的甲基越多, α -羟基羧酸与稀土的络合物越稳定,例如 α -羟基异丁酸>乳酸> α -羟基乙酸,

③ 如果 α 碳原子上有两个取代羟基时,其络合物的稳定性比有一个取代羟基要低。这可能是由于 α 碳原子的第二个羟基降低了羟基对稀土离子的亲合能力。

④ 在 α -羟基羧酸中的 β 碳原子上再引入羟基时,使得它与稀土络合物的稳定性发生变化。例如 α, β, β' -三羟基异丁酸,它对轻稀土 (La—Eu) 络合物的稳定性大于 α -羟基异丁酸,但是与重稀土络合物的稳定性则刚好相反。

(4) β -双酮类

早在 1896 年,就有人制备出稀土-乙酰丙酮的络合物。乙酰丙酮及其各种衍生物属于 β -双酮类,它在非极性溶剂中,主要以烯醇式存在,在水溶液中约有 15% 的乙酰丙酮以烯醇式存在。如果将它们与稀土离子络合物的稳定常数 β_1 取对数 ($\log \beta_1$) 对离子势作图,从 La^{3+} 到 Eu^{3+} 有线性关系,相邻两者之差为 $0.15 \log \beta_1$ 。从 Gd^{3+} 以后,数值接近于常数,从 Tb^{3+} 到 Lu^{3+} ,总的相差 $0.2 \log \beta_1$ 。稀土-乙酰丙酮络合物是挥发性的,受热分解。在溶液中,这些络合物能离解,其离解依赖于体系的 pH 值。

取代 β -双酮类如丙酰基丙酮、苯酰基丙酮和二苯酰基甲烷等和 La, Pr, Nd, Y 等稀土离子也能形成络合物,它们的总不稳定常数在 10^{-41} — 10^{-29} 数量级,络合物的稳定性次序为:

乙酰丙酮 < 丙酰丙酮 < 苯酰基丙酮

在整个稀土系列中,络合物的稳定性随稀土离子半径的减少而增加。

还有一些取代 β -双酮类如苯酰基丙酮、 o -羟基二苯甲酮、六氟乙酰丙酮和噻吩三氟乙酰丙酮等可以制备稀土荧光化合物,这些络合物已经用于激光的研究上。

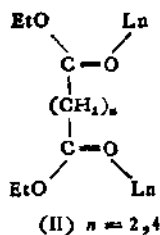
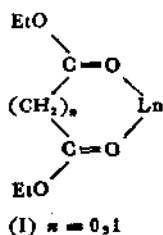
(5) 中性含氧配位体

酮、醇、醚、酯与稀土离子能够生成溶剂络合物,例如当 La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} 的氯化物从乙醇中分离出来时,便生成含有 3 个乙醇分子的固体溶剂络合物;人们还制备过 Pr^{3+} , Nd^{3+} 与甲醇, 2-丙醇,正丁醇,二氧六环 (DiOx), 四氢呋喃 (THF) 等生成的固体

溶剂络合物;还发现稀土能与丙酮,二苯乙醇酮,苯乙醇,二苯甲酮等生成溶剂络合物。但是这些配位体与稀土离子配位较弱。

近年来,稀土与少数冠醚类的络合物也已被制备。已报道合成了稀土硝酸盐、硫氰酸盐和苯并 15-冠醚-5 及二苯并 18-冠醚-6 的络合物。但也有报道二苯并 18-冠醚-6 与重稀土硝酸盐络合物制备不出来,重稀土与苯并 15-冠醚-5 络合物中却包含着若干溶剂分子,这些溶剂分子结合得很紧密,只有当络合物分解时才能去掉。最近制备的硝酸镧与 C-18-冠醚-6 络合物,经 X 光单晶结构分析,得知两个硝酸根都是二合配位,所以三价 La^{3+} 的配位数是 12。

羧酸酯类也能与稀土离子生成络合物。例如若干二元羧酸酯类与稀土氯化物生成络合物,其中草酸二乙酯和丙二酸二乙酯生成络合物的结构式如 (I),丁二酸二酯和己二酸二酯生成络合物的结构式如 (II):



(6) 酰胺类化合物

酰胺类属中性配位体,它是通过羰基与稀土离子配位,它与稀土离子生成络合物的组成与阴离子有重要关系。例如二甲基甲酰胺 DMF,在碘化物与高氯酸盐中生成的络合物为 $\text{Ln}(\text{DMF})_4\text{I}_3$ 和 $\text{Ln}(\text{DMF})_5(\text{ClO}_4)_3$ 。当配对的阴离子与稀土离子有较强的配位能力时,则配位体与金属离子的比值 ($\text{L}:\text{Ln}$) 就下降。例如稀土硝酸盐-DMF 络合物中 $\text{L}:\text{Ln} = 4:1$;氯化物中 $\text{L}:\text{Ln} = 2:1$;乙酸盐中 $\text{L}:\text{Ln} = 1:1$ 。在这些络合物中,稀土的配位数也发生变化。例如 $\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{NO}_3)_2$ 中,两个 NO_3^- 以二合配位体方式与稀土离子络合,另一个 NO_3^- 以一合方式存在,

表 22.53 一些重要的含 C—O 配位体络合物

羧酸类与稀土络合物		
配位体	稀土离子	络合物组成
HFA	Ce 组	固体络合物
HAC	La—Lu, Y	$\text{Ln}(\text{Ac})_3^{3-i}, i = 1-4$
HPC	La—Lu, Y	$\text{Ln}(\text{Pc})_3^{3-i}, i = 1, 2$
IB	La—Lu, Y	$\text{Ln}(\text{IB})_3^{3-i}, i = 1, 2$
H ₂ O ₂	La—Lu, Y	$\text{Ln}_2(\text{O}_x)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}, n = 5-10$
H ₂ O ₂	La—Lu, Y	$\text{NH}_4[\text{Ln}(\text{Ox})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}, n = 1, 3$
H ₂ Np	Ln	$\text{Ln}(\text{Np})_2^-$
H ₂ Dp	Ce	$\text{Na}_3[\text{Ce}(\text{Dp})_3]$
H ₂ Nap	Ln	$\text{Na}[\text{Ln}(\text{Nap})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
HGluc	La, Ce, Nd, Sm	$[\text{Ln}(\text{Gluc})_2]^{3-i}, i = 1, 2$
HGluc	Ce(IV)	$\text{Ce}(\text{Gluc})_3(\text{OH})_3^-$
HGlyc	Ln	$\text{Ln}(\text{Glyc})_3^{3-i}, i = 1-4$
H ₂ Cit	La, Ce, Nd, Pm, Eu	$\text{Ln}(\text{Cit})_3^{3-i}, [\text{HiLn}(\text{Cit})_2]^{2-i}, i = 1-3$
HGlyox	La—Lu, Y	$\text{Ln}(\text{Glyox})_3^{3-i}, i = 1-3$
HIB	La—Lu, Y	$\text{Ln}(\text{HIB})_3^{3-i}, i = 1, 2$
HLac	La—Lu, Y	$\text{Ln}(\text{Lac})_4^-$
H ₂ Sal	La, Ce, Pr, Nd	$\text{Na} \left[\text{La} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}^- \end{array} \right)_2 \left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \right) \right]$
H ₂ Mal	La, Yb	$\text{Ln}(\text{Mal})^+$ 酸性溶液
H ₂ Mal	La, Yb	$\left. \begin{array}{l} \text{Ln}(\text{OH})(\text{Mal}) \\ \text{Ln}(\text{Mal})_2^- \end{array} \right\}$ 中性溶液
H ₂ Tar	Ln	
H ₂ THG	La, Ce, Nd, Sm	$\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)^+$
HAcAc	La—Lu, Y	$\text{Ln}(\text{AcAc})_3^{3-i}, i = 1-3$
DBM	La—Ho, Yb	$\text{Ln}(\text{DBM})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

羧酸类配位体

简写	名 称	结 构 式
HFA	甲酸	$\text{H}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$
HAC	乙酸	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$

表 22.53 (续)

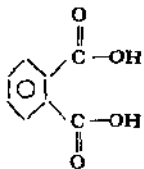
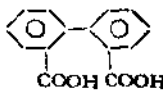
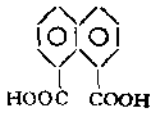
简写	名 称	结 构 式
HPC	丙酸	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$
IB	异丁酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$
H ₂ Ox	草酸	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$
H ₂ Np	邻苯二甲酸	
H ₂ Dp	联苯二甲酸	
H ₂ Nap	1,8-萘二甲酸	
HGluc	葡萄糖酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
HGlyc	α -羟基乙酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
H ₃ Cit	柠檬酸	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} \end{array}$
HGlyox	乙醛酸	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$

表 22.53 (续)

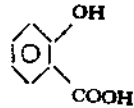
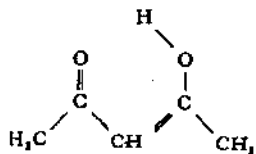
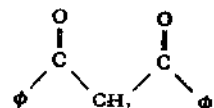
简 写	名 称	结 构 式
HIB	α -羟基异丁酸	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} $
HLac	乳酸	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{OH} \end{array} $
H ₂ Sal	水杨酸	
H ₂ Mal	苹果酸	$ \begin{array}{c} (\text{OH})\text{HC} - \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{COOH} \end{array} $
H ₂ Tar	酒石酸	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{OH} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array} $
H ₃ THG	三羟基戊二酸	$ \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{HO} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{OH} \\ \parallel \quad \quad \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \end{array} $
HAcAc	乙酰丙酮	
DBM	二苯酰甲烷	

表 22.53 (续)

醇、醚类与稀土络合物

配位体	阴离子	稀土离子	络合物组成
EtOH	Cl ⁻	La $n=2$ La, Ce, Nd $n=3$ Nd, Y $n=1$	$\text{Ln}(\text{EtOH})_n\text{Cl}_3$
ROH: i-C ₄ H ₉ OH n-C ₄ H ₉ OH i-C ₆ H ₁₃ OH	Cl ⁻	La, Ce	$\text{Ln}(\text{ROH})_n\text{Cl}_3$
ROH(同上)	Cl ⁻	Gd, Y	$\text{Ln}(\text{ROH})_n\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
DEO ¹⁾	Cl ⁻	La, Sm, Gd, Dy	$\text{LnCl}_3(\text{DEO})_{n,1}$
DEM ²⁾	Cl ⁻	Nd($n=1$); La, Pr, Nd Sm, Gd, Dy($n=2$)	$\text{Ln}(\text{DEM})_n\text{Cl}_3$
DES ³⁾	Cl ⁻	La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy	$\text{Ln}(\text{DES})\text{Cl}_3$
DEA ⁴⁾	Cl ⁻	La, Nd	$\text{Ln}(\text{DEA})\text{Cl}_3$

1) DEO——草酸二乙酯; 2) DEM——丙二酸二乙酯;

3) DES——丁二酸二乙酯; 4) DEA——己二酸二乙酯。

冠醚类与稀土络合物

配位体	阴离子体系	稀土离子	络合物组成
DiOX	NO ₃ ⁻	La, Ce Pr, Nd, Sm Gd—Yb, Y	$\text{Ln}(\text{DiOX})(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln}(\text{DiOX})_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln}(\text{DiOX})_{2,3}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
THF	Cl ⁻	La, Ce Y, Lu	$\text{Ln}(\text{THF})_{1,3}\text{Cl}_3$ $\text{Ln}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$
	Br ⁻	La, Ce	$\text{Ln}(\text{THF})_3\text{Br}_3$
	NCS ⁻	La—Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Y	$\text{Ln}(\text{THF})_3(\text{NCS})_3$
15-冠-5	NCS ⁻	La—Lu	$\text{Ln}(15\text{-冠-5})(\text{NCS})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	NO ₃ ⁻	La—Lu	$\text{Ln}(15\text{-冠-5})(\text{NO}_3)_3$
	NO ₃ ⁻ , 丙酮	Sm—Lu	$\text{Ln}(15\text{-冠-5})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$
18-冠-6	NO ₃ ⁻	La—Lu	$\text{Ln}(18\text{-冠-6})(\text{NO}_3)_3$
	NCS ⁻	La—Lu	$\text{Ln}(18\text{-冠-6})(\text{NCS})_3$
DC-18-冠-6	NO ₃ ⁻	La	$\text{La}(\text{C-18-冠-6})(\text{NO}_3)_3$

表 22.53 (续)

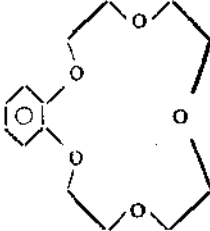
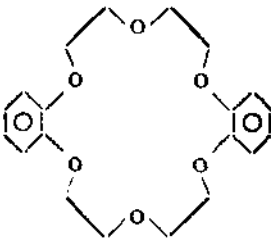
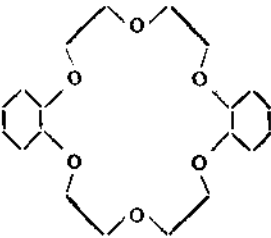
简 写	名 称	结 构 式
DiOX	1,4-二氧六环	
THF	四氢呋喃	
15-Crown-5	苯并-15-冠-5	
18-Crown-6	二苯并-18-冠-6	
DC-18-Crown-6	顺式-二-(顺式环己基)-18-冠-6	

表 22.53 (续)

羧酸类与稀土络合物			
配位体	阴离子体系	稀土离子	络合物组成
DMF	I ⁻	La, Pr, Nd, Sm, Gd	$\text{Ln}(\text{DMF})_9\text{I}_3$
	ClO_4^-	Lu—Sm, Y	$\text{Ln}(\text{DMF})_9(\text{ClO}_4)_3$
	NO_3^-	La, Pr, Nd, Sm, Y	$\text{Ln}(\text{DMF})_9(\text{NO}_3)_3$
	Cl^-	La—Nd	$\text{Ln}(\text{DMF})_9\text{Cl}_3$
	Ac^-	La, Dy, Ho, Er, Y	$\text{Ln}(\text{DMF})_9(\text{Ac})_3$
	ReO_4^-	La	$\text{La}(\text{DMF})_9(\text{ReO}_4)_3$
	ReO_4^-	Ce—Lu, Y	$\text{Ln}(\text{DMF})_9(\text{ReO}_4)_3$
DMA	ClO_4^-	La—Nd($n=4$); Sm, Er, Y($n=7$); Tm—Lu($n=6$)	$\text{Ln}(\text{DMA})_n(\text{ClO}_4)_3$
	Cl^-	La($n=4$); Ce, Dy($n=$ 3.5); Ho, Lu, Y($n=3$)	$\text{Ln}(\text{DMA})_n\text{Cl}_3$
	I ⁻	La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb	$\text{Ln}(\text{DMA})_9\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
		Er, Yb, Y	$\text{Ln}(\text{DMA})_9 \cdot 1, \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Br ⁻	La—Dy	$\text{Ln}(\text{DMA})_9\text{Br}_3$
		Ho—Lu	$\text{Ln}(\text{DMA})_9\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	NCS^-	Ce—Nd($n=5$); Sm—Lu, Y($n=4$)	$\text{Ln}(\text{DMA})_n(\text{NCS})_3$
		La, Ce, Pr $n=4$ Nd—Lu, Y $n=3$	$\text{Ln}(\text{DMA})_n(\text{NO}_3)_3$
	NO_3^-		

表 22.53 (续)

配位体	阴离子体系	稀土离子	络合物组成
DMA	PF_6^-	$\text{La}-\text{Ho} (n=7); \text{Er}-\text{Lu}, \text{Y} (n=6)$	$\text{Ln}(\text{DMA})_3(\text{PF}_6)_3$
	ReO_4^-	La Ce—Eu, Dy, Ho, Er, Y	$\text{La}(\text{DMA})_3(\text{ReO}_4)_3$ $\text{Ln}(\text{DMA})_3(\text{ReO}_4)_3$
DPF	ClO_4^-	La—Sm, Y	$\text{Ln}(\text{DPF})_3(\text{ClO}_4)_3$
PA	ClO_4^-	La, Ce	$\text{Ln}(\text{PA})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
		Pr, Er	$\text{Ln}(\text{PA})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
		Tm—Lu	$\text{Ln}(\text{PA})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	NCS^-	Dy, Ho	$\text{Ln}(\text{PA})_3(\text{NCS})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
		Er	$\text{Er}(\text{PA})_3(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
		Tm—Lu	$\text{Ln}(\text{PA})_3(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	NO_3^-	La, Er	$\text{Ln}(\text{PA})_3(\text{NO}_3)_3$
		Tm—Lu	$\text{Ln}(\text{PA})_3(\text{NO}_3)_3$
BuL	ClO_4^-	La—Yb, Y	$\text{Ln}(\text{BuL})_3(\text{ClO}_4)_3$
	NO_3^-	La, Nd, Gd	$\text{Ln}(\text{BuL})_3(\text{NO}_3)_3$
		La,	$\text{La}(\text{BuL})_3(\text{NO}_3)_3$
		Gd, Dy, Er, Yb	$\text{Ln}(\text{BuL})_3(\text{NO}_3)_3$
NMBuL	ClO_4^-	La—Tb	$\text{Ln}(\text{NMBuL})_3(\text{ClO}_4)_3$
		Dy, Ho, Er, Yb, Y	$\text{Ln}(\text{NMBuL})_3(\text{ClO}_4)_3$
Ur	Cl^-	La—Sm, Ho	$\text{Ln}(\text{Ur})_3\text{Cl}_3$

表 22.33 (续)

配位体	阴离子体系	稀土离子	络合物组成
Ur	Ac ⁻	La—Sm	$\text{Ln}(\text{Ur})_3(\text{Ac})_3$
		La—Sm	$\text{Ln}(\text{Ur})_3(\text{Ac})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
Eu	Cl ⁻	Ce—Nd, Ho, Er, Tm	$\text{Ln}(\text{Eu})_3\text{Cl}_3$
	NO ₃ ⁻	La, Ce, Ho, Tm	$\text{Ln}(\text{Eu})_3(\text{NO}_3)_3$
CPu	ClO ₄ ⁻	La—Yb	$\text{Ln}(\text{CPu})_3(\text{ClO}_4)_3$
	NO ₃ ⁻	La—Gd	$\text{Ln}(\text{CPu})_3(\text{NO}_3)_3$
TMU	ClO ₄ ⁻	La—Lu, Y	$\text{Ln}(\text{TMU})_3(\text{ClO}_4)_3$
	Cl ⁻	La—Lu, Y	$\text{Ln}(\text{TMU})_3\text{Cl}_3$
	NCS ⁻	La—Lu, Y	$\text{Ln}(\text{TMU})_3(\text{NCS})_3$
	NCS ⁻	La—Nd	$\text{Ln}(\text{TMU})_3(\text{NCS})_3$
	NO ₃ ⁻	La—Lu	$\text{Ln}(\text{TMU})_3(\text{NO}_3)_3$
	ReO ₄ ⁻	La—Sm	$\text{Ln}(\text{TMU})_3(\text{ReO}_4)_3$
	ReO ₄ ⁻	La—Sm	$\text{Ln}(\text{TMU})_3(\text{ReO}_4)_3$
	NO ₃ ⁻	La—Sm, Gd, Er, Y	$\text{Ln}(\text{AP})_3(\text{NO}_3)_3$
AP	NO ₃ ⁻	Er, Y	$\text{Ln}(\text{AP})_3(\text{NO}_3)_3$
	NO ₃ ⁻	La—Nd, Er, Y	$\text{Ln}(\text{DMAAP})_3(\text{NO}_3)_3$
DMAAP	X ⁻ (Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻)	La—Nd, Er, Y	$\text{Ln}(\text{DMAAP})_3\text{X}_3$
DA	ClO ₄ ⁻	La, Nd, Gd, Ho, Yb	$\text{Ln}(\text{DA})_3(\text{ClO}_4)_3$

表 22.53 (续)

配位体	阴离子体系	稀土离子	络合物组成
DP	ClO_4^-	$\text{La}-\text{Yb}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{DP})_3(\text{ClO}_4)_3$
DMAA	ClO_4^-	$\text{La}-\text{Lu}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{DMAA})_3(\text{ClO}_4)_3$
Au	ClO_4^-	$\text{La}-\text{Yb}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{Au})_3(\text{ClO}_4)_3$
TMMA	ClO_4^-	$\text{La}-\text{Lu}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{TMMA})_3(\text{ClO}_4)_3$
	Cl^-	$\text{La}-\text{Lu}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{TMMA})_3\text{Cl}_3$
	NCS^-	$\text{La}-\text{Yb}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{TMMA})_3(\text{NCS})_3$
	NO_3^-	$\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$	$\text{Ln}(\text{TMMA})_3(\text{NO}_3)_3$
Bu	Cl^-	$\text{La}-\text{Sm}$	$\text{Ln}(\text{Bu})\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
TMAA	ClO_4^-	$\text{La}-\text{Nd}$	$\text{Ln}(\text{TMAA})_3(\text{ClO}_4)_3$
		$\text{Sm}-\text{Lu}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{TMAA})_3(\text{ClO}_4)_3$
DAPM	NCSe^-	$\text{La}-\text{Nd}, \text{Lu}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{DAPM})_3(\text{NCSe})_3$
		$\text{La}-\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{DAPM})_3(\text{NCSe})_3$
		$\text{La}-\text{Nd}, \text{Lu}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{DAPM})_3(\text{NCSe})_3$

酰胺类配位体

简 写	名 称	结 构 式
DMF	二甲基甲酰胺	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
DMA	二甲基乙酰胺	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
DPP	二苯基甲酰胺	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$

表 22.53 (续)

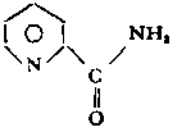
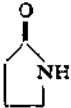
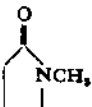
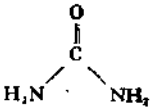
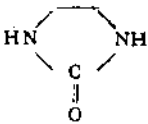
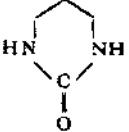
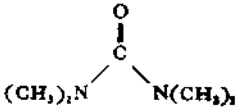
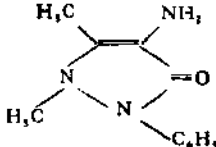
简 写	名 称	结 构 式
PA	吡啶酰胺	
BuL	γ -丁内酰胺	
NMBuL	N-甲基- γ -丁内酰胺	
Ur	尿 素	
EU	N,N'-乙撑尿素	
CPu	环丙撑尿素	
TMU	四甲基尿素	
AP	安替比林	

表 22.53 (续)

简 写	名 称	结 构 式
DMAAP	N,N' -二甲基氨基安替比林	
DA	二乙酰胺	
DP	二丙酰胺	
DMAA	N,N' -二甲基乙酰胺基乙酰胺	
Au	乙酰基尿素	
TMMA	四甲基丙二酰胺	
TMAA	四甲基己二酰胺	
BU	脲二腈	

表 22.53 (续)

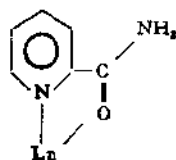
简 写	名 称	结 构 式
DAPM	二安替比林甲烷	

所以稀土离子的配位数为9。在 $\text{Ln}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$ 中,由于氯桥的存在,稀土离子的配位数为6,而在 $\text{Ln}(\text{DMF})(\text{Ac})_3$ 中,稀土离子的配位数为7。

另外,酰胺与稀土离子络合物组成还与离子的大小密切相关。例如二甲基乙酰胺 DMA,与稀土高氯酸盐络合时,对 La—Nd 生成 $\text{Ln}(\text{DMA})_6(\text{ClO}_4)_3$; 对 Tm—Lu 生成 $\text{Ln}(\text{DMA})_8(\text{ClO}_4)_3$; 中间的稀土离子含有7个 DMA 分子。DMA 与稀土氯化物生成的络合物也有类似现象: $\text{L}:\text{Ln} = 4:1 \rightarrow 3.5:1 \rightarrow 3:1$ 。稀土碘化物、硫氰酸盐、六氟磷酸盐、硝酸盐和高氯酸盐等与 DMA 生成的络合物都有这样的趋势,只有溴化物例外。

环状酰胺与稀土生成的络合物也具有同样的特点。例如 γ -丁内酰胺 (γ -Bul) 与高氯酸稀土盐生成的络合物 $\text{L}:\text{Ln} = 8:1$; 与硝酸稀土生成的络合物,对轻稀土为 $\text{La}(\text{Bul})_4(\text{NO}_3)_3$, 对重稀土为 $\text{Gd}(\text{Bul})_5(\text{NO}_3)_3$ 。其他环酰胺如 N-甲基- γ -丁内酰胺 (NMBul) 等人们都曾研究过。

吡啶酰胺与稀土高氯酸盐、硝酸盐、异硫氰酸盐的络合物人们也研究过。这一配位体具有二合作用,吡啶环上的氮原子也参予配位,形成如下图的五环络合物:



尿素和它的多种取代衍生物也与稀土盐生成络合物。

有关上述含 C—O 键的各类配位体的名称、结构和生成络合物的组成等详细情况可参看表 22.53。

2. 含 N—O 键的配位体

含 N—O 键配位体包括氧化芳香胺、亚硝基化合物等,它们能与稀土离子生成一系列的络合物。最先合成的是氧化吡啶(PyO)、甲基氧化吡啶(MePyO)与 La^{3+} 、 Eu^{3+} 的络合物,如 $\text{Eu}(4\text{-MePyO})_3\text{Cl}_3$ 和 $\text{Eu}(4\text{-MePyO})_3(\text{ClO}_4)_3$,并研究了它们的荧光谱。根据单晶 X 光衍射研究 $\text{La}(\text{PyO})_3(\text{ClO}_4)_3$ 及荧光发射光谱研究 $\text{Eu}(\text{PyO})_3(\text{ClO}_4)_3$ 的结果,表明在这一类络合物中,配位体氧是以变形四方反棱柱体排列在稀土离子的周围。

制备这类络合物,常在稀或浓的硝酸盐或高氯酸盐溶液中沉淀。当改变沉淀条件和合成方法时,便可以制备不同组分的络合物。例如当 PyO 量不足,得到的络合物是 $\text{Ln}(\text{PyO})_5(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_3$ 。

甲基取代的氧化吡啶,它与稀土的络合物与甲基取代位置有密切关系。在 3 或 4 位置上取代,空间阻碍较小,因此合成的稀土高氯酸盐(溴化物、碘化物)络合物中可以包含 8 个 PyO 分子。在 2 位置上取代,其空间阻碍较大,所以在稀土高氯酸络合物中,只包含 7 个 2-MePyO 分子,在相应的氯化物、溴化物和碘化物的络合物中, $\text{L}:\text{Ln} = 5:1$ 。如果在 2-和 6-位置上都有甲基取代,可以预料有更大的空间阻碍,但是仍可制得 $\text{L}:\text{Ln} = 8:1$ 的络合物,说明高配位数的络合物比较稳定。

氧化喹啉很像 2, 3-二取代的 PyO,它与轻稀土生成 $\text{Ln}(\text{QNO})_3\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,与重稀土生成 $\text{Ln}(\text{QNO})_4 \cdot \text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,但这含四个 QNO 的络合物不稳定,在 50—100°C 之间能失去 2 个 HCl 而形成 $\text{LnOCl}(\text{QNO})_4$,此时 Ln 离子可能是六配位的。至于氧化异喹啉 IQNO,它类似于 3, 4-二取代氧化吡啶,由于取代位置和配位位置相距较远,所以可以得到 $\text{L}:\text{Ln} = 8:1$ 的络合物。

氧化二氮杂菲(phen NO)与稀土也能生成络合物,例如已经

制得 $[\text{Eu}(\sigma\text{-phen NO})_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ 络合物, 其中 Eu^{3+} 是八配位的, $\sigma\text{-phen NO}$ 是二合配位体 ($\text{N}-\text{O}$ 基团上的氧和杂环上的氮原子同时和 Eu 配位), 一个硝酸根也是以二合配位形式存在。此外, 二氧化胺类, 如联吡啶二氧化, 三乙撑二氧化二胺等, 与稀土生成 $\text{L}:\text{Ln} = 4:1$ 或 $3:1$ 络合物。

吡啶羧酸氮氧化物 HPANO 和氧化喹啉 HOQNO 等, 既可以作为阴离子配位, 又可以作为中性配位体存在。HPANO 与稀土高氯酸盐络合物中, 其中两个 HPANO 分子的作用为阴离子, 另外两个的作用为中性配位体 (是通过 $\text{N}-\text{O}$ 基团的氧和羧基上的氧参予配位)。

亚硝基化合物, 如 p -亚硝基- N,N -二甲基苯胺 (NDMA) 等, 通过 $\text{N}-\text{O}$ 基团上的氧与稀土离子生成络合物。但是这些络合物不太稳定。

含 $\text{N}-\text{O}$ 配位体及其与稀土络合物的详细情况列于表 22.54 中。

3. 含 $\text{P}-\text{O}$ 键的配位体

这类配位体很多用作稀土的萃取剂, 其中研究得最早的是烷基磷酸酯与稀土的络合物, 例如磷酸三丁酯 TBP 与稀土硝酸盐的络合物为 $\text{Ln}(\text{TBP})_3(\text{NO}_3)_3$, 其中硝酸根是以二合配位体形式与稀土离子结合, 这些络合物在室温下都是液体。

含 $\text{P}-\text{O}$ 键配位体按结构又可分若干种 (详见表 22.55), 它们与稀土硝酸盐、高氯酸盐等生成不同组成的络合物。在稀土高氯酸盐与 TMP 或 MEP 生成的络合物中, $\text{TMP}:\text{Ln} = 5:1$ 变到 $7:1$, 其中一个 ClO_4^- 与金属离子络合; 而 $\text{MEP}:\text{Ln} = 8:1$, 所有的 ClO_4^- 都是离子型的。

TPP 与稀土硝酸盐络合物的组成为 $\text{Ln}(\text{TPP})_3(\text{NO}_3)_3$, 对于重稀土 ($\text{Tb}-\text{Lu}$), 用不同的制备方法可以制得 $\text{Ln}(\text{TPP})_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 甚至重稀土的 3TPP 络合物在溶液中也离解生成 $\text{Ln}(\text{TPP})_2(\text{NO}_3)_3$ 和 TPP。这些络合物中的硝酸根是直接和稀土离子配位。

表 22.54 一些重要的含 N—O 配位体络合物

含 N—O 配位体与稀土的络合物			
配位体	阴离子体系	稀土离子	络合物组成
PyO	ClO_4^-	La—Sm, Gd, Y $\begin{matrix} n=8 \\ m=0 \end{matrix}$	$\text{Ln}(\text{PyO})_n(\text{ClO}_4)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
		Er, Tm, Yb $\begin{matrix} n=7 \\ m=0 \end{matrix}$	
		Pr, Nd, Ho $\begin{matrix} n=5 \\ m=1 \end{matrix}$	
	$\text{X}^-(\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{PF}_6^-, \text{NO}_3^-)$	Eu	$\text{Eu}(\text{PyO})_3\text{X}_3$
	Cl^-	La, Pr, Nd, Sm, Er, Y	$\text{Ln}(\text{PyO})_3\text{Cl}_3$
	Br^-	La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er	$\text{Ln}(\text{PyO})_3\text{Br}_3$
	Br^-	La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Tb, Y	$\text{Ln}(\text{PyO})_3\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	NO_3^-	La, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Er	$\text{Ln}(\text{PyO})_3(\text{NO}_3)_3$
	ClO_4^-	Pr—Dy	$\text{Ln}(4\text{-MePyO})_3(\text{ClO}_4)_3$
		Sm, Eu $\begin{matrix} n=7, m=1 \\ n=6, m=2 \end{matrix}$	$\text{Ln}(4\text{-MePyO})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
4-MePyO	Br^-	La, Pr—Sm, Tb, Er, Y	$\text{Ln}(4\text{-MePyO})_3\text{Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	I^-	La	$\text{La}(4\text{-MePyO})_3\text{I}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		Pr, Nd, Tb, Dy, Er, Yb	$\text{Ln}(4\text{-MePyO})_3\text{I}_3$
	PF_6^-	Eu	$\text{Eu}(4\text{-MePyO})_3(\text{PF}_6)_3$
	Br^-	La, Pr, Nd, Sm, Tb, Y	$\text{Ln}(3\text{-MePyO})_3\text{Br}_3$
3-MePyO		Ho, Yb	$\text{Ln}(3\text{-MePyO})_3\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

表 22.54 (续)

配位体	阴离子体系	稀土离子	络合物组成
3-MePyO	I ⁻	La, Tb	$\text{Ln}(\text{3-MePyO})_3\text{I}$
		Pr($m=1$), Nd, Sm, Dy, Yb, Y($m=2$)	$\text{Ln}(\text{3-MePyO})_3\text{I}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
2-MePyO	ClO ₄ ⁻	La, Pr-Sm, Gd, Dy, Ho	$\text{Ln}(\text{2-MePyO})_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Cl ⁻	La, Pr	$\text{Ln}(\text{2-MePyO})_3\text{Cl}$
		Nd, Sm, Tb, Er, Y	$\text{Ln}(\text{2-MePyO})_3\text{Cl}_2$
	Br ⁻	La, Pr-Sm, Ho, Yb, Y	$\text{Ln}(\text{2-MePyO})_3\text{Br}$
	I ⁻	La, Sm, Tb	$\text{Ln}(\text{2-MePyO})_3\text{I}$
		Nd($m=1$), Pr($m=3$)	$\text{Ln}(\text{2-MePyO})_3\text{I}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
	NO ₃ ⁻	La	$\text{La}(\text{2-MePyO})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2,6-DMePyO	ClO ₄ ⁻	Nd, Sm, Tb, Dy, Yb	$\text{Ln}(\text{2-MePyO})_3(\text{NO}_3)_2$
		La, Nd, Gd, Er	$\text{Ln}(\text{2,6-DMePyO})_3(\text{ClO}_4)_2$
		La-Yb, Y	$\text{Ln}(\text{2,6-DMePyO})_3(\text{ClO}_4)_3$
		La, Pr, Nd	$\text{Ln}(\text{2,6-DMePyO})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Cl ⁻	Sm, Ho, Er, Yb, Y	$\text{Ln}(\text{2,6-DMePyO})_3(\text{ClO}_4)_3$
		La, Pr-Sm, Gd, Tb, Er, Ho	$\text{Ln}(\text{2,6-DMePyO})_3\text{Cl}$
		La, Pr-Sm, Tb, Er, Y	$\text{Ln}(\text{2,6-DMePyO})_3\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
		La, Tb, Yb	$\text{Ln}(\text{2,6-DMePyO})_3\text{I}$
	Br ⁻	Pr, Nd	$\text{Ln}(\text{2,6-DMePyO})_3\text{I}_2$
		La, Nd, Gd, Er, Y	$\text{Ln}(\text{2,6-DMePyO})_3(\text{NO}_3)_2$

表 22.54 (续)

配位体	阴离子体系	稀土离子	络合物组成
2,6-DMePyO	NO_3^-	La, Pr, Nd, Sm Yb	$\text{Ln}(2,6\text{-DMePyO})_3(\text{NO}_3)_t$ $\text{Yb}(2,6\text{-DMePyO})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
2,4,6-TMePyO	NO_3^-	La, Pr, Er Nd	$\text{Ln}(2,4,6\text{-TMePyO})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Nd}(2,4,6\text{-TMePyO})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
QNO	Cl^-	Nd, Sm Eu—Ho, Yb	$\text{Ln}(\text{QNO})_3\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln}(\text{QNO})_3\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	I^-	Pr, Nd Tb, Dy, Er	$\text{Ln}(\text{QNO})_3\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln}(\text{QNO})_3\text{I}_3$
IQNO	I^-	La, Nd, Sm, Tb Pr	$\text{Ln}(\text{IQNO})_3\text{I}_3$ $\text{Pr}(\text{IQNO})_3\text{I}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>o</i> -phenNO	NO_3^-	Eu	$\text{Eu}(\text{O-phenNO})_3(\text{NO}_3)_3$
PyzNO	ClO_4^-	Pr, Eu, Er, Y	$\text{Ln}(\text{PyzNO})_3(\text{ClO}_4)_3$
	Cl^-	La	$\text{La}(\text{PyzNO})_3\text{Cl}_3$
Et_3NO	$\text{Cr}(\text{NCS})_4^-$		$\text{Ln}(\text{Et}_3\text{NO})_4(\text{Cr}(\text{NCS})_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
BPDO	ClO_4^-	La, Pr—Dy, Yb, Y	$\text{Ln}(\text{BPDO})_4(\text{ClO}_4)_3$
	Cl^-	Ce	$\text{Ce}(\text{BPDO})_4\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ce}(\text{BPDO})_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ce}(\text{BPDO})\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Br^-	Ce	$\text{Ce}(\text{BPDO})_4\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

表 22.34 (续)

配位体	阴离子体系	稀土离子	络合物组成
BPDO	Br^-	Ce	$\text{Ce}(\text{BPDO})_2\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	I^-	Ce	$\text{Ce}(\text{BPDO})_4\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	NCS^-	Ce	$\text{Ce}(\text{BPDO})_4(\text{NCS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ce}(\text{BPDO})_3(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	NO_3^-	Ce	$\text{Ce}(\text{BPDO})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ce}(\text{BPDO})_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
PyzDO	ClO_4^-	La, Pr, Eu, Er, Y	$\text{Ln}(\text{PyzDO})_2(\text{ClO}_4)_2$
TEDDO	ClO_4^-	La—Lu, Y	$\text{Ln}(\text{TEDDO})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
PANO	ClO_4^-	La, Dy, Er	$\text{Ln}(\text{PANO})_2(\text{HPANO})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_2$
		Pr, Ho	$\text{Ln}(\text{PANO})_2(\text{HPANO})_2 \cdot \text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
HOQNO	$\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$	La, Nd, Gd, Dy, Er, Y	$\text{Ln}(\text{HOQNO})_2[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
NDMA	$\text{X}^-(\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-)$	La—Sm, Ho, Er, Tm	$\text{Ln}(\text{NDMA})_3\text{X}_3$
NDEA	$\text{X}^-(\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-)$	La—Sm, Ho, Er, Tm	$\text{Ln}(\text{NDEA})_3\text{X}_3$
TMPNO	ClO_4^-	La—Gd, Dy—Er, Yb, Y	$\text{Ln}(\text{TMPNO})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

含 N—O 配位体

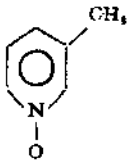
简 写	名 称	结 构 式
PyO	氧化吡啶	
MePyO	甲基氧化吡啶	

表 22.54 (续)

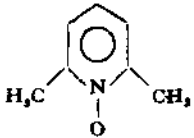
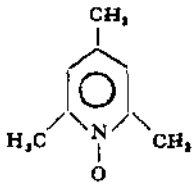
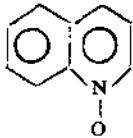
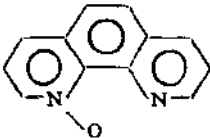
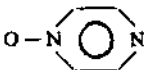
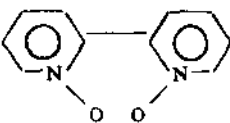
简 写	名 称	结 构 式
2,6-DMePyO	2,6-二甲基氧化吡啶	
2,4,6-TMePyO	2,4,6-三甲基氧化吡啶	
QNO	氧化喹啉-1	
IQNO	氧化异喹啉-2	
phenNO	1,10-氧化二氮杂菲-1	
PyzNO	氧化二氮杂苯-1	
PyzDO	二氮杂苯-N,N-二氧化物	
Et ₃ NO	三乙基氧化胺	$(C_2H_5)_3N-O$
BPDO	2,2'-联吡啶-1,1'-二氧化物	

表 22.54 (续)

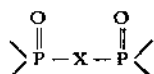
简 写	名 称	结 构 式
TEDDO	三乙撑二氧化二胺	
HPANO	吡啶羧酸氮氧化物	
HOQNO	邻-羟基-氧化喹啉-1	
NDMA NDEA	对亚硝基-N,N-二甲基苯胺 对亚硝基-N,N-二乙基苯胺	
TMPNO	2,2,6,6-四甲基氮杂环己烷氮氧自由基	

三烷基膦氧化物比磷酸三烷基酯具有更强的配位能力,如 TBPO 与稀土高氯酸盐生成络合物 $\text{Ln}(\text{TBPO})_4(\text{ClO}_4)_3$, 但其中高氯酸根络合情况不同. 对于轻稀土是有两个高氯酸根一配位的; $\text{Gd}(\text{III})$ 和 $\text{Er}(\text{III})$ 的络合物中仅包含一个配位的高氯酸根(以二合配位形式存在); 而 Yb 络合物仅有一个高氯酸根以一合配位, 其配位数仅有 5. TBPO 与稀土硝酸盐络合物, 对于轻稀土, 硝酸根是二合配位的; 对于重稀土硝酸根却是一合配位的. TMPO 与稀土的络合物也有类似的情况.

阴离子是否参予配位, 不仅与稀土元素及阴离子种类有关, 还与配位体有关. DPPA 和 DDPA 同属膦酰胺类, 在 DPPA 与稀土

高氯酸盐和六氟磷酸盐络合物中,阴离子不参与配位,络合物中稀土的配位数是 6,而 DDPA 与稀土高氯酸盐的络合物中,高氯酸根却是参与配位的,而且在稀土异硫氰酸盐和硝酸盐的 DDPA 络合物中,阴离子也都参与配位。DPPM 与 DDPA 的情况相似。

含 P—O 配位体中除含有一个 P—O 集团外,还有一类是含有两个 P—O 集团,即含有下式结构:



$\text{X}=\text{O}$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $-(\text{CH}_2)_n-$ 等。它起二合配位作用,可以生成螯环或者是桥式结构。例如 MP 和 EP 可以有两种结构形式,而 BP 只有桥式结构一种存在形式,表明九环和七环的螯环比起六环是不稳定的。EPO 和 BPO 的络合物也都含有桥式配位结构。

在 CP 和 CMP 的稀土络合物中, $\text{L}:\text{Ln} = 2:1$, CMP 与重稀土硝酸盐络合都含有一个配位水。在这些络合物中,除了 CP 与稀土硝酸盐外,配位体都是以二合配位形式存在。稀土硝酸盐与 CP 络合,一个配位体是二配位,另一个是单配位。在单配位体中,通过 $\text{P}=\text{O}$ 络合配位,而羰基处于自由状态。CP 与重稀土硝酸盐络合物很难制备,可能是由于空间阻碍的影响。而 CMP 由于引入次甲基,使这一影响明显减弱。

有关含 P—O 配位体与稀土络合物的详细情况列入表 22.55 中。

4. 含 S—O 键的配位体

含 S—O 键的配位体主要是亚砷类化合物。它含有硫原子和氧原子,虽然两者都可与金属离子发生络合作用,但氧属硬原子,硫属软原子,稀土离子也属硬原子,所以在稀土的亚砷类络合物中,大多数是氧原子参与配位。

在这类络合物中,二甲基亚砷(DMSO)的稀土络合物研究得最多,络合物的组成与阴离子和稀土离子的原子序数有关。稀土高氯酸盐与 DMSO 生成各种组成的络合物(详见表 22.56),其中

表 22.55 一些重要含 P—O 配位体的稀土络合物

配位体	阴离子体系	稀土离子	络合物组成
TBP	NO_3^-	La—Lu, Y	$\text{Ln}(\text{TBP})_3(\text{NO}_3)_3$
TMP	ClO_4^-	La, Er, ($n=7, m=2$) Tb, ($n=7, m=2$) Pr, Sm, Dy, Ho ($n=6, m=1$) Ce ($m=5, n=0$) Eu, Gd, Y ($n=6, m=0$)	$\text{Ln}(\text{TMP})_n(\text{ClO}_4)_m \cdot m\text{H}_2\text{O}$
MEP	ClO_4^-	La, Ce, Pr, Sm, Er, Y ($m=2$) Nd, Eu, Gd ($m=0$)	$\text{Ln}(\text{MEP})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
TPP	NO_3^-	La—Lu Tb—Lu	$\text{Ln}(\text{TPP})_3(\text{NO}_3)_3$ $\text{Ln}(\text{TPP})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
TPPO	NCS^-	La—Sm Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm	$\text{Ln}(\text{TPPO})_4(\text{NCS})_3$ $\text{Ln}(\text{TPPO})_4(\text{NCS})_3$
	NO_3^-	La—Lu, Y	$\text{Ln}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3$ $\text{Ln}(\text{TPPO})_4(\text{NO}_3)_3$
	Cl^-	Nd, Sm, Eu, Gd, Ho Nd, Sm	$\text{Ln}(\text{TPPO})_3\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ln}(\text{TPPO})_3\text{Cl}_3 \cdot \text{RE} \cdot (\text{TPPO})_4 \text{Cl}_3$
	ClO_4^-	Ce, Nd	$\text{Ln}(\text{TPPO})_4(\text{ClO}_4)_3$
TBPO	ClO_4^-	La—Gd, Dy—Er, Yb, Y	$\text{Ln}(\text{TBPO})_4(\text{ClO}_4)_3$

表 22.55 (续)

配位体	阴离子体系	稀土离子	络合物组成
TBPO	NO_3^-	$\text{La}-\text{Yb}$	$\text{Ln}(\text{TBPO})_4(\text{NO}_3)_2$
TMPO	ClO_4^-	$\text{La}-\text{Lu}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{TMPO})_4(\text{ClO}_4)_2$
	Cl^-	$\text{La}-\text{Lu}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{TMPO})_4\text{Cl}_2$
DPPA	ClO_4^-	$\text{La}-\text{Lu}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{DPPA})_4(\text{ClO}_4)_2$
	Cl^-	$\text{La}-\text{Nd} (n=5)$ $\text{Sm}-\text{Lu}, \text{Y} (n=4)$	$\text{Ln}(\text{DPPA})_n\text{Cl}_2$
	NO_3^-	$\text{La}-\text{Ho} (n=3)$ $\text{Er}-\text{Lu}, \text{Y} (n=4)$	$\text{Ln}(\text{DPPA})_n(\text{NO}_3)_2$
	PF_6^-	$\text{La}-\text{Lu}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{DPPA})_4(\text{PF}_6)_2$
DDPA	ClO_4^-	$\text{La}-\text{Lu}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{DDPA})_4(\text{ClO}_4)_2$
	NCS^-	$\text{La}-\text{Gd} (n=4)$ $\text{Tb}-\text{Lu}, \text{Y} (n=3)$	$\text{Ln}(\text{DDPA})_n(\text{NCS})_2$
	NO_3^-	$\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{DDPA})_4(\text{NO}_3)_2$
DPPM	ClO_4^-	$\text{La}-\text{Lu}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{DPPM})_4(\text{ClO}_4)_2$
	NCS^-	$\text{Sm}-\text{Lu}, \text{Y} (n=4)$ $\text{La}-\text{Lu}, \text{Y} (n=3)$	$\text{Ln}(\text{DPPM})_n(\text{NCS})_2$
	NO_3^-	$\text{La}-\text{Lu}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{DPPM})_4(\text{NO}_3)_2$
DMMP	ClO_4^-	$\text{La}-\text{Gd}, \text{Dy}-\text{Er}, \text{Y}$	$\text{Ln}(\text{DMMP})_4(\text{ClO}_4)_2$
MP	NO_3^-	$\text{La}-\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$	$\text{Ln}(\text{MP})_4(\text{NO}_3)_2$

表 22.55 (续)

配位体	阴离子体系	稀土离子	络合物组成
MP	NO_3^-	Dy, Ho, Er, Yb	$\text{Ln}(\text{MP})_3(\text{NO}_3)_3$
	Cl^-	La, Nd	$\text{Ln}(\text{MP})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
EP	NO_3^-	Ce—Sm, Gd—Yb	$\text{Ln}_2(\text{EP})_3(\text{NO}_3)_6$
		La	$\text{La}(\text{EP})_2(\text{NO}_3)_4$
BP	NO_3^-	La, Pr, Sm, Tb, Yb	$\text{Ln}_2(\text{BP})_3(\text{NO}_3)_6$
OMPA	ClO_4^-	La—Er, Y ($n = 3, m = 1-4$)	$\text{Ln}(\text{OMPA})_n(\text{ClO}_4)_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$
		La, Eu, Ho ($n = 4, m = 0, 1, 4$)	
	NO_3^-	La, Nd, Sm, Dy	$\text{Ln}(\text{OMPA})_2(\text{NO}_3)_4$
	ClO_4^-	La—Lu	$\text{Ln}(\text{NIPA})_3(\text{ClO}_4)_3$
EPO	Cl^-	La, Sm, $m = 0-2$	$\text{Ln}_2(\text{EPO})_3\text{Cl}_6 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
		Nd	$\text{Nd}(\text{EPO})\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	NO_3^-	La($m = 1$), Nd, Sm($m = 0$)	$\text{Ln}_2(\text{EPO})_3(\text{NO}_3)_6 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
BPO	NO_3^-	La($m = 1$), Nd($m = 2$), Sm($m = 0$)	$\text{Ln}_2(\text{BPO})_3(\text{NO}_3)_6 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
CP	Cl^-	La, Pr, Sm, Tb	$\text{Ln}(\text{CP})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	NO_3^-	La—Sm, Gd, Tb	$\text{Ln}(\text{CP})_2(\text{NO}_3)_4$
CMP	NO_3^-	La—Sm, Gd	$\text{Ln}(\text{CMP})_2(\text{NO}_3)_4$
		Tb, Er, Yb, Lu	$\text{Ln}(\text{CMP})_2(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

表 22.55 (续)

含 P—O 键的配位体			
简写	R	名 称	结 构 式
TMP TPP TBP	R=CH ₃ R=CH(CH ₃) ₂ R=C ₄ H ₉	磷酸三烷基酯	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \text{RO} \diagdown \text{P} \diagup \text{O} \\ \text{RO} \end{array}$
MEP		甲基次乙基磷酸酯	
TPPO TBPO TOPO	R=C ₄ H ₉ R=C ₄ H ₉ R=C ₈ H ₁₇	三烷基膦氧化物	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R} \diagdown \text{P} \diagup \text{O} \\ \text{R} \end{array}$
TMPO		三对氧氮己环膦氧化物	
DPPM		二苯基对氧氮己环膦氧化物	
DPPA DDPA	R=H R=CH ₃	二苯基膦酰胺 二苯基二甲基膦酰胺	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \diagdown \text{P} \diagup \text{O} \\ \text{NR}_2 \end{array}$
DMMP		二甲基甲基膦酸酯	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \\ \text{H}_3\text{CO} \diagdown \text{P} \diagup \text{O} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$

表 22.55 (续)

简写		名称和结构式
MP	$n = 1$	$[(\text{CH}_3)_2\text{HCO}]_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}} - (\text{CH}_2)_n - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}} - \text{OCH}(\text{CH}_3)_2]$ 四异丙基亚甲基磷酸酯
EP	$n = 2$	四异丙基次乙基磷酸酯
BP	$n = 4$	四异丙基丁撑磷酸酯
OMPA	$\text{X} = \text{O}$	八甲基磷酰胺
NIPA	$\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$	九甲基亚氨基二磷酸酯
EPO	$n = 2$	乙撑-1,2-二(二苯基氧化膦)
BPO	$n = 4$	丁撑-1,4-二(二苯基氧化膦)
CP	$n = 0$	二异丙基- <i>N,N</i> -二乙基-氨基甲酰磷酸酯
CMP	$n = 1$	二异丙基- <i>N,N</i> -二乙基-氨基甲酰一次甲基磷酸酯

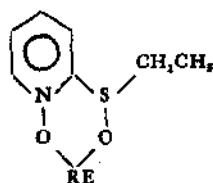
$\text{DMSO:Ln} = (6-10):1$ 。在稀土溴化物和碘化物的络合物中, Br^- 和 I^- 各有两种不同状态,如 $[\text{Ln}(\text{DMSO})_8\text{Br}_2]\text{Br}$ 中,两个 Br^- 属于内界; $[\text{Ln}(\text{DMSO})_8\text{I}]_2$ 只有一个碘属于内配位。在稀土氯化物的络合物中, $\text{DMSO:Ln} = (4-3):1$, 随镧系系列而降低。根据电导的数据,曾有人提出络合物中的氯是桥式结构。硝酸盐络合物中,所有硝酸根都是二合配位的。此外,稀土的六氟磷酸盐络合物从甲醇溶液中制得,其轻稀土络合物很不稳定,放置几天即会分解,放出 DMSO 和酸蒸气,但其重稀土络合物比较稳定,只在加热时才会分解。

DBSO, DPrSO, DPSO 等均能与各种稀土无机盐生成不同组份的络合物, 只 $\text{Ln}_2(\text{DPrSO})_{11}(\text{ClO}_4)_6$ 组成例外, 它可能是一个 DPrSO 分子在两个金属离子之间形成一个桥的结构。

1972 年以后, 环状亚砷类络合物得到重视。人们对各类环状亚砷与各种稀土无机盐生成的络合物进行了广泛的研究。TMSO 与稀土高氯酸盐、硝酸盐生成的络合物, 其 $\text{TMSO}:\text{Ln}$ 沿镧系序列降低。在硝酸盐中, 硝酸根有两种形式, 即一合配位和二合配位同时存在于同一络合物中。但稀土氯化物与 TMSO 的络合物的 $\text{L}:\text{Ln}$ 在轻稀土为 2:1, 在重稀土为 3:1。TSO 与稀土高氯酸盐、硝酸盐、氯化物和异硫氰酸盐生成的络合物 $\text{L}:\text{RE}$ 都随稀土系列而降低, 且在上述络合物中, 阴离子都是与金属离子直接配位的。

从表中还可以看到, DTMSO 与稀土高氯酸盐生成高配位数的络合物 $\text{Ln}(\text{DTMSO})_8(\text{ClO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$) 和 $\text{Ln}(\text{DTMSO})_7 \cdot (\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$), 但 TDTD 的络合物, 其 $\text{L}:\text{Ln}$ 值却显著减小。有人认为 TDTD 的络合物可能是聚合的。

SONO 具有 $\text{N}-\text{O}$ 和 $\text{S}-\text{O}$ 基团, 两者都参与和金属离子配位, 因此形成六环的结构,



它与高氯酸盐络合物 $\text{L}:\text{Ln} = 4:1$, 这时稀土离子的配位数为 8。

5. 含 $\text{As}-\text{O}$ 键配位体

稀土离子与含 $\text{As}-\text{O}$ 键配位体生成的络合物研究比较少, 现在只有少数例子, 初步总结于表 22.57。其中对三苯基氧化胂 (TPAsO) 研究较多, 它与稀土可形成 2:1、3:1 或 4:1 络合物。当络合物从乙醇和丙酮中析出时, 络合物包含有 1 或 2 个溶剂分子。有人研究了 TPAsO 与异硫氰酸稀土盐的络合物, 认为它是以聚合物形式存在, 通过 $\text{As}-\text{O}$ 键中的氧原子作为氧桥将两个

表 22.56 含 S—O 配位体的络合物

含 S—O 配位体与稀土的络合物			
配位体	阴离子体系	稀土离子	络合物组成
DMSO	ClO_4^-	Pr, Nd ($n = 10$) La—Tb ($n = 8$) Y, Sm, Gd, Dy—Lu ($n = 7$) Er, Tm, Yb, Lu ($n = 6$)	$\text{Ln}(\text{DMSO})_n(\text{ClO}_4)_3$
	Cl^-	La—Sm, Gd	$\text{Ln}(\text{DMSO})_n\text{Cl}_3 (n = 4, 3)$
	PF_6^-	Ho—Lu, Y	$\text{Ln}(\text{DMSO})_n(\text{PF}_6)_3$
	$\text{X}^-(\text{Br}^-, \text{I}^-)$	La, Pr, Nd, Sm, Ho, Er, Y	$\text{Ln}(\text{DMSO})_n\text{X}_3$
	NO_3^-	La—Sm, Gd ($n = 4$) Ho, Yb, Y ($n = 3$)	$\text{Ln}(\text{DMSO})_n(\text{NO}_3)_3$
DPrSO	ClO_4^-	Gd, Dy, Er	$\text{Ln}_2(\text{DPrSO})_{11}(\text{ClO}_4)_4$
	NO_3^-	Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er	$\text{Ln}(\text{DPrSO})_3(\text{NO}_3)_3$
DSSO	ClO_4^-	La—Lu, Y	$\text{Ln}(\text{DBSO})_n(\text{ClO}_4)_3$
DPSO	ClO_4^-	La—Sm, Gd, Ho, Yb, Y ($n = 6$) Sm, Eu, Yb ($n = 7$)	$\text{Ln}(\text{DPSO})_n(\text{ClO}_4)_3$
	PF_6^-	Eu	$\text{Eu}(\text{DPSO})_7(\text{PF}_6)_3$
	I^-	La, Pr, Nd, Sm, Ho, Er, Y	$\text{Ln}(\text{DPSO})_n\text{I}_3$
TMSO	ClO_4^-	La—Gd ($n = 8$)	$\text{Ln}(\text{TMSO})_n(\text{ClO}_4)_3$

表 22.56 (续)

配位体	阴离子体系	稀土离子	络合物组成
TMSO	ClO_4^-	Tm—Lu ($n = 7$)	$\text{Ln}(\text{TMSO})_n(\text{ClO}_4)_2$
		La—Nd ($n = 2$)	$\text{Ln}(\text{TMSO})_n\text{Cl}_2$
		Sm—Lu, Y ($n = 3$)	
	NCS^-	Sm—Lu, Y	$\text{Ln}(\text{TMSO})_n(\text{NCS})_2$
	NO_3^-	La, Ce ($n = 4$)	$\text{Ln}(\text{TMSO})_n(\text{NO}_3)_2$
		Pr, Nd, Sm, Eu ($n = 3.5$)	
		Gd—Lu, Y ($n = 3$)	
	ClO_4^-	La—Nd, Y ($n = 9$)	$\text{Ln}(\text{TMSO})_n(\text{ClO}_4)_2$
		Eu, Er ($n = 8$)	
		Tm—Lu, Y ($n = 7$)	
TSO	Cl^-	La—Nd ($n = 6$)	$\text{Ln}(\text{TSO})_n\text{Cl}_2$
		Sm—Gd ($n = 4.5$)	
		Tb—Lu, Y ($n = 3.5$)	
	NCS^-	La—Dy ($n = 5$)	$\text{Ln}(\text{TSO})_n(\text{NCS})_2$
		Ho, Er, Yb, Lu, Y ($n = 4$)	
	NO_3^-	La—Nd ($n = 5$)	$\text{Ln}(\text{TSO})_n(\text{NO}_3)_2$
		La—Nd ($n = 4$)	
	PF_6^-	La—Er, Y ($n = 8$)	$\text{Ln}(\text{TSO})_n(\text{PF}_6)_2$
		La—Lu, Y ($n = 7.5$)	
DTMSO	ClO_4^-	La, Nd	$\text{Ln}(\text{DTMSO})_n(\text{ClO}_4)_2$

表 22.56 (续)

配位体	阴离子体系	稀土离子	络合物组成
TDTD		Tb, Er, Yb, Y	$\text{Ln}(\text{DTMSO})_4(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	ClO_4^-	Nd, Tb, Er, Lu, Y	$\text{Ln}(\text{TDTD})_4(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	PF_6^-	La—Lu, Y	$\text{Ln}(\text{TDTD})_4(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
SONO	ClO_4^-	La	$\text{La}(\text{SONO})_4(\text{ClO}_4)_3$

含 S—O 键配位体

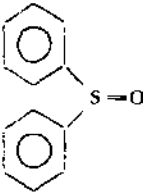
简写	名 称	结 构 式
DMSO	二甲基亚砜	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$
DPrSO	二正丙基亚砜	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$
DBSO	二正丁基亚砜	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 \\ \diagup \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 \end{array}$
DPSO	二苯基亚砜	
DHSO	二己基亚砜	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11} \\ \diagup \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array}$
TMSO	四亚甲基亚砜	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array} \text{S}=\text{O}$

表 22.56 (续)

简 写	名 称	结 构 式
TSO	氧化氧硫杂苯烷	
DTMSO	一氧化对二硫杂环己烷	
TDTD	1,4-反式-1,4-二氧化二硫杂环己烷	
SONO	2-乙基亚磺酰基-氧化吡啶 1	

稀土离子连接起来。

在 TBzAsO 的稀土硝酸盐络合物中, 硝酸根没有离子形式, 而全是以配位形式存在。此外还制备过 EAsO , BAsO 与稀土硝酸盐、稀土氯化物的络合物, 其中 $\text{L}:\text{I}:\text{n} = 3:2$ 。

6. 含 $\text{Se}-\text{O}$ 键的配位体

有关含 $\text{Se}-\text{O}$ 键配位体与稀土络合物的研究就更少了。仅报道过二甲基氧化亚硒 DMeSeO 与稀土高氯酸盐生成的络合物为 $\text{Ln}(\text{DMeSeO})_3(\text{ClO}_4)_3$, Ln 为 Ce , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er 和 Yb 等元素, 并提出这类络合物有 D_4 点群对称性, 其结构为变形四方反棱柱体。

2.3.3 稀土与含氧和氮配位体络合物

稀土络合物的稳定性较低, 但如能生成螯环, 则可大大增加稀土络合物的稳定性。含氧和氮的配位体主要指氨基酸络合剂, 它包括氨基酸、氨基多羧酸和多氨基多羧酸等。在这一类配位配中, O 和 N 的位置都参予络合配位, 形成螯环, 所以稀土离子与氨基酸配位体生成很稳定的络合物。又因这类配位体常具有多合配位的特

表 22.57 含 As—O 键的络合物

含 As—O 键配位体与稀土络合物			
配位体	阴离子体系	稀土离子	络合物组成
TPAsO	NO ₃ ⁻	La—Yb, Y	Ln(TPAsO) ₃ (NO ₃) ₃
	NO ₃ ⁻	La—Yb, Y	Ln(TPAsO) ₄ (NO ₃) ₃
	NCS ⁻	Ce, Pr,	Ln(TPAsO) ₃ (NCS) ₃
	Sal ⁻	Eu	Eu(TPAsO) ₃ (Sal) ₃
	NO ₃ ⁻ , 乙醇	La—Yb, Y	Ln(TPAsO) ₃ (NO ₃) ₃ ·EtOH
	NO ₃ ⁻ , 丙酮	La—Yb, Y	Ln(TPAsO) ₃ (NO ₃) ₃ ·2MeCO
TBzAsO	NO ₃ ⁻	La—Sm, Gd—Er, Yb, Y	Ln(TBzAsO) ₃ (NO ₃) ₃
EAsO	Cl ⁻	La, Nd, Sm (<i>m</i> = 0—2)	Ln ₂ (EAsO) ₃ Cl ₄ · <i>m</i> H ₂ O
	NO ₃ ⁻	La (<i>m</i> = 1), Nd (<i>m</i> = 2)	Ln ₂ (EAsO) ₃ (NO ₃) ₄ · <i>m</i> H ₂ O
		Sm (<i>m</i> = 0)	
BAsO	NO ₃ ⁻	La (<i>m</i> = 1)	Ln ₂ (BAsO) ₃ (NO ₃) ₄ · <i>m</i> H ₂ O
		Nd, Sm (<i>m</i> = 2)	

含 As—O 配位体

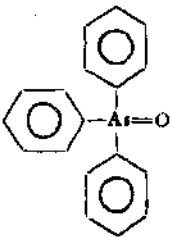
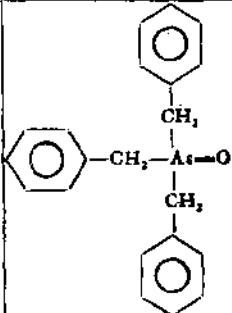
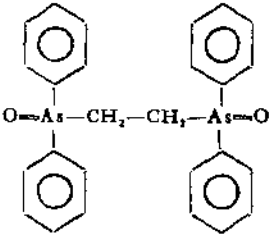
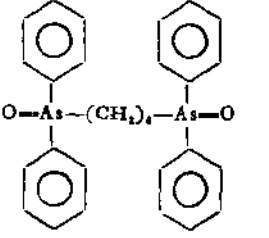
简写	名 称	结 构 式
TPAsO	三苯基氧化胂	
TBzAsO	三苄基氧化胂	

表 22.57 (续)

简写	名 称	结 构 式
EAsO	Ethylene 1,2-bis (diphenyl-arsineoxide)	
BAsO	Butylene-1,4 bis (diphenyl-arsineoxide)	

性,因此它比羧酸络合物更为稳定。

稀土离子的这类络合物研究和应用都很广泛,其中多数配位体和整个稀土系列形成络合物的组成与稳定常数都已测定过,并已利用这类稀土络合物的生成来分离和分析稀土元素。例如在稀土分析化学中用来测定稀土含量的容量法,就是用乙二胺四乙酸(EDTA)对稀土进行络合滴定的。

1. 稀土离子与各种氨羧配位体的络合物

① 氨基酸系列中最简单的是氨基乙酸,它曾经被用来分离稀土。从测定 pH、电导和光谱证明, Nd^{3+} 和 Pr^{3+} 的氯化物与氨基乙酸(G1)形成 1:1 和 1:3 络合物。这些络合物的晶体化合物 $\text{NdCl}_3(\text{G1})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Nd}(\text{G1})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Nd}(\text{G1})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 已经制得。在水溶液中, Pr^{3+} 与氨基乙酸形成 1:1 和 1:2 络合物。

氨基丙酸(Alan)与氨基乙酸类似。 Nd^{3+} 与 α -氨基丙酸生

成 1:1, 1:2 和 1:3 络合物, 当 $\text{pH} > 8$ 时, 生成 $\text{Nd}(\text{OH})(\text{Alan})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 向水溶液中加入甲醇或丙酮, 可以把这个络合物分离出来。

② 氨基二羧酸中, 比较简单的是天冬氨酸 (Asp), 它与稀土离子生成 $[\text{Ln}(\text{Asp})]^+$ 和 $[\text{Ln}(\text{Asp})_2]^-$ 络合物, 其稳定性从 $\text{La} \rightarrow \text{Nd}$ 增加。

用途最广的是多氨基多羧酸。其中最重要的一个是乙二胺四乙酸 (EDTA), 它从 1945 年起就被用到分析化学中测定金属离子。在水溶液中它与稀土离子生成稳定的络合物, 相邻两个稀土络合物的稳定常数平均差 $\sim 10^4$, 因此早已被用在离子交换法分离稀土元素上。

EDTA 阴离子有四个羧基, 形成了一个庞大的配位体, 因此它与稀土离子络合时, 应考虑稀土离子大小引起的空间效应。对轻稀土 (包括 Gd), EDTA 是六合配位体; Gd 以后, EDTA 可能是五合配位体。尽管如此, 稀土离子与 EDTA 仍能形成 1:2 络合物, 其稳定常数 β_2 还相当大, 例如从 $\text{Er}-\text{Lu}$, 其 $\log \beta_2$ 甚至大于 La 的 $\log \beta_1$ 。

EDTA 螯合物的稳定性可以归于络合作用中熵的增加。Yatsimirskii 和 Prik 测得 EDTA-La 络合物的生成热为 -17.15 kJ/mol , 熵变 $222 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, 并提出水合熵 (ΔS_h) 和络合熵 (ΔS_{com}) 之间有下列关系

$$\Delta S_{\text{com}} = \alpha \Delta S_h + \beta$$

α, β 是常数, 对三价阳离子 (La, Ce, Nd, Gd, Y, In, Al 等) $\alpha = 2$, $\beta = -397$ 。

EDTA 在溶液中能以五种不同的形式存在, 在溶液中还由于形成氢键使络合物更稳定。当络合物从溶液中析出时, 由于环境的改变, 使分子的性质和成键情况可能发生变化。RE 人们曾制备过两种固体的 EDTA-RE 络合物 $\text{H}[\text{Ln}(\text{EDTA})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{M}_1[\text{Ln}(\text{EDTA})] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}_1 = \text{NH}_4^+$ 或碱金属)。 $\text{H}[\text{Ln}(\text{EDTA})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 在 110°C 干燥 24h, 只剩下 1 摩尔水 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$),

Sm)。

EDDA, HEDTA, DCTA 等二氨基多羧酸配位体与 EDTA 相似, 它们和稀土离子的络合物也都被详细地研究过。其中 DCTA, DTPA 与稀土离子的螯合能力很强, 其络合常数比 EDTA 还要大。

在实际应用中, 二乙基三胺五乙酸 (DTPA) 是一个重要的多氨基多羧酸配位体, 它含有 8 个配位原子, 与稀土离子络合物的稳定常数比 EDTA 高 3—4 $\log \beta$ 单位。DTPA 以及 TTHA (三乙四胺六乙酸) 已经成功的用于 RE, Th 等金属离子的测定和分离上, 已经制得 DTPA 与 Pr, Nd 生成的双核络合物, 其组成为 $\text{Pr}_2 \cdot \text{DTPA} \cdot \text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Nd}_2 \cdot \text{DTPA} \cdot \text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

当氨基醋酸中 N 上的 H 原子连续被乙酰基取代时, 得到几种重要的螯合剂: 亚氨二乙酸 (IMDA), 氨三乙酸 (NTA) 以及 *N*-羟基乙基亚氨二乙酸 (HIMDA) 等, 后者分子中存在的羟乙基, 也有配位作用。它们的稳定顺序为 $\text{NTA} > \text{HIMDA} > \text{IMDA}$,

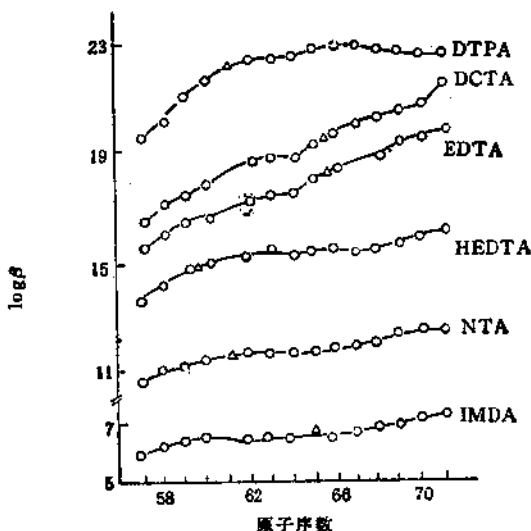


图 22.20 Ln^{3+} 与各种氨基酸络合剂生成 1:1 络合物的稳定常数与原子序数的关系 (25°C) Δ Y 的位置

表 22.58 稀土离子与几种重要羧酸配位体的络合常数 ($\log \beta_1$)

Ln^{3+}	EDDA (25°C, $\mu = 0.1$)	EDTA (25°C)	HEDTA	DCTA (25°C, $\mu = 0.1$)	DTPA (25°C, $\mu = 0.1$)
Y	7.78	18.09	14.65	19.41	22.05
La	7.04	15.50	13.46	16.35	19.48
Ce	7.48	15.98	14.11	—	—20.5
Pr	7.84	16.40	14.61	17.23	21.07
Nd	8.06	16.61	14.86	17.69	21.60
Sm	8.28	17.14	15.28	18.63	22.34
Eu	8.38	17.35	15.35	18.77	22.39
Gd	8.13	17.37	15.22	18.80	22.46
Tb	8.18	17.93	15.32	19.30	22.71
Dy	8.31	18.30	15.30	19.69	22.82
Ho	8.42	18.74	15.32	19.89	22.78
Er	8.59	18.85	15.42	20.20	22.74
Tm	8.75	19.32	15.59	20.46	22.72
Yb	8.93	19.51	15.88	20.80	22.62
Lu	9.09	19.83	15.88	20.91	22.44

HIMDA 稀土螯合物比相应 IMDA 螯合物的稳定常数高 1.9 log 单位,即大约强 100 倍左右。

2. 稀土羧络合物的稳定性

稀土元素与几种重要羧络合剂的稳定常数列于表 22.58 和绘于图 22.20 中。从中可以明显看出其络合能力的顺序是:



仔细地比较这一组曲线,可以粗略地分为两类,其中第一类是比较典型的,如 EDTA, DCTA 等,络合物的稳定性随稀土离子半径的减少,或多或少地增加,在 Gd 处有一折点(可能是由于 Gd^{3+} 具有半充满 f 轨道的结构),Y 的位置和 Dy 比较接近,这和按 Y 的离子半径排列结果是一致的。

另一类是非典型的,如 DTPA 等。它们与稀土离子的络合物,对轻稀土而言,稳定性和原子序数的关系同第一类,即随原子序数的增加而增加;在 Gd 处也有一个折折,对重稀土而言,其稳

表 22.59 羧酸配位体与稀土的络合物

配位体	阴离子体系	金属离子	络合物组成
G1	Cl ⁻	Pr, Nd	NdCl ₃ (G1) ₃ · 3H ₂ O, [Nd(G1)(H ₂ O) ₉]Cl · H ₂ O, [Nd(G1) ₃] · 3H ₂ O
Alane	pH > 7, 甲醇 丙酮 μ = 0.1 M ₁ = NH ₄ ⁺ 或碱金属 碱性溶液	Pr, Nd,	Nd(Alane) ₃ ³⁻ⁱ , i = 1—3
		Nd	Nd(OH)(Alane) ₂ · 3H ₂ O
Asp		La—Nd	[Ln(Asp) ₃] _i ³⁻²ⁱ , i = 1, 2
EDTA		La—Lu, Y	Ln(EDTA) ₃ ³⁻⁴ⁱ i = 1, 2 H[Ln(EDTA)] · xH ₂ O M ₁ [Ln(EDTA)] · yH ₂ O
EDDA		La—Lu, Y	Ln(EDDA) ₃ ³⁻²ⁱ , i = 1, 2
HEDTA		La—Lu, Y	Ln(HEDTA) [Ln(HEDTA)(OH)] ⁻
DCTA		La—Lu, Y	[Ln(DCTA)] ⁻
DTPA		La—Lu, Y	Ln(DTPA) ₃ ³⁻
		Pr, Nd	Ln ₃ (DTPA)(NO ₃) · 4H ₂ O
IMDA		La—Lu, Y	生成 1:1 络合物
NTA		La—Lu, Y	生成 1:1 络合物
HIMDA		La—Lu, Y	生成 1:1 络合物
Hist		La—Lu, Y	Ln(Hist) ₃

表 22.59 (续)

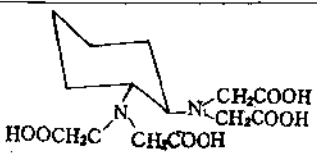
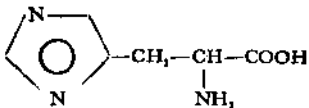
羧酸配位体		
配位体	名 称	结 构 式
G1	氨基乙酸	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Ala	氨基丙酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Asp	天冬氨酸	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
EDTA	乙二胺四乙酸	$\begin{array}{c} \text{HOOCH}_2\text{C} \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \\ \quad \diagdown \qquad \quad \diagup \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \quad \diagup \qquad \quad \diagdown \\ \text{HOOCH}_2\text{C} \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$
EDDA	<i>N,N'</i> -乙二胺二乙酸	$\begin{array}{c} \text{HOOCH}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \qquad \text{H} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$
HEDTA	<i>N</i> -羟基乙基,乙二胺三乙酸	$\begin{array}{c} \text{HOOCH}_2\text{C} \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \\ \quad \diagdown \qquad \quad \diagup \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \quad \diagup \qquad \quad \diagdown \\ \text{HOCH}_2\text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$
DCTA	1,2-二氨基环己烷- <i>N,N'</i> -四乙酸	
DTPA	二乙三胺五乙酸	$\begin{array}{c} \text{HOOCH}_2\text{C} \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \\ \quad \diagdown \qquad \quad \diagup \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}-(\text{CH}_2)_3- \\ \quad \diagup \qquad \quad \diagdown \\ \text{HOOCH}_2\text{C} \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$

表 22.59 (续)

配位体	名 称	结 构 式
IMDA	亚氨基二乙酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagup \\ \text{H}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$
NTA	氮三乙酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagup \\ \text{N}-\text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$
HIMDA	N-羟基乙基亚氨基二乙酸	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$
Hist	组氨酸	

定性随原子序数增加没有变化,或者略有降低。在这一类络合物的曲线中, Y 的位置也变化不定,经常是在 Gd 的前面.所以如此,原因可能是多方面的,如配位数沿着系列会有变化;由于重稀土离子体积减小,会引起多合配位体中配位原子之间的相互排斥而降低稳定性;再者也决定于氨酸配位体分子的几何构型和空间因素等等。

一些重要的氨酸配位体及其与稀土离子生成络合物的详细条件列于表 22.59。

2.3.4 稀土与含氮配位体络合物

原子的配位能力 $\text{F} > \text{O} > \text{N}$, 因此直到最近一二十年才开始研究稀土与含氮配位体(主要中性含氮配位体)的络合物。研究

过的含氮配位体可以分为两类：弱碱氮配位体和强碱氮配位体，现分别叙述如下。

1. 稀土与弱碱含氮配位体的络合物

二氮杂菲、联吡啶、皮考林、喹啉和酞花青等都属于弱碱性含氮配位体。在1963年人们才首次制备出稀土与1,10-二氮杂菲和联吡啶的络合物。这些络合物一般需从无水酒精中分离出来，它的组成与无机阴离子性质很有关系，阴离子不同，配位体的数目也常常不同。现将已制备的若干弱碱性含氮配位体络合物总结于表22.60中。在这些络合物中，稀土离子的配位数均大于6。

我国有人用INDO方法研究酞菁及其模型镧络合物的电子结构^[43]，结果表明，在酞菁中，八个氮原子和内圈的八个碳原子的 π 电子形成轮烯型结构，周围的苯环双键是比较独立的。镧的4f轨道是高度定域的，s, p, d轨道则主要构成低激发分子轨道。电荷转移跃迁可能是决定稀土-酞菁络合物的特异性的主要原因。

2. 稀土与强碱含氮配位体的络合物

在水溶液中，由于稀土氢氧化物的溶度积非常小，所以无法制备稀土离子与氨或一元胺类的络合物。但是可以通过无水的稀土氯化物在真空中与气体胺类直接作用制取无水固体的络合物，例如已经制得了 $\text{LnCl}_3(\text{NH}_3)_n$ ($n = 1-8$)； $\text{LnCl}_3(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$ ($n = 1-5$)。

无水的稀土盐与一些多元胺在乙腈溶剂中可以合成一系列的络合物。这些络合物是结晶状的粉末，且具相当的热稳定性，但是暴露在空气中却很快水解。现将几种多元胺与稀土生成的络合物列于表22.61。从表中可见，络合物的组成同样与阴离子性质和稀土的离子半径有关。

3. 其他含氮络合物

近年来还合成了多种新型的含 $\text{Ln}-\text{N}$ 键络合物。例如稀土的三氯化物与 $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ 作用，



表 22.60 稀土与弱碱性含 N 配位体的络合物

配位体	缩写	阴离子 (X)	络合物组成
1,10-二氮杂菲	phen	Cl, NO ₃ , SCN, SeCN SCN, SeCN ClO ₄ ClO ₄ 水杨酸, 苯甲酸 <i>p</i> -羟基 苯甲酸 双酚	Ln(phen) ₃ X ₃ · (H ₂ O 或 C ₂ H ₅ OH) _n <i>n</i> = 0—5 Ln(phen) ₃ X ₃ Ln(phen) ₃ (ClO ₄) ₃ [Ln(phen) ₃ (ClO ₄) ₂]ClO ₄ [Ln(phen) ₂ X ₂]X Ln(X ₃)phen
联吡啶	dipy	Cl, NO ₃ , SCN, SeCN SCN, SeCN 双酚	Ln(dipy) ₃ X ₃ · (H ₂ O 或 C ₂ H ₅ OH) _n <i>n</i> = 0—2 Ln(dipy) ₃ X ₃ LnX ₃ dipy
4,4'-二甲苯联吡啶 三吡啶	dimp terpy	Cl Cl, Br, NO ₃ Cl, Br, ClO ₄ ClO ₄ 双酚	Ln(dimp) ₃ Cl ₃ (H ₂ O) ₂ Ln(terpy) ₃ X ₃ (H ₂ O) _n , <i>n</i> = 0—3 Ln(terpy) ₃ X ₃ Ln(terpy) ₃ (ClO ₄) ₃ Ln(X) ₃ terpy
吡啶, 皮考林, 喹啉	B(py, pic, QN)	双酚	Ln(X) ₃ B ₂
2,4,6-三-α吡啶-1,3, 5 三氮杂苯	TPT	NO ₃ ClO ₄ ClO ₄ Cl	[Ln(TPT)(NO ₃) ₂ H ₂ O] [Ln(TPT) ₂ (ClO ₄) ₂]ClO ₄ [Ln(TPT) ₃](ClO ₄) ₃ Ln(TPT) ₃ Cl ₃ (H ₂ O) _n , <i>n</i> = 3—5
酞花青	Pc	Cl, 甲酸盐	Ln(Pc)X Ln(Pc) ₂ H Ln(dibp) ₃ (NO ₃) ₃
4,4'-二丁基-2,2'-联 吡啶 5,5'-二丁基-2,2'-联 吡啶 乌洛托品	dibp uro	NO ₃ SCN	 Ln(uro) ₃ (SCN) ₃ · 8H ₂ O

表 22.61 稀土与多元胺的络合物

配位体	阴离子	稀土离子	络合物组成
乙二胺 (en)	NO ₃	La, Nd, Sm	[Ln(en) ₃ NO ₃](NO ₃) ₂
		Eu—Yb (≠Tm)	[Ln(en) ₃](NO ₃) ₃
		Gd—Ho	[Ln(en) ₃ (NO ₃) ₂][NO ₃]
	Cl	La, Nd	[Ln(en) ₃ Cl]Cl ₂
		Sm—Lu	[Ln(en) ₃]Cl ₃
	Cl	Gd, Eu	[Ln(en) ₃ Cl ₂][Cl]
	Br	La	[Ln(en) ₃ Br]Br ₂
		Nd, Gd	[Ln(en) ₃]Br ₃
		Gd	[Gd(en) ₃ Br ₂][Br]
	ClO ₄	La, Pr, Nd	[Ln(en) ₃](ClO ₄) ₃
1,2-二丙基二胺(Pn)	NO ₃	La, Nd	[Ln(Pn) ₃ NO ₃](NO ₃) ₂
		Gd, Er	[Ln(Pn) ₃](NO ₃) ₃
1,2-二丙基二胺(Pn)	NO ₃	La, Nd, Gd, Er	[Ln(Pn) ₃ (NO ₃) ₂][NO ₃]
	ClO ₄	La, Nd, Gd	[Ln(Pn) ₃](ClO ₄) ₃
	Cl	La, Nd	[Ln(Pn) ₃]Cl ₃
二乙三胺(dien)	NO ₃	La, Pr, Nd, Sm, Gd	[Ln(dien) ₃](NO ₃) ₃
	NO ₃	La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb	[Ln(dien) ₃ (NO ₃) ₂][NO ₃]
β,β',β''-三胺三乙基胺(tren)	NO ₃	La, Pr, Nd	[Ln(tren) ₃](NO ₃) ₃
		Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb	[Ln(tren) ₂](NO ₃) ₃
		La, Pr—Sm, Gd, Dy, Er, Yb	Ln(tren)(NO ₃) ₃
	ClO ₄	La, Pr, Nd, Gd, Er	Ln(tren) ₃ (ClO ₄) ₃
三乙四胺(trien)	NO ₃	Pr, Nd, Eu	[Ln(trien) ₃](NO ₃) ₃
	ClO ₄	La, Pr—Sm, Gd, Tb, Ho	Ln(trien) ₃ (ClO ₄) ₃

表 22.61 (续)

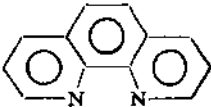
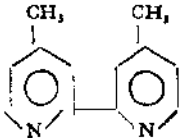
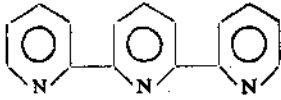
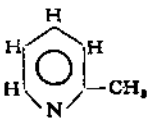
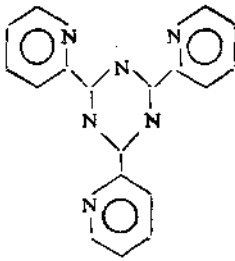
含氮配位体		
简写	名 称	结 构 式
phen	1,10-二氮杂菲	
dipy	2,2'-联吡啶	
dimp	4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶	
terpy	三吡啶	
pic	皮考林	
TPT	2,4,6-三- α 吡啶-1,3,5-三氮杂苯	

表 22.61 (续)

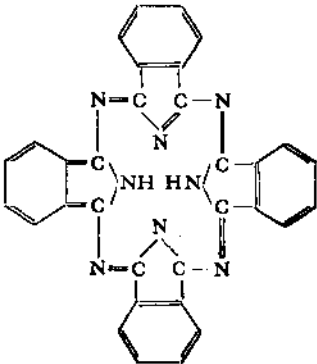
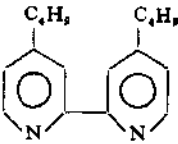
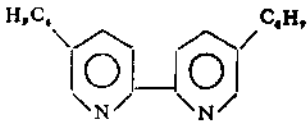
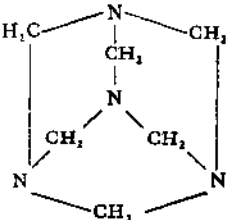
简写	名 称	结 构 式
pc	酞花青	
dibp	4,4'-二丁基-2,2'-联吡啶	
	5,5'-二丁基-2,2'-联吡啶	
uro	乌洛托品(六次甲基四胺)	
en	乙二胺	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
Pn	1,2-二丙基二胺	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$

表 22.61 (续)

简写	名 称	结 构 式
dien	二乙三胺	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$ H $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
trien	三乙四胺	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\text{N}$ $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$

在生成的络合物中，稀土离子直接与三个氮原子配位。这类络合物 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Lu}$) 容易水解，易溶于有机溶剂，从戊烷中形成尖状结晶。它的主要特点是挥发度高，在 10^{-4}mmHg 压力下， $70-100^\circ\text{C}$ 即可挥发。

三氮-二(三甲基)硅烷基稀土络合物还能够与三苯基氧化膦反应，生成 1:1 的加成物 $\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3 \cdot \text{Opph}_3$ 和另一个过氧化物的络合物 $\text{O}_2\text{La}_2(\text{NSi}_2\text{Me}_6)_4 \cdot (\text{Opph}_3)_2$ ，这是一个桥式结构的络合物，其中过氧化基因作用于两个镧原子之间形成二配位的桥，每个 La 原子与两个硅甲基氮及一个氧化膦配位，其配位数为 5。这是报道的第一个稀土过氧化物络合物。

另一类含 $\text{Ln}-\text{N}$ 键络合物是稀土的卟啉络合物。由于这类化合物有可能用作生物分子的顺磁和荧光探针，因此引起人们的注意。三价稀土卟啉络合物的性质估计介于镧-卟啉络合物和铁-卟啉络合物之间。

现还制备了一些取代卟啉与稀土的络合物，其中轻稀土的络合物很容易水解，中间稀土络合物具有中等程度的稳定性，重稀土络合物对水解则比较稳定。

2.3.5 稀土与含硫配位体络合物

人们对稀土与含 S 配位体的络合物，即含 $\text{Ln}-\text{S}-\text{C}$ 键的络合物研究得比较少。稀土离子属硬酸，而 S 属软碱，它们之间的作

用很弱,故生成的络合物稳定性也比较差。

这类络合物中已研究过的有各种巯基取代酸,如巯基醋酸(MAC)、S-乙基巯基醋酸(SETG)、 α 和 β -巯基丙酸(α -MPR或 β -MPR)等,它们与稀土生成络合物的稳定常数列于表22.62中。从表可见,MAC比对应的醋酸和羟基乙酸稀土络合物的稳定常数都小得多,人们曾推测这可能是由于硫原子有较大的空间效应妨碍形成螯环。

后来,于1969年报道了稀土离子与硫代苯酰丙酮(TBA)在水溶液中生成了螯合物。

稀土离子与二烷基氨基二硫代羧酸(dtc)(此处烷基指甲基或乙基)盐生成的络合物曾有人研究过,认为很不稳定。近年来,有人又报道:用无水的稀土三溴化物与计算量的dtc钠盐在无水乙醇中反应,制得了 $\text{Ln}(\text{dtc})_3$ 络合物,这一络合物很容易从乙腈或三氯甲烷中重结晶。将 $\text{Ln}(\text{dtc})_3$ 、 $\text{Na}(\text{dtc})$ 和 Et_4NBr 在无水的醇中作用,立即生成阴离子型的络合物 $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ln}(\text{dtc})_4]$,

表 22.62 几种巯基取代酸与稀土离子络合物的稳定常数(β_1)

Ln^{3+}	MAC	SETG	α -MPR	β -MPR
La	26	50	31	66
Ce	27	—	—	—
Nd	31	52	36	86
Sm	64	70	68	156
Eu	56	61	64	141
Gd	44	50	42	106
Tb	43	34	40	62
Ho	21	27	28	48
Er	19	26	24	30
Yb	21	25	27	56
Y	31	26	24	—

这一类稀土络合物除了 Pm 以外,从 La—Lu 都已制备出来了。

另一类研究较多的稀土与硫配位的络合物是二硫代磷酸二酯类与稀土的络合物,其中稀土是以阴离子状态存在 $[\{S_2P(OEt)_2\}_4]^-$,相应的络合物为, $[Ph_4P]^+[Pr\{S_2P(OMe)_2\}_4]^-$ 它的晶体结构曾经测定: 其中 Pr^{3+} 是与八个硫原子配位,八个硫原子位于变形的四方反棱柱体的八个顶角。

Pr, Sm 与 $[S_2P(OR)_2]^-$ (R 为环己基)生成 $Ln[S_2P(OR)_2]_3$ 络合物,这里 Pr 和 Sm 原子都与六个 S 原子配位, S 原子位于不同程度变形的三方棱柱体的顶角。这类络合物中 M—S 键的键长比在其他络合物中都短一些。

最近人们研究了 Pr 和 Sm 与二烷基二硫代磷酸络合物的质谱,证明络合物 $Ln(S_2PR_2)_3$ ($R = C_6H_{11}$) 中 R_2-S 键在气相中在电子撞击下是稳定的。络合物 $[Ph_4As][Ln\{S_2P(OEt)_2\}_4]$ 在乙醇中和 TPPO 作用,能生成中性络合物 $Ln\{S_2P(OEt)_2\}_3 \cdot (TPPO)_2$,它具有四方反棱柱体结构,其中 RE 原子与六个硫原子和两个氧原子配位。已研究的几种含 S 配位体列于表 22.63 中。

表 22.63 含 S 配位体

缩写	名称	结构式
MAC	巯基乙酸	$HS-CH_2COOH$
SETG	S-乙基巯基乙酸	$H_3C-CH_2-S-CH_2COOH$
α -MPR	α -巯基丙酸	$ \begin{array}{c} H_3C-CH-COOH \\ \\ SH \end{array} $
β -MPR	β -巯基丙酸	$HS-CH_2-CH_2-COOH$
dtc	二烷基-氨基-二硫代羧酸盐	$R_2NCS_2^-$
TBA	二硫代苯酰丙酮	 $ \begin{array}{c} S \\ \\ C \\ \\ CH_2-C(=O)-CH_3 \end{array} $

2.3.6 稀土的多元络合物

稀土多元络合物是稀土离子与两种或两种以上配位体形成的络合物。配位体可有各种组合形式,例如两种或多种配位体都是中性络合配位,或者阴离子与中性配位体混合配位,或者稀土离子以络阳离子(或络阴离子)存在,生成离子缔合型络合物。另外,配位体可以是氧原子配位,也可以是氮原子或其他原子配位,因此,多元络合物的种类很多。

多元络合物生成的原因,主要是因为稀土离子的配位数从6—12变化。在大多数情况下配位数并未满足,如在水溶液中,往往是水分子参与配位。如果生成多元络合物,则可使稀土离子的配位数得到满足,使生成的络合物更加稳定。

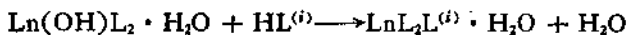
生成多元络合物,使稀土离子的吸收光谱发生变化,并常常导致摩尔消光系数增加。因此多元络合物已广泛地用于分光光度法鉴定和分析稀土离子。

最近几年来,又合成了含有两个或两个以上金属离子的双核或多核络合物,也在本节中讨论。

1. 稀土的混合配位体络合物

在1964年合成了 $\text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{RCO}_2)$ 混合络合物,式中 dbm 为二苯酰甲烷 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{CH}_2$, R 为 CH_3 —, C_2H_5 — 或 C_6H_5 —,它是用羧酸的钠盐沉淀 dbm 的稀土络合物而制备的。后来又制得单羟基取代、双螯合配位体的稀土络合物 $\text{Ln}(\text{OH})\text{L}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, L 代表 β -双酮或 β -酮酯类化合物,如乙酰基丙酮,二(三甲基乙酰)甲烷 $[(\text{CH}_3)_3\text{CCO}]_2\text{CH}_2$ 等。

利用上面的羟基稀土络合物为起始物,可以合成新型的多元络合物:



$\text{HL}^{(i)}$ 或 HL 代表 acac, ba, dbm, 8-羟基喹啉等。后来又合成四配位基混合络合物 $\text{Na}[\text{Ln}(\text{acac})_3\text{L}]$,它是用水合的三乙酰基丙酮稀土络合物在碱性溶液中与另一种 β -双酮作用。如将

acac 加到 $\text{Ln}(\text{TTA})_3$ 中 (HTTA - 噻吩甲酰三氟丙酮), 得到 $\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{Hacac})$ 多元络合物。最近还报道合成了 β -双酮与卟啉的多元稀土络合物, 这时稀土离子的周围有 8 个配位原子。

人们对异丙基的稀土混合络合物也进行了制备与研究, 它有两种形式 $\text{Ln}(\text{OPr}^i)_2\text{L}$ 或 $\text{Ln}(\text{OPr}^i)_3\text{L}$ 。改变 L, 可以得到一系列多元络合物。这些络合物经常用红外光谱 IR、紫外光谱 UV 和分子量的测定来鉴定。

多元络合物具有自己的特性, 决不是两种简单络合物的混合物。例如 8-羟基喹啉的稀土络合物不溶于苯, 但 8-羟基喹啉和 β -双酮的稀土络合物在苯中的溶解度很大, 说明多元络合物不同

表 22.64 稀土的多元络合物

稀土离子与含 C—O 键配位体的混合络合物			
配位体 ¹⁾	金属离子	阴离子	络合物组成
DiOX, acac	Nd, Dy, Ho	NCS NO ₃ ⁻ , 丙酮	$\text{Ln}(\text{DiOX})_2(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
DiOX, dbm	Eu		$\text{Eu}(\text{DiOX})_2(\text{dbm})_2$
THF, C ₆ H ₆	Yb		$\text{Yb}(\text{THF})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$
15-Crown-5	Sm—Lu		$\text{Ln}(15\text{-冠-5})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$
DMF, dbm	Eu		$\text{Eu}(\text{DMF})_2(\text{dbm})_2$
MeOH, acac	Gd, Y		$\text{Ln}(\text{MeOH})(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
MeOH, acac	Yb		$\text{Yb}(\text{MeOH})_2(\text{acac})_2$
EtOH, acac	Y, Yb		$\text{Ln}(\text{EtOH})(\text{acac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
ba, Ac	Eu		$\text{Eu}(\text{ba})_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)$
ba, acac	Ln		$\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{ba}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$
TTA, acac	Ln	CHCl ₃ , C ₆ H ₆	$\text{Ln}(\text{TTA})_2(\text{Hacac})$
Sal, phen	Pr, Nd, Ho, Er		$\text{Ln}(\text{sal})_2(\text{phen})_2$

1) DiOX——二氧六环; ba——苯甲酰丙酮; dbm——二苯酰甲烷;
acac——乙酰基丙酮; TTA——噻吩甲酰三氟丙酮。

稀土离子与含 P—O 键配位体的混合络合物

配位体 ¹⁾	金属离子	阴离子	络合物组成
TBP, tfac	Eu		Eu(TBP) ₂ (tfac) ₃
TBP, Sal	Ce—Eu, Dy, Er, Yb, Y		Ln(TBP) ₂ (Sal) ₃
TPPO, Me ₂ CO	La—Lu, Y	NO ₃ ⁻	Ln(TPPO) ₂ (NO ₃) ₃ (Me ₂ CO) ₂
TPPO, Me ₂ CO	La—Lu, Y	NO ₃ ⁻	Ln(TPPO) ₂ (NO ₃) ₃ (Me ₂ CO) ₂
TPPO, EtOH	La—Lu, Y	NO ₃ ⁻	Ln(TPPO) ₂ (NO ₃) ₃ · EtOH
TPPO, Sal	Eu		Eu(TPPO) ₂ (Sal) ₃
TPPO, ASal	Ce—Eu, Tb, Dy, Er		Ln(TPPO) ₂ (ASal) ₃
HFA, TBP	Dy, Ho, Er, Yb		Ln(HFA) ₃ · 2TBP
TTA, TOPO	Nd, Ho, Er		Ln(TTA) ₃ (TOPO) ₂
TFA, TBP	Eu		Eu(TFA) ₃ (TBP) ₂
HFA, DBSO	Eu		Eu(HFA) ₃ (DBSO) ₂

1) HFA——六氟乙酰丙酮; TFA——三氟乙酰丙酮。

PZL-TBP 与稀土多元络合物的组成和稳定常数 (20℃, $\mu = 0.1\text{mol/L NaNO}_3$)

稀土离子	络合物组成	络合常数 β_{ML}
La	La(PZL) ₃ (TBP) ₂	22.36
Pr	Pr(PZL) ₃ (TBP) ₂	24.87
Nd	Nd(PZL) ₃ (TBP) ₂	25.18
Sm	Sm(PZL) ₃ (TBP) ₂	25.30
Eu	Eu(PZL) ₃ (TBP) ₂	25.50
Gd	Gd(PZL) ₃ (TBP) ₂	25.65
Tb	Tb(PZL) ₃ (TBP) ₂	23.54
Dy	Dy(PZL) ₃ (TBP) ₂	23.82
Ho	Ho(PZL) ₃ (TBP) ₂	24.16
Er	Er(PZL) ₃ (TBP) ₂	24.28
Tm	Tm(PZL) ₃ (TBP) ₂	24.35
Yb	Yb(PZL) ₃ (TBP) ₂	24.76
Lu	Lu(PZL) ₃ (TBP) ₂	25.10
Y	Y(PZL) ₃ (TBP) ₂	24.12

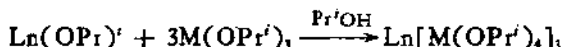
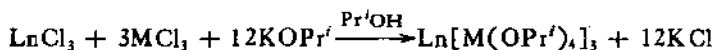
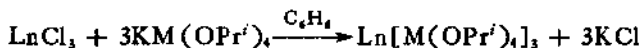
于 $\text{Ln}(\text{8HQ})_3$ 和 LnL_3 , 具有完全新的性质。

近年来还应用两相滴定法研究螯合剂与中性配位体 [如 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉酮 (5)——PZL 和磷酸三丁酯 TBP] 与稀土元素序列生成的多元络合物并测定其稳定常数。有关含 C—O, P—O 基团的一些重要稀土多元络合物列于表 22.64 中。

还有一类稀土的多元络合物属于离子缔合络合物。如 $\text{Ln}(\text{Ap})_6[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_3$, Ap 是尿素的衍生物, 与稀土离子生成络阳离子 $\text{Ln}(\text{Ap})_6^{3+}$, 再与 $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ 大阴离子生成离子缔合型多元络合物。又例如 $[\text{Ln}(\text{PyO})_6]^{3+}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, 其中 PyO 是吡啶氧化物。类似的例子还很多, 也有稀土离子是处于阴离子体系中, 例如 $[\text{R}_4\text{N}^+]_3[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ 等。

2. 双核或多核络合物

近年来, 为了合成可挥发性的稀土络合物, 制得了双金属醇盐, 其通式为 $\text{Ln}[\text{M}(\text{OPr}')_4]_2$, 式中 Pr' 为异丙基; R_E 为 La—Lu, Sc 和 Y; M 为 Al, Ga 或 In。它用下法制备:



这类络合物可溶于有机溶剂, 在减压条件有很大的挥发度, 在 180—200°C/0.1mmHg 下几乎可以定量地蒸馏。已知 $\text{Ln}(\text{OPr}')_3$ 的挥发度很低, 而 $\text{Ln}[\text{Al}(\text{OPr}')_4]_3$ 的挥发度却很高, 表明双金属醇盐有一定的结构, 它可能具有下面的螯合结构:

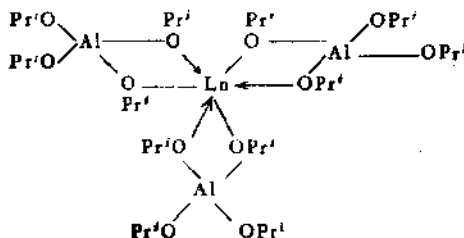


表 22.65 镧系三环戊二烯络合物的性质

$\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_8)_3$	颜色	升华温度, $^{\circ}\text{C}$ (10^{-3} — 10^{-4} mmHg)	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	有效磁矩 (B.M.)
$\text{La}(\text{C}_5\text{H}_8)_3$	无	260	295 ¹⁾	反磁
$\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_8)_3$	桔红	230	435 ¹⁾	2.46
$\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_8)_3$	淡绿	220	415 ¹⁾	3.61
$\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_8)_3$	淡红—蓝	220	380	3.62
$\text{Pm}(\text{C}_5\text{H}_8)_3$	黄—橙	145—260	—	—
$\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_8)_3$	橙	220	365	1.54
$\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_8)_3$	棕	—	—	—
$\text{Gd}(\text{C}_5\text{H}_8)_3$	黄	220	350	7.95—7.98
$\text{Tb}(\text{C}_5\text{H}_8)_3$	无	230	316	8.9
$\text{Dy}(\text{C}_5\text{H}_8)_3$	黄	220	302	10.0
$\text{Ho}(\text{C}_5\text{H}_8)_3$	黄	230	295	10.2
$\text{Er}(\text{C}_5\text{H}_8)_3$	粉红	200	285	9.44
$\text{Tm}(\text{C}_5\text{H}_8)_3$	黄绿	220	278	7.1
$\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_8)_3$	深绿	150	273 ¹⁾	4.0
$\text{Lu}(\text{C}_5\text{H}_8)_3$	无	180—210	264	反磁

1) 略有分解。

这一结构进一步为 NMR 法所证实。

如将 $\text{Ho}[\text{Al}(\text{OPr}^i)_3]_3$ 与乙酰丙酮作用, 可以得到 $\text{Ho}[\text{Al}_3(\text{OPr}^i)_3(\text{acac})_3]$ 和 $\text{Ho}[\text{Al}(\text{OPr}^i)_2(\text{acac})_2]_3$ 多核络合物。

23.7 稀土元素有机化合物

稀土元素有机化合物的研究是从 1954 年合成三茂稀土 $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ 开始的, 比二茂铁的发现只晚了 3 年, 但是已知的镧系金属有机化合物比起其他过渡元素来是少多了, 起初在曼哈顿 (Manhattan) 计划中曾列入这一研究项目, 希望这类络合物易于挥发并能用于同位素分离, 但未获成功。

稀土元素有机化合物可以分为三大类。

1. π 络合物

(1) 稀土与环戊二烯及其衍生物生成的络合物

已经合成出 15 种稀土元素与环戊二烯生成的络合物

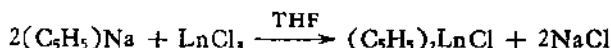
$\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$, 它是利用无水稀土三氯化物, 在四氢呋喃(THF)介质中, 与 $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ 作用而制得, 反应方程式为:



$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ 和一般过渡金属的环戊二烯络合物不同, 被认为是离子型键合。

镧系元素与三环戊二烯络合物的某些性质列于表 22.65。由表可见, 镧系三环戊二烯络合物对热是稳定的, 有固定的熔点。它们在减压条件下, 在 200°C 左右可以升华。除 Ce 外, 在干燥空气中是稳定的。与水作用生成环戊二烯和金属氢氧化物。

稀土离子与两个 C_5H_5 分子生成的络合物也曾制备出来, 它是 LnCl_3 与 2 当量 $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ 作用, 反应式是



式中 Ln 为 Sm, Gd, Dy, Ho, Er 和 Yb。它们的某些性质列于表 22.66。

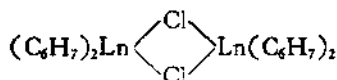
表 22.66 镧系环戊二烯氯化物的性质

络合物	颜色	熔点($^\circ\text{C}$)	有效磁矩 (B.M.)
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{SmCl}$	黄	无熔点, $>200^\circ\text{C}$ 分解	1.62—1.94
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{GdCl}$	无	无熔点, $>140^\circ\text{C}$ 分解	8.86
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{DyCl}$	黄	343—346, 分解	10.6
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{HoCl}$	黄—橙	340—343, 分解	10.3
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ErCl}$	粉红	无熔点, $>200^\circ\text{C}$ 分解	9.79
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ErI}$	粉红	270	—
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbCl}$	桔红	无熔点, $>240^\circ\text{C}$ 分解	4.81
$(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{GdCl}$	无	188—197	—
$(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ErCl}$	粉红	119—122	—
$(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{YbCl}$	红	115—120	—

甲基环戊二烯与 Nd 可以生成三(甲基环戊二烯)钕络合物。它是经过下列步骤制备的: 将无水的 NdCl_3 溶于 THF 中, 加入过量 $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_7)$, 在 Ar 气氛下, 搅拌, 放置。待抽掉溶剂后, 加热至 200°C , 于抽真空下升华, 可以得到蓝紫色的络合物 $(\text{C}_5\text{H}_7)_3\text{Nd}$

晶体。该络合物对空气和湿度非常灵敏。它属于离子型化合物，其中 Ln^{3+} 与每一环戊二烯间是通过静电相互作用的。每个 Nd^{3+} 与三个 $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5^*$ 环结合，从 Nd-C 键距离可知， Nd 与三个环上的 5 个 C 都是等距离的，用 $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ 去和另外 Nd^{3+} 上的一个环结合，所以每个 Nd^{3+} 周围有 16 个 C 原子配位。

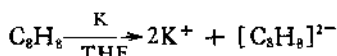
另外，在非极性溶剂中， $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_7)_2\text{Cl}$ 能形成氯桥以二聚分子存在



式中 Ln 为 Gd , Er , Yb 。近年来，测定 Yb 与 C_6H_7 络合物的结构为 $[(\text{C}_6\text{H}_7\text{Me})_2\text{YbCl}]_2$ ，证明两个 Yb 原子的确是由两个 Cl 桥连接起来的。还测定过 $[\text{Ln}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ 和 $[\text{Ln}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{THF})]_2$ (Ln 表示 Gd 或 Yb)，这二种二聚分子的挥发性较高，并发现它们都是顺磁性物质， Gd 络合物磁距为 7.70—8.18 B.M.，而 Yb 络合物的磁距为 4.53—4.85 B.M.

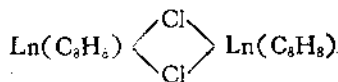
(2) 稀土与环辛四烯类络合物

环辛四烯 C_8H_8 能接受两个电子形成二价阴离子：



体系中含有 10 个 π 电子，按照 $(4n+2)$ 规则，属芳香性 π 体系，所以 $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$ 是共平面的，而 C_8H_8 本身却不是共平面的。

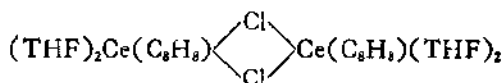
$[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$ 与环戊二烯阴离子类似，也能生成氯桥二聚分子形式的络合物



式中 Ln 为 La , Nd , Sm , Tb 。

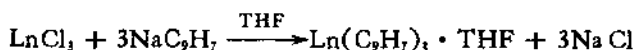
另外还能生成一种含有四氢呋喃溶剂分子的络合物：

* $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ 表示 C_5H_5 上有一个键与 Ln^{3+} 配位； $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 表示与 Ln^{3+} 配位为 5。



(3) 茛类 (C_9H_7) 的稀土络合物

这类络合物的组成为 $\text{Ln}(\text{C}_9\text{H}_7)_3 \cdot \text{THF}$, Ln 为 La, Sm, Gd, Tb, Dy, Yb。它可以通过无水镧系三氯化物与茛基钠在四氢呋喃溶液中反应来制备:



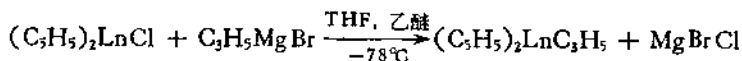
某些三茛基镧系四氢呋喃络合物的性质列于表 22.67。与环戊二烯基化合物一样,茛基化合物也是通过茛基中五元环上的 π 电子与金属结合的。

表 22.67 三茛基镧系四氢呋喃络合物的性质

络合物	颜色	有效磁矩, B.M
$(\text{C}_9\text{H}_7)_3\text{LaOC}_4\text{H}_9$	淡黄褐	0
$(\text{C}_9\text{H}_7)_3\text{SmOC}_4\text{H}_9$	深红	1.55
$(\text{C}_9\text{H}_7)_3\text{GdOC}_4\text{H}_9$	淡绿	7.89
$(\text{C}_9\text{H}_7)_3\text{TbOC}_4\text{H}_9$	淡黄	9.43
$(\text{C}_9\text{H}_7)_3\text{DyOC}_4\text{H}_9$	淡黄褐	9.95
$(\text{C}_9\text{H}_7)_3\text{YbOC}_4\text{H}_9$	深绿	4.10

(4) 稀土与环戊二烯、丙烯形成混合络合物

$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5)$, Ln 为 Sm, Er, Ho, La。这一混合络合物可用下列反应制备:



它不稳定,尤其对空气、水汽特别灵敏,接触后立即分解,但在 Ar 气中却十分稳定,甚至加热到 200°C 也不熔化。该络合物根据红外光谱鉴定,在 1533cm^{-1} 处有一强吸收峰,表明它包含一个 π -丙烯基— Ln^{3+} 键。

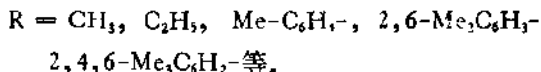
2. σ 络合物

稀土的 σ 元素有机化合物,即包括 $\text{Ln}-\text{C}$ 的 σ 键化合物,是从 70 年代开始才进行较多的合成与研究,例如三乙铈 $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、

三乙铕 $\text{Sc}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 等,它们由下列反应,在四氢呋喃溶剂中合成



此处 $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ 等,



3. 稀土的羰基络合物

现在已经制备了稀土 $\text{Nd}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Eu}$ 的羰基络合物。用电炉加热使稀土金属气化,维持金属气压很低,以保证蒸气中金属以单原子存在。然后与 CO 及 Ar 气混合共沉积制备,即将稀土金属原子和 CO 共沉积到 Ar 的基质中。应用这种基质隔离法 (Matrix) 能使生成的羰基络合物沉积于 Ar 气之中,最终产品用退火法来控制。将此沉积物放在 CsI 窗片上,于 $8-12\text{K}$ 温度,利用红外光谱来研究鉴定络合物的形成过程和结构变化。

制备中,还可以利用沉积后控制整个基质组分的退火,使金属原子与 CO 进一步反应,这时可以观察红外光谱各种谱带的出现和消失,并进行指认络合物结构的变化,其结果列于表 22.68 中。

表 22.68 稀土羰基化合物 CO 基伸缩频率 (cm^{-1})

Ln^{3+}	Pr	Nd	Gd	Ho	Eu	指 证
羰基伸	1989	1990	1986	1982	2000	$\text{Ln}(\text{CO})_4$
缩振动	1965	1965	1967	1961	1974	$\text{Ln}(\text{CO})_3$
红外频	1940	1940	1945	1929	1968	$\text{Ln}(\text{CO})_4$
率	1885	1891	1901	1902		$\text{Ln}(\text{CO})_3$
	1858	1861	1864	1859	1873	$\text{Ln}(\text{CO})_2$
	1835	1841	1841	1838		$\text{Ln}(\text{CO})$

羰基与稀土配位后,其伸缩振动频率向低频移动,而且与配位数有关,这一现象与其他金属羰基络合物是一致的,一般讲六配位的羰基络合物的频率最高,分子具有高对称性,应是八面体构型。

五配位的羰基络合物的频率约低 30cm^{-1} ，其构型有两种可能性，即 C_{4v} 或 D_{3h} 对称性。四配位也有两种可能构型，即四面体或正方形配位，它表现出羰基的伸缩振动频率更低一些。三配位为平面三角形结构。二羰基络合物为直线型。一羰基络合物为直线或弯曲状构型，它的频率最低，约为 $1835-1841\text{cm}^{-1}$ 。

从表中还可以看到，Pr, Nd, Gd, Ho 的羰基络合物变化比较规则。这是由于这四种稀土离子属于典型的稀土元素，其特征氧化数为 +3，具有较高的熔点和沸点，它们的物理和化学性质也表现出规则地变化。而 Eu, Yb 的熔点和沸点相应要低数百度，物理和化学性质与其他稀土也显然不同，所以 Eu 的羰基络合物的性质也特殊一些。

稀土羰基络合物中，稀土离子与羰基之间的键合问题，至今没有肯定的结论。一般认为羰基上碳原子的孤对电子，与稀土金属离子的空轨道以 σ 键形成配位。但因为 CO 碱性很低，仅仅靠 σ 配键不足以形成结合较强的络合物，它必然还有另外的键合——四配键，即稀土离子的 d 轨道或 $4f$ 轨道电子进入 CO 反键空轨道，而形成了四配键。在 CO 的反键轨道上增加电子云密度，将引起 CO 中 C—O 键的减弱，导致络合羰基的伸缩振动频率比自由羰基频率要低。当羰基的配位数低时，只有少数配位体接近中心 Ln^{3+} ，则形成的四配键较强，因此引起 CO 伸缩振动频率的降低就较多。

稀土元素有机化合物的研究仍处于开始阶段。就目前看来，这类化合物的用途至少有三方面，① 作为均相络合催化剂；② 作为有机合成的中间产物或试剂；③ 作为核磁共振研究方法的位移试剂。

2.4 稀土络合物的化学键和配位数

2.4.1 稀土络合物的化学键

近十年来，有关稀土络合物的结构和化学键理论方面的研究

十分活跃,出现了不少新的内容。稀土离子的正常价电子轨道共有九个,即一个 $6s$ 轨道,三个 $6p$ 轨道和五个 $5d$ 轨道。此外还有后备的价电子轨道七个 $4f$ 轨道。这些 $4f$ 轨道有时参与成键,有时不参与成键。所以 $4f$ 电子基本上是内层电子,它的价电子作用不明显。一般生成络合物的配位数为 6 时采用 d^2sp^3 杂化轨道,当配位数为 8 时采用 d^4sp^3 杂化轨道,但当配位数为 12 时,则用 $f^2d^2sp^3$ 杂化轨道。

在镧系元素离子的 $4f$ 亚层外面,还有 $(5s^2)(6p^6)$ 电子,由于后者的屏蔽作用,使得 $4f$ 亚层受化合物中其它元素的势场影响较小(在晶体或络离子中,这种势场称作晶体场或配位体场),所以镧系化合物的吸收光谱和自由离子的吸收光谱大致相同,都是线状光谱。或认为 $4f$ 轨道的作用较弱,有时只出现吸收谱带的轻度红移,可当做较弱的二级效应处理。

近年来,徐光宪等^[4]发展了适用于稀土元素化合物的 INDO 方法,对镧系化合物,特别是金属有机化合物进行了分子轨道法的系统研究。他们得到的结果表明,① 稀土原子与配位体原子的结合是一种带有不同离子性成分的共价键;② 稀土原子的 $4f$ 轨道基本是定域的,虽然 $4f$ 原子轨道的能量较低,但它与配位体电子云的重叠积分很小,所以基本上不参与成键。参与成键的是稀土原子的 $5d, 6s, 6p$ 轨道;③ 当 $4f$ 轨道中有未成对的电子时,它通过顺磁极化作用来影响 $5d$ 轨道,从而影响稀土元素的化学性质。

在镧系系列中,由于络合物的中心金属离子从镧 $\text{La} \rightarrow$ 镥 Lu , 离子半径逐渐减小,可以预料此系列络合物的共价性会逐渐增加,例如稀土的 β -双酮类络合物,随着镧系元素原子序数的增加,其相应络合物的挥发度也逐渐加大,可以表明这一效应的存在。

在稀土络合物中,与氧原子配位的络合物占绝大部分,稀土与氧的结合主要是电价键。如果这是正确的,则利用整个稀土系列络合物稳定常数的变化可以作为一种鉴定的方法。因为对于电价

键而言,其络合能力的强弱与核间距离 R 的平方成反比,与正负电荷乘积 (Z_+Z_-) 成正比,这时整个稀土序列络合物的稳定常数 $\log K$ 与 Z_+Z_-/R^2 有直线关系。而实验证明,有些情况下,并没有直线关系。另外,也有应用 $f-f$ 跃迁超灵敏光谱带作为稀土络合物配位键中共价程度检测的探针。

稀土络合物与碱土金属的络合物有一定的相似性(根据周期律中的对角线原理)。因此在生物体系中,可以镧系元素的示踪来代替 Ca^{2+} 的示踪,用以研究一些生命现象。其中二价镧离子 (Eu^{2+}) 的性质与碱土金属离子更为相似。

此外,在稀土的 π 络合物中,除了存在通常的 σ 键(指电子云分布为轴对称)、 π 键(电子云分布有一对称节面)外,还有新型的 δ 键(电子云分布有两个对称节面)和 ϕ 键(电子云分布有三个对称节面)。关于稀土与环多烯类络合物的研究工作还不多,估计这类化合物的催化活性和许多其他重要性质与这类络合物的结构与化学键的特性有直接联系。

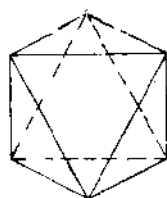
2.4.2 稀土络合物的配位数

稀土络合物中,稀土原子经常具有从 6 到 12 的各种配位数。配位数的大小首先决定于几何因素,即稀土离子的大小和配位体的几何结构,能否将配位体适当排布后容纳下来。其次也和成键能力直接相关。

稀土原子有七个正常价电子轨道和七个 $4f$ 电子轨道,它们之间可以生成形形色色的杂化轨道。所以稀土离子的配位数和几何构型是多样化的。这对于催化机理的阐明有重要意义。实际上,三价镧系离子的配位数是在 6—10 之间改变,对于二合配位体,如果它的配位基团较小,则经常出现较高的配位数。配位数小于六比较少见。但是,有时稀土有很低的配位数,如 $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 中, Ln^{3+} 的配位数只有 3。但在 $\text{La}(18\text{-冠-6})(\text{NO}_3)_3$ 中, La^{3+} 的配位数却高达 12。

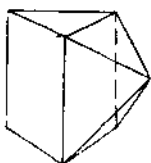
稀土离子的饱和配位在很大程度上决定于配位体的立体几何

六配位

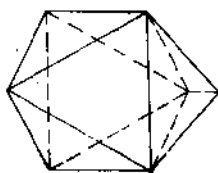


八面体

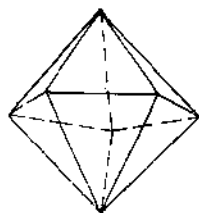
七配位



单冠三角棱柱

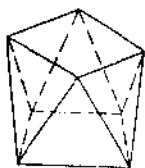


单冠八面体

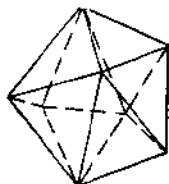


五角双锥体

八配位

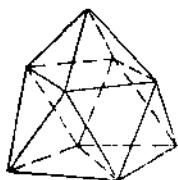


四方反棱柱体

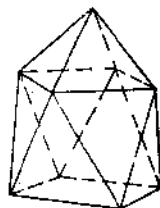


三角十二面体

九配位



三冠三角棱柱体

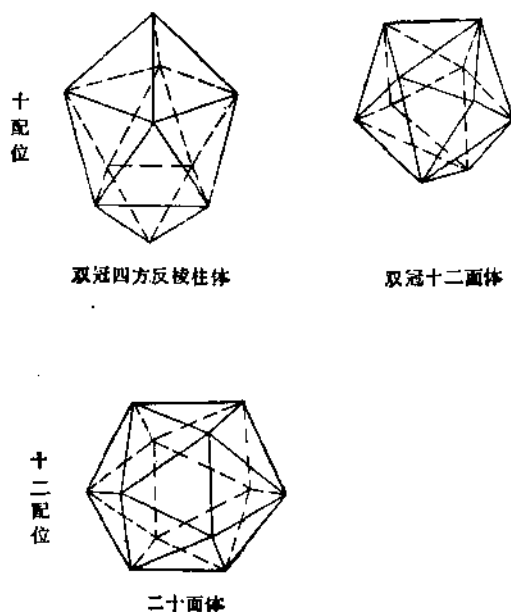


单冠四方反棱柱体

图 22.21 高配位数的

构型,但是稀土离子本身的性质也影响配位数。对于同一配位体,配位数从 $\text{La} \rightarrow \text{Lu}$ 降低,轻稀土的配位数比重稀土大一些。在生成螯合物时,螯合剂对络合物的稳定性起主要作用,当然螯环的大小对配位数也有影响。当与稀土配位的无机阴离子不同,也影响稀土离子的配位数,例如和 Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} 等结合时,配位数也会相应改变。

为了进一步阐明稀土离子的配位情况,在金属离子周围的配位层可以借用多面体模型来描述。金属离子常位于多面体的中心,而多面体的顶角代表了配位原子的位置,一些用来描述高配位数的理想多面体如图 22.21 和表 22.69,可以认为这一几何构型是造成对金属离子最大的屏蔽,并使得配位体之间具有最小的排斥作用。但是,用理想的多面体来描述配位数只是一种近似的方法。



理想多面体模型

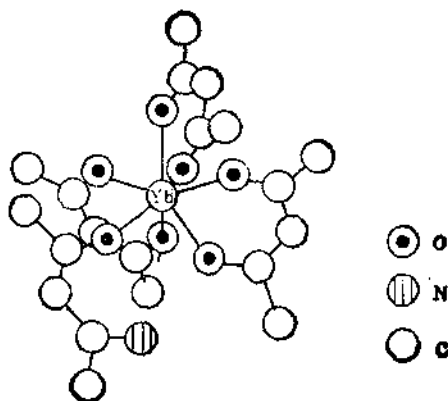


图 22.22 $\text{Yb}(\text{acac})_3 \cdot \text{Hacim}$ 的结构

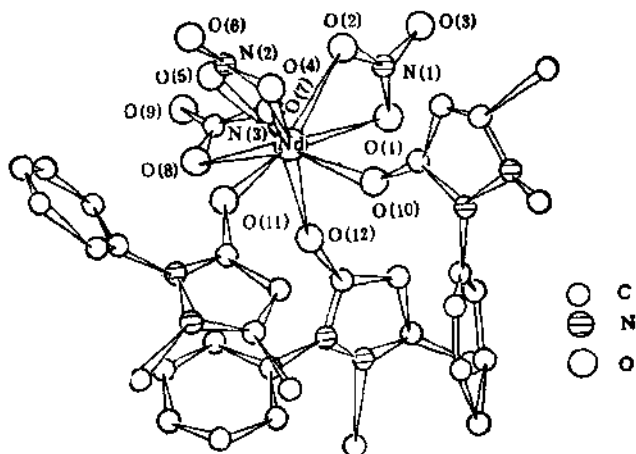


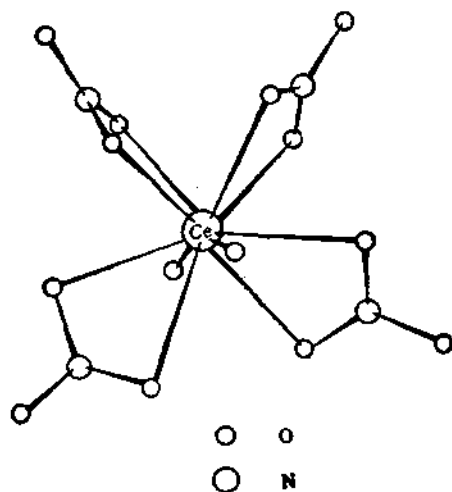
图 22.23 $\text{Nd}(\text{AP})_3(\text{NO}_3)_3$ 的结构

X 射线衍射法曾测得若干不同配位数的稀土络合物的结构。图 22.22 为 $\text{Yb}(\text{acac})_3 \cdot \text{Hacim}$ 络合物的结构，Yb 原子周围有七个氧原子，呈单冠三角棱柱体型，其中六个氧原子属于 acac（乙酰基丙酮），另一个氧原子来自 Hacim（亚胺基取代乙酰基丙酮）。

图 22.23 是 $\text{Nd}(\text{AP})_3(\text{NO}_3)_3$ 的结构，其中三个 AP（安替比林）的氧原子和六个硝酸根的氧原子形成一个三冠三角棱柱体围

表 22.69 高配位数与对应多面体图形

配位数	可能的几何构型
6	八面体、三方棱柱、五角单锥
7	单冠三角棱柱、单冠八面体
7	五角双锥
8	四方反棱柱体、三角十二面体
9	三冠三角棱柱、单冠四方反棱柱体
10	双冠四方反棱柱体
10	双冠十二面体
12	二十面体

图 22.24 $\text{Ce}(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)_4$ 的结构

绕着 Nd 原子,所以 Nd 的配位数为九。

图 22.24 为 $\text{Ce}(\text{TPPO})_2(\text{NO}_3)_4$ 的结构,其中 $\text{Ce}(\text{IV})$ 是十配位,八个配位氧原子来自硝酸根,另外两个氧原子由 TPPO (三苯

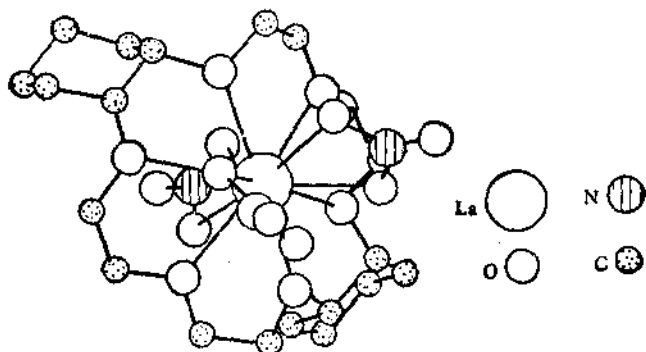


图 22.25 $\text{La}(\text{C-18-冠醚-6})(\text{NO}_3)_3$ 的结构

基氧化膦)提供。图 22.25 为 $\text{La}(\text{C-18-冠醚-6})(\text{NO}_3)_3$ 的结构, La 的配位数为 12, 六个配位氧原子来自冠醚, 另外六个氧原子由硝酸根提供。

从以上的叙述可以看出, 不同配位数的稀土络合物, 有着不同的几何构型。另外, 在镧系络合物中, 还会遇到混合配位和混合几何构型。例如正交晶体 $\text{Eu}_2(\text{Mal})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Mal 为丙二酸根), 分子中存在二个不等价的 $\text{Eu}(\text{III})$ 离子, 围绕其中一个 Eu^{3+} 离子的配位多面体是变形的四方反棱柱体, 而另一个 Eu^{3+} 周围占据着变形的三冠三角棱柱的九个氧原子。所以两个 Eu^{3+} 不仅构型不同, 而且配位数也不同, 前者为八, 后者为九。

关于配位数为十一的络合物比较少见。近年来才陆续有所报道。例如硝酸镧水合晶体 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 经 X 射线分析表明 La^{3+} 的周围有三个二合配位的硝酸根和五个水分子, 因而邻近有十一个氧原子, $\text{La}-\text{O}$ 键长 $< 2.9 \text{ \AA}$, 形成配位数为十一的结构。王耕霖等^[15-17]又报道过 1,8-萘并-16 冠醚-5 和 15-冠醚-5 与硝酸镧生成的络合物结构, 证实 La^{3+} 位于络合物的中心, 但未进入冠醚环的孔穴, 周围有十一个氧原子, 其中五个氧原子来自冠醚环, 另外六个氧原子来自三个二合配位的硝酸根, 其结构见图 22.26 所示。最近黄春辉等合成了配位数为十一的季铵盐稀土

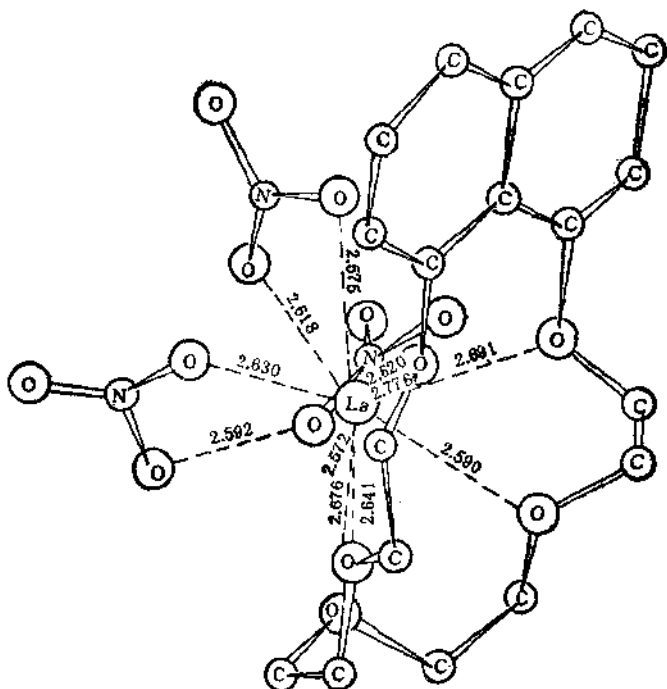


图 22.26 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}$ 的分子结构
 $\text{L} = 1,8\text{-}\text{萘并-16-冠醚-5}$

络合物,分子式为 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{31})]_2\text{Nd}(\text{NO}_3)_5$ 。实际上每一个晶胞中含有两个上述式量分子,两个钕离子各用一个硝酸根做为氧桥彼此相连,以双核络阴离子存在,每个 Nd^{3+} 周围有五个二合配位的硝酸根和一个连接两个 Nd^{3+} 的氧桥,形成十一配位数,这十一个 $\text{Nd}-\text{O}$ 键平均键长为 $2.57 \text{ \AA}$, 参见图 22.27 所示。

但是,在溶液中,络合物的实际配位数并不容易准确测定。尽管可以从溶液中分离出来的晶体,通过 X 射线研究结构,并根据这一结果进行推测,但是实际上在溶液中和固态中并不一定具有相同的结构,而且溶液中所存在的状态往往复杂得多,经常需要依靠多种实验方法对溶液的性质进行测定,根据综合实验结果进行估

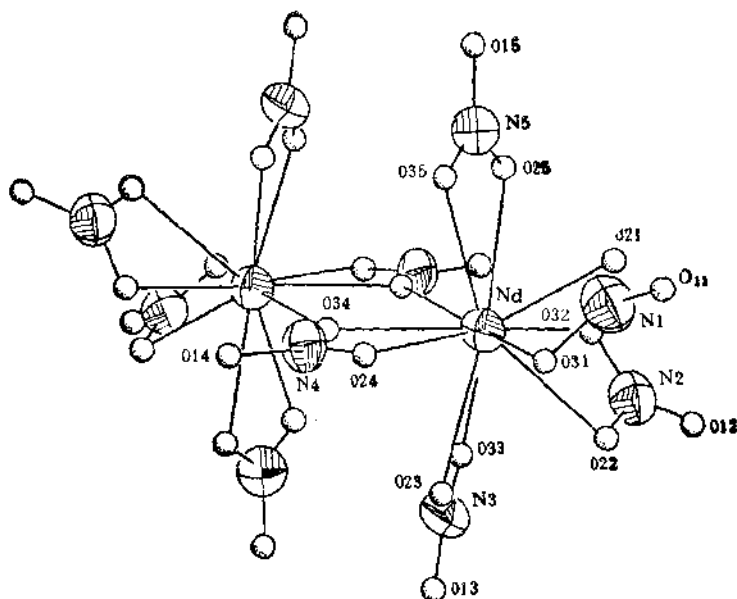


图 22.27 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})]_{10} \text{Nd}_2(\text{NO}_3)_{10}$ 的阴离子结构

测。

2.4.3 内界配位与外界配位

内界配位指配位体进入金属离子的内配位层里。如果配位体停留于中心离子的外配位层里，就叫做外界配位或外界络合。显然，外界配位对于体系的影响较小，引起能量及热力学函数 ΔS 、 ΔH 和 ΔG 等变化较小。

可以利用一些方法来鉴别内界配位与外界配位。例如生成内界配位络合物时，由于形成新的内配位键，则在配位体内部或多或少地改变了电子的分布，因此将引起红外光谱吸收频率的位移。而当配位体处于外界配位，其电子的分布仅受到轻度的影响，此时观察到的红外吸收光谱，应当没有很大的变化。

在水溶液中，稀土离子与 Cl^- 作用，过去认为不生成内界配位络合物，最近经 X 射线衍射研究表明， LnCl_3 在 10mol/L HCl 溶

液中, La^{3+} 与七个水分子及一个 Cl^- 配位。但从紫外、可见吸收光谱测定,发现 Nd^{3+} 在 $5-6\text{mol/L}$ Cl^- 的溶液中,其吸收光谱和 Nd^{3+} 水合离子没有区别,说明在此条件下 Nd^{3+} 和 Cl^- 不生成内界络合物。当 Cl^- 浓度再增大时,可以看到吸收带的红移、谱带变形和强度改变。这一变化认为是生成内界络合物而造成的。再如 Eu^{3+} 的吸收光谱变化较灵敏,当 Eu^{3+} 在 5mol/L LiCl 中, Eu^{3+} 的吸收光谱即和水合 Eu^{3+} 有较大区别。随着 Cl^- 浓度提高,这一差别加大,表明 Eu^{3+} 更易与 Cl^- 生成内界络合物。较重的稀土离子,如 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 等在 Cl^- 浓度为 $13-14\text{mol/L}$ 时,仍观察不到光谱变化,可能是这些重稀土离子在水溶液中不易和 Cl^- 生成内界配位络合物。

关于稀土络合物的内界与外界配位络合物研究并不多。对于一个特定配位体而言,那些因素决定络合物的内界或外界配位结构,都是不很清楚的。例如稀土离子与羧酸经常是生成内界配位络合物,而对位甲苯磺酸却易生成外界配位络合物。但是 X^- (卤化物)、 NO_3^- 、 SCN^- 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 等都易与稀土离子生成外界络合物,而 SO_4^{2-} 和 IO_3^- 易生成内界络合物。

近年来又应用超声波吸收法来研究内外界络合物,并用来鉴定区别内界或外界配位的存在。

2.5 稀土络合物的稳定常数与热力学函数

在 1945—1970 年间,关于稀土络合物的研究工作主要集中于稳定常数的测定,而且大多数是在水溶液中进行,只有少数例子是在非水溶剂中测定的。在水溶液中,络合反应可用下式表示,



配位体 L 的电荷关系未列入。与此对应的有络合物的逐级稳定常数 K 和累积稳定常数 β , 介质一般是固定离子强度的溶液。文献中虽然列出多种配位体的数据,但是,不同作者所得的数据,即使是对同一配位体也往往不同。这可能是由于实验方法、实验条件

的不同,如离子强度、温度等。

根据络合物性质的差异,稳定常数可用多种物理方法进行测定,如电位、电导、离子交换、pH 测定、液-液萃取和吸收光谱等。

从表 22.70 中所列的几种络合物稳定常数可以看出,稀土与这几种配位体生成络合物的稳定常数是大的,虽然它和 *d* 族过渡元素相比要小一些。

表 22.70 一些 1:1 络合物的稳定常数 $\log K_1$

Ln^{3+}	乙酸	乙醇酸	亚氨基二乙酸
Y	1.57	2.47	3.24
La	1.58	2.19	2.80
Ce	1.71	2.35	3.11
Pr	1.84	—	3.48
Nd	1.93	2.50	3.68
Sm	2.04	2.55	4.11
Eu	—	—	4.23
Gd	1.87	2.48	4.30
Tb	—	—	3.98
Dy	1.71	2.54	3.84
Ho	1.66	—	3.54
Er	1.65	2.61	3.25
Tm	—	—	2.86
Yb	1.69	2.72	2.55
Lu	—	—	2.51

观察整个稀土系列稳定常数的变化,可以明显地看出,对于每一个配位体而言,并不遵循同一的变化规律。决定络合物稳定性的主要因素是 Ln^{3+} 离子与配位体中配位原子之间的作用。一般讲,当 Ln^{3+} 的离子半径减小时,这一作用是单调地增强。其他因

素也很重要,因为络合过程实际上是配位体取代水分子,或者是新配位体取代原有配位体的过程,因此水合离子的性质,配位数的改变以及配位体的空间效应等因素的影响也不能忽视。

轻稀土元素,从镧(La)到铕(Eu)或钆(Gd),对于各种配位体,其第一级生成的1:1络合物的稳定常数,随着阳离子半径的减少,通常是比较均匀地单调地稳步上升,这一结果表明,对于轻稀土离子,上述因素起决定性的作用,而其他影响因素是不重要的。

重稀土元素络合物稳定常数的变化情况比较复杂,大致有三种类型。

① 随原子序数增加,离子半径减小,其稳定常数或多或少有规律加大;

② 从钆到镱稳定常数基本相同,变化很小;

③ 在镝(Dy)附近稳定常数增加到最大,然后一直降低。

上述第一种类型表现为简单规律性,说明主要是离子间库仑作用项引起的,这时只需考虑离子半径的影响,所以Y的位置应当在Ho-Er附近。第二和第三种类型则比较复杂,应当考虑到配位数的变化、空间效应和配位原子络合能力的差别等因素。

有关稀土络合物的其他热力学函数研究也有不少报道。从软硬酸碱理论来考虑,稀土离子是典型的硬阳离子,而研究过的配位体中,又大多是含有硬原子氧或氮的配位体。在水溶液中,硬-硬作用反应,是吸热反应。在多数情况下,生成硬-硬作用的络合物伴随着熵值大大增加,导致自由能降低,生成络合物。

以上讨论主要是第一级反应。关于生成稀土络合物的逐级反应热力学数据还比较少。在表22.71中列出一些有关数据。从中可以看出,随着逐级水合能的降低,逐级的熵增加值也随之减小,反应的吸热数值也相应降低。在某些情况下,吸热变为放热。在表22.71中, ΔG_0 是从量热法得到,这比从温度变化测定平衡常数的改变而求得的 ΔH_0 值更准一些。

稀土离子的总角量子数L与稀土络合物的热力学函数之间有

表 22.71 稀土离子与硬配位体逐级络合的热力学数据 (25℃)

配位体 SO_4^{2-}							
稀土离子	$I^{(1)}$	ΔG_1°	ΔG_2°	ΔH_1°	ΔH_2°	ΔS_1°	ΔS_2°
Sc^{3+}	0	-23.1	-9.5	26.4	16.6	166	87
Y^{3+}	0	-19.1	-11.4	15.1	3.1	115	49
	2	-7.0	-2.5	16.9	6.3	80	30
La^{3+}	0	-20.0	-10.6	13.6	5.3	113	53
Gd^{3+}	0	-19.9	-9.9	15.0	6.3	117	54
	2	-7.6	-2.4	16.5	7.1	81	32
Lu^{3+}	0	-19.9	-10.3	13.8	4.4	113	49
	2	-6.2	-3.0	17.8	6.3	80	31

配位体 乙酸根 Ac^-

稀土离子	$I^{(1)}$	ΔG_1°	ΔG_2°	ΔG_3°	ΔH_1°	ΔH_2°	ΔH_3°	ΔS_1°	ΔS_2°	ΔS_3°
Y^{3+}	2	-8.95	-6.7	-4.1	13.63	8.9	-0.6	75.7	52	12
La^{3+}	2	-9.04	-5.4	-2.9	9.12	6.7	3.5	60.9	41	21
Gd^{3+}	2	-10.62	-7.4	-3.4	7.82	5.8	1.3	61.8	44	16

1) I 为离子强度, mol/L;2) ΔG° , ΔH° 单位 kJ/mol, ΔS° 单位 J/mol · K.

一定的关系。例如羧酸、羟基羧酸、二元羧酸、氨基多元羧酸与稀土生成的络合物,其各种热力学函数与 L 作图,得出每个四分组部分都成一条直线,整个图形类似于倾斜的英文字母 W,或者呈压偏或变形的 W 形。图 22.28 为二甘醇酸与稀土离子的络合物 ΔG_1 、 ΔH_1 和 ΔS_1 和 L 的关系。可以看到,每个分组都呈现很好的直线关系,而且 Gd 是第二和第三分组的共同点。根据这一关系,我们可以估测钆络合物的 $\Delta G_1 \sim -7.7$, $\Delta H_1 \sim -1.2$, $\Delta S_1 \sim 2.14$ 。还可以发现,在有些体系中, Gd 并不是第二、三分组的共同点,而是分属于第二分组或第三分组。例如图 22.29,为稀土的 α -羟基异丁酸络合物,其 $-\Delta G$ 对 L 作图是倾斜的 W 形,其 Gd 属于第三分组。另一个例子,见图 22.30,为稀土的氨三乙酸络合物,其 $\log K_1$ 与 L 作图, Gd 属于第二分组。Gd 位置的变化,说明在不同的体系中,它有时接近轻稀土,有时接近重稀土,这对 Gd 的

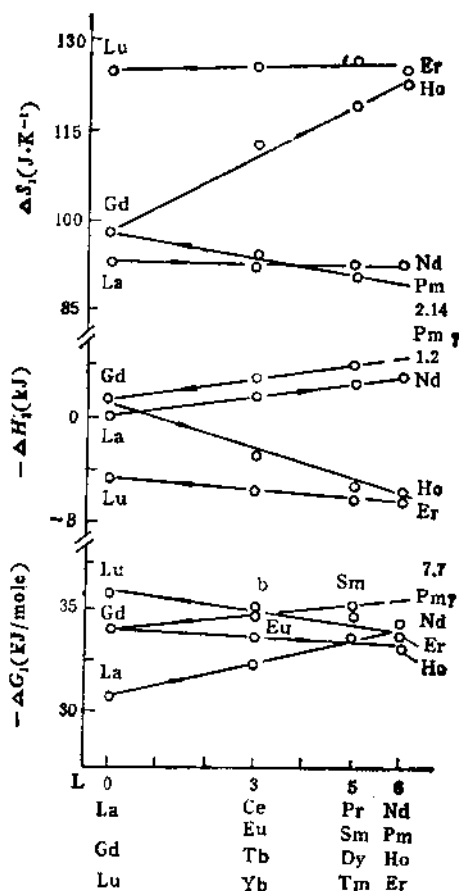


图 22.28 二甘醇酸与镧系络合物的 ΔG_1 , ΔH_1 , ΔS_1 和三价镧系的总角量子数 L 的关系 (图中? 表示 Pm 为估测值)

分离有一定参考价值。

上面介绍的是氧配位稀土络合物的一般热力学性质。由于在水溶液中,氮配位的稀土络合物极易水解,因此经常需要在非水溶剂中进行研究。对于非水体系,从不同温度下测定络合物稳定常数来求 ΔH 的方法,存在着较大的困难,而用差热法测定络合物

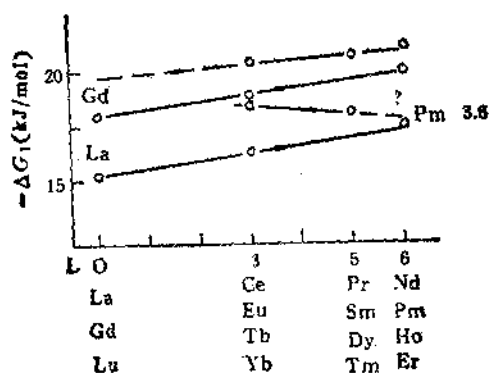


图 22.29 α -羟基异丁酸与镧系络合物的 ΔG_f 和三价镧系的总角量子数 L 的关系
(图中? 表示 Pm 为估测值)

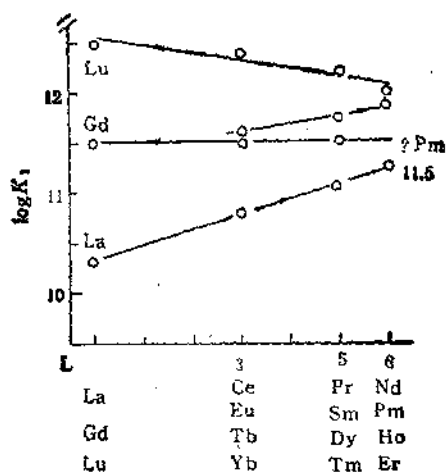


图 22.30 氮三乙酸与镧系络合物的 $\log K_f$ 与三价镧系的总角量子数 L 的关系
(图中? 表示 Pm 为估测值)

的逐级生成热焓, 实验方法比较易于可行。例如稀土的高氯酸盐与乙二胺、二乙三胺络合在无水乙腈溶剂中是很强的放热反应, 反

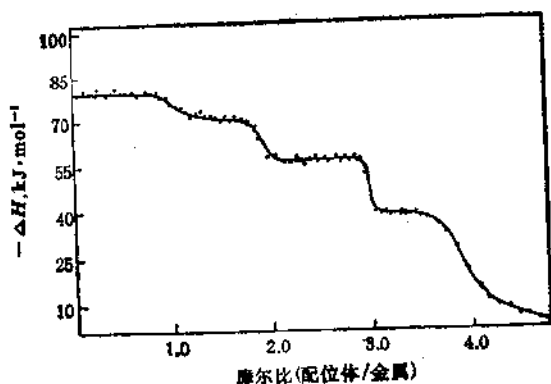
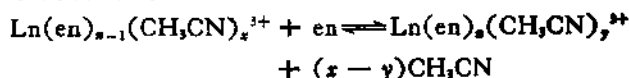


图 22.31 $\text{Gd}(\text{en})_3(\text{ClO}_4)_3$ 络合物生成过程的热焓变化曲线

应通式可以表示为



这和水溶液中反应很不相同。图 22.31 是高氯酸钆与乙二胺的反应过程热焓变化曲线，其他的稀土与此类似。每条曲线有四个

表 22.72 稀土离子与乙二胺、二乙二胺络合过程的热焓 $\Delta H(\text{kJ/mol})$

Ln^{3+}	乙 二 胺				二 乙 二 胺		
	$-\Delta H_1$	$-\Delta H_2$	$-\Delta H_3$	$-\Delta H_4$	$-\Delta H_1$	$-\Delta H_2$	$-\Delta H_3$
La	72.39	64.85	57.74	46.02	99.58	82.84	54.81
Pr	78.24	70.29	56.90	45.19	102.93	87.03	52.72
Nd	78.66	70.71	57.74	45.61	107.11	87.45	48.12
Sm	80.75	75.31	56.48	41.42	107.53	88.70	44.77
Eu	82.84	76.57	58.16	40.58	—	—	—
Gd	81.59	75.31	58.16	39.75	109.20	89.96	41.42
Tb	83.26	77.83	54.81	37.66	—	—	—
Dy	83.26	76.99	52.72	38.50	113.80	92.88	28.87
Ho	83.26	76.15	53.14	41.84	—	—	—
Er	84.10	78.24	54.81	48.12	117.57	98.32	25.94
Y	84.10	78.66	60.25	53.56	114.64	94.88	25.52
Lu	83.68	77.83	59.83	53.56	—	—	—

明显的平台,表明生成四种络合物 $\text{Ln}(\text{en})_n^{3+}$, $n = 1 - 4$ 。在曲线中的明显转折是热力学稳定络合物存在的特征。将测得的热焓变化数值列于表 22.72。此时热焓变化全是负值,与在水溶液中正好相反,这表明 $\text{Ln}^{3+}-\text{N}$ 键的生成。稀土高氯酸盐与二乙三胺生成的络合物,其热焓变化曲线呈现出三个平台,这表明生成热力学稳定络合物 $\text{Ln}(\text{dien})_n^{3+}$, $n = 1-3$ 。其 ΔH_f 的数据也列于表 22.72 中,可以看到 ΔH_f 值是单调地随着 Ln^{3+} 离子半径的减小而下降。这说明,第三个二乙三胺分子进入配位层时存在着空间阻碍效应,而且 ΔH_f 值的减小提供了在高配位络合物中,空间效应作为离子半径的函数的定量测量方法。

参 考 文 献

- [1] S.P. Sinha, *Complexes of the Rare Earths*, 1966. Pergamon Press.
- [2] D. K. Koppikav, P. V. Sivapullaiah, L. Kamakrishnan and S. Sounel-arajan, *Complexes of Lanthanide with Neutral Oxygen Donor Ligands, structure and Bonding*, **34**, 135 (1978).
- [3] 北京大学化学系稀有元素专业, 稀土与铈, **1**, 32 (1976).
- [4] К. Б. Якимирский, *Химия комплексных соединений редкоземельных элементов*, 1966.
- [5] A.E. Martell, *Coordination Chemistry*, 380, 465-466, 480-483 (1971).
- [6] В.Т. Панюшкин, Ю. А. Афанасьев, А. Д. Гарновский, О.А. Осипев, *Усп. Хим.*, **46**, 2105 (1977).
- [7] 中山大学金属系编,《稀土物理化学常数》,冶金工业出版社, 1978.
- [8] K.A. Gschneidner, Editor *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 3, 209 (1978); Vol. 4; North-Holland Publishing Company.
- [9] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, p. 276 (1978).
- [10] K. B. Yatsimirskii and N.K. Davidenko, *Coordination Chem. Rev.*, **21**, 223 (1979).
- [11] H. B. Silber, *Proceedings of the 12th Rare Earth Research Conference*, **1**, 9 (1976).
- [12] R. C. Mehrotra, P. N. Kapoor, J.M. Batwara, *Coord. Chem. Rev.*, **31**, 67 (1980).
- [13] 李振祥、倪嘉缙、黎乐民、徐光宪, 分子科学与化学研究, **4**, 281 (1984).
- [14] 任镜清、黎乐民、王秀珍、徐光宪, 北京大学学报(自然科学版), **3**, 30; 49, (1982).
- [15] 王耕森等, 中国科学, **5**, 406 (1982).
- [16] 万柱礼等, 化学学报, **40**(12), 1087 (1982).
- [17] 林永华、形彦, 化学学报, **41**(2), 97 (1983).

22.3 稀土矿物及提取

3.1 稀土矿物简介

稀土元素在地壳中的含量和许多金属相比还是比较丰富的，它们多以分散形式存在于某些造岩矿物的晶格中，但也可形成富集的矿物。稀土是 50 种以上稀土矿物的主要成分，不过矿床生成复杂，并且往往与其他金属矿共生。1979 年国外曾报道，根据 82 个已知矿山估算全世界稀土资源的总矿石量是，平均含 10% 稀土氧化物的矿石有 1×10^6 t，平均含 2% 的矿石有 $9 \times 10^7 - 1 \times 10^8$ t，平均含 1% 的有 2×10^9 t，平均含 0.1% 的 2×10^{10} t。此外也有人统计全世界稀土储量约 3×10^7 t，以钇为主的资源总储量约 17×10^6 t。稀土是亲石元素，地壳中还没有发现它的天然金属无水或硫化物，最常见的是以复杂氧化物、含水或无水硅酸盐、含水或的磷酸盐、磷硅酸盐、氟碳酸盐以及氟化物等形式存在。稀土通常与 Th, U, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, P, Ba, Sr, Pb, Mo, Sn 和 W 等矿床伴生。由于稀土的离子半径、氧化态和所有其他性质都近似，因此在矿物中它们常一起共生。如果天然浓集过程有利于体积较大的稀土离子，便得到铈族稀土矿物，而对较小的稀土离子有利时则形成钇族稀土矿物，但天然变化过程是不可能将它们完全分离开的。矿物中只有一、二种稀土元素特别富集，基本上是三价状态，很少为四价和二价。

在某些天然变化过程(例如风化作用、土壤形成、沉积效应和水解形成矿物等)，有可能使稀土获得一定程度的浓集。曾有某些矿物含铈量高的报道，大概是氧化作用形成的四价铈离子水解为难溶氢氧化物的缘故。在方解石、萤石、磷灰石和白钨矿中，三价稀土离子可以一定程度地取代有相近离子半径的 Ca^{2+} , Sr^{2+} 和

Pb^{2+} ，虽然这些矿物不能作为提取稀土的原料，但由于它们大量使用于制备肥料及其他产品，对于稀土工业还是有潜在意义，例如美国就从某些含稀土的生产肥料的磷灰石精矿中提取铈和重稀土氧化物；此外也有从磷灰石精矿所得的硝酸浸取母液用 NH_3 中和至 $\text{pH} \sim 1.8$ ，所得磷酸盐沉淀物中稀土含量为 21%。而在菱锆矿、碳酸铈矿、钛酸盐矿物、钾长石、磷氯铅矿及铅磷灰石，二价稀土离子（特别是 Eu^{2+} ）可以取代相近离子半径的 K^+ 、 Sr^{2+} 和 Pb^{2+} ，因而使某些上述矿物富含铈，但这浓集程度并不大。由于铈的变价使其呈现出不同的地球化学行为，在岩浆作用过程中，大量的长石类矿物析出会优先选择捕获二价铈，使岩浆中铈与总稀土的比值有降低的趋势，铈较其他稀土元素更易于趋向分散；而在岩浆期后热液作用过程或表生作用过程的氧化环境中，铈主要呈三价状态，与其他稀土元素密切共生，所以这时形成的稀土矿物（如独居石、易解石、晶质铈矿、萤石等）或沉积成因的矿物（如方解石、磷灰石），其中铈与总稀土的比值通常高于伟晶岩成因或岩浆成因的相应矿物。稀土与硅酸盐岩浆的普通三价元素（铝、铁）之间没有或很少有类质同像的现象，但三价稀土与钙、锶的类质同像现象却极为明显，钙能促使稀土元素富集，将其吸收到钙矿物的晶格中，当三价代替二价的阳离子后，为了补偿阴离子部分，在晶格中引入 F^- 或 OH^- 离子，或者以五价铈部分置换四价钛。

虽然许多种矿物含有稀土，但常常品位较低，只有少数达到可采掘的储量和有经济上的意义。铈族稀土主要来源是氟碳铈矿 CeCO_3F 、独居石 CePO_4 和铈硅石 $\text{Ce}_3\text{MH}_3\text{Si}_3\text{O}_{13}$ （ M 为 Ca^{2+} 或 Fe^{2+} ）。氟碳铈矿为蜡黄色，是六方晶体，比重 4.9—5.2，硬度 4—4.5，呈弱磁性，稀土含量约 65—70%，实质是混合的铈-铈氟碳酸盐，含少量其他铈族稀土，钇族更少（约 <1%），有痕量 Na，Ca，Mn，Si 和 P，很少或没有钍。有些国家为了避免独居石提取过程中的放射性污染（因废渣难以处理），进口氟碳铈矿和稀土氢氧化物的数量正在增长，稀土氢氧化物中含氧化物约 70%，近年来轻稀土精矿主要是氟碳铈矿，独居石次之，根据 1973 年统计，世界

稀土总产量约 71% 来自原生矿 (主要是碳酸盐矿床), 20% 来自砂矿。国外产氟碳铈矿的有美国、刚果共和国、马达加斯加、巴西和苏联等国, 一般都是露天采掘。美国是出口最多的国家, 从加利福尼亚州帕斯山的磷酸盐岩露天矿床中开采, 矿石储量为 $5.513 \times 10^6 \text{t}$, 品位是 7.25%。帕斯山的矿体很像一种侵入火成岩, 侵入于前寒武纪变质岩 (基本上是黑云母花岗片麻岩) 中, 矿体含有 10—20% 氟碳铈矿 (个别地区高达 40%), 20—40% 重晶石-天青石, 基体是碳酸钙, 含有少量菱锆矿、硅石、磷灰石、方铅矿、赤铁矿和独居石。

虽然全世界很多地方都报道过发现有独居石, 但只在澳大利亚、马来西亚、印度、巴西、美国、南非、埃及、斯里兰卡和北、南朝鲜等地有丰富的含量。独居石总是以晶体状态存在, 可以长得比较大, 属单斜晶系 ($a:b:c = 0.9693:1:0.9256$; $\beta = 103^\circ 40'$), 通常是各种菱形或棱柱形, 一般为半透明, 颜色从淡黄至棕色, 甚至为黑色, 有时可观察到带点红色或绿色。在光学上具有显著的双折射现象。比重为 4.9—5.5, 主要由钍和重元素的含量而定。硬度是 5.2—5.5, 呈弱磁性到中磁性。纯的独居石实质上是铈-镧的正磷酸盐, 通常含 50—60% 稀土, 其他铈族较少, 钇族含量则更少, 只有个别地区 (如加拿大) 的独居石钇族超过 4% 的。由于工业上大量处理独居石, 所以仍可从此获得不少钇族产品。世界各国所产的独居石组成并不相同。过去独居石曾主要是提取钍的原料, 它一般含 ThO_2 5—10%, 个别地方的含量很低 (0.1—0.2%), 而斯里兰卡的竟含 ThO_2 达 28.20%, 钍的含量有的地方如此高的原因曾有过多种解释, 某些作者认为是由于钍石 ThSiO_4 可与独居石生成固溶体的缘故, 在独居石中没有出现单独的 ThSiO_4 相, 而是 Th^{4+} 取代了 Ce^{3+} 或 La^{3+} , 并在正磷酸盐的基团中硅置换磷。独居石存在少量 Ca, Mg, Fe, Al, Zr, Mn, Be, Sn 和 U 等元素, 由于含放射性元素镭、钍和铀, 所以有 α 蜕变产生的氡。印度特拉凡科尔的独居石还有 ^{208}Po , ^{211}At 和 Pm。从钍、铀和铅的含量可测定独居石的年龄。独居石精矿主要来自近代重砂和砾石组

成的松散表生矿体。澳大利亚是从海滨砂开采,主要是为了提取钛铁矿和锆英石,而马来西亚则是采锡船采锡的副产品,都来源于重金属砂矿床,是岩石矿床风化后漂积于海岸或河岸,容易开采。世界各地的独居石都是用与采掘黄金相同的方法,从砂矿中开采,然后以跳汰、摇床、螺旋选矿等重选法进行粗选而得混合粗精矿,产品除独居石外,还可能有磁铁矿、钛铁矿、金红石、锆英石、石榴子石、铌铁矿、钽铁矿、黑稀金矿、铌钽矿、金和铂等,混合粗精矿用磁选、静电选和浮选等各种方法的组合流程进行精选,有时还必须往精选作业中穿插干、湿两种重选法处理。

钇族矿物主要有黑稀金矿、磷钇矿和硅钽铀矿。黑稀金矿 $Y(Nb, Ta)TiO_6 \cdot xH_2O$ 是广泛分布和储量比较丰富的矿物,国外有黑稀金矿砂矿床的主要是美国爱达荷州及加拿大、挪威等国,它含 13—35% 钇族、2—8% 铈族、20—23% TiO_2 和 25—35% $(Nb, Ta)_2O_5$, 矿物主要是提取铌和钽,稀土作为副产品。磷钇矿 YPO_4 是四方晶体,含 54—65% 钇族、约 0.1% 铈族、3% ThO_2 , 3.5% U_3O_8 , 2—3% ZrO_2 和 4% SiO_2 , 它在化学组成与独居石相似,不过主要为钇族元素,磷钇矿没有报道过有很大的富矿,马来西亚出产量较多,它在伟晶岩还是比较普遍存在,但数量上不如独居石。硅钽铀矿 $Y_2M_3Si_4O_{10}(M \text{ 为 } Fe^{2+} \text{ 或 } Be^{2+})$ 通常是不透明的淡绿黑色晶体,含 35—48% 钇族、2—17% 铈族、11.6% BeO 和微量钪,有时铈族稀土的比例相当大,它一般存在于伟晶岩中,瑞典、挪威、美国的得克萨斯州和科罗拉多州出产较多。此外钇族稀土还有其他来源,例如加拿大近年来安大略省 Elliot 湖地区前寒武纪石英砂砾岩铀矿的酸浸渣成为提取钇的主要原料,精矿提铀后留下的残渣含全部稀土,其中 14.3% 铈族,85.7% 钇族, Y_2O_3 却占了总量的 51.4%。

在经过选矿以前,天然矿石或矿砂中的稀土含量基本上都是比较低的。国外的矿床中以美国帕斯山为最高,其他如澳大利亚的海滨砂矿,含稀土氧化物 0.1—0.5%,印度的海滨砂矿含稀土氧化物 1—2%,苏联科拉半岛洛沃捷罗湖及 Khibina 含磷灰石的

碱石浸入岩中稀土氧化物 0.5%，马来西亚、巴西和美国佛罗里达州的砂矿有稀土氧化物 0.1—1%，北、南朝鲜、马尔加什、利比里亚的矿床稀土氧化物为 0.05—1%，加拿大安大略省前寒武纪古砂矿铀矿石中有稀土氧化物 0.05%。估计有含稀土氧化物稍低于 2% 的 7×10^6 t 低品位铀矿石（主要是钍族稀土）埋藏在澳大利亚昆士兰州的 Mary Kathleen 矿床中，另外 6×10^6 t 含有相当量稀土氧化物的选矿厂尾矿也是可以利用的。

格陵兰西南端附近的Kvanefield铀钍矿床（稀土主要以独居石等形式存在），估计储藏约 2×10^7 t 低品位铀矿石，平均含 0.03% 铀和 0.09% 钍，另有 3×10^7 t 平均含 0.02% 铀和 0.06% 钍的矿石，它们的稀土氧化物估计约 0.5%，主要组成是钍族稀土，对这些矿床曾大量采过铀的矿样，但仍未投入工业生产。非洲布隆迪小型生产氟碳铈矿的 Karonge 矿山，是处于片岩内方解石矿脉中，矿床与碳酸岩共生。在非洲已发现其它几个可能是重要的含稀土碳酸盐矿床，其中马拉维的 Kangankeend 山，估计最少有 1×10^7 t 平均稀土含量为 2% 的矿石，几乎全部是钍族稀土，该矿由独居石、菱铈矿、铁白云石、菱铁矿、重晶石、磷灰石和团块状萤石等组成。肯尼亚的蒙巴萨附近的 Mrima(Jombo) 碳酸岩碱性杂岩体中，埋藏有 3×10^7 t 独居石和含黄绿石的矿石，平均含稀土 1% 以上。据报道，在坦桑尼亚的 Panda 山 (Mbeya) 碳酸岩和南非的 Glenover 碳酸岩中有大量低品位到中品位的矿石。在巴西的阿拉克沙，科罗拉多的波德海湾类似的碳酸岩杂岩体，还有加拿大几个矿区的碳酸岩杂岩体，都包含大量平均含 1% 或更多的稀土矿物，稀土元素主要是与 U, Th, Nb, Fe 和 P 共生，以黄绿石、独居石和磷灰石的形式存在。

我国稀土资源丰富，储量大，分布广，大约总储量的 98% 在内蒙古白云鄂博矿区，是世上罕见的沉积变质——氟、钠交代型铈、稀土、铁矿床，因此应该首先考虑其开发和利用的问题。它除富含稀土外，还有相当数量的铁、铈、氟、钍、磷、锰、锆和钛等有用元素，并且稀土矿物颗粒细，种类也多，主要是氟碳铈矿和独居石；所以

一方面有可能综合提取各种有价值元素,使资源更好为四个现代化服务,另一方面却给选矿和冶金工艺增加不少困难,需要我们结合祖国的资源深入开展科学研究工作。白云鄂博矿区的稀土含量情况是,一般矿石中稀土氧化物为百分之几,多者是百分之十几,个别达百分之几十;富集带则含氧化物在 7.2% 以上,稀土矿石的边界品位为百分之一。白云鄂博矿中经济价值高的钐、铈、铈比外国的矿石都富,这是很重要的特点,分配特征是:(a) 稀土含量最高者是氟碳铈矿和独居石,它们含钐、铈、铈都较高;(b) 易解石类矿物中最富钐、铈、铈;(c) 铈褐钨铀矿中钐和铈的含量比一般稀土矿物高;(d) 氟碳钙铈矿含铈也较高。

我国特有的离子吸附型稀土矿床在国外尚未见有报道,它规模大,约占我国总稀土量的 0.8%。虽然矿床含稀土量低,但由于易采冶,而且富含铈族元素,是我国提铈的主要来源,有很大的工业价值。经过各单位研究得知,构成花岗岩风化壳离子吸附型铈族稀土矿床的基岩的时代为燕山早期中阶段,主要由白云母花岗岩组成,黑云母花岗岩在其中作残留体分布,前者是后者自交代作用的产物。各类岩石均较富硅与碱金属,其中 $K_2O > Na_2O$, 挥发组分的含量亦较高,有利于稀土的原生矿化。基岩中的稀土配分特征是构成不同风化壳离子吸附型稀土矿床的基础。在白云母花岗岩中,铈族稀土含量大大超过钐族稀土, $\Sigma Y / \Sigma Ce = 2.5 - 3.5$ 。在矿区黑云母花岗岩中,铈族含量稍大于钐族, $\Sigma Y / \Sigma Ce \approx 1$ 。而在矿区东部的黑云母花岗岩中,钐族超过铈族一倍以上, $\Sigma Y / \Sigma Ce = 0.47$,这与白云母花岗岩中的稀土配分恰为相反,说明黑云母花岗岩在蚀变为白云母花岗岩的过程中,稀土元素发生了一定的演化,铈族稀土相对富集。花岗斑岩与流纹斑岩中稀土配分特点是钐族含量大大超过铈族, $\Sigma Y / \Sigma Ce = 0.24 - 0.43$,构成与白云母花岗岩迥然不同的特色。

原生岩石与矿物在风化壳中多遭破坏与分解,而代之以在表生环境中稳定的新矿物组合。矿区风化壳在垂直剖面上,从上到下按风化程度的差别可分残坡积层、全风化层、半风化层。各层之



图 22.32 风化壳剖面示意图

I 残坡积层；II 全风化层；III 半风化层；IV 基岩。

间，半风化层与基岩之间均呈渐变关系，其剖面的一般特征如图 22.32 所示。

稀土元素在岩石的风化过程中，特别是原岩中的氟碳钙铈矿、氟碳铈矿等矿物的分解，其赋存状态与分布特征也发生了较大的变迁。稀土在风化壳中的存在形式有三种：(a) 呈阳离子吸附于粘土矿物表面；(b) 呈独立矿物形式，在花岗岩风化壳主要为磷铈矿、独居石、铈铈矿、铈铈矿等，在流纹斑岩与花岗斑岩风化壳中主要为氟碳铈矿、独居石、异相硅铈铈矿等；(c) 呈类质同象或微色体分散于长石、石英等造岩矿物或锆石等副矿物中。将吸附稀土离子的粘土用盐溶液淋洗或浸泡，稀土绝大部分可通过交换转入溶液，而粘土矿物的成分与结构不变，如果将它在常温下再放进稀土离子的溶液，又能吸附稀土并迅速达到或超过原有的品位，矿物的这种特性为工业生产提供良好的条件。

3.2 矿物富集

选矿是从原矿中得出大部分有用成分的一系列连续的作业。多数稀土矿物比重在 4—5 左右，呈弱磁性，与伴生矿物的物理化学性质差异不大；而且工业上重要的矿物氟碳铈矿，性脆易碎或矿粒本身很细，所以选矿常常是很复杂的过程。独居石的开采和选矿都比较容易。

选矿前先要把矿石破碎，因它通常嵌布着有价矿物。有用成

分嵌布愈粗,需要破碎程度就愈小,而且磨矿操作简单,所得精矿纯净,回收率较高。对细粒嵌布的矿石就应当磨得更细,有些极细嵌布的,其中不同组分仅当磨成薄片放在显微镜下才能识别。矿石的碎细程度和采用的选矿方法、品粒的嵌布性质有密切关系。一般选矿前要将已碎矿石或原矿筛分,就是按粒度大小分成各种级别。这对提高选矿效果是必要的。

3.2.1 重选

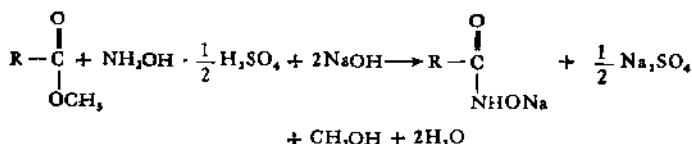
重选一般用于矿物的粗选。砂矿中的独居石经常与锆英石、钛铁矿等一起共生,当独居石矿含有砾石、卵石以及其他岩石碎屑时,则首先利用筛分机除去粗粒废石尾矿,细粒的筛下产品送入重选。如果原矿中没有上述杂质(如澳大利亚某些地区的海滨砂矿),采掘机采出矿后直接进入重选。重选的目的是最大限度地除去石英及其他比重较小的硅酸盐矿物,得到含90%重矿物的重砂,另一个目的是分离出比重在3—4之间的大部分难选矿物(通常在摇床上进行),如果这些难选矿物不在这一段抛出,那么下一步的分选就会遭到困难。因为这些矿物的非磁性部分由于导电性不同,将分别进入金红石和锆英石精矿中,使它们贫化;而含铁石榴石与尖晶石将和电气石一样,使弱磁性的独居石精矿贫化。

风力选矿多半是在缺水或寒冷的矿区采用,空气的密度和粘度比水小得多,因而矿粒在空气的落下速度要比水大30—35倍,分离效果差,所以精矿作业全部是在水中进行的,风力选矿一般仅用于初选。风力摇床可以从含有钛铁矿、石榴石及独居石的磁性产品中排除石榴石,因为石榴石的导磁率处于钛铁矿和独居石之间,用磁选不易将其排除。尽管石榴石和钛铁矿的比重十分接近(分别为3.9—4.2和4.7),但是前者矿粒近似圆形,在倾斜的床面上容易滚到尾矿端,因此可用风力摇床排除,经一次选别后,石榴石含量从5.9%下降到1.3%。此外,还可以从弱磁性产品中初步富集独居石,通过一次选别,精矿中独居石的含量从给矿时的19.1%提高到58.8%,回收率72.2%。

3.2.2 浮选

浮选是稀土的主要选矿方法，从 60 年代开始国外有许多报道，烷基羟肟酸是浮选稀土矿物有效的捕收剂，我国在这方面也作了不少研究，表明它可以优先浮选稀土，有效地简化选矿工艺，提高稀土的选别指标，对不同矿石性质适应性也较强。

制取烷基羟肟酸有各种方法，工业上可用硫酸羟胺水溶液处理 C_{7-12} 脂肪酸甲酯合成 C_{7-12} 烷基羟肟酸(称 UM-50 药剂)，反应为：



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 。为了降低生产成本，可使用卡普隆生产中廉价的 12—14% 硫酸羟胺水溶液，它还含有 6—11% 的游离硫酸和 25—30% 的硫酸铵。上述反应结束后，在搅拌和冷却下加入硫酸至 pH 为 4—5，析出油状的烷基羟肟酸，即所谓酸式的药剂，含有 65—70% 的游离烷基羟肟酸、7—20% 脂肪酸和 15—18% 水。若直接在选矿厂生产药剂，可制成 2—4% 烷基羟肟酸钠的水溶液，不必制成酸。酸式药剂能长期保存，在储存时有可能结晶，但只需稍许加热就能熔化。烷基羟肟酸与稀土矿的相互作用是属于化学吸附。药剂机理的研究表明，烷基羟肟酸在弱酸性介质中能与稀土离子生成稳定的络合物，它比相应的油酸盐易溶，所以很容易从矿物表面上洗掉。与通常使用的脂肪酸相比，烷基羟肟酸的捕收能力较弱，而选择性较强。

国外选别某些稀土混合矿时将矿磨至 80—85%—0.074mm，以 UM-50(0.1—0.12kg/t)、苏打(1kg/t)和水玻璃(0.4kg/t)在 pH9.6 时浮选稀土。稀土粗精矿于 70—80℃ 下用苏打(3kg/t)和 ОП-10(0.5kg/t) 通蒸汽吹洗，在通蒸汽吹洗后精矿进行两次

精选。处理混合矿时用 UM-50 代替油酸，总稀土和氧化钇的回收率分别提高 5.6%、7.5%。

印度海滨砂矿是世界最大的砂矿床之一，目前开采的主要地区是喀腊拉和马德拉斯邦。当喀腊拉地区风季的时候，由于空气湿度上升，磁选和静电选矿机的生产能力以及矿物分选效率显著下降，因而对砂矿的浮选流程进行广泛研究。试验表明 UM-50 可用作捕收剂进行分离，矿物的可浮性顺序为：锆石、独居石、石榴石、钛铁矿。水玻璃在浓度为 50mg/L 时能抑制钛铁矿和石榴石的浮游，而氟硅酸钠在 50mg/L 可抑制石榴石。此外，浮选动力学研究表明，矿物的浮选速度基本上可用一次方程式表示。在一些矿物试验中，浮选速度在中性介质最大，而酸性和碱性介质却显著下降。浮选速度随矿物粒度的增加而下降，却随捕收剂浓度升高而增大。对于每个粒级的颗粒来说，在中性介质捕收剂浓度为 20—25mg/L 范围内，浮选速度增加得最小。

国外曾试验了一种降低 UM-50 药剂用量的方法，就是把它配成碳氢化合物的溶液形式使用。 C_{6-10} 的烷基羟膦酸实际上是不溶于石油类的碳氢化合物，但是试验表明，酸式的 UM-50 药剂可溶于各种石油类的碳氢化合物——煤油、矿物油和石脑油等。这可能是 UM-50 中含有羧酸而使烷基羟膦酸溶解度增加的缘故。如果 UM-50 中的 C_{7-} 羧酸含量大，或者添加少量的高级醇和其他极性有机物质，都可以提高 UM-50 的溶解度。在温度 26—28℃ 以上溶解 UM-50 较好，因这时它是处于液体状态。由 25% UM-50 煤油溶液配成不稳定的 3% 乳浊液，其 pH 值只有 5 左右，并在制备几分钟内就发生分层，可是在最适宜的 pH 值范围内，其分散性在一小时左右实际上不起变化。对乳浊液的稳定性起决定作用的因素是 pH 值，不管 UM-50 在碳氢化合物溶液中的含量及乳浊液的浓度如何，其 pH 值都应该保持在 8—9.5 范围内。使乳浊液稳定的最方便的方法，是添加氢氧化钠或苏打来提高乳化剂的 pH 值。但乳浊液的 pH 值高至 10 以上就要变坏，因为这时烷基羟膦酸生成钠盐，从有机相转入水相，在许多情况下

伴随而来的是降低了药剂的选择性。常用的表面活性物质可用作乳浊液的稳定剂。通过试验表明,应用烷基羟膦酸煤油溶液的乳浊液作捕收剂,在选别某些矿物时(例如钛铌钽矿)可以显著降低用量。

我国使用烷基羟膦酸浮选稀土矿取得了很大成绩,例如包钢有色三厂等从稀土氧化物 24% 的粗精矿可得稀土氧化物达 60% 的稀土精矿,回收率大于 50%,另外还获得一个中等品位(36—41% 稀土氧化物)的稀土次精矿,使稀土总收率达到 89%。试验采用一次粗选,多次扫选的工艺流程。粗选及头几次扫选直接获得高品位稀土精矿,后几次扫选获得稀土次精矿。

此外我国还试验了新型捕收剂苯基膦酸选别稀土矿物,所用原料稀土粗精矿为:稀土氧化物 29.24%, Fe 11.56%, F 8.89%, 采用其他药剂还有氢氧化钠、水玻璃和明矾。通过粗选、多次扫选流程,取得了稀土精矿品位 60.34% (氧化物)和回收率 81.19% 的较好效果。试验具有如下特点:(a)在给矿稀土品位较低,铁、氟品位较高的条件下,可以取得较好的稳定技术指标;(b)苯基膦酸无色、无味、无毒、溶于水、选择性好、稳定性高,并且对原矿和工艺条件适应性强,(c)水玻璃用量少,为 1kg/t 以下;(d)搅拌和浮选时间短,使用设备台数少;(e)粗选、扫选精矿为最终精矿,可以无中矿,流程结构简单,便于管理。

对于由氟碳铈矿和独居石构成的稀土精矿,如果能将这两者进行分离,在冶炼工艺方面是有利的,我国在试验中是将矿物 500℃ 焙烧,然后进行浮选,分离效果是:氟碳铈矿精矿的稀土品位 78.23%,纯度 94.41%,氟碳铈矿回收率 85.95%;独居石精矿的稀土品位 62.6%,纯度 80.16%。

3.2.3 化学选矿法和冶金选矿法

这二种方法是综合过程,对于处理复杂的多金属矿很有意义。化学选矿法又称为化学处理,在于使矿物的化学组成改变,得出化学精矿,它包括焙烧、烧结、团矿、浸出、离子交换和溶剂萃取等方

法。它仍属于矿石加工的初步阶段,一般只得到半成品(如金属氧化物)。冶金选矿法是先对矿物进行各种冶炼处理,然后再对冶金的半成品进行分选。

稀土矿中有时不但是共生元素多,而且以几种或十几种矿物形态存在,脉石矿物的种类也很多,它们的物理化学性质(如比重、浮游性、磁性)虽有差别,但界限不十分明显。而且稀土矿可能嵌布粒度细,最小者至 $0.002-0.004\text{mm}$,还有一部分稀土分散在其他矿物之中,用一般选矿的方法不能回收各自精矿内。对这些难选矿物如果在选别过程加上化学处理或冶炼操作,往往可收到很大的成效。虽然这样在选矿流程增加一些操作,但可以大大简化成品的生产步骤。例如含稀土氧化物 59.6% 和重晶石 12% 、粒度 -150 目的精矿,加碳酸钠于 850°C 焙烧 2 小时,使氟碳铈矿与重晶石颗粒之间的比重差别扩大,用水浸出过量的碳酸钠及反应生成的硫酸钠、氟化钠后,再用摇床重选,最终产物中的稀土氧化物含量高达 96.6% ,还有 2.25% 的重晶石,稀土平均收率为 93% 。对于仅含重晶石脉石矿物的精矿,可不必费此周折,直接氧化焙烧使氟碳铈矿分解,再以稀酸浸出稀土,就可与含重晶石的残渣分离。

美国加利福尼亚州的大规模氟碳铈矿矿床,经过筛选、重选、磁选、静电选及浮选等方法进行了研究,其结果是需采用高温浮选、酸浸出、焙烧等方法组成联合流程进行工业生产。原矿含稀土 $7-10\%$,经添加适量的调整剂,矿浆加温到沸腾,然后送至浮选,所得精矿含稀土 63% ,经酸浸后使品位提高到 72% ,浸渣再经焙烧含稀土氧化物为 90% 以上。生产中采用高温浮选使脂肪酸完全吸附于稀土矿物,脉石(特别是重晶石和方解石)的选择性被抑制。

对于嵌布粒度极细小而又种类多的矿物,可以考虑采用加碳高炉火法选矿的方法,可使有用元素获得分离以便进一步处理。高炉把矿石中的元素分为三类:(a)铁、铈、磷和部分锰熔融为铁水;(b)稀土、钍、氟、钽、铀和部分铈在炉渣;(c)矿石中的结晶

水、二氧化碳以及低熔点的易挥发物进入炉气。适用于高炉冶炼的矿石范围较广。通过碱度和冷却速度控制所得的炉渣，不是玻璃体而是稀土工业矿物，其中发现有两种富稀土矿物——铈氟硅石和铈镧铈石，含稀土氧化物为 57.5%，46.15%。炉渣主要的脉石矿物有枪晶石、萤石、钙钛矿。用螺旋溜槽-摇床-离心机和单一摇床两个方案，都可选出不同等级的人造精矿，选矿指标较好。

3.3 矿物分解及混合稀土的提取

稀土矿物的分解方法多年以来做了极其大量工作，表 22.73 中概括它们的一些情况。虽然目前工业上主要采用硫酸、氢氧化钠或碳酸钠的分解方法，但由于考虑到实际需要不同形式的化合物、各种分离提取步骤、或者选矿得到相当纯的矿物时，就可以采用其他较贵的化学物质处理。

用盐酸或硝酸与硅铈钇矿的作用已有过详细研究，当研磨至 20—100 筛孔的矿物与热浓盐酸接触就可以迅速起反应，使稀土进入溶液，剩下的残渣大部分是石英和没作用的硅铈钇矿颗粒，后者可用筛子回收并重新处理。如果残渣是淡灰色或白色，就表示分解完全。曾有人认为没有必要将硅铈钇矿进行很好细分，只要通过 20 筛孔就可以了，这时不溶的石英是容易分离的大体积颗粒，但是将太细分的颗粒进行反应时，石英会成为悬浮的胶体状态，过滤困难，甚至在得到稀土氯化物溶液以前需要蒸发至干。盐酸与大部分其他稀土硅酸盐矿物都可以作用，特别是褐帘石和铈硅石。有人试验在加压下用浓盐酸可使独居石全部分解，情况很好。为着从稀土和钍中除去钍，由独居石矿所得 pH 为 0.4 的 HCl 溶液(钍含量为 2.98g/L，以 TiO_2 计)，加热到 80—90℃，用热的 10% 鞣酸水溶液处理，将混合物加热，只有钍几乎全部被选择沉淀下来，过滤，滤液中钍含量降低到 0.03g/L，沉淀可用 HCl 酸化的 NH_4Cl 溶液洗涤。为着从氟碳铈镧精矿制取氯化稀土溶液，在 540—815℃ 将矿焙烧 1—4 h，至 CO_2 完全除去，再将焙烧渣

表 22.73 各种处理方法对稀土矿物的反应

	硝酸	盐酸	硫酸	氢氟酸或氟化物熔融	硫酸氢盐或焦硫酸盐熔融	氢氧化钠或碳酸钠溶液	氢氧化钠或过氧化钠熔融	碳酸钠熔融	氯化作用	加碳焙烧
碳酸盐类	反应完全	反应完全	反应完全	不反应	反应完全	反应缓慢	不反应	可以反应		
氟化物类	反应不完全	反应不完全	反应完全	—	反应完全	反应不完全	反应完全	反应完全	几	全
磷酸盐类	稍有反应	加压时可以反应完全	反应完全	可以反应	可以反应	反应完全	可以反应	反应完全	乎	
硅酸盐类	可以反应	反应完全	反应完全	迅速反应	反应缓慢	一般都可以反应	反应完全	与硼砂反应完全	全	部
钽 钇 矿	不反应	不反应	反应不完全	反应不完全	反应不完全	反应很不完全	反应一般都不完全	反应不完全	都	反
钛酸盐类	反应不完全	反应不完全	可以反应	反应完全	反应完全	反应缓慢	可以反应	反应完全	反	
铌钽酸盐类	不反应	不反应	反应不完全	反应完全	反应完全	反应不完全	可以反应	可以反应	应	
含铀矿物	可以反应	可以反应	可以反应	迅速反应	反应完全	可以反应	反应完全	反应完全		

磨碎至粒度 0.005—0.01mm, 按照焙烧渣与 HCl 的重量比 1:1 至 1:5, 用 1—5% HCl 溶液于 25—50℃ 浸出 (6—24h)。美国铝业公司用含稀土氧化物 60% 的氟碳铈矿为原料, 经氧化焙烧成氧化物, 这时铈变成较难溶于酸的二氧化铈, 以盐酸浸出, 过滤, 残渣为铈富集物, 滤液经萃取除去铁和铅等杂质, 再用 P_{204} 萃取分组, 然后提取单一稀土。浓硝酸与褐帘石、铈硅石也可以很好作用。英国专利报道, 以浓硝酸浸出煅烧过的氟碳铈矿的含水矿浆, 可直接得到适于溶剂萃取的硝酸稀土溶液。我国在含磷中性萃取剂方面做了不少工作, 如果能从选矿中得到纯度高的矿物, 分解后的硝酸盐溶液直接萃取可以缩短生产流程。

氢氟酸可使一些难作用的矿分解, 例如铈酸盐、钽酸盐、钛酸盐和钛硅酸盐的矿物, 这时需要使用铅的设备, 最好还要有排放气体的装置。粉状黑稀金矿在反应前先加入两倍重量的水, 再加入工业用的浓酸, 作用开始时是冷的, 然后物料发热, 在几分钟内分解完毕, 硅以 SiF_4 形式挥发掉, 从反应的混合物中除去过量酸, 然后加入矿物重量 6—8 倍的水, 铈、钽、钛、锆和六价铀进入溶液, 过滤, 以几滴氢氟酸酸化的水洗涤, 残渣为稀土和四价铀。用钠或钾的酸式氟化物熔融比使用氢氟酸更简便, 同样可与最难分解的矿作用, 但是所得稀土氟化物比由氢氟酸生成的更难溶, 因这时产物部分是稀土与碱金属氟化物的络合物, 如果要转变为其他稀土化合物, 必须用水洗涤氟化物, 以浓硫酸除去氢氟酸。用氟化钠和硫酸氢钾混合物熔融, 或者用硫酸和氢氟酸共同反应, 分解矿物更加迅速。

以碱金属的酸式硫酸盐或焦硫酸盐熔融, 对分解稀土矿物与氟化物熔融是同样有效, 它的优点是可以充分延长反应, 细分的铈酸盐、钽酸盐或钛酸盐都可用此法分解。硫酸氢钠较钾盐使用普遍, 因为后者与稀土生成的硫酸复盐溶解度更小, 这方面可以根据实际需要进行掌握, 例如对于主要含钇族稀土的矿物, 由于钇族稀土的硫酸复盐溶解度比较大, 所以选择硫酸氢钾较好, 生成溶解度更小的钾复盐。使用本法时加热要小心, 注意避免物料沸腾溢出,

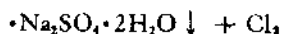
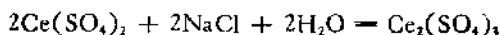
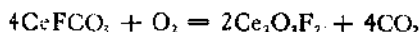
当液体流动性较大并且没有气泡放出时,升高温度至红热,同时连续搅拌以避免生成紧密的块状固体,它会包着没作用的矿物颗粒,熔融物冷却后,要先粉碎才加入水,以免由于硫酸盐和稀土硫酸复盐的水合作用而结合成固体硬块。所得稀土硫酸复盐经洗涤除去其他杂质,加入水及 HCl 溶解,用氨水可沉淀出稀土氢氧化物。下面介绍一些常用的矿物分解及提取方法。

3.3.1 硫酸法

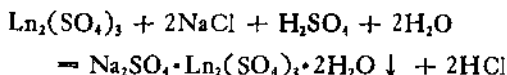
浓硫酸常常用于分解稀土矿物,这是处理矿物的经典方法,具体过程已有大量资料报道。硫酸法可以适用于多种矿物,例如独居石、氟碳铈矿、磷钇矿、铈硅石、褐帘石、硅铈钇矿等。这是强烈放热反应,如果操作进行合适,一次作用就可得到含有全部稀土的溶液,但有研究工作证实,在某些情况为着收回全部稀土,残渣需要第二次处理。反应后不溶的残留物为石英、金红石、锆石等,钍常有少量与稀土一起进入溶液。采用处理独居石的方法作用黑稀金矿,反应进行不完全,残渣中含有20%未作用的矿,因而有人建议在加压下进行反应,使浓硫酸与矿物混合成均匀的糊状物后,在高压釜升温至400—410℃,维持15 min,稀土和铀都转变为可溶的硫酸盐。如果配方中酸过量,并且温度不高于250℃,钍可进入溶液;但当矿砂和酸的重量相等,加热的温度又较高,则钍变成不溶物,不过出现这情况很少。浓硫酸与氟碳铈矿作用时,铈以三价形式存在,反应为:



但如果生产上精矿与酸局部没混合均匀,则由于氟碳铈矿在焙烧过程中铈被氧化,使水浸出液会含有少量四价铈,在 NaCl 沉淀稀土复盐时可能出现氯气:



稀土精矿常含有萤石或其他含钙矿物,反应中生成硫酸钙,当用水浸取焙烧产物时,硫酸钙可以有少量溶解,而且浸取液酸度一般为1N,这样浓度的 H_2SO_4 会使硫酸钙的溶解度有所增加,根据 $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 25—50℃ 相图数据,硫酸钙的溶解度随 H_2SO_4 浓度升高而稍有增大,在约 7—9% 为最大值,其后又开始减小,以 NaCl 或 Na_2SO_4 从硫酸溶液沉淀稀土复盐时,由于硫酸钙或者硫酸钙钠复盐的溶解度都相当小,一部分可以被载带下来,使后来获得的氯化稀土含有钙的杂质。将稀土以硫酸复盐沉淀进行分离铁锰磷等杂质效果很好,而且晶体易沉淀、过滤和洗涤,如果矿物的重稀土含量较低,基本上也可以固溶体形式与轻稀土一起沉淀。由于含 Nd^{3+} 量常常较高,复盐呈淡红色。考虑到随温度升高而溶解度降低,所以在近沸腾时沉淀,反应为:



近年来对稀土硫酸复盐相图的研究,可以认为上述反应式是正确的。例如重稀土的 25℃ 体系 $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, 轻稀土的 75℃ 体系 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, 都只存在一种复盐固相 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。在 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 的 150°、200℃ 体系, H_2SO_4 和 Na_2SO_4 相当大的含量范围仍然是 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 浓度要到 70% 以上和 Na_2SO_4 浓度也较大时才会出现另一种复盐 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。

硫酸焙烧稀土矿的产物加水浸取时,维持酸度在 1mol/L 左右是必要的,因可防止铁的水解。图 22.33 示出硫酸浓度对 $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ 的溶解度的影响,在 15℃ 以下,硫酸量增加会使硫酸钕溶解度减小。当用 NaCl 沉淀稀土复盐,比用 Na_2SO_4 会减小沉淀中的钙含量,生产实践中已证明这事实,这可用相图的数据来加以说明,在 $\text{NaCl-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系,随着 NaCl 浓度增大 CaSO_4 的溶解度升高,当 NaCl 约 11—17% 时达最高值,其后又逐渐下降,但仍比纯水中显著增大。而 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系, Na_2SO_4 浓度升高会使 CaSO_4 溶解度减小,到约 7—8% 时才开始加大。因此

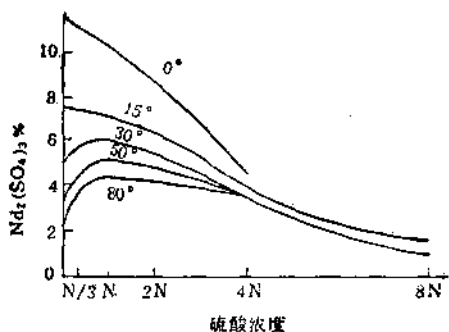


图 22-33 硫酸浓度对硫酸铈溶解度的影响

洗涤硫酸复盐沉淀，用硫酸钠和氯化钠混合物比单纯用硫酸钠的溶液，从经济上和减小复盐的钙含量都是有利的。

对于钇族元素含量高的矿物，硫酸复盐沉淀还可以将稀土进行分组(中、重稀土相对含量很小的溶液则分组很困难)。例如日本专利报道，将稀土和钍(Y_2O_3 54.5%，钇族 22.4%，铈族 20.4%， ThO_2 2.7%) 51% 和 P_2O_5 26% 的 >100 目的磷钇矿，加浓 H_2SO_4 于 260℃ 加热 2 h，然后搅拌冷却，与 1.78% 的 Na_2SO_4 溶液于 <25℃ 混合，搅拌 8 h，过滤。溶液用 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 和液态氨处理，使 $pH = 1.3$ ，于 80—90℃ 搅拌 1 h，过滤，在 900℃ 煅烧 2 h，产品含 Y_2O_3 69.5%，钇族 25.5%，铈族 1.7%， ThO_2 3.3%。

有色金属研究总院曾对包头稀土精矿进行了硫酸强化焙烧-萃取法生产氯化稀土的工业试验，其强化焙烧的目的主要有：(a) 在窑尾 6m 的低温带，使精矿与硫酸充分作用，达到比较完全的分解；(b) 在窑头 5m 高温带，将物料中的残余硫酸尽可能地赶走，并生成焦磷酸钍、焦磷酸钙、盐基性硫酸铁、氧化铁等不溶物，留在水浸渣中以达到与稀土分离的目的。其工艺条件为：硫酸/矿 = 1.1，窑头平均温度 918—970℃，窑尾平均温度 240—250℃，窑转速 1r/min，焙烧时间 140 min，焙烧矿外形为细粒部分表面显红色，精矿分解率 96.7%，磷除去率 95%，铁除去率 98%，钍除去率 >99%。本法虽然可以处理含稀土氧化物 35.75—61.8% 的矿

物,但品位越高效果越好。当将焙烧矿投入水中浸出时,不同时间的浸出情况如表 22.74 所示。

表 22.74 焙烧矿水浸时间对稀土、磷、铁浸出效率的影响

精矿品位 (稀土氧化物%)	水浸时间 (h)	水浸液成分 (g/L)			
		CeO ₂	Fe	P	酸度
56.67%	1	24.1	0.032	0.206	0.16mol/L
	2	24.1	0.030	0.201	0.16mol/L
	3	23.6	0.163	0.208	0.17mol/L
	4	23.4	0.158	0.208	0.16mol/L
61.8%	0.5	26.9	0.05	0.11	pH = 1.5
	1.0	26.8	0.05	0.10	pH = 1.5
	1.5	26.9	0.05	0.10	pH = 1.5
	2.0	26.5	0.08	0.10	pH = 1.5
	2.5	26.5	0.08	0.11	pH = 1.5
35.75%	1	11.6	0.06	0.10	pH = 2
	2	12.4	0.06	0.14	pH = 2
	3	12.9	0.10	0.10	pH = 2
	4	13.4	—	—	—
	6	13.9	1.10	0.13	pH = 2

试验结果表明对高品位矿稀土的浸出速度较快,1h 已达到平衡,而硫酸铁水浸速度较慢,随着时间的延长水浸液内铁含量增加较多,因此生产中要及时过滤,而含 35.75% 的低品矿,焙烧后颗粒较硬、较粗,稀土一般需要 5—6h 才能浸出完全。水浸液中微量铁、磷等杂质可通入氨除去,为着防止 pH 升高时会生成各种形式的碱式磷酸稀土沉淀,要预先分析溶液中的磷铁含量,当磷高于 0.1g/L 时,就适当地加入三氯化铁至 Fe/P 值为 3—4,通氨后首先形成 FePO₄ 沉淀,剩下的 Fe³⁺ 在 pH3.6 以上时形成 Fe(OH)₃ 沉淀,当 pH 值高于 4.3,磷铁钍均可降至 1mg/L 左右,溶液中 CeO₂ 含量在通氨前后基本上不变。

将所得磷酸稀土溶液进行单级萃取或连续萃取试验,都取得

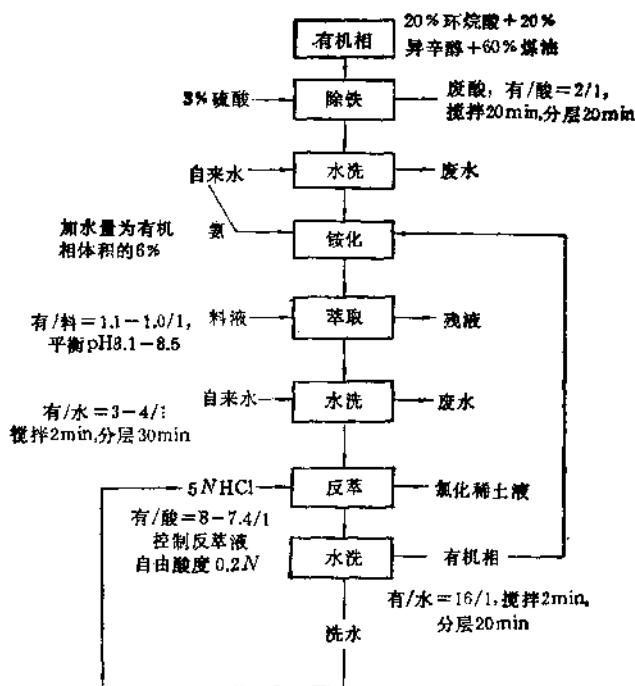


图 22.34 单级萃取制备氯化稀土工艺流程

良好结果(图 22.34—22.35),

在萃取中转型的残液,不但稀土含量在 10mg/L 以下,而且氟和钍也分别在 1mg/L, 0.1mg/L 以下,均达到了国家排放标准,残渣中还含有 40—60g/L 硫酸铵,可直接作为农肥使用。本法的一个重要特点是使钍和其它放射性子体全部生成难溶于水的化合物而留在水浸渣中,这就使萃取转型等工序成为非放射性操作,氯化稀土的比放可小于 1×10^{-8} Ci/kg。水浸渣主要成分是 CaSO_4 , BaSO_4 , 氧化铁、碱式硫酸铁等,渣率 40%,含钍约 0.4%,比放为 5×10^{-8} Ci/kg,属低放射性渣,需单独处理。渣经过长期水浸泡实验,证明其中钍不溶解。本法适合于浓硫酸供应方便和三废要

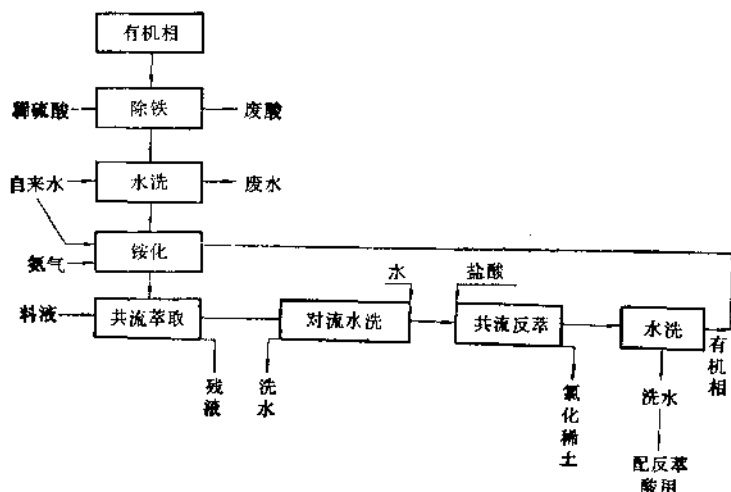


图 22.35 共流连续萃取制备氯化稀土工艺流程

求不严的山区。

3.3.2 氢氧化钠分解法

浓硫酸分解法虽然对各种矿的适应面广（包括稀土含量和杂质状况），但是氢氧化钠法却有不少优点，例如对设备腐蚀小和三废处理比较好。自 1975 年美国最大浓硫酸法工厂“钾碱化学公司”和浓硫酸法创始公司“英国钽有限公司”关闭以后，处理独居石一般用碱分解法，如法国隆-普朗克公司、美国格莱森公司、印度稀土有限公司、巴西独居石生产机关等。

为了防止公害和减少处理三废费用，世界各国稀土精矿分解的生产工艺出现了“碱法”代替“酸法”的趋势。工业上用碱液分解独居石已有很久的历史了，其一般流程如图 22.36。

国外曾有氢氧化钠低温蒸煮法从氟碳铈镨矿提取稀土的专利报道，50% NaOH 溶液与含 Ln_2O_3 70% 的矿物在低于溶液的沸点（130—150℃）加热，与其他工艺相比，这时低温蒸煮无需定期补水（这常常引起危险的溅跳），碱与矿之比约为 1.5:1。将所得氢氧化物在 500—700℃ 煅烧，铈氧化为 CeO_2 ，用 HCl 浸出除铈外的其他稀土。

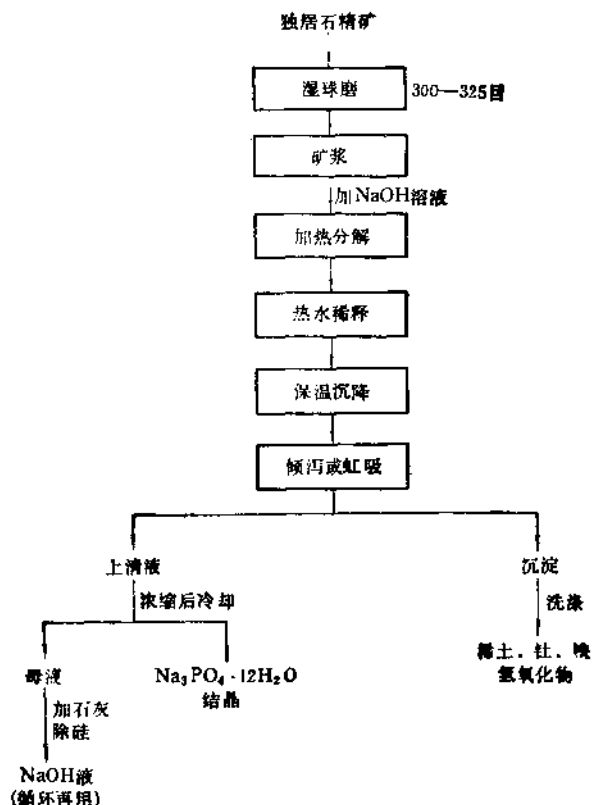


图 22.36 氢氧化钠溶液分解独居石流程略图

1979 年日本专利报道, 当碱/矿=0.8/1 时加压分解氟碳铈矿可以完全。日本三井公司在碱/矿=0.65/1 加压分解高品位包头稀土矿, 稀土分解率可达 99.5%。图 22.37 说明升高温度对稀土分解有利。

计算分解稀土矿物和主要杂质矿物所需烧碱的理论量约为精矿量的 0.6 倍左右。常压碱煮时碱/矿=1.5/1, 碱过量的目的是使反应向生成物方向进行。由热力学计算稀土矿物分解反应的热焓 $\Delta H > 0$, 为吸热反应, 而加压碱煮提高了反应温度, 反应平衡

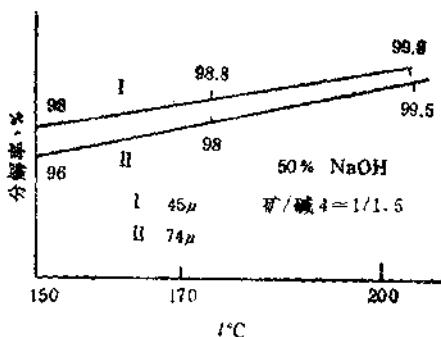
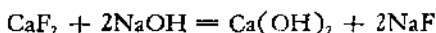
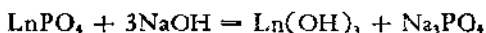
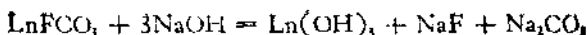


图 22.37 稀土分解率与温度关系

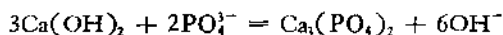
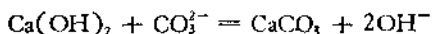
常数随之增大,有利于分解矿物,因此加压时提高温度有可能补偿降低碱用量所带来的影响。此外温度升高后,溶液粘度下降和压力增大均有利于碱液向固相扩散,加快反应速度,所以加压碱煮使碱耗降至接近理论用量是可能的。

氢氧化钠分解法不如硫酸法适应范围广,必须用含钙量低和稀土氧化物达 60% 以上的精矿才能满足工艺要求。当矿物含钙量高时,不仅影响稀土产品的质量和收率,而且使碱煮后水洗除磷效果差,酸浸取的稀土溶液中磷酸根量大,阻碍采用萃取法进行分离,因溶液酸度减低时就会出现磷酸稀土沉淀。国内曾有人比较详细研究此问题,使用的矿物成分为 Ln_2O_3 55.5%, P 8.25%, CaO 8.48%, P 3.23%。实验条件是将精矿置于机械搅拌的蒸煮器内,碱液浓度 60%,分解温度 140°C,分解时间 6h,碱用量比分解独居石的量大,即矿石:碱 = 1:2 至 1:3 (固液比为 1:3.3 至 1:5),反应后用水将浆料洗出,稍加稀释,真空吸滤,用 1% 碱溶液洗渣,滤液与洗液合并,测定其氟及磷含量,以精矿中氟及磷含量为基准,计算出精矿碱煮后脱氟完全,而脱磷却仅达 26%。

一般独居石在上述分解条件下脱磷率为 90% 以上,而碱用量仅为矿石重的 75%,实验使用的稀土精矿远较独居石为细,而脱磷率反而低,这可能是钙在反应过程中起变化的原因,碱分解过程的作用为:



这些反应基本上是定量进行的, 但反应产物会进一步相互作用, 如:



根据热力学数据, 计算上述反应的标准自由能分别为 -17.44 和 -92.38kJ , 而且 CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的溶度积很小, 因此认为进行上述反应是合理的, 这些难溶沉淀在独居石表面形成不溶膜阻碍了它与碱液的反应。曾试验了机械手段消除不溶膜的方法, 将精矿经球磨碱煮, 脱磷率从 26.33% 增加至 30.43% , 效果并不显著, 碱煮渣经酸浸后稀土的溶解率也仅达 $70-80\%$, 说明精矿在球磨碱煮中分解不完全, 为着确证钙离子的影响, 加入一定量的 EDTA 与钙形成稳定的螯合物, 却可使脱磷率达 $57-58\%$ 。

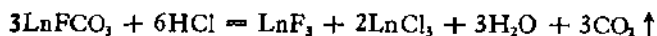
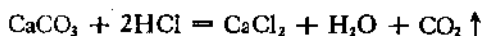
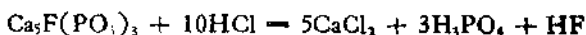
为了消除钙的影响, 曾试验在碱液处理之前, 预先用稀硫酸浸洗精矿除钙。虽然硫酸钙溶解度不大, 但由于它在 65°C 左右极易形成过饱和溶液, 所以效果还是比较好。操作条件是精矿用 $\text{H}_2\text{SO}_4(2\text{mol/L})$ 浸洗, 70°C 搅拌 1h 。再将浸洗渣碱煮, 过滤洗涤后, 加入稀盐酸至溶液 pH 不大于 1 , 可使溶液中的稀土收率达 95% 以上, 磷含量很低, 仅为稀土氧化物的 0.05% , 铁含量是稀土氧化物的 1.3% , 此氯化稀土可考虑作萃取分离之用。本法的硫酸浸洗液用量较大, 必须考虑回收, 如果将洗液蒸发至硫酸浓度达 3mol/L 时, 会析出大量 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 可重新循环使用。

用稀盐酸除去高品位稀土矿物中的钙, 也取得较好的效果, 所用精矿的化学成分及物相分析结果见表 22.75, 22.76, 22.77, 22.78。

由于稀土氟碳酸盐矿物中亦含有钙, 若要将钙除得彻底, 一定要破坏稀土矿物的结构, 就有可能引起稀土的较大损失。经过一些条件试验, 在 $90-95^\circ\text{C}$ 搅拌 3h , 对编号 1 矿物, 用 2mol/L 盐酸

和液:固=4.5:1,可将精矿中的钙从5.82%下降到~0.2%,稀土损失~2%,如果稍稍降低用酸量,稀土损失1.7%,钙也能降到0.66%,而编号2矿物,虽然钙含量较高,但以1.5mol/L盐酸处理,液:固=10:1,也同样得到好的效果,只是耗酸量比较大些。

盐酸处理后钙的含量降到1%以下,因此可以认为原矿中的含钙矿物基本上都被盐酸破坏。从表22.77得知,由萤石与磷灰石溶解的氟应相当于精矿中氟量的30%(编号1)与42.4%(编号2),但实际上进入稀盐酸溶液中的氟还不到矿物总氟量的10%与20%。另一方面,氟碳铈矿中也含有钙,为总钙量的32.4%(编号1)与13.4%(编号2),实验结果可将钙除去98%,说明稀土氟碳酸盐也遭到破坏,但稀土却很少进入稀盐酸溶液(只有~2%),因此可认为进行的反应为:



由于溶液中的稀土与氟离子沉淀成氟化物,所以稀土损失减少,溶液中氟浓度也随之下降,这又有利于萤石、磷灰石等含钙氟的矿物继续溶解。

国内也有人研究用盐酸和硼酸混合物处理稀土精矿,对于含稀土氧化物50%的矿物,在3—3.5mol/L盐酸中按每kg矿加硼酸5—6g,精矿含钙量从4.4%可下降到1%以下,氟含量也减小,稀土氧化物品位升高至60—61%,酸洗损失率为3—4%,处理后的精矿在常压下用烧碱分解,加热从120℃逐步升温到140℃,反应状况平稳,分解率在95%以上,所得碱饼经浓盐酸调节酸度优先溶解,浓缩结晶得氯化稀土产品;含钍、铁和稀土的剩余残渣用硫酸全溶,钠复盐沉淀,氢氧化钠转化后再进一步处理。本法处理矿的盐酸废液中含15g/L左右的稀土,可打入硫酸分解法水浸工序回收。碱分解液经石灰苛化,并脱氟、磷等杂质回收氢氧化钠。

表 22.75 精矿的化学成分(%)

编号	La_2O_3	CeO_2	ThO_2	CaO	Fe	H	P_2O_5
1	59.39	30.04	0.28	5.82	6.99	7.45	6.41
2	54.18	28.36	0.21	8.83	6.40	8.56	7.53

表 22.76 精矿中钙的分配(%)

编号	萤石中的钙	氟碳酸盐中的钙	磷灰石中的钙	方解石中的钙
1	34.7	32.4	22.8	10.2
2	56.8	13.4	21.8	8.0

表 22.77 精矿中氟的分配(%)

编号	氟碳酸盐中的氟	萤石中的氟	磷灰石中的氟
1	69.9	18.1	11.9
2	57.5	40.9	1.5

表 22.78 精矿的岩相分析(%)

矿物种类		编号 1	编号 2
稀土矿物	氟碳酸盐	61.41	56.61
	独居石	18.23	18.37
含钙矿物	萤石	2.9	7.09
	磷灰石	3.32	4.94
	方解石	1.06	1.29
铁矿物	赤、褐铁矿	7.94	7.50
	黄铁矿	1.07	0.73
重晶石		0.85	2.19
其它		3.22	1.28

本法的优点是稀土实收率比硫酸法高，而且产生的三废少。

上海跃龙化工厂等进行氢氧化钠法处理包头稀土精矿的扩大试验，取得很好的效果。工艺流程是矿料精选、酸泡除钙、烧碱分解、盐酸优溶、硫酸全溶、伯胺萃钍，所得主要的技术指标为：(1)生产的氯化稀土溶液能符合工艺要求；(2)稀土收率：矿石精选的 $\geq 90\%$ ，工艺过程中 $\geq 90\%$ ，整个工艺过程 $\geq 81\%$ ；(3)整个湿法工艺过程钍的收率为 72.5% ，碱分解率 $>99.0\%$ ，稀土优溶率 $>90\%$ ；(4)放射性废渣率为 7.14% （其中钍盐载带渣 0.40% ，全溶渣 4.70% ，含氟废水中处理产出的载带渣 2.04% ），非放射性废渣率为 16.33% （其中硫酸钙渣 4.54% ，除氟废渣 11.79% ），经处理后的废液澄清、 $\text{pH}=7$ 、比放值和氟含量均符合国家标准，每处理 1t 精矿需排放废液 $30\sim 40\text{m}^3$ 。

用烧碱法处理包头稀土精矿时对矿料的品位要求是较高的，因各项技术经济指标的完成情况特别是放射性渣率和碱耗与这密切相关，因此必须进行预处理，包括物理选矿和化学选矿两步。物理选矿是将精矿再经泡沫浮选，包头 60% 稀土精矿约含氟碳铈矿 66.9% 、独居石 14.7% 、萤石 3.75% 、铁矿物 8.14% 、重晶石 0.55% 、白云石和方解石 1.85% 、磷灰石 2.39% 、硅酸盐矿物 0.78% ，可知不含稀土的杂矿主要是萤石与铁矿物，所用浮选工艺主要包括四个部分：(1)脱除矿粒表面的浮选药剂；(2)在 $\text{pH}2\sim 2.5$ 和 $56\sim 60^\circ\text{C}$ ，用油酸钠作捕集剂，草酸作抑制剂，优先浮选铁矿物，将经过二段粗选后所得铁矿物再集中进行一次精选，产出铁矿物并回收稀土中矿；(3)用油酸钠作捕集剂，水玻璃和烧碱为抑制剂，并以高锰酸钾作活化剂进行萤石的浮选，把经过五段粗选得出的萤石再集中精选，得萤石矿和回收稀土中矿；(4)在粗选萤石时未起浮的主要是稀土精矿，为了脱除精矿表面的水玻璃，以防影响湿法处理工艺，再进行一次正浮选，并将所得稀土精矿、稀土次精矿以及从(2)和(3)所得的稀土中矿合并为最终稀土精矿。经过以上操作稀土由 60.96% 提高至 65.93% ， CaO 由 6.1% 降至 4.62% ， Fe 由 5.26% 降至 2.42% ，精矿产出率 85.3% ，稀土收率

90.67%。化学选矿是再经酸泡除钙,盐酸浓度为 3mol/L ,矿/酸 = $1/2$, $90\sim 95^\circ\text{C}$ 反应 3h ,可使稀土品位一般在 70% 以上,钙含量 1% 以下,钙的去除率在 90% 以上。所得酸泡液中稀土溶出率为 $6\sim 8\%$,为着回收游离盐酸与稀土,用 S-203 阴离子交换膜自然渗析方法回收盐酸,脱酸液中残留酸度 $0.4\sim 0.6\text{mol/L}$,回收酸为 $0.6\sim 0.8\text{mol/L}$,脱酸液经钡盐载带除放射性后,每立方米清液加 $25\text{L} 92.5\%$ 硫酸,反应 2h ,边搅拌边夹套水冷却,所得硫酸钙渣可作非放射性渣处理,最后加入硫酸钠沉淀稀土复盐。

烧碱处理包头稀土精矿的主工艺流程包括碱分解、碱饼清洗、盐酸优溶、P-204 萃取分组和氯化稀土结晶等五个工序,此外再加上优溶渣的硫酸溶解、伯胺萃取、回收稀土复盐和复盐的转化、酸溶四个工序,总共有九个工序。碱分解的工艺条件为碱浓度 50% 、固液比是 $1/2$ 、第一反应槽温度在 $120\sim 125^\circ\text{C}$ 、第二槽 $130\sim 135^\circ\text{C}$ 、第三槽至第六槽均在 140°C 、矿和碱液混合物料平均停留时间约 $8\sim 9\text{h}$ 。由于矿石分解率高,并且钙含量较低,所以碱饼中氟和磷的去降率都较高(氟 $>95\%$ 、磷 $\sim 80\%$),这就保证盐酸优浸率的提高。碱饼清洗时矿/水 = $1/6\sim 7$, $70\sim 80^\circ\text{C}$ 热水洗 6 次,至洗液 $\text{pH} 7\sim 8$,溶浆沉降时间约 1h 。将碱饼的第一、二次清洗液合并,为 $\text{NaOH} 2.2\text{mol/L}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 0.41\text{mol/L}$, $\text{NaF} 0.25\text{mol/L}$,减压下搅拌蒸发,冷却,由于盐析作用,在此浓碱液中 Na_2CO_3 与 NaF 的溶解度均不大,故能较完全地地结晶析出,碱液可以重新使用。所得 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaF}$ 混合结晶与废酸 $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$ 、硅胶等可用以制备 Na_2SiF_6 ,反应过程的 Na_2SO_4 溶液经过除氟后还可供沉淀稀土复盐之用。为着除去废水的放射性和氟,将工艺中产出的酸性废液(含铁离子)与碱洗液混合,再加入 Na_2CO_3 溶液调节 $\text{pH} = 10$,搅拌反应 2h ,新生的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 有载带作用,絮凝沉淀就可除去水中的放射性元素,然后取清液加酸性废液至 $\text{pH} < 1\sim 0.5$,再加 10% 石灰乳到 $\text{pH} = 9\sim 10$,搅拌反应 45min ,固液分离的废渣可作一般工业性废渣处理(其比放射性强度不超过国家标准 $1 \times 10^{-7}\text{Ci/kg}$),取清液再行第二次除氟,加入 NaPO_3 和钼盐

溶液,反应为:



固液分离后,液相调整 pH 为 7 就可直接排入江河。

氟碳铈矿和独居石含铈量很高,约占稀土总量的 45—50%,为着更方便分离单一稀土和制取富铈产品,结合碱分解过程将铈氧化为四价是可取的。关于铈的氧化方法人们已做过大量研究工作,稀土氢氧化物中铈的空气氧化可分为干法和湿法两种。所谓干法是将稀土氢氧化物在空气中 100—120℃ 干燥 16—24h,或者在 140℃ 烘烤 4—6h,氧化率达 99%,由于干法氧化的粉尘大,操作条件差,故目前在工业上很少采用。工业上采用最普遍的方法是常压湿法空气氧化,首先将稀土氢氧化物用水调浆到浓度 15—17%,碱度为 0.15—0.3 mol/L,然后加热至 80℃ 以上通入空气 10—16h,铈的氧化率一般可达 98% 左右。计算氢氧化铈氧化时的电极电位,可以证明这反应进行很完全,溶液的 pH > 2 时铈可被氧气氧化,在 pH > 6 的条件下碱度对铈的氧化无影响,这一反应为吸热反应,提高温度是有利的。

为了加快铈的氧化速度,分析一下铈的湿法空气氧化过程是必要的,目前一般认为是按下述步骤进行: i) 空气中的氧在水溶液中溶解; ii) 溶解了的氧向稀土氢氧化物扩散并被固体表面所吸附; iii) 吸附的氧活化,即由分子态变为原子态; iv) 形成中间化合物,即所谓活化络合物,其中有固体分子、氧原子以及溶液中某些组分(如水分子和氢氧离子)参加; v) 由活化络合物形成最终氧化产物 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 。

由于氧在水中溶解度很小,所以最好使反应在加压下进行,这样会提高氧在溶液的浓度,而且它向稀土氢氧化物固体表面的扩散速度也会随之增大。虽然氧化产物 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 不溶于水而沉积在固体表面形成膜层,使氧向反应物表面的扩散增加阻力,但由于碱分解稀土硫酸钠复盐所得的 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ 粒度比较小,可通过降低浆液浓度或提高温度来部分地克服这种阻力。使铈的加压空气氧化试验在不锈钢的密闭式反应器中进行,用水将 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ 调浆,

浓度 ~17%，浆液的 $[\text{NaOH}] = 0.15\text{mol/L}$ ，空气压力 5kg/cm^2 ，流量 ~10L/min，在不同温度下作用 1h，测得铈的氧化率为：

温度(℃)	30	40	50	70	80	90	100
氧化率(%)	71.0	85.5	92.3	95.3	96.5	96.8	96.8

由常压湿法空气氧化测得的数据证明，这氧化过程属于一级反应，因此铈的氧化反应速度方程为：

$$-\frac{dC}{dt} = kC, \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

$$\frac{C_0}{C} = \frac{1}{1-\eta}, \text{ 所以 } k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{1}{1-\eta}$$

上列式中 k ——速度常数， C ——三价铈的浓度， C_0 ——三价铈的初始浓度， t ——氧化时间(秒)， η ——铈的氧化率。由此计算出不同温度下的速度常数 k 是：

温度(℃)	30	40	50	70	80	90
$k \times 10^{-4}$	3.44	5.36	7.10	21.0	29.0	31.8

从上结果可得出温度的倒数 $\frac{1}{T}$ 与速度常数 k 的对数之间的关系式为：

$$\ln k = -\frac{35.98}{8.315T} + 6.35$$

式中 35.98kJ/mol 是铈氧化反应的活化能，达不到 40kJ/mol ，说明是属于快速反应，这证实了铈的空气氧化反应速度，主要取决于氧在溶液中的溶解度和氧向反应物表面的扩散速度这一推断，通过加大氧的分压能取得显著效果。图 22.38，22.39 分别表示铈氧化率与压力、时间的关系，如果在稀土硫酸复盐用

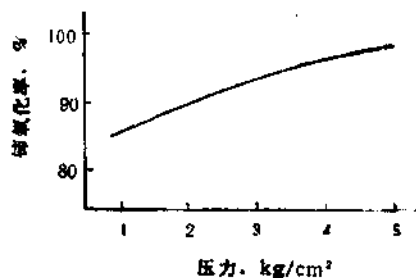


图 22.38 铈氧化率与压力的关系

条件: 80℃, 碱度 0.15mol/L, 空气流量 10 L/min, 时间1h

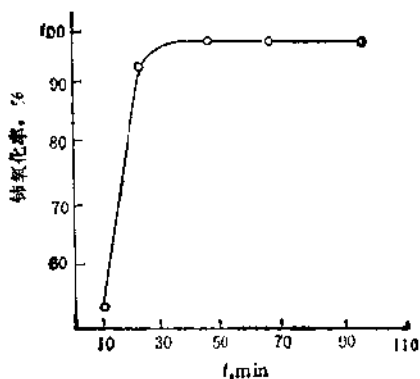


图 22.39 铈氧化率与时间的关系

条件: 压力 4 kg/cm², 80℃, 碱度 0.15mol/L, 空气流量 10 L/min

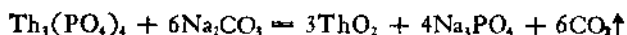
NaOH 分解的同时进行铈的氧化也会得到满意的结果, 条件是空气压力 4 kg/cm², 流量 10 L/min, 温度 90℃, 实验结果为:

时间(min)	10	20	30	45	60	90
铈氧化率(%)	27.6	55.4	75.5	96.5	98.0	98.4

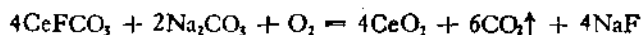
实际操作时铈的氧化率往往只有 98% 左右,这主要是由于稀土氢氧化物中某些杂质存在所致。例如用 NaOH 分解硫酸复盐所得的稀土氢氧化物中的铈易于氧化,而以 NaOH 或氨水从氯化稀土溶液沉淀的氢氧化物则难氧化,如在空气压力 4kg/cm^2 , 流量 10L/min , 温度 90°C , 时间 1h , 铈的氧化率只有 31.8%; 其原因是沉淀物颗粒中含有少量还原性的氯离子, 此外沉淀物不完全是氢氧化物, 而有相当部分是碱式盐 $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 或 $\text{Ln}(\text{OH})\text{Cl}_2$, 它们可能不被氧气氧化, 或者即使被氧化后酸溶时氯离子又会将四价铈还原。

3.3.3 碳酸钠焙烧法

碳酸钠焙烧是一个很好的方法,既可以分解矿物供提取之用,也可作为富集稀土的工艺。将稀土精矿与碳酸钠固体混合均匀后,在 650°C 左右焙烧,基本上可以将矿物分解完全,反应如下:



由于在氧化气氛中进行焙烧,铈被氧化为四价:



矿石中的重晶石、萤石与赤铁矿等杂质也与碳酸钠作用:

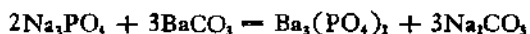
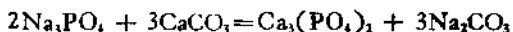


高温焙烧时也会有少量 $\text{Na}_3\text{Fe}_3\text{O}_8$ 生成:



由于矿物成分复杂,研究机理的资料又少,目前还不能充分了解焙烧的反应情况。例如在进行某种精矿焙烧时,按其中氟碳铈矿、独居石以及重晶石含量计算,反应所需碳酸钠的理论量约为精矿重量的 25%, 这并不包括萤石、磷灰石、赤铁矿等反应的需要量。但试验结果表明,用精矿重量 10—15% 的碳酸钠焙烧,稀土

的浸出率和铈的氧化率都很高，说明最初加热的产物还可以进一步反应；此外将焙烧产物用水洗涤时，磷进入溶液的百分数比较低，证实磷主要并不是以 Na_3PO_4 形式存在，在焙烧过程还有其它反应，例如：



所产生的碳酸钠又可促进其他矿物的分解。因此纯碱焙烧法对不同类型稀土矿物适用的范围不如硫酸法，但它加热时不会产生有害气体，操作条件较好，生产设备不易腐蚀，回转窑内的粉尘可用一般方法回收。此外此法的突出特点是精矿焙烧时铈氧化为四价，便于直接提取铈和分离单一稀土。

实际生产中可考虑采用下列流程（图 22.40），下面介绍一些试验的情况。

（1）焙烧分解所用矿物组成%为：

Ln_xO_y	ThO_2	CeO_2	CaO	P	F	Fe	BaO
60.51	0.236	30.23	5.60	3.93	7.00	5.30	1.31

精矿与纯碱的重量比约为 1:0.5，回转窑掌握在 650°C 左右焙烧，反应后各种物质组成如表 22.79 所示。

（2）制备氯化稀土时将焙烧矿湿球磨，筛分后矿的粒度分布为：

+22 目	-22 目	-38 目	-70 目	-100 目
4.4%	2.1%	3.3%	12.9%	77.3%

然后用水洗去过量的碳酸钠和可溶性钠盐（氟化钠、硫酸钠、磷酸钠），固液比为矿/水=1/5（精矿重量与液体体积比）， $70-80^\circ\text{C}$ 搅拌 1h，水洗二次。这过程除氟和磷效果都较差，除氟 56—70%，而除磷仅 30—40%，主要是由于精矿中含钙，反应生成

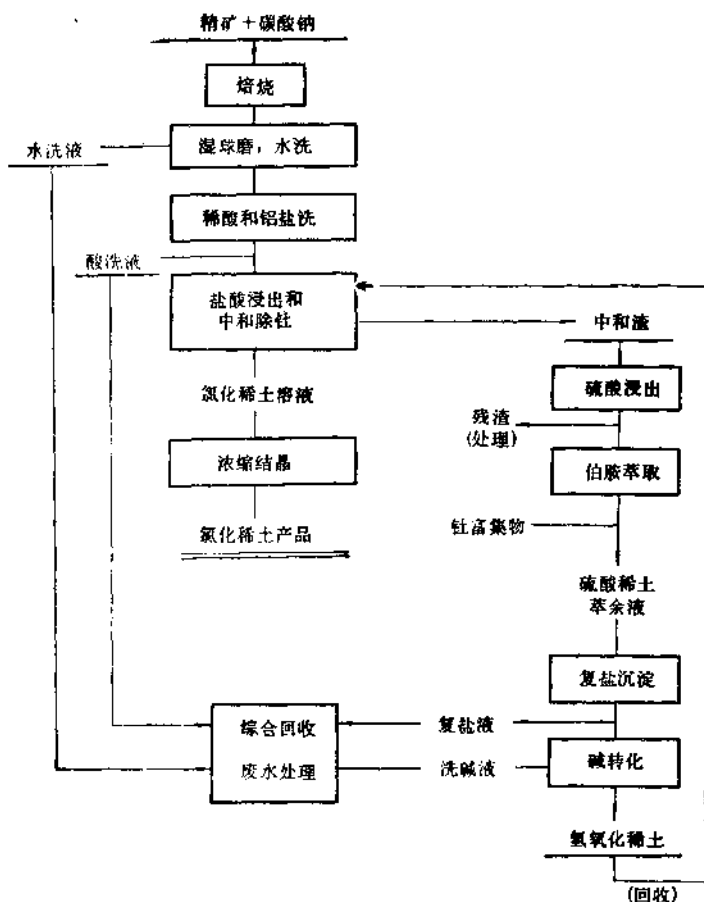


图 22.40 碳酸钠焙烧法提取氯化稀土流程

难溶的钙盐所致。磷大部分要靠酸洗除去，钙矿物的分解过程也较复杂，可能生成碳酸钙和磷酸钙，在酸洗时钙和磷一同除去。为着更好除氟，酸洗时加少量氯化铝，借助生成铝氟络合物使氟进入溶液。所用溶液为 HCl 0.5mol/L ， AlCl_3 0.7mol/L ，固/液 = $1/4$ ， $50-60^\circ\text{C}$ 搅拌 1h ，稀土损失 $\leq 4\%$ ，试验结果如表 22.80 和 22.81。

将稀酸和铝盐洗后的固体矿用盐酸浸出，控制加酸量使其中

表 22.79 各批试验用的焙烧矿组成

试验号	焙烧后各种物质成分(%)								备 注
	Ln_2O_3	CeO_2	ThO_2	F	P	CaO	BaO	Fe	
1	47.79	24.58	0.210	5.70	3.06	4.20	0.91	2.90	矿/纯碱=1/0.36
2	48.28	25.01	0.204	5.60	3.17	4.00	0.80	4.50	同上
3	47.14	24.84	0.200	5.70	3.26	4.40	1.25	4.35	同上
4	45.19	23.23	0.185	5.30	2.92	4.00	1.02	4.30	矿/纯碱=1/0.47

表 22.80 稀酸和铝盐的洗涤效果

试验号	洗 涤 率 (%)			
	Ln_2O_3	F	P	CaO
1	3.83	10.9	46.6	91.0
2	3.77	9.87	38.2	81.7
3	3.86	7.30	29.3	83.0
4	3.66	7.08	33.6	88.0

表 22.81 稀酸和铝盐洗后的固体矿组成

试验号	水分 (%)	酸洗矿(干基)组成(%)						
		Ln_2O_3	CeO_2	ThO_2	F	P	CaO	BaO
1	28.5	77.59	—	0.44	2.80	1.61	1.20	2.81
2	27.3	77.59	41.96	0.384	2.50	1.42	1.20	2.10
3	29.5	75.10	39.67	0.355	2.60	2.00	0.80	2.31
4	20.3	74.12	40.01	0.235	3.00	1.16	0.40	—

表 22.82 盐酸浸渣组成(%)

试验号	水分 (%)	浸渣(干基)组成			
		Ln_2O_3	ThO_2	F	P
1	44.0	54.53	1.16	6.0	4.16
2	42.0	44.63	1.15	6.80	3.76
3	46.4	51.80	0.92	4.80	3.60
4	38.3	43.13	0.90	—	—

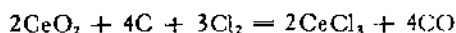
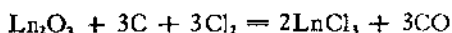
75—80% 的稀土进入溶液，剩余的 20—25% 留待硫酸浸时间一起进入溶液。盐酸浸液的剩余酸用从硫酸浸液中回收的氢氧化稀土中和 (pH 为 4.5—5)，使钍、铁、氟和磷等杂质进入中和渣，并加氯化钡除硫酸根，得到合格的氯化稀土溶液，浓缩结晶为产品。

(3) 提取钍与回收稀土：精矿中的钍除酸洗液有微量损失外，基本上全集中在盐酸浸渣，其组成如表 22.82 所示。由于渣中氟和磷含量较高，钍及稀土相应的氟化物、磷酸盐都难溶，为使它们都进入溶液，采用 3.5mol/L 硫酸浸提，固液比为 1:2—2.2，在 60—70℃ 搅拌 1h，所得硫酸浸液作为伯胺萃取分离钍的原料液。硫酸浸渣则用磁溜槽分选，将磁性铁砂与其他物质分离，尾矿为富稀土部分，烘干后再返回到下一批精矿纯碱焙烧工序。

3.3.4 氯化法

氯化法处理稀有金属矿物是行之有效的方法，它的设备比较简单，效率高，处理量大，在氯化时可以利用各种氯化物熔沸点的不同进行分离，特别是产品为无水氯化物，可以直接作为电解制备金属原料之用，省掉从湿法所得氯化物还要经过繁复的脱水过程。虽然本法对有毒气体防护和腐蚀存在着严重的问题，但是工业上制备各种无水氯化物的长期实践，还是积累了很多经验，并不是稀土矿氯化的主要障碍。稀土矿的氯化法从 50 年代起就进行大量研究，但长期未能实现工业化，目前只知道 1967 年报道的西德哥尔德施密特有限公司 (Th. Goldschmidt A. G.) 以工业化规模进行生产，从氟碳铈矿制备无水氯化稀土。这主要是由于稀土矿组成的原因，如果稀土品位较低，要从气相通过保温法进行分离各种物质就很困难，且需要较复杂的装置，而且所得氯化稀土产品纯度也差，不如采用湿法处理更便于综合回收其他元素。此外钍含量高时，不易将氯化钍从气相收集起来，可能使所有氯化物都存在放射性污染；由于氯化钙的沸点 (1600℃) 和稀土氯化物沸点 (1480—1900℃) 相近，在工艺过程中很难除去，因此矿物的钙含量最好低些。

为着促使氯化反应顺利进行,通常要加一定量的碳。在加热过程中氟碳铈矿分解为稀土氧化物或氟氧化物,因此实质上是氧化物与氯气的反应,所得氯化稀土以熔融形式放出:



独居石的反应为:



曾经有人试验了碳存在下单一稀土氧化物的氯化情况,是将氧化物和炭粉(桦树炭)的混合物放置在带筛板的竖式石英管里,氯气从下面引入,通过整个体积的混合试料,实验结果见表 22.83,可见随着温度升高,氯化过程迅速增加,到 800℃ 时反应非常快。

通过差热分析和化学分析表明,开始低温加热的产物是氟氧化物,随后温度进一步升高时生成氯化物。当用不同反应剂时的实验结果如表 22.84 所示。

哥尔德施密特公司是一个中型化学企业,稀土属于其中一小部分。它的生产方法是将精矿与纸浆、木炭混匀,造块,干燥,入氯化炉。氯化炉以石墨管为衬里,内径 700mm,高约 2 m,氯化温度 1,000℃,每日消耗氯气 2.5—3 t,三班制。每隔 3—4h 出炉一次,可得 LnCl_3 800—900kg,一台炉月产 100t,炉体寿命为一年,换一次只要 14h。所得氯化物含 LnCl_3 80—85%, LnF_3 10%, CaCl_2 约 2%, BaCl_2 约 2%, $\text{KCl} < 1\%$, $\text{NaCl} < 1\%$,原料中含 ThO_2 0.05%,在氯化温度下全部挥发,产品放射性符合规定标准。所用生产设备密封好,炉前没有特殊防护,无氯气味。氯化过程中炉内无渣,不是挥发出来就是进入熔融盐。废气以庞大的净化设备处理,排出的废水用碱处理,均合乎规定要求。公司年产无水氯化稀土 2,000—2,500 t,一半出售给法国作为分离单一稀土的原料,其余以熔盐电解法制取稀土金属,混合金属采取不同的形状供给钢铁工业,紧密与用户联系以改善加工方法,如将外面包着钢的合金金属丝用于连续铸钢,并以共还原法生产稀土钴合金。所用的

表 22.83 氧化物加炭与氯气作用完全变成氯化物的时间 (min)

氧化物	600℃	650℃	700℃	750℃	800℃
La ₂ O ₃	200	70	50	40	10
Pr ₂ O ₃	150	45	40	25	5
Nd ₂ O ₃	180	65	50	40	10
Sm ₂ O ₃	25	5	5	5	—
Eu ₂ O ₃	25	5	5	5	—
Gd ₂ O ₃	25	5	5	5	—
Tb ₂ O ₃	25	5	5	5	—
Dy ₂ O ₃	25	5	5	5	—
Ho ₂ O ₃	25	10	5	5	5
Er ₂ O ₃	100	27	25	20	—
Tm ₂ O ₃	100	25	15	12	5
Yb ₂ O ₃	100	20	15	12	5
Lu ₂ O ₃	100	25	20	15	5

表 22.34 稀土氧化物与不同反应剂开始作用时的温度

氧化物	Cl ₂ + C	Cl ₂ + CO	Cl ₂ + CCl ₄
La ₂ O ₃	380(550) ¹⁾	376	270
Ce ₂ O ₃	480	632	—
Pr ₂ O ₃	320(650)	315(570)	344
Nd ₂ O ₃	420(700)	360(540)	360
Sm ₂ O ₃	440(610)	290(425)	354
Eu ₂ O ₃	340(612)	300(440)	325
Gd ₂ O ₃	400(550)	235(341)	324
Tb ₂ O ₃	320(580)	194(315)	310
Dy ₂ O ₃	534(685)	258(412)	386
Ho ₂ O ₃	475(624)	280(420)	530
Er ₂ O ₃	416(624)	305(510)	384
Tm ₂ O ₃	422(656)	330(523)	410
Yb ₂ O ₃	535(697)	380(534)	632
Lu ₂ O ₃	380(764)	468	530

1) 括号内是氯氧化物开始快速转变为氯化物时的温度。

稀土精矿都是从美国和非洲的马达加斯加进口，品位 72—74%。

我国在氯化试验中所用精矿组成(%)为：Ln₂O₃ 58.5, Ca 4.35,

Fe7.0, Si4.5, Th0.19, Ba0.95。将精矿和炭粉以水玻璃粘结成团块,水玻璃不仅能增加高温强度,改善氯化过程,而且其中的硅可与矿里的氟作用生成 SiF_4 , 它的沸点很低(-95°C), 在炉气排出,从而降低了氯化物熔体之氟,减少产品中水不溶物和酸不溶物的含量,一般 1kg 精矿加水玻璃 100—200g,视其浓度而定。反应器是竖管状全石墨制成,分为上下部坩埚,上部坩埚中盛有石墨块做过滤层,物料在石墨层上部氯化,氯化产品经筛板流入下部坩埚。加热温度 $950-1050^\circ\text{C}$, LnCl_3 平均收率 87.8%, 氯气利用率平均 85%, 所得无水氯化稀土产品分析(%)为: Ln_2O_3 56.30, Ca 4.32, Fe 0.87, Na 1.05, F 1.20, P 0.015, S 微量, Th 0.043, 水不溶物 4.80, 5% HCl 不溶物 2.78。氯化稀土的放射性剂量基本符合国家规定标准,可用为电解制备混合稀土金属。

3.3.5 用萃取法提取混合稀土化合物

目前工业上生产混合稀土常采用复盐沉淀和碱转化的方法,这当然还是有效的工艺流程,但如果在矿物分解后就用萃取法进行分离和提取稀土化合物,则大大有利于生产的连续化和自动化,可以提高生产率和便于解决劳动防护的问题。萃取作为分离和提纯的手段在湿法冶金中的作用越来越大,已经成为最有代表性的操作之一。国外对于品位高的矿物,常在分解后就开始萃取,例如将含稀土的氟碳酸盐、氟化物或磷酸盐精矿与 Na_2CO_3 于 $500-750^\circ\text{C}$ 加热 0.5—3 h,经洗涤后把生成的稀土氧化物溶解在 1.3—1.5mol/L 的硝酸中,以 TBP 萃取。我国近年来稀土选矿工作有重大进展,采用萃取法提取混合稀土当然很有发展前途,而且即使在过去矿物品位低和杂质多的情况下,工艺流程的研究工作也取得很大成绩,积累了宝贵的经验。

中国科学院应用化学研究所等单位用伯胺从硫酸焙烧水浸液中萃取钍,解决了其后操作的放射性污染问题,并用较浓的伯胺接着萃取稀土,其流程如图 22.41 所示。所用料液组成(g/L)为: Ln_2O_3 46.08, ThO_2 0.37, Fe 36, P_2O_5 14; 溶液酸度是 1.22mol/L。

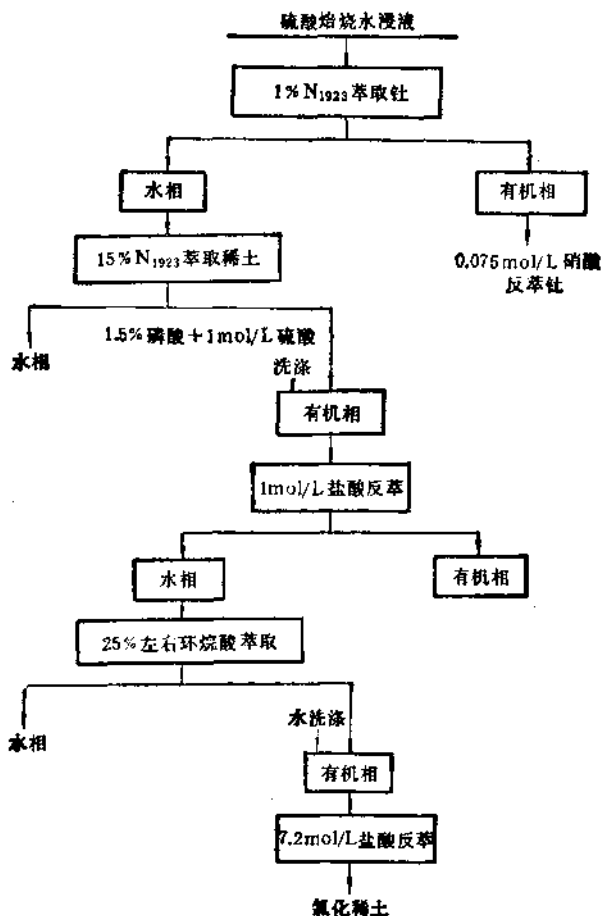


图 22.41 硫酸焙烧浸取液用伯胺萃取钪和混合稀土的流程略图

提取钪时用 1% N_{1923} -1% 混合醇-98% 磺化煤油, ThO_2 收率为 99.9%。再用 15% N_{1923} -6% 混合醇-79% 磺化煤油萃取混合稀土, 3min 即可达到平衡, 由于原料中的磷酸与铁生成络合物, 所以本法对稀土与铁分离的效果还是比较好。有机相如用磷酸和硫酸的混合溶液洗涤, 可以进一步降低稀土中铁的含量, 其后再用硫酸洗去磷酸根。盐酸反萃后的稀土溶液由于浓度较低, 而且要

与 SO_4^{2-} 分离,采用 25% 环烷酸-25% 混合醇-50% 磺化煤油转型,以水洗涤除去硫酸根,最后盐酸反萃所得的氯化稀土溶液折算含 Ln_2O_3 200 g/L,杂质与 LnCl_3 相比,含量%为 $\text{ThO}_2 < 7 \times 10^{-4}$, Fe 0.048, P_2O_5 0.017, SO_4^{2-} 0.048。如果 15% N_{1923} 萃取稀土的有机相只用 0.3 mol/L 左右的硫酸洗涤,对有机相中铁的洗涤效果很差,而且稀土损失也较大,这也可以证实用 H_3PO_4 洗涤时抑制了铁的萃取,但硫酸洗有机相可以除掉稀土中的磷,成本也比较低。为了解决不用磷酸时除铁的问题,可以利用环烷酸转型后高浓度氯化稀土的盐析效应,在低酸度下(0.1—0.3 mol/L 盐酸)用 100% TBP 萃取铁,振荡 5 min,以 2 mol/L 盐酸洗涤,用水反萃得三氯化铁产品,本法所得的氯化稀土也同样能达到使用磷酸洗涤伯胺有机相的指标。

用二(2-乙基己基)磷酸(P_{204})分离铁和稀土也取得较好的效果,稀土矿物的硫酸焙烧水浸液在伯胺除钍以后,含 Ln_2O_3 32.2 g/L, Fe 8.3 g/L, P_2O_5 4.7 g/L, $[\text{H}^+]$ 0.91 mol/L,用 P_{204} 40%-磺化煤油 60% 萃取铁,相比为 2:1,振荡 20 min,澄清 5 min,铁和稀土的分配比是 9.4、0.01,料液中磷的存在能促进铁萃取至有机相。经过串级试验(3—10 级),铁可全部被萃取,稀土损失约 0.5—3.6%,水相中 $\text{Fe}/\text{Ln}_2\text{O}_3$ 约为 0.013—0.06%。盐酸能从有机相反萃铁,为降低所用酸的量,以 NaCl 作为抑萃剂,在 4 mol/L 盐酸中加入 NaCl 至 100 g/L,有机相与反萃液的相比为 1:2,振荡 20 min,澄清 10 min,铁基本上可通过 7 级串级反萃下来。

萃取法也可以除去混合氯化稀土中的铁、磷与钍得到合格的产品,TBP 或三烷基膦氧对铁的萃取能力都比较大,并随酸度的增加而提高。三烷基膦氧由于磷酰基中氧的电子云密度更大,所以结合铁的能力比 TBP 强,但难于反萃。实验数据表明,萃取剂低浓度时萃铁,此时磷很少被萃取,然后提高萃取剂浓度萃磷,稀土则在这两种情况下基本仍留于水相。

参 考 文 献

- [1] 秦国翰, 稀土, 2, 66(1980).
- [2] 地矿所稀有组, 地质矿产研究, 1, 62(1976).
- [3] 包钢有色三厂等, 稀有金属, 1, 15(1977).
- [4] 选矿厂技术科, 包钢科技, 2, 7(1979).
- [5] 包钢有色三厂等, 稀土与铈, 3, 45(1975).
- [6] 牛正宇等, 兰州大学学报, 4, 83(1975).
- [7] 吴集贵等, 兰州大学学报, 4, 63(1978).
- [8] Белокосков, В. И. и др., Жур. Неорг. Хим., 20, 2487 (1975).
- [9] 北京有色金属研究总院, 稀土生产, 1930, 127.
- [10] 胡玉林, 稀土, 1, 37(1980).
- [11] 熊家齐等, 稀土, 2, 34(1980).
- [12] 上海跃龙化工厂等, 稀土生产, 1930, 77.
- [13] 李良才, 稀土, 1, 27(1980).
- [14] 北京钢铁学院稀有教研组湿法小组, 稀土与铈, 2, 23(1979).
- [15] 北京有色金属研究总院, 稀土, 3, 52(1979).

22.4 稀土元素的分离

目前应用于稀土元素分离的主要方法有：溶剂萃取、离子交换以及一般化学方法。溶剂萃取法应用最为广泛，它可用于每一个稀土元素的分离。有时一种好的萃取剂几乎可实现全部稀土元素的分离。离子交换法则常用于高纯稀土的提取以及实验室中的分析过程。化学分离则是前两者的重要补充。

4.1 一般化学方法分离稀土元素

一般化学方法在稀土元素的分离历史上曾起过重要的作用，现在虽然退居次要的位置，但在稀土分离中的某些环节上，仍占有一定的地位。它主要包括分级结晶、分级沉淀和氧化还原法。

4.1.1 分级结晶和分级沉淀法

分级结晶和分级沉淀法主要利用某些稀土的盐类或氢氧化物的溶解度有较大的区别，经过多次的重结晶操作借以实现分离稀土的目的。它是人们最早用于分离稀土元素的经典方法。例如利用硝酸铵复盐 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解度的差异将镧从其它稀土元素中分离出来。一百多年前人们就是应用这一方法第一次获得纯净的镧。硝酸铵复盐的溶解度顺序是 $\text{La}^{3+} < \text{Ce}^{3+} < \text{Pr}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Sm}^{3+} < \text{Eu}^{3+} < \text{Gd}^{3+}$ 。因此结晶时，首先结出的是镧的硝酸铵复盐。例如，按氧化镧计算，50%的原料经过5次硝酸铵复盐重结晶，可将镧的纯度提高到90%，收率85%。经过15次这样的重结晶，则纯度可达99.98%。由此可见，这一方法生产效率低，回收率低，难以实现连续操作，所以目前生产上已很少采用。

4.1.2 选择性氧化还原法

利用某些稀土元素氧化还原电位的差别,可使它们由正三价氧化为正四价或还原成正二价,然后再利用由于价态不同而在化学性质上所表现出来的差异进行分离。这种分离常常是非常有效的。但并非是普遍适用于每一个元素的。

1. 铈的氧化分离

铈具有 $4f^15d^16s^2$ 的电子结构。在一般化学反应中常常表现出正三价,但遇到氧化剂时,也比较容易氧化为正四价,当三价铈被氧化成四价以后,其碱性减弱,易于水解。例如 $Ce(OH)_3$ 在 pH0.7—1 时就沉淀出来,而其它三价稀土则在 pH 6—8 时才沉淀。常用的氧化剂有空气、氯气、臭氧、过氧化氢、高锰酸钾、过硫酸铵等。由于前二者价格便宜,是生产中用来氧化铈最常用的氧化剂。

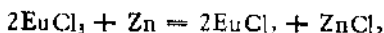
在分离稀土以前,预先用氧化的办法将铈提取出来。不仅是由于这一方法简单易行,选择性高,而且也是保证以后的稀土分离顺利进行的重要条件。如果混合稀土料液中有铈没有分离干净,在某一特定的条件下由于空气对铈的氧化,不断有 $Ce(OH)_3$ 析出,往往引起后续的萃取过程发生乳化而无法继续进行。

稀土元素中能够被氧化成四价的还有镨和铽。但由于它们只有某些特定条件下才在溶液中存在,因此在分离中并不重要。

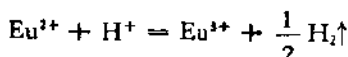
2. 钐、铕、镱的还原分离

钐、铕、镱的外层电子结构分别为 $4f^66s^2$, $4f^76s^2$, $4f^{14}6s^2$ 。三价的 Sm^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} 比起其它稀土离子较易还原为正二价。这时二价的稀土离子其碱性比三价离子强。利用碱性的不同,当三价稀土离子以氢氧化物的形式沉淀出来时,二价的钐、铕、镱仍可留在水溶液中,从而达到分离的目的。通常用的方法有锌粉还原,汞齐还原和电解还原等三种办法,现分别简述如下:

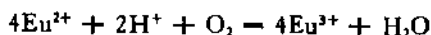
(1) 锌粉还原——碱度法提铕: 金属锌能使三价铕还原成二价,其反应如下:



从镧到镨的三价金属的氢氧化物在水中的溶度积为 10^{-23} — 10^{-24} 而二价镨的碱性则接近碱土金属。所以从理论上计算, 经过一次还原沉淀分离, 可得到纯度很高的镨, 收率也应很高。但实际上当 EuCl_2 浓度过高或溶液 pH 过高时, Eu^{2+} 也会以 $\text{Eu}(\text{OH})_2$ 形式沉淀出来。 Eu^{2+} 的重新氧化以及吸附损失都会使收率偏低。实际生产中常用 NH_4OH 、 NH_4Cl 缓冲溶液控制体系 pH。镨的氧化反应如下:

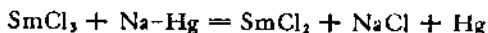


或



为了保证镨在分离过程中有较高的回收率, 可以采用一些相应措施以避免上述反应发生: ① 降低溶液酸度, 减少 H^+ 的氧化作用; ② 使整个操作过程在惰性气氛下或在隔绝空气的条件下进行, 以防氧气对镨的氧化作用。

(2) 汞齐还原法分离钐、铈、镱: 汞齐还原法中常用的还原剂是钠汞齐。也有采用锌汞齐或镉汞齐的, 其反应机理是:



Eu 、 Yb 也同样有以上反应。被还原的钐、铈、镱进入汞齐, 而其他稀土则仍留在溶液中, 达到分离的目的, 然后再用酸处理 Sm-Hg 、 Eu-Hg 或 Yb-Hg 使钐、铈、镱与汞分开, 汞则可以循环使用。实际料液中常适当加入一些有机络合剂, 如磺基水杨酸等与稀土生成可溶性络合物, 避免稀土氢氧化物沉淀。这一方法虽然已经解决了工业生产中的设备问题以及工艺过程的连续化。但是由于汞对人体的危害和对环境的污染, 因此这一方法已趋于淘汰。

3. 电解还原法

利用电解直接还原比较容易还原的稀土使它们与其它稀土分离的电解还原法具有节省化学试剂, 过程中不引入其它杂质等优

点。

为使电解还原能在水溶液中进行,必须选择合适的电压,电解质酸度、温度、溶液浓度以及稀土与络合物间的比值。但最为重要的还是选择阴极材料,一般说来,阴极材料应对 H^+ 的还原有较大的超电压,这样才能在钐、铈、镱还原以前不致有 H_2 放出。已经研究过的电极材料有汞阴极、铊汞阴极和多孔石墨电极。氢在汞阴极上的超电压很高,因此在钐、铈、镱被还原以前没有氢气放出,但仍有汞的污染问题存在。对碳电极来说,虽然氢在其上有较高的超电压,但比汞电极却低一些,因此石墨电极只适用于铈的还原。

电解还原提铈的实验条件大体是这样的:电解质可以是溴化物,也可以是氯化物,但无论是前者或是后者,都应在溶液中加入少量的 HBr 。 Br^- 离子能起到阳极去极化作用,使电解电压稳定。电解液浓度一般为 $5-6 \times 10^{-3} mol/L$ 。 Br^- 浓度则为 $1-2 \times 10^{-2} mol/L$, $pH 4-5$ 。整个操作在氮气保护下进行。由此可见电解还原的处理量是不大的,此处 Br_2 对环境亦有污染。

董绍信等对电解还原法提出了改进,其要点是:将一片阴离子交换膜放在二片平行对置的多孔碳电极中间,把电解槽分开为二个电解室,采用稀土氯化物为阴极电解液,氯化亚铁为阳极电解液,两者分别自离子交换膜的两侧从电解槽底部输入至电解室,各自通过多孔碳电极的微孔而流出。阴极产物为二价铈离子;阳极产物为三价铁离子。这种还原铈的方法具有还原效果好,连续化,不受化学试剂沾污等优点。整个电解过程无嗅,不需要惰性气氛保护。总的电池反应如下:



其电势可按下式计算:

$$E_{\text{电}} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}][Eu^{2+}]}{[Fe^{2+}][Eu^{3+}]}$$

在条件合适时,处理 $[Eu^{3+}]$ 可达 $0.1 mol/L$ 左右。流出液中 Eu 的还原率可接近 100% 。

4.2 离子交换法分离稀土元素

4.2.1 概述

离子交换虽然是自然界存在的一种常见现象,但是作为一门科学得到迅速发展还只是本世纪中叶的事。第二次世界大战末期,由于原子能事业的发展,提出了发展精密分离技术的要求,这方面重大突破之一是稀土元素的分离,它使人们从成千上万次的重结晶的繁重劳动中解放出来,1947年 F. H. Spadding 等人公布了他们的科研报告以及建立实验性工厂的情况。50年代羧络合剂的使用,使得离子交换法成为当时能将所有稀土元素制成高纯单一稀土化合物的唯一生产手段。但是,近年来由于萃取法的不断发展和改进,相比之下,离子交换法的某些缺点(例如生产周期长,处理量小,非连续操作等)变得突出起来。目前在生产上虽有以萃取法取代离子交换法的趋势,但在实验室中离子交换法仍不失为一种精密分离的重要手段。

离子交换色谱可分为三种类型:即前沿色谱,置换色谱,淋洗色谱。

前沿色谱:这是一种不用淋洗剂,而只依靠交换剂对被分离组分交换选择性大小而进行的分离过程,与交换剂不发生交换反应或结合能力较差的组分走在柱的前沿,因而得到富集,如果柱子足够长,也可得到纯组分,但后面各组分则得不到纯净的产物。由此可见,这种前沿色谱只适用于定性分析,而不适用于定量分析。稀土离子性质极为近似,因而前沿色谱在稀土分离方面基本不适用。

置换色谱:被交换的离子预先被吸附在树脂上,组分的分离主要依靠淋洗剂的选择性洗脱,为了使吸附和络合洗脱多次反复进行,需要使用延缓离子。因此,交换带是致密的,元素之间有交叉区,原则上每个被分离的元素都有可能得到分离提纯,但收率不可能是百分之百,这种类型的色谱分离方法一般适用于制备及生

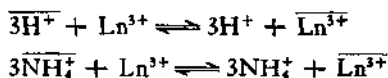
产稀土。

淋洗色谱：先用一种与淋洗剂相同离子的电解质溶液来处理交换床，直到树脂上可交换的离子全部被置换为止，而后将样品注入，最后以大量淋洗剂进行淋洗。一般说来，淋洗色谱中所用淋洗剂对样品的络合能力较弱，因此淋洗带不是致密的，优先被洗脱的离子与较难洗脱的离子之间可以达到完全的分离，因此这种色谱适用于定量分析。

4.2.2 影响离子交换反应的热力学因素

1. 离子交换树脂与稀土离子的交换平衡

应用于稀土分离过程的离子交换树脂，一般采用强酸性阳离子交换树脂，树脂活性集团上的可交换离子（例如 H^+ , NH_4^+ ）与水相中稀土离子的交换反应可用下式表示：

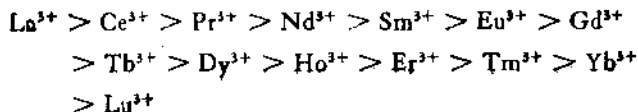


式中加横线的表示树脂相，不加横线的表示水相，与以上反应相应的有以下平衡常数

$$\begin{aligned} K_{H^+} &= \frac{[H^+]^3 [\overline{Ln^{3+}}]}{[\overline{H^+}]^3 [Ln^{3+}]} \\ K_{NH_4^+} &= \frac{[NH_4^+]^3 [\overline{Ln^{3+}}]}{[\overline{NH_4^+}]^3 [Ln^{3+}]} \end{aligned}$$

K 值的大小，表示树脂对稀土金属离子吸附能力的大小，有时也称它为树脂对某离子的选择系数。

对于稀土元素来说，离子半径随原子序数增大而减小。离子半径减小，稀土离子周围吸引的水分子增多，水合半径增大，因此树脂对稀土的亲合力随原子序数增大而减小，也就是说以上反应的 K 值应有以下顺序：



但是,实际上这种性质的差异性是很小的,有人曾在高氯酸盐溶剂中找到 Nd 的吸附平衡常数比 Er 的吸附平衡常数大 1.08 倍,这两个元素在稀土系列中相隔 7 个元素,如果计算相邻两个元素的分离情况,忽略两者在吸附过程的差异,所引入的误差将不到 1%。

改进树脂性能的工作,多半着眼于增大交换容量或缩短交换所需的时间。多孔性螯合型树脂往往具有交换容量大,交换速度快等优点。

2. 离子交换树脂上金属离子与络合剂的洗脱平衡:

设 Ln_A 与 Ln_B 分别代表任意两个稀土元素,当没有淋洗剂存在时,由于树脂的吸附,引起稀土离子的分离,按分离系数的定义:

$$\beta_{\text{树脂}} = \frac{\text{溶液中 } \text{Ln}_A \text{ 与 } \text{Ln}_B \text{ 之比率}}{\text{树脂相中 } \text{Ln}_A \text{ 与 } \text{Ln}_B \text{ 之比率}} = \frac{[\text{Ln}_A^{3+}]/[\text{Ln}_B^{3+}]}{[\text{Ln}_A^{3+}]/[\text{Ln}_B^{3+}]}$$

$$= \frac{[\text{Ln}_A^{3+}][\text{Ln}_B^{3+}]}{[\text{Ln}_B^{3+}][\text{Ln}_A^{3+}]}$$

在有淋洗剂存在时,在溶液中 Ln_A 与 Ln_B 绝大多数以 Ln_AL 和 Ln_BL 形式存在*,按分离系数的定义:

$$\beta_{\text{淋洗}} = \frac{\text{溶液中 } \text{Ln}_A \text{ 与 } \text{Ln}_B \text{ 之比率}}{\text{树脂相中 } \text{Ln}_A \text{ 与 } \text{Ln}_B \text{ 之比率}} = \frac{[\text{Ln}_A\text{L}]/[\text{Ln}_B\text{L}]}{[\text{Ln}_A]/[\text{Ln}_B]}$$

因为:

$$\beta_{\text{树脂}} = \frac{[\text{Ln}_A][\text{Ln}_B]}{[\text{Ln}_B][\text{Ln}_A]} \approx 1$$

$$K_A = \frac{[\text{Ln}_A\text{L}]}{[\text{Ln}_A][\text{L}]} \dots \text{Ln}_A \text{ 与淋洗剂 L 的络合常数}$$

$$K_B = \frac{[\text{Ln}_B\text{L}]}{[\text{Ln}_B][\text{L}]} \dots \text{Ln}_B \text{ 与淋洗剂 L 的络合常数}$$

所以 $\beta_{\text{淋洗}} = K_A/K_B$

也就是说在有淋洗剂存在的情况下,两稀土的分离系数可视为两稀土元素与淋洗剂络合常数之比,络合常数相差越大,分离效果就越好。

* 为简洁起见,以下略去电荷。

在离子交换工艺中，一个好的淋洗剂必须具备以下几个条件：

(a) 分离系数大，即与稀土形成的络合物其稳定性有较大的差别。

(b) 络合物离子与树脂间离子交换速度快。

(c) 络合物及络合剂常温下在水中具有一定的溶解度。

(d) 易于回收，以便于循环使用。

(e) 价廉。

常用的络合剂分为以下几类：

羟基羧酸类：属于这一类的有柠檬酸、苹果酸、酒石酸、乳酸、 α -羟基异丁酸和 α -羟基- α -甲基丁酸，除后两者外，其它实际上很少使用，这主要是由于它们的分离系数小，溶液的稳定性差，反应速度慢，溶解度小等缺点所致。

α -羟基异丁酸是分析化学上最常用的淋洗剂之一，一般是用它的铵盐溶液，它的最大优点是在室温下能快速有效地分离相邻稀土，平均分离系数大（仅次于 α -羟基- α -甲基丁酸）可在广泛的浓度（0.1—1.0 mol/L）和 pH（3—6）范围内使用。M. V. Obecky 等曾测定了它对稀土的分离系数及淋洗曲线，由表 22.85 及图 22.42，22.43 的数据可以看到重稀土优先被洗脱，轻稀土较难洗脱，Y 的流出位置在 D_2 , H_0 之间，相邻轻稀土的分离系数较大，相邻重稀土的分离系数较小。 α -羟基异丁酸是一个弱酸，它的络合能力受淋洗液 pH 的影响很大，pH 较低时，轻稀土很难洗脱，此时重稀土的分离较好，随着 pH 的逐渐升高，重稀土的分离情况变坏，轻稀土的洗脱则变得较为容易了。

根据以上基本性质，应用 α -羟基异丁酸可采取不同方式：K. Wolfsberg 用 pH 梯度法以 0.5 mol/L 的 α -羟基异丁酸在室温下，pH 由 3.4 到 4.0，变化速率为 0.025 pH 单位/h，在 Dowex AG 50W-X4（< 200 目）的树脂上成功的分离了裂变产物中的 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu 及 Y。M. M. Zeligman 用 pH 5.2 的 α -羟基异丁酸，采用浓度梯度法，室温下，成功的分离了 mg 量级的 La, Ce,

Pr, Nd, Pm(示踪量) Sm, Eu, Gd, Tb 及 Y, 他使用的浓度范围是从 0.1 mol/L 到 0.4 mol/L, 变化速率是 0.04 mol/L · h.

表 22.85 以 α -羟基异丁酸为淋洗剂时相邻稀土的分离系数

M^{3+}	分离系数			备 注
	25°C(a)	25°C(b)	87°C(c)	
Lu				a: Dowex 50X-4
Yb	1.45	1.45	1.36	b: Dowex-50X-8
Tm	1.37		1.33	pH 4—4.8
Er		1.53	1.30	c: Dowex-50-12
Ho		1.37	1.24	pH 4.2—4.8
Y	1.77		1.56	
Dy	1.1		1.04	
Tb	1.84		1.88	
Gd	1.57		2.04	
Eu	1.54		1.40	
Sm	2.06	2.06	1.61	
Pm	1.57		1.82	
Nd	2.09		1.61	
Pr		2.36	1.58	
Ce		1.63	1.59	
La		2.29	2.04	

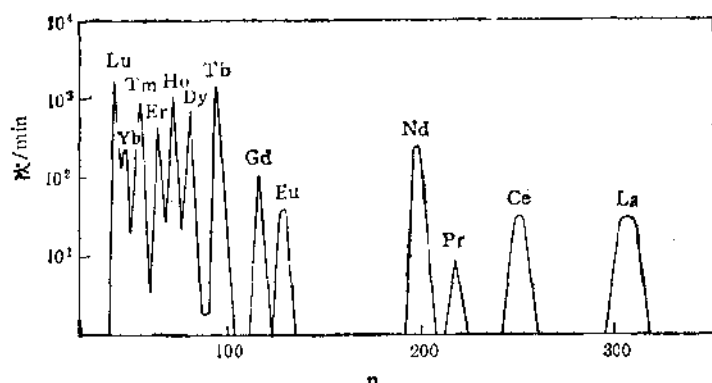


图 22.42 α -羟基异丁酸分离稀土元素的色谱图
 浓度 0.05 mol/L (pH 4.48); 0.5 mol/L (pH 4.78) 温度 25°C; $V_e = 3$
 滴, n 为滴数; 树脂 Dowex-50X-8 1.8×100 mm.

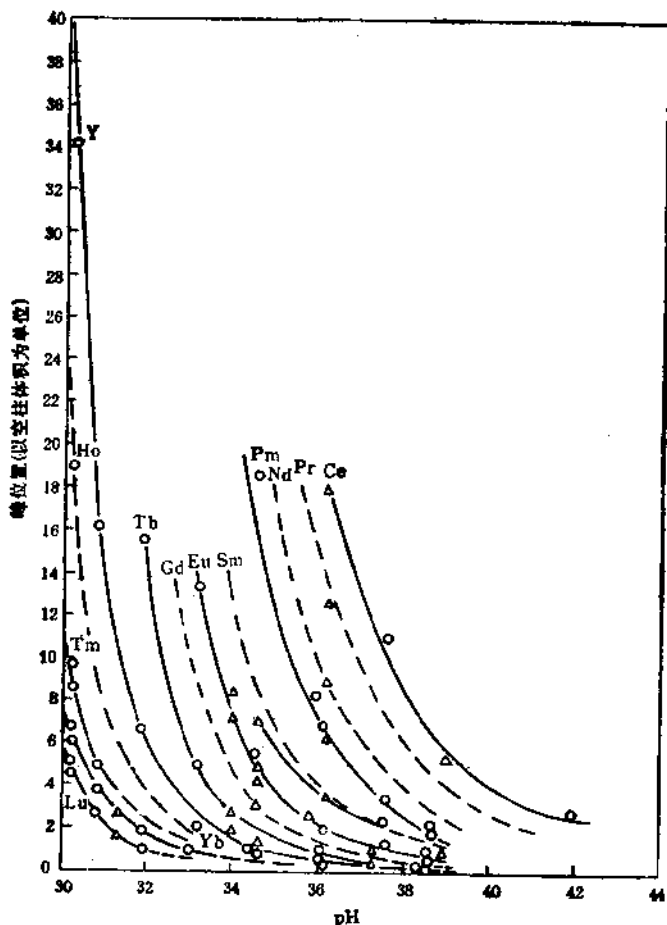


图 22.43 当 α -羟基异丁酸浓度恒定时溶液 pH 值与各元素洗出位置的关系

○ 0.5 mol/L

△ 0.49 mol/L

此外国内各单位还发展了双络合剂搭配使用的方法(例如 α -羟基异丁酸-EDTA; 或 α -羟基异丁酸- NH_4Ac)从高纯 Y_2O_3 中富集轻重稀土杂质, 这种方法应用于化学光谱, 大大提高了光谱检测的灵敏度。

α -羟基异丁酸的回收也比较方便,可将含稀土的溶剂加适量的盐酸酸化,使通过阳离子交换树脂,稀土吸留在树脂上, α -羟基异丁酸则在流出液中。

氨基酸类:常用的几种氨基酸类淋洗剂有乙二氨四乙酸(EDTA),羟乙基乙二氨三乙酸(HEDTA),氨三乙酸(NTA),二乙三氨五乙酸(DTPA),1,2-二氨环己烷-*N,N,N',N'*-四乙酸(DCTA)等,它们都具有氨羧结构,即可通过氨基上的氮原子,又可通过羧基上的氧原子与稀土离子配位,形成一系列稳定性不同的络合物。由于镧系收缩的原因,一般说来,这些络合物的稳定性随着原子序数 z 值的增加而增加,这种规律,在轻稀土部分尤为明显,但有些络合剂在中重稀土或重稀土部分出现了复杂的情况。

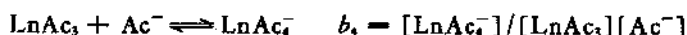
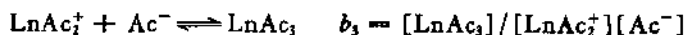
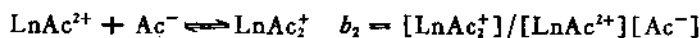
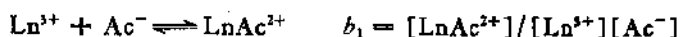
EDTA 是氨羧络合剂中使用得最为广泛的一种,它不但与稀土形成一系列的极为稳定的络合物,而且其间稳定性差异也大,例如镧的 EDTA 络合物稳定常数为 $10^{13.38}$,而镨与 EDTA 络合物稳定常数为 $10^{10.03}$,其间相差 2.14×10^4 倍。它经常用于稀土元素的制备与分析中,已发现在室温下,EDTA 可用于除 Gd-Eu 外的整个镧系元素及钇的分离,如果升高温度,例如在 75°C 下,则 Gd-Eu 也能容易地进行分离。

用 EDTA 作络合淋洗剂的缺点是溶解度小,在 pH 较低的溶剂中将析出沉淀, pH 太高稀土又将水解,所以操作时浓度及 pH 条件都很窄,为了防止 EDTA 酸的析出,以及交换平衡能够在树脂上多次反复,通常不能使用 H^+ 型树脂,而用 Cu^{2+} 型树脂。但是若使用高温色层($85-95^\circ\text{C}$) EDTA 溶解度增大了,从而 H^+ 型树脂也能使用。

HEDTA:从络合常数的角度,它在许多方面不如 EDTA,例如相邻两元素的分离系数小,而且在中稀土部分几乎没有分离作用,但是由于它的反应速度快,分离混合稀土时所需柱比小;溶解度比 EDTA 约大 10 倍(25°C 时 100g 水可溶 EDTA 为 0.04g,而 HEDTA 为 0.4g),分离时 pH 控制不象 EDTA 要求那样严格,此外 HEDTA 可用 H^+ 型树脂,不需要其它金属作延缓离子,

回收比较容易,因此在某些特殊的情况下,特别是对分离 Yb, Lu 元素,仍不失为一个好的络合剂。

其他类型:常用的有乙酸-乙酸铵体系,乙酸是一个弱酸,它与稀土离子能逐级络合形成 LnAc^{2+} , LnAc_2^+ , LnAc_3 , LnAc_4^- 等各种络合物,他们相互作用有以下平衡:



Sonesson 详细研究了乙酸根与稀土的络合情况,给出了表 22.86 数据,由表 22.86 中数据可见轻稀土的络合常数稍小,而中重稀土的络合常数稍大,从相邻元素的差别而言则是轻稀土间差别较大,而中重稀土间的差别较小。

以上性质决定了乙酸铵体系在稀土分离中的应用主要在两个方面:(a)轻稀土分离:当乙酸铵浓度为 0.5 mol/L pH 在 6.0—6.5 时,稀土的淋出曲线见图 22.44,由图可见,铈最先被洗出然后是中重稀土,轻稀土最后流出,由于它们的络合常数之间有一定差异,所以只要柱比选择适当,它们是可以得到较好的分离的。乙酸铵体系属淋洗色层,没有交叉区,所以回收率也比较高。(b)从高纯氧化钪中富集杂质:使用 0.50 mol/L 的乙酸铵, pH 为 6.0—6.2,

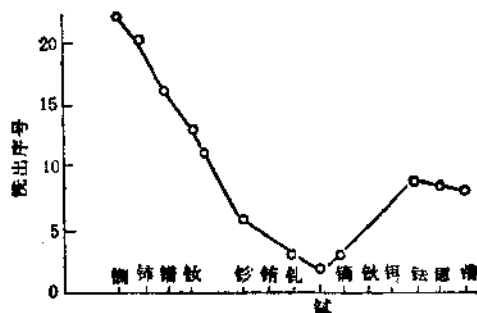


图 22.44 乙酸铵作淋洗剂时的淋出曲线

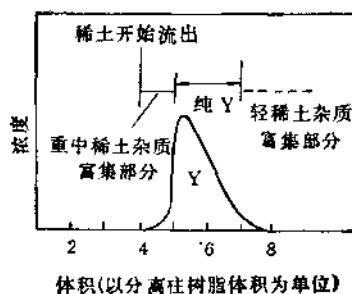


图 22.45 钇洗出曲线示意图

用 0.50 mol/L NH_4Ac , pH = 6.0—6.2 在铵式柱上淋洗 99% Y

在聚苯乙烯磺酸型的铵柱上可将高纯氧化钇中的杂质富集，淋出曲线见图 22.45。由图可见中重稀土其中包括 Dy, Tb, Yb, Tm, Er, Ho, Gd, Sm 等先钇被淋出，然后是钇的主峰，而轻稀土在钇的主峰之后才被洗出，这样富集的杂质进行光谱分析，可大大提高光谱测定的准确度。

表 22.86 稀土-乙酸铵体系的稳定常数

	$b_1 = \beta_1$	b_2	b_3	b_4	b_1/b_2	b_2/b_3	b_3/b_4
La	36	8.3	3.2	0.9	4.3	2.6	4
Ce	38	10.2	2.8	1.1	4.7	3.6	3
Pr	65	10.0	2.9	1.0	6.5	3.5	3
Nd	80	12.8	2.8	1.2	6.3	4.6	2
Sm	103	17.6	3.9	1.0	5.9	4.5	4
Gd	69	19.1	3.9	1.0	3.6	4.9	4
Dy	47	19.8	6.6	1.3	2.4	3.0	5
Ho	43	17.0	7.7	0.7	2.5	2.2	11
Er	40	17.0	6.6	0.9	2.4	2.6	7
Yb	44	15.5	5.1	1.1	2.8	3.0	5
Y	34	13.5	5.2	0.8	2.5	2.6	6.5

表 22.87 常用络合剂色层分离性能比较

络合剂	平均分离系数	分析化学中常用浓度及 pH 值	络 合 比	温度(°C)	应用范围
α -羟基 α -甲基丁酸	1.71	0.1—0.7 mol/L pH3—5		室 温	整个镧系元素及钪的分离
α -羟基异丁酸	1.70	0.1—1.0 mol/L pH3—6.6	逐级络合形成多 配位体的络合物	室 温	整个镧系元素及钪的分离
乳 酸	1.47	0.4—1.0 mol/L pH3—4	逐级络合形成多 配位体的络合物	87—95°C	整个镧系元素及钪的分离
EDTA	1.76	0.01—0.1 mol/L pH3—5	1:1	室 温 75—90°C	除 Gd, Eu 外的镧系及 钪的分离 整个镧系元素及钪的分离
HEDTA	1.50	0.01—0.1 mol/L pH2—7.5	1:1	室温或高温	La-Nd Tm-Lu
膦酸桉		0.25—2.0 mol/L pH4—8	逐级络合形成多 配位体的络合物	室温或高温	从钪中富集某些稀土 及轻稀土分离

(3) 如何在交换柱上实现多次交换平衡——延缓剂的作用:

从表 22.87 可以看到比较好的络合剂对稀土的交换分离系数只有 1.7 左右, 显然如果靠一次交换是得不到好的分离效果的, 这正象在萃取中必须实行串级分离一样, 被分离的稀土在交换柱上也必须有足够次数的交换反应。使用延缓离子的目的就在于迫使由柱上端淋洗下来的稀土再次吸附在树脂上, 因此, 作为延缓离子的先决条件必须是: 延缓离子与淋洗剂所形成的络合物的稳定性应大于被分离的稀土离子与淋洗剂所形成的络合物的稳定性。从这个意义上讲, 当用 EDTA 为淋洗剂分离稀土时, 可以作为延缓离子的元素很多, 下表列出了其中的一部分。

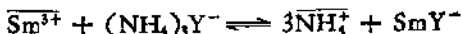
表 22.88 某些金属与 EDTA 的络合常数

离子	logK
Cu ²⁺	18.38
Ni ²⁺	18.45
Zn ²⁺	16.15
Pb ²⁺	18.20
Fe ³⁺	25.10

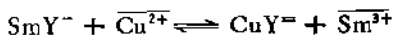
上表中的大部分离子只对 Dy 以前的稀土有延缓作用, 而只有 Fe³⁺ 对所有的稀土有延缓作用。但在使用 Fe³⁺ 时, 允许操作的 pH 范围很窄, 这是由于 pH 过高 Fe³⁺ 离子易于水解。pH 过低 EDTA 又易于结晶。因此生产中用 EDTA 分离轻稀土时, 常用 Cu²⁺ 为延缓离子, 用 HEDTA 分离稀土时则可用 H⁺ 为延缓离子。以下用 EDTA 淋洗分离 La, Pr, Nd, Sm, 以 Cu²⁺ 为延缓离子为例, 说明这一问题:

如前所述, 混合稀土被吸附在树脂上时, 由于树脂对稀土的选择系数很小, 其分布基本上是均匀的。开始淋洗时, 由于稀土与 EDTA 所形成的络合物其稳定性由 La 至 Sm 顺序增加, 因此被 EDTA 络合淋洗下来并由树脂相转入液相的以 Sm³⁺ 较多, 反应

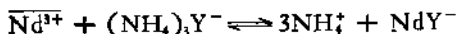
可用下式表示:



当 SmY^- 进入分离柱时, 由于分离柱中的树脂已预先转为 Cu^{2+} 型, 而 Cu^{2+} 与 EDTA 所形成的络合物 CuY^{2-} 比 SmY^- 稳定, 因此柱上发生如下交换反应:



继续淋洗时, 由于 EDTA 与 La, Pr, Nd 形成的络合物中以 NdY^- 最稳定, 所以这时被淋洗下来的以 NdY^- 为主:



当它进入分离柱时, 发生如下置换反应:



继续淋洗时, Pr, La 先后被转入水相; 在分离柱中依次发生以下一系列的置换反应:



至此, 吸附柱中稀土全部被淋洗完毕, 而分离柱中的稀土得到了初步的分离, 色带自下而上为 Sm, Nd, Pr, La。以上, 我们看到的是理想情况, 实际上由于各种平衡同时存在, 在 Sm 被淋洗下来时, 也有一定比例的 Nd, Pr, La。为了达到预定纯度的要求, 预先将分离柱转入 Cu^{2+} 型, 它可以使已经转入水相的稀土重新转入柱上, 在这里 Cu^{2+} 防止了 SmY^- , NdY^- , PrY^- , LaY^- 等畅通无阻的通过柱子, 使交换分离反应反复进行。

4.2.3 影响离子交换反应的动力学因素

在离子交换树脂上的交换反应, 属于固液反应, 一般说来它的反应可分为以下几个步骤:

(a) 淋洗剂由溶液扩散到树脂表面或内层。

(b) 淋洗剂与树脂的活性集团上的离子进行离子交换反应。

(c) 交换后的络合物从树脂表面或内层扩散开去。

由此可以看到,离子交换反应的速率,受到淋洗剂的种类,浓度、酸度、流速、温度以及离子交换树脂的种类,粒度、交联度、孔隙度等因素的影响。

针对这一问题,人们提出了等效理论塔板高度的概念综合描述这些因素对交换反应的影响,它相当于一次平衡稀土带在柱上所移动的最小距离。显然:在其他条件相类似的情况下,反应快的淋洗剂比反应慢的淋洗剂的等效理论塔板高度要小;流速(指线速度)慢的比流速快的等效理论塔板高度要小;粒度细的比粒度粗的等效理论塔板高度要小等等,目前等效理论塔板的高度还是由实验直接测定,表 22.89 中给出了一些稀土元素在指定条件下的等效理论塔板高度。图 22.46—22.48 是各种因素对理论塔板高度的影响。

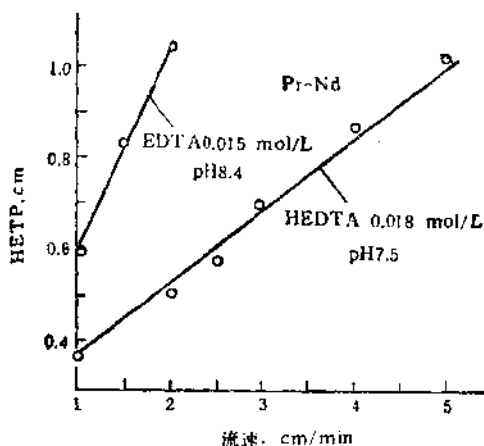


图 22.46 流速对板高度的影响

4.2.4 萃取色谱

萃取色谱比经典的离子交换色谱发展较晚,它把对于金属离

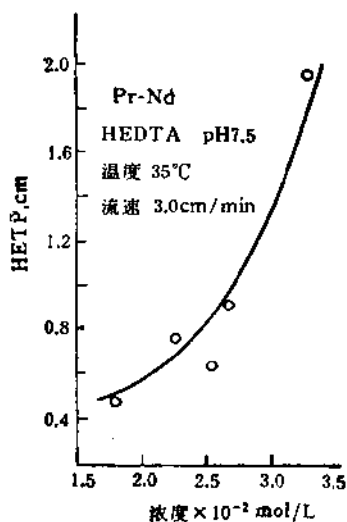


图 22.47 淋洗剂浓度对板高度的影响

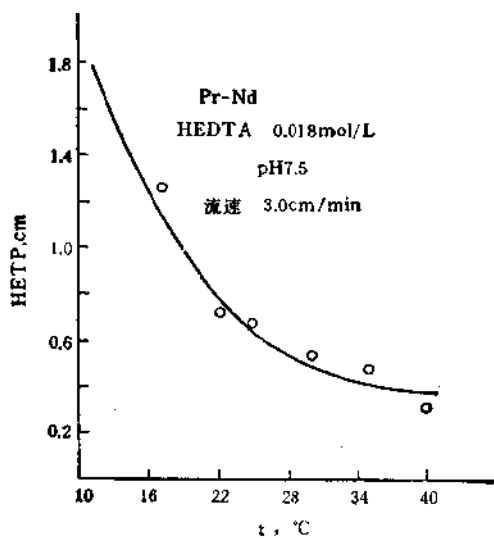


图 22.48 温度对板高度的影响

表 22.89 某些稀土元素对的理论塔板当量高度

元素对	淋洗剂	温度 (°C)	树脂粒 度、目	流 速 (cm/min)	理论塔 板高度 (cm)	备 注
La-Ce	0.015mol/L EDTA pH8.4	室温	60—80	1.5	1.63	铍型树脂
Ce-Pr	0.015mol/L EDTA pH8.4	室温	60—80	1.5	1.63	铍型树脂
Pr-Nd	0.015mol/L EDTA pH8.4	室温	60—80	1.5	0.823	铍型树脂
Nd-Sm	0.015mol/L EDTA pH8.4	室温	60—80	1.5	0.645	铍型树脂
Sm-Gd	0.015mol/L EDTA pH8.4	室温	60—80	1.5	0.510	铍型树脂
Tb-Y	0.015mol/L EDTA pH8.4	室温	60—80	1.0	0.6	铍型树脂
Y-Dy	0.015mol/L EDTA pH8.4	室温	60—80	1.5	0.672	稀土型树脂
Dy-Ho	0.015mol/L EDTA pH8.4	室温	60—80	1.5	2.15	稀土型树脂
Ho-Er	0.015mol/L EDTA pH8.4	室温	60—80	1.5	0.824	稀土型树脂
Er-Tm	0.015mol/L EDTA pH8.4	室温	60—80	0.8	1.51	稀土型树脂
Yb-Lu	0.015mol/L EDTA pH8.4	室温	60—80	0.5	0.75	稀土型树脂
La-Ce	0.018mol/L HEDTA pH7.5	25	60—80	3.0	2.58	铍型树脂
Pr-Nd	0.018mol/L HEDTA pH7.5	25	60—80	3.0	0.72	铍型树脂
Nd-Sm	0.018mol/L HEDTA pH7.5	25	60—80	3.0	1.63	铍型树脂
Y-Dy	0.018mol/L HEDTA pH7.5	25	60—80	3.0	1.47	稀土型树脂
Er-Tm	0.018mol/L HEDTA pH7.5	室温	60—80	2.0	0.656	稀土型树脂
Tm-Yb	0.018mol/L HEDTA pH7.5	室温	60—80	0.5	0.23	稀土型树脂

表 22.89(续)

元素对	淋洗剂	温度 (°C)	树脂粒 度, 目	流 速 (cm/min)	理论塔 板高度 (cm)	备 注
Yb-Lu	0.018mol/L HEDTA pH7.5	室温	60—80	2.0	0.70	稀土型树脂
Ce-Pr	0.018mol/L HEDTA pH7.5	35	60—80	3.0	1.22	铍型树脂

子有较好分离效果的萃取剂引入到离子交换的技术中。因此,作为一种重要的分离手段,近十几年来得到了迅速的发展。

50年代初,首先采用的是正相色谱。即以水(或无机酸)作固定相,有机萃取剂为流动相。后来又以极性小的萃取剂为固定相,以极性较大的溶剂(水及无机酸)作流动相,称反相色谱。在反相色谱中,将萃取剂溶解于苯或石油醚中,以一种惰性物质为支撑体,将支撑体浸入上述溶液中,并使萃取剂在惰性支撑体上饱和。当苯或石油醚蒸发后,萃取剂以薄膜形式分散在支撑体上。经过这样处理的支撑体可代替离子交换中的固定相。它比之经典的离子交换树脂,其优点在于克服了离子在固体树脂中的扩散慢过程,动力学性能好;相邻稀土离子的分离系数增大;淋洗剂比较便宜。缺点是交换容量小。一般说来,相同柱体积的处理量比离子交换树脂小4至10倍;萃取剂易流失,使用寿命短。因此它的使受到限制。

1973年,德国的 R. Kroebl 和 A. Meyer 首先提出了 TBP 萃淋树脂的专利。由于它本身的优点,近几年来,萃淋树脂的制备和应用方面都得到了很大的发展。萃淋树脂一般以苯乙烯-二乙烯苯为骨架,在聚合时就将某种选择性萃取剂分散到其中去。从萃淋树脂的立体扫描照片可以看出(图 22.49, 22.50)它是由许多微珠相互牢固联结而成。微珠之间的空隙由萃取剂充满。微珠的大小和它们的间隙既取决于使用萃取剂的类型与体积,也取决于聚苯乙烯球的交联度。萃淋树脂中的萃取剂是吸留在树脂结构中,而不是化学键的结合,因此由萃取色谱所测出的萃取剂的基本

常数与由萃取平衡法所测的常数基本一致。由于萃淋树脂保留了反相色谱的优点,又克服了反相色谱的缺点:萃取剂流失量小,延长了它的使用寿命,吸附容量也大大增加。这促进了长期以来主要作为实验室分析分离手段的萃取色谱技术向工业规模方向发展。

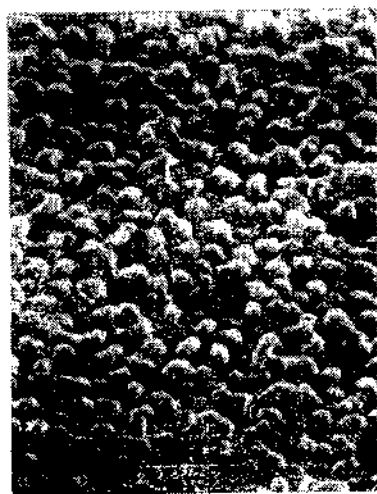


图 22.49 萃淋树脂的外观
(放大60倍)

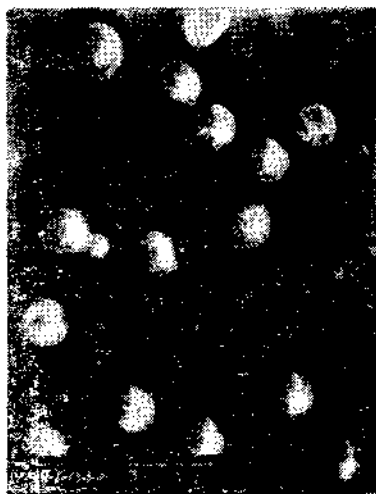


图 22.50 萃淋树脂的表面结构
(放大6000倍)

原则上说,几乎所有的溶液萃取体系都可用于萃取色谱中。除了一般的单萃取剂体系的萃淋树脂以外,还可以是双萃取剂的。例如1983年在英国召开的第四届离子交换国际会议上就有关于 D_2EHPA 和 $TOPO$ 协同萃取体系的萃淋树脂用于从磷酸中回收铀的报道。萃取色谱法可以不断地吸收萃取化学领域中的新成就,丰富和发展萃取色谱法的内容,扩大它在分析化学、废水治理和湿法冶金等各方面的应用。表 22.90 中只列举了几种目前使用比较广泛的萃淋树脂的物理性质,可供参考。

在稀土分离中用得比较广泛的是 $CL-P507$ 这是由于其中所含萃取剂 2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯(简称 $HEP(EHP)$ 或 $P507$)对稀土元素具有较好的分离性能(详见 4.3.3)的缘故。特

别在分离重稀土方面更显示了它的优越性。雅文厚等用 CL-P507 萃淋树脂研究了铈钇的分离。他们的结果表明树脂上 Ln^{3+} 与 H^{+} 的交换反应是按 1:3 进行的。平均的铈钇分离系数 $\beta_{\text{Er/Y}} = 1.53 \pm 0.01$, 当淋洗液为 1.20—1.25 mol/L HCl, 流速为 0.7—1.0 cm/min, 柱温为 $50 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 时, 可以得到较好的分离效果。表 22.91 中列出了各种因素对分离的影响。

表 22.90 一些萃淋树脂的物理性质

萃淋树脂代号	粒 度 (目)	堆比重 (g/l)	萃取剂含量
CL-TBP	16—75	590	磷酸三丁酯约 60%
CL-P204		530	二(2-乙基己基)磷酸酯约 50%
CL-P507	150—200		2-乙基己基磷酸单(2-乙基己基)酯约 52%

表 22.91 各种因素对铈钇分离的影响

影响分离的因素			分配比(D)		$\beta_{\text{Er/Y}}$	R_s
HCl 酸度 (mol/L)	温度($^{\circ}\text{C}$)	流 速 (cm/min)	Y	Er		
0.9837	50	1.0	13.16	20.18	1.53	1.06
1.2110			7.50	11.71	1.56	0.993
1.2400			6.96	10.65	1.53	1.05
1.3496			5.30	8.19	1.55	0.955
1.6460			2.68	4.11	1.53	0.731
1.2400	27.0	1.0	8.17	12.32	1.51	0.502
	34.0		7.93	11.83	1.49	0.653
	46.6		7.08	10.82	1.53	0.808
	51.2		6.96	10.65	1.53	0.850
	56.3		6.79	10.14	1.49	0.860
1.2400	50	0.76	6.96	10.65	1.52	1.34
		1.06			1.53	1.06
		1.20			1.53	0.997
		1.30			1.46	0.865
		1.75			1.38	0.541

根据 A.S.P Martin 的分配色谱理论, 表中分配比 D 和分离因素 β 应按以下公式计算:

$$D = (V_R - V_M)/V_s$$

$$\beta = D_2/D_1$$

$$R_s = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{(t_{w2} - t_{w1})}$$

其中, V_R ——金属离子浓度达最大时的淋洗液体积;

V_M ——色谱柱自由体积, 设 V 为柱床体积, $\eta\%$ 为空隙百分率, $V_M = V \cdot \eta\%$;

V_s ——固定相体积;

R_s ——分离度、标帜在某种分离条件下, 被分离元素的分离程度;

t_w ——谱带宽度;

t_R ——保留时间。

4.2.5 高压液相色谱法分离稀土

自从高压液相色谱技术出现以来, Campbell 等人首先将该技术应用到稀土和锕系元素的分离。并于 1972 年在稀土分离方面取得较好结果。由于增加了压力, 加速了被分离的离子在树脂表面及内层的扩散速度, 从而分离时间比常压法缩短了 10 倍左右, 我国张珏等用 α -羟基异丁酸为淋洗剂, 采用直线浓度梯度法淋洗。柱内实际压力为 $6.86 \times 10^6 \text{ Pa}$, 柱内径 8mm, 长 400mm, 在 4 h 左右的时间里, 可将 40mg (按氧化物计) 8 个等量的稀土镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆和铈的混合物定量的分离。

在淋洗色谱中, 采用恒定浓度或恒定 pH 的任何一种淋洗液同时分离轻、重稀土是很困难或是很费时间的, 往往适合分离重稀土的淋洗剂浓度对轻稀土络合能力嫌弱, 需要用很大的体积才能把轻稀土洗出来; 反之, 适合分离轻稀土的淋洗剂浓度对重稀土却又因洗脱太快达不到彼此分离的目的。为了达到既有满意的分离效果, 又有较快的速度, 必须采用浓度或酸度梯度法。

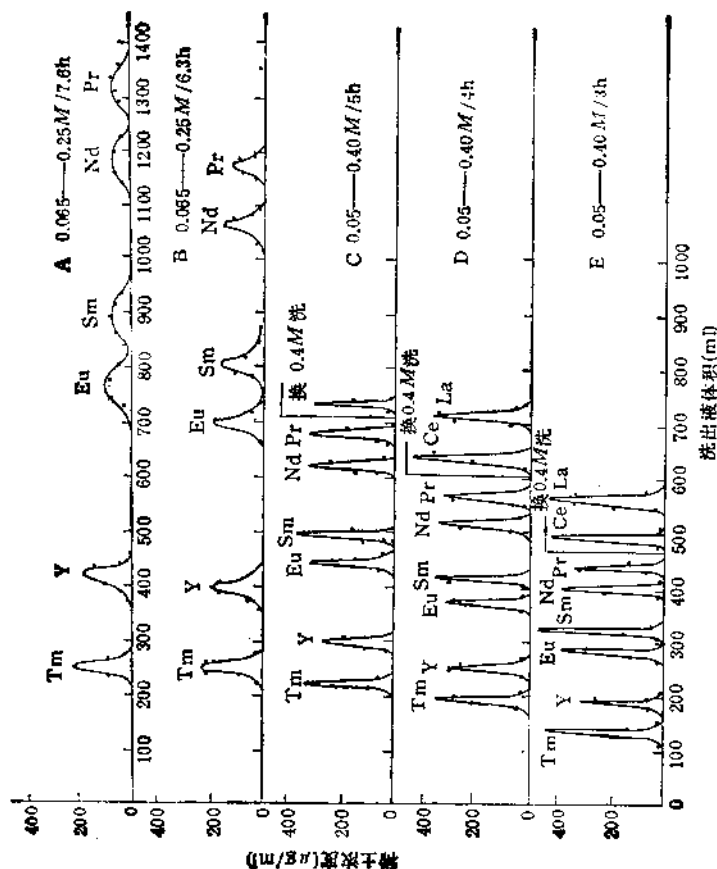


图 22.51 梯度变化对分离的影响
(A,B 试验用英国 Zerolit225 树脂, 粒度 $40\mu\text{m}$)

淋洗剂的浓度梯度或酸度梯度可用单位时间内浓度或酸度的变化或单位体积内淋洗剂浓度或酸度变化表示,即:

$$\text{梯度 (m/min)} = \frac{M - M_0}{t}$$

$$\text{梯度 (m/ml)} = \frac{M - M_0}{V}$$

式中 M_0 , M 分别是淋洗液的起始和终止的摩尔浓度, t 和 V 分别是淋洗液从 M_0 变化到 M 所经历的时间(min)和体积 (ml)。

般情况下可用固定 M_0 和 M 变化时间间隔, 以产生不同的直线梯度。图 22.51 表示用不同的直线梯度对稀土的分离情况, 相应的元素峰宽(W), 峰间距(ΔV)以及计算得到的分离度(R_s)见表 22.92。数据表明, 随着梯度增加, 稀土元素的保留体积减小, 分离时间缩短。峰间距减少颇为明显, 因而分离度呈现下降趋势。但在梯度为 0.05—0.4 mol/L/3-5 h 范围内, 8 种稀土元素的分离仍可得满意结果。

表 22.92 梯度变化对 W , ΔV 和 R_s 的影响

元 素	分离效果		W		ΔV		$R_s \left(= \frac{2\Delta V}{W_1 + W_2} \right)$	
	时间* (h)	梯 度 (mol/L)	7.6	6.3	7.6	6.3	7.6	6.3
			0.135	0.154	0.135	0.154	0.135	0.154
Tm			38	33				
Y			48	45	167	145	3.9	3.7
Eu			95	40	347	300	4.8	7.1
Sm			113	45	127	111	1.22	2.62
Nd			125	45	290	254	2.44	5.7
Pr			120	60	148	114	1.21	2.17

* 指淋洗液浓度由 0.065—0.25 mol/L 所需时间。

表 22.92 (续)

元 素	分离效果			W			ΔV			$R_s \left(= \frac{2\Delta V}{W_1 + W_2} \right)$		
	时间 ¹⁾ (h)											
	梯 度 (mol/L)			5	4	3	5	4	3	5	4	3
	0.4	0.50	0.69	0.41	0.50	0.69	0.41	0.50	0.69	0.41	0.50	0.69
Tm	25	20	20				80	61	51	2.8	2.7	2.3
Y	32	26	24				141	119	93	4.8	4.8	4.0
Eu	27	24	22				51	40	36	1.85	1.63	1.57
Sm	28	25	24				131	106	82	4.5	4.1	3.6
Nd	30	27	22				56	46	37	1.8	1.74	1.6
Pr	32	26	24									

1) 指淋洗液浓度由 0.05mol/L 至 0.4mol/L 所需时间。

4.2.6 钇在离子交换中的特殊性

由于镧系收缩的结果,三价稀土离子半径从 $1.061 \text{ \AA}$ 缩小到 $0.848 \text{ \AA}$, 平均两个相邻元素之间缩小 $0.213 \text{ \AA} / 14 = 0.015 \text{ \AA}$ 。在萃取、离子交换、化学分离等生产工艺中所应用的稀土络合物绝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,结合力的强弱,与核间距的平方成反比。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。稀土离子半径随原子序数增加而收缩,它的络合能力则随着原子序数的增加而增强,钇的原子半径为 $0.88 \text{ \AA}$ 和重稀土差不多,位于铈的附近,这使钇在许多方面的性质与重稀土极为近似。但是从钇的电子结构来看,它不具有 $4f$ 电子,这使钇在许多方面与重稀土又不尽相同,这些“相似性”和“相异性”的综合,使钇在稀土中处于一个特殊的位置。例如:

(1) 淋洗剂不同,钇的位置不同: 各种氨酸络合物与稀土形

成了一系列的络合物,钇的络合物的稳定性有时与重稀土相似,有时与轻稀土相似。表 22.93 中列出了六种淋洗剂, Y 的流出位置几乎都不相同。

表 22.93 淋洗剂与 Y 的流出位置

淋 洗 剂	Y 的流出位置
NTA	与 Tb 重合
HEDTA	Nd-Y-Pr
EDTA	Dy-Y-Tb
DCTA	Tb-Y-Gd
DTPA	Sm-Y-Nd
NH ₄ Ac	Sm-Y-Nd

(2) 淋洗剂相同时,改变温度,钇的位置可以发生变化; Morton 详细地研究了以 HEDTA 为淋洗剂时,当温度变化 Y 的流出

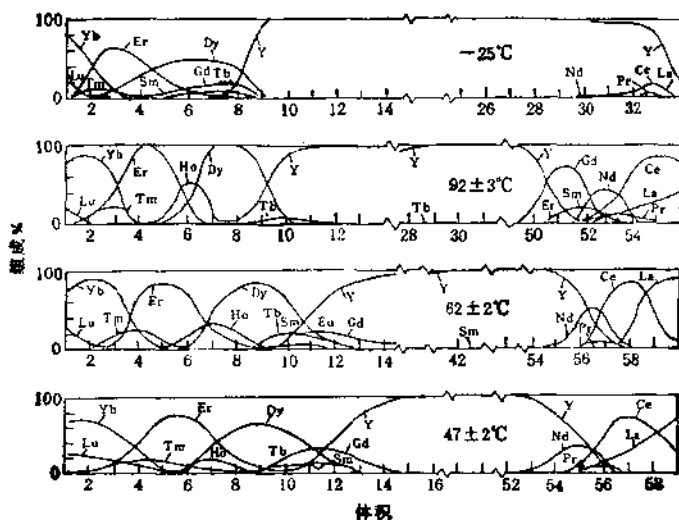


图 22.52 以 HEDTA 为淋洗剂,钇的流出位置随温度的变化

表 22.94 不同温度下,以 NH_4Ac 为淋洗剂稀土元素的流出位置

温度(°C)	洗出顺序
0—50	Tb-Dy-Gd-Ho-Er-Yb-Sm-Tm-Y-Nd
20	Tb-Dy-Gd-Ho-Er-Yb-Sm-Tm-Y-Nd
50	Yb-Tm-Er-Ho-Dy-Tb-Gd-Y-Sm-Nd
80	Yb-Tm-Er-Ho-Dy-Tb-Gd-Y-Sm-Nd
90	Yb-Tm-Er-Ho-Dy-Tb-Y-Gd-Sm-Nd

表 22.95 稀土淋洗顺序与乙酸盐浓度的关系

$[\text{Ac}^-]$, mol/L	洗出顺序
0.0300	Sm-Nd-Gd-Pr-Ce-Dy-Yb-Ho-Er-La-Y
0.0322	Sm-Nd-Gd-Pr-Dy-Ce-Yb-Ho-Er-La-Y
0.0107	Sm-Nd-Gd-Pr-Dy-Ce-Yb-Ho-Er-Y-La
0.0129	Sm-Nd-Gd-Pr-Dy-Ce-Ho-Yb-Er-Y-La
0.0162	Sm-Nd-Gd-Pr-Dy-Ho-Ce-Yb-Er-Y-La
0.0175	Sm-Nd-Gd-Pr-Dy-Ho-Yb-Ce-Er-Y-La
0.0286	Sm-Nd-Gd-Pr-Dy-Ho-Yb-Er-Ce-Y-La
0.0298	Sm-Gd-Nd-Pr-Dy-Ho-Yb-Er-Ce-Y-La
0.0401	Sm-Gd-Nd-Dy-Pr-Ho-Er-Yb-Ce-Y-La
0.0557	Sm-Gd-Nd-Dy-Pr-Ho-Er-Yb-Ce-Y-La
0.0630	Sm-Gd-Nd-Dy-Pr-Ho-Er-Yb-Y-Ce-La
0.0670	Sm-Gd-Nd-Dy-Ho-Pr-Er-Yb-Y-Ce-La
0.0925	Sm-Gd-Nd-Dy-Ho-Er-Pr-Yb-Y-Ce-La
0.1056	Sm-Gd-Nd-Dy-Ho-Er-Yb-Pr-Y-Ce-La
0.1165	Sm-Gd-Dy-Nd-Ho-Er-Yb-Pr-Y-Ce-La
0.1798	Sm-Gd-Dy-Ho-Nd-Er-Yb-Pr-Y-Ce-La
0.2968	Sm-Gd-Dy-Ho-Er-Nd-Yb-Pr-Y-Ce-La
0.5000	Sm-Gd-Dy-Ho-Er-Nd-Yb-Y-Pr-Ce-La
0.5490	Sm-Dy-Gd-Ho-Er-Nd-Yb-Y-Pr-Ce-La
0.6580	Sm-Dy-Gd-Ho-Er-Yb-Nd-Y-Pr-Ce-La
1.5150	Sm-Dy-Ho-Gd-Er-Yb-Nd-Y-Pr-Ce-La

位置的变化。他指出在室温下钇在铈的前头;在 45—50°C, Y 几乎是在 Pm 的空位上,当温度上升到 90—95°C 时, Y 的位置继续后移至 Gd, Tb 之间。

同样的变化也发生在 NH_4Ac 的体系中,例如在 0—5°C 之间

Y 在 Nd 前;80℃时 Y 在 Sm 前;当温度上升到 90℃ 时, Y 可以移动到 Gd 的前面。

产生这种现象的主要原因,是因为络合物的稳定常数随温度的变化 $\left(\frac{\Delta K}{\Delta T}\right)$ 不是一个常数。

(3) 淋洗剂浓度变化时,钇的位置变化:

Mikler 等曾对淋洗顺序与乙酸盐的浓度关系作过详细的研究,结果见表 22.95

在不同的体系中和不同的条件下,钇在稀土系列中的位置变异,是一个很有趣的问题。在理论上,搞清这些现象的本质有助于我们对 4f 电子运动规律认识的深化,在实践上则可应用钇的这些特殊性,将钇从稀土中分离出来。

4.3 溶剂萃取法分离稀土元素

近三十年来,由于原子能科学和各种材料科学的发展,溶剂萃取法在湿法冶金中得到广泛的应用,在稀土元素的分离方面,溶剂萃取法已逐步的取代了经典的分级结晶法和离子交换法成为稀土分离中的主要手段。只要萃取剂选择适当,流程设计合理,有时可以同时获得高纯度和高收率的产品,例如用某种羧酸从混合稀土中提纯氧化钇,可以将含钇 50—60% 的原料,提纯到 99.99% 的氧化钇,收率在 90% 左右。又如用 2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯作萃取剂,经过多级分馏萃取,可以将全部稀土元素一一分离出来。这些新工艺的采用,对于提高稀土产品质量,降低成本都起了决定性的作用。

4.3.1 萃取化学的基本知识

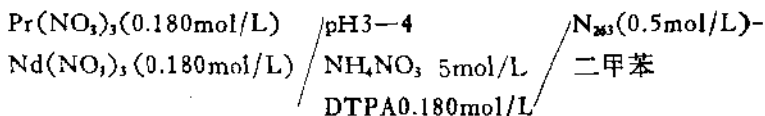
1 萃取体系的组成及表示方法

一个萃取体系是由水相和与水不相溶的有机相所组成。水相中除含有待分离的物质外,根据不同情况还可能含有络合剂、盐析

剂、无机酸等。有机相中则主要含有萃取剂以及主要用以改善有机相性能的稀释剂。

用文字来说明一个萃取体系往往比较复杂。为简略起见，这里我们采用徐光宪所建议的表示方法：

被分离的物质(起始浓度范围)/水相组成/有机相组成
例如：



它表示用 0.5mol/L 的硝酸甲基三烷基季铵盐的二甲苯溶液，从含有 5 mol/L NH_4NO_3 的盐析剂、0.180mol/L 的二乙三胺五乙酸的抑萃络合剂和 pH3~4 的水溶液中萃取分离 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ ，它们的起始浓度都是 0.180mol/L。

2. 萃取平衡的分配定律

萃取过程是被萃取物 A 在水相和有机相的分配过程，最简单的情况可表示如下： $A \rightleftharpoons A_{(o)}$

达到平衡时，被萃取物在有机相和水相都有一定的浓度，这个浓度差别主要取决于被萃取物质和萃取体系的本质。根据大量实验证明达到平衡后，如果被萃取物在有机相和水相中具有同样的分子形式，则在一定的温度下，该物质在两相中的浓度之比为一常数。用公式表示即：

$$K_d = \frac{(A)_o}{(A)}$$

物质在两相之间的这种分配律称为 Nernst 分配定律。式中 $(A)_o$ 及 (A) 分别表示达成平衡后溶质 A 在有机相及水相中的浓度， K_d 为分配常数。

分配定律可用热力学理论证明，设 A 溶于两相后，两相化学势的值各为：

$$\begin{aligned} \mu_o &= \mu_o^0 + RT \ln a_o \\ \mu &= \mu^0 + RT \ln a \end{aligned}$$

式中 μ_0, μ 为两相溶解有溶质 A 后的化学势; μ_0^0, μ^0 为两相溶解有溶质 A 的溶液的标准化学势, 通常采用在假想的 1mol/L 理想溶液中的化学势; a_0, a 为两相中 A 的活度。

当溶质 A 在两相分配达到平衡时, 两相的化学势必相等, 即:

$$\begin{aligned}\mu_0 &= \mu \\ \mu_0^0 + RT \ln a_0 &= \mu^0 + RT \ln a\end{aligned}$$

或

$$\ln \frac{a_0}{a} = \frac{\mu^0 - \mu_0^0}{RT}$$

或

$$\frac{a_0}{a} = e^{\frac{\mu^0 - \mu_0^0}{RT}} = K_d^0 = \frac{(A)_0}{(A)} \frac{v_0}{v} = K_d \frac{v_0}{v}$$

上式中 K_d^0 称为 Nernst 热力学分配平衡常数, K_d 就是分配常数, v_0, v 分别表示 A 在两相中的活度系数。由此可见 K_d 只是近似常数。只有当 v_0/v 趋近于 1 时, K_d 才等于严格的热力学常数 K_d^0 。

分配定律只有在低浓度时才正确, 而且它只适用于接近理想溶液的体系, 即溶质与溶剂不发生化学作用。溶质在两相中存在的分子形式必须相同。在满足上述条件时, 分配常数在给定温度下为一常数。

很明显, 大多数无机物的萃取过程都伴随着化学反应。被萃取物和萃取剂之间常发生络合作用。因而在水相和有机相中分子状态不同, 所以分配定律在这种情况下是不适用的。

3. 分配比和萃取率

当萃取体系达到平衡时, 被萃取物在有机相的总浓度与水相中总浓度之比称为分配比, 通常以 D 表示。它反映体系达到平衡后被萃取物质在两相中分配的实际情况。分配比 D 值越大, 说明被萃取物容易进入有机相。萃取百分率则是被萃取物在有机相中的总量占被萃取物在两相中的总和的百分比, 通常用 $E\%$ 表示。因此我们可以用下式表示:

$$D = \frac{C_0}{C}$$

$$E = \frac{C_0 V_0}{C_0 V_0 + CV} \times 100\%$$

由此我们得萃取率 E 与分配比 D 有下列关系:

$$E = \frac{D}{D + \frac{V}{V_0}} \times 100\%$$

当 $V/V_0 = 1$ 时

$$E = D/(D + 1)100\%$$

V_0/V 为有机相体积与水相体积之比,称为相比,通常以 O/A 表示。

分配比和分配常数不同,它不是一个常数,分配比随被萃物的浓度,溶液的酸度,萃取剂的浓度,稀释剂的性质,盐析剂的浓度,相比及温度等的改变而改变。

4. 溶剂萃取体系中的多种平衡

一个溶剂萃取体系中,往往存在着多种平衡关系,以下选择四种情况加以讨论,他们仍不能概括所有可能的情况。但在对一个具体问题进行分析时,可参照这些基本方法:

(1) 水相金属离子有多种络合分子物种。但只有一种络合物被萃取的情况:

设某金属离子 M 在水相中以 $M, ML, ML_2 \cdots ML_n$ 等形式存在。只有其中 ML_m 能被萃取时,其分配比为:

$$D = \frac{[M]_{02}}{[M]_2} = \frac{[ML_m]_2}{[M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_m] + \cdots + [ML_n]}$$

设 $K_{d,m}$ 为 ML_m 在两相间的分配常数, β_i 为络合物 ML_m 在水相中的累计平衡常数,则

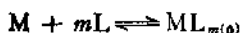
$$K_{d,m} = \frac{[ML_m]_2}{[ML_m]}$$

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}$$

整理后得:

$$D = \frac{K_{dm}\beta_m[L]^m}{1 + \beta_1[L] + \cdots + \beta_m[L]^m + \cdots + \beta_n[L]^n}$$

也可采用萃取平衡常数表示:



$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_0}{[M][L]^m}$$

按分配比定义:

$$D = \frac{K_{ex}[L]^m}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \cdots + \beta_m[L]^m + \cdots + \beta_n[L]^n}$$

$$= \frac{K_{ex}[L]^m}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i[L]^i}$$

显而易见:

$$K_{ex} = K_{dm} \times \beta_m$$

如果水相中被萃取的络合物 ML_m 的浓度与实验误差的极限相比可忽略不计时, 其分配常数不易测准。此时其萃取常数可作如下处理:

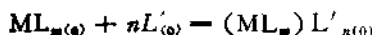
$$D = \frac{[ML_m]_0}{[M] + [ML] + \cdots + [ML_a] + \cdots}$$

$$= \frac{K_{ex}[L]^m}{1 + \beta_1[L] + \cdots + \beta_a[L]^a + \cdots}$$

$$= \frac{K_{ex}[L]^m}{1 + \sum_{i=1}^a \beta_i[L]^i}$$

式中 $a < m$

如有机相中的金属组成与另一配体 L' 生成络合物时, 则有:



$$\beta_{n(a)} = \frac{[(ML_n)L'_n]_0}{[ML_n]_0[L']_0^n}$$

此时分配比 D 可表示如下:

$$D = \frac{[ML_n]_0 + [(ML_n)L']_0 + \cdots + [(ML_n)L'_n]_0}{[M] + [ML] + \cdots + [ML_n] + \cdots + [ML_n]}$$

(2) 水相金属离子有多种络合分子物种, 其中有两种以上络合物被萃取的情况:

设在 $M, ML, \cdots ML_n$ 诸组分中, 有 ML_a 和 ML_b 可被萃取, 其分配比可表示如下:

$$D = \frac{[ML_a]_0 + [ML_b]_0}{[M] + [ML] + \cdots + [ML_n]}$$

两个可萃取络合物有两个分配常数或两个萃取平衡常数:

$$K_{d_{m..a}} = \frac{[ML_a]_0}{[ML_a]}, \quad K_{d_{m..b}} = \frac{[ML_b]_0}{[ML_b]}$$

$$K_{ex..a} = \frac{[ML_a]_0}{[M][L]^a}, \quad K_{ex..b} = \frac{[ML_b]_0}{[M][L]^b}$$

此时, 整理后得:

$$D = \frac{K_{d_{m..a}}\beta_a[L]^a + K_{d_{m..b}}\beta_b[L]^b}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i[L]^i}$$

或

$$D = \frac{K_{ex..a}[L]^a + K_{ex..b}[L]^b}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i[L]^i}$$

(3) 溶剂萃取体系中, 萃合物有聚合的情况: 如果溶质 M 与萃取剂 L 生成络合物 ML , 而 ML 在有机相发生二聚, 则分配比应表示为:

$$D = \frac{[ML]_0 + 2[(ML)_2]_0}{[M] + [ML]}$$

设络合物的生成常数为 β , 络合物在两相间的分配常数为 K_{d_m} , 在

有机相的二聚常数为 K_{di} , 则:

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$K_{dm} = \frac{[ML]_0}{[ML]}$$

$$K_{di} = \frac{[(ML)_2]_0}{[ML]_0^2}$$

整理后得:

$$D = K_{dm}\beta \cdot [L] \{1 + 2K_{dm}K_{di} \cdot \beta[M][L]\} \\ 1 + \beta[L]$$

(4) 有机相中被萃组分有解离的情况: 如果在水相中的两种化学组分, A 和 B, 以缔合的形式被萃入有机相, 而在有机相中部分或全部的发生解离:

$$A + B \rightleftharpoons AB_{(o)}$$

$$K_{ss} = \frac{[AB]_0}{[A][B]}$$

$$AB_{(o)} \rightleftharpoons A_{(o)} + B_{(o)}$$

$$K_{diss} = \frac{[A]_0[B]_0}{[AB]_0}$$

于是 A, B 的分配比应分别表示如下:

$$D_A = \frac{[AB]_0 + [A]_0}{[A]}$$

$$= K_{ss}[B](1 + K_{diss}[B]_0^{-1})$$

$$D_B = \frac{[AB]_0 + [B]_0}{[B]}$$

$$= K_{ss}[A](1 + K_{diss}[A]_0^{-1})$$

由此可见, 分配比 D_A, D_B 分别依赖于 A, B 在两相中的浓度, 也就是分别依赖于 A, B 的总浓度。

以上讨论了四种溶剂萃取体系中当多种平衡存在时的情况, 分配比 D 往往是一个与多个未知的平衡常数如 K_{ss}, K_{di}, β 等相

联系的函数,有时其中也常有一两个可由实验确定的自变量,如果改变这一自变量,测定不同条件下的分配比,得到相应的曲线。当未知常数小于3时,可用图解法通过某种近似求取这些平衡常数,当未知数多于3时,应用一定的程序通过计算机进行拟合,也可得满意结果。

5. 萃取剂的分类

一个萃取剂必须具备以下两个特点: ① 它至少有一个萃取功能团,通过这一功能团与金属离子相结合形成萃合物。②为了使萃取剂本身或萃合物易溶于有机相而难溶于水相,它必须具有相当长的碳氢链或苯环。当然,一个有实用价值的理想萃取剂还必须是有较高的选择性(分离系数大),较大的容量,比重小,粘度低,化学稳定性好,无毒,易反萃,价廉等条件。较好地满足以上条件的萃取剂才在生产上有实用价值。目前被研究过的萃取剂已经有好几百种,但具有工业实用价值的萃取剂只不过十多种,即使这十多种萃取剂也还各有优缺点。这说明寻找一个能较好地满足以上要求的高效萃取剂仍是萃取化学研究的重要任务之一。

萃取剂的分类: 根据萃取剂的组成和结构特征,可将萃取剂分为以下四大类:

(1) 含磷萃取剂: 一般是指正磷酸中的三个羟基部分或完全被烷基酯化或为烷基取代的化合物,它又可分为两类:

中性磷(膦)型萃取剂: 指正磷酸中三个羟基完全为烷基酯化或为烷基取代所得的化合物。化合物本身呈中性,这类萃取剂中有 $(C_4H_9O)_3P=O$,磷酸三丁酯 TBP; $CH_3(C_6H_{13}-CH-O)_2P=O$,

$$\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}$$

甲基磷酸二甲庚酯P350; $(C_8H_{17})_3P=O$,三正辛基氧化膦TOPO等重要的工业萃取剂。

酸性磷型萃取剂: 当正磷酸分子中仍保留一个或两个羟基未被酯化或取代时,则分子具有酸性。这类萃取剂称为酸性磷型萃取剂,其中有二(2-乙基己基)磷酸酯,英文缩写D₂EHPA, P204和

2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯, P507 等重要的工业萃取剂。特别是 P507 具有相邻稀土的分离系数大, 反萃取酸度较低等优点, 近年来已对它进行了大量的研究工作。

(2) 碳氧萃取剂: 指萃取官能团是由 $\text{C}=\text{O}$ 组成的萃取剂, 它也可分为中性和酸性的两种。

中性碳氧萃取剂: 这类萃取剂主要有酮、酯、醚、醇、醛等。常见的甲基异丁酮(MIBK)就是属于这一类。但是由于它们的水溶性大, 对稀土的分离系数小等缺点, 实际上很少作为萃取剂使用, 但有时可作为添加剂。

羧酸类萃取剂: 通常均为混合脂肪酸, 它们是石油工业的副产品, 在稀土分离中有较好效果的是叔碳酸和环烷酸。

(3) 含氮萃取剂: 含氮萃取剂又可粗略的分为以下两类。胺类萃取剂: 胺类萃取剂可看作是氮的烷基取代物。氮分子中三个氢逐步地被烷基取代生成三种不同的胺及四级铵盐, 它们的通式可写作伯胺 RNH_2 , 仲胺 $\text{RR}'\text{NH}$, 叔胺 $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$ 及四级季铵盐 $\text{RR}'\text{R}''\text{R}'''\text{N}^+\text{X}^-$ 。其中在稀土分离中用得较多的是氯化甲基三烷基铵盐, 烷基上的碳一般保持 8—12 个(国内商业名称为 N263, 国外商业名称为 Aliquot 336)。

其它含氮萃取剂: 其它含氮萃取剂有酰胺类、羟肟类, 以及 8-羟基喹啉及其衍生物。这类萃取剂在有色金属冶炼中很重要。例如羟肟类萃取剂 $\text{L}_1\text{X}-63$, $\text{L}_1\text{X}-64$ 都是工业规模的重要萃取剂。又如 Kelex-100 是 7-烷基-8-羟基喹啉, 它在有铁时萃取铜很有效, 也已用于工业生产。

(4) 含硫萃取剂: 这类萃取剂的代表为亚砷类萃取剂, 亚砷类化合物中具有较高电荷密度的亚砷基(亚砷酰基) $\text{S}=\text{O}$ 氧原子, 对金属离子有较强的配位性能。对它的研究近十多年来有了迅速的发展, 研究工作表明石油亚砷及其它亚砷萃取剂是提取稀有、稀散和有色金属的很有前途的萃取剂。

以上是按萃取剂的组成结构进行分类的。当应用萃取剂对含

表 22.96 中性磷(磷)型萃取剂

中文名	英文名	结构式	萃取应用例
磷酸三丁酯	Tri-butyl phosphate (TBP)	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \quad \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	铀、钍与稀土 的分离核燃料 工业
甲基磷酸二异戊酯	Di-iso-amylmethyl phosphonate (DAMP)	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	
丁基磷酸二丁酯	Di-butyl butyl phosphonate (DBBP)	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \quad \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	
甲基磷酸二甲庚酯 (P350)	Di-(1-methyl-heptyl) methyl phosphonate	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CHO} \quad \text{P} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CHO} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	混合稀土中分 离铷

表 22.97 酸性磷型萃取剂

二(2-乙基己基)磷 酸 (P204)	Di-(2-ethyl hexyl)orthophosphoric acid (D ₂ EHPA)	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-\text{CHCH}_2\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-\text{CHCH}_2\text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	轻重稀土分組
二(1-甲基庚基)磷 酸 (P215)	Di-(1-methylheptyl) orthophosphoric acid	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	稀土萃取
二正丁基磷酸	Di-n-butyl orthophosphoric acid (DBP)	$ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \end{array} $	稀土、钍的萃取

二正辛基磷酸	<i>Di-n-octyl orthophosphoric acid (DOP)</i>	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} - \text{P} - \text{OH} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \end{array} $	稀土、 UO_2^{2+} 的萃取
十二烷基磷酸	Dedecyl orthophosphoric acid (DDPA)	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{O} - \text{P} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} \end{array} $	钇与稀土分离
2-乙基己基膦酸单 2-乙基己酯 (P507)	Mono(2-ethyl hexyl) 2-ethyl hexyl phosphonate	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH}(\text{CH}_2)_3 - \text{P} - \text{OH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	轻重稀土分选、 铀、钍、锆分离

2-乙基己基苯基磷 酸	2-ethyl hexyl phenyl phospho- nic acid	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{C}_6\text{H}_5$	从矿石中提收 制
二辛基焦磷酸	Diocetylpyrophosphoric acid (OPPA)	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}-\underset{\text{HO}}{\overset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$	
二异丁基甲基苯基 磷酸 (P290)	Diisobutyl-methyl phenyl phosphonic acid	$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{O}}{\text{P}}}(\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$	

表 22.98 酸性磺基羧萃取剂

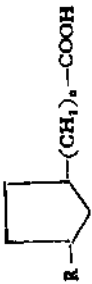
中文名	英文名	结构式	萃取应用例
马尿酸	Hippuric acid		富集钇
脂肪酸	Fatty acids	$C_nH_{2n+1}COOH$	萃取稀土
环烷酸	Naphthenic acid		钇与稀土的分离
异构酸	Versatic acid	$\begin{array}{c} R' \\ \\ R-C-COOH \\ \\ R'' \end{array}$	重稀土中分离钇
乳酸	Lactic acid	$\begin{array}{c} CH_3-CH-COOH \\ \\ OH \end{array}$	

表 22.98(续)

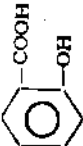
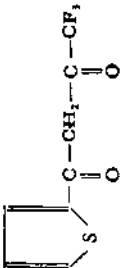
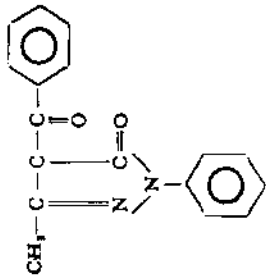
中文名	英文名	结构式	萃取应用例
苯甲酸	Benzoic acid	C_6H_5COOH	富集钕
水杨酸	Salicylic acid		
2-噻吩甲酰三氟丙酮	Thenoyltrifluoroacetone (HTTA)		铈(IV)、钪(IV)与稀土(III)的分离
1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉-5	1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl pyrazolone-5 PMBP		稀土(III)与非稀土的分离

表 22.99 胺类萃取剂

中文名	英文名	结构式	萃取应用例
三烷基胺	Tri-alkyl methyl amine (Pri-amine JMT)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n - \text{C} - \text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $n = 3-5$	萃取钼
二(1-异丁基-3,5-二甲苯基)胺	Di-(1-isobutyl-3,5-dimethyl hexyl) amine (Amine S-24)	$\text{HN} - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	萃取钼
N-十二烯(三烷基甲基)胺	N-Dodecylene (tri-alkylmethyl) amine (Amberlite LA-1)	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C} - \text{R}' \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{R}'' \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	从湿取液中萃取钼

$\text{R} + \text{R}' + \text{R}'' = 11 \sim 14$ 个碳

表 22.99 (续)

中文名	英文名	结构式	萃取应用例
三正辛胺	<i>Tri-n-octyl amine</i> (TNOA)	$N[-CH_2(CH_2)_6CH_3]_3$	萃取铀
三异辛胺	<i>Tri-iso-octylamine</i> (TIOA)	$N\left[CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3\right]_3$	萃取铀
三烷基胺 N_{225}	<i>Tri-caprylamine</i> (Alamine 336)	$N[C_{10}H_{21}]_3$ $n = 8 \sim 10$	铀, 钚分离
三月桂胺	<i>Tri-lauryl amine</i> (TLA)	$N[CH_2(CH_2)_{10}CH_3]_3$	萃取钚
N-(十二烷基)苄胺	<i>N-Dodecylbenzyl amine</i>		

氯化三烷基甲铵	Tri-alkyl methyl ammonium chloride (Aliquot 336)	$\text{CH}_3\text{N}[\text{---CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2]\text{Cl}^-$ $n = 6 \sim 10$ N_{100}	稀土与钇的分离
正十二烷基异十二烷基仲胺	Iso-dodecyl-n-dodecyl amine. (LA-1, LA-2)		萃取铀
1-(3-乙基戊基)-4-乙基胺	1-(3-ethyl pentyl) 4-ethyl-octyl amine (Amine 21 F81)		

表 22.100 酰胺类含铜萃取剂

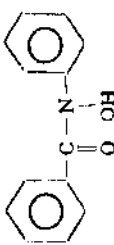
中文名	英文名	结构式	萃取应用例
<i>N,N'</i> -二取代烷基酰胺 (A101)		$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{N}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \quad \text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{13}$	铜、钴萃取剂
<i>N,N'</i> -二甲基乙酰胺 (N503)	<i>N,N'</i> -Di(1-methyl heptyl) acetamide	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$	萃取铜、钴、苯
<i>N,N,N',N'</i> -四丁基代尿素 (N505)	<i>N,N,N',N'</i> -Tetra butyl urea	$\text{O}=\text{C}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	
<i>N</i> -苯酰- <i>N</i> -苯胺	<i>N</i> -Benzoyl- <i>N</i> -phenyl-hydroxyl amine (BPHA)		铜(IV)的萃取

表 22.101 羟脂类萃取剂

中文名	英文名	结构式	萃取应用例
2-羟基-5-仲辛基-3-氯二苯甲酮脂	2-hydroxy-5-sec-octyl-3-chloro diphenyl-ketoxime (LIX-70)		高浓度溶液萃取铜
5,8-2-乙基-7-羟基十二烷脂(N509)	5,8-diethyl-7-hydroxyl dodecaoxime (LIX-63)		萃取铜、钴、镍
2-羟基-5-烷基二苯甲酮脂(N510)	2-hydroxy-5-alkyl diphenyl Ketoxime (LIX-64)		萃取铜

表 22.102 其它含氮萃取剂

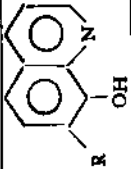
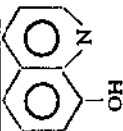
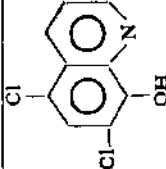
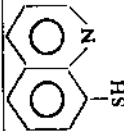
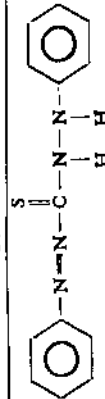
中文名	英文名	结构式	萃取应用例
7-烷基-8-羟基喹啉	7-alkyl-8-hydroxyquinoline (Kalex-100)		有铁(III)时萃取铜
8-羟基喹啉	8-Hydroxyquinoline (HOX)		铈(IV)的萃取
5,7-二氯-8-羟基喹啉	5,7-Dichloro-8-hydroxyquinoline		铈(IV)的萃取
8-巯基喹啉	8-mercapto-quinoline		
二苯基噻卡巴腙 (打萨腙)	dithizone		贵金属萃取

表 22.103 含硫萃取剂

中文名	英文名	结构式	萃取剂应用
二丁基亚砷	Di-butyl sulfoxide (DBSO)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_4\text{H}_9-\text{S}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	萃取稀土
二辛基亚砷	Di-octyl-sulfoxide (DOSO)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_8\text{H}_{17}-\text{S}-\text{C}_8\text{H}_{17} \end{array}$	萃取稀土
石油亚砷	Petroleum sulfoxide (PSO)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{R} \end{array}$	萃取稀土、稀 有稀散、放射 性元素
双(正辛基亚砷醚) 甲酯	Bi-octyl-sulfinyl-methane (BOSM)	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{C}_8\text{H}_{17}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_8\text{H}_{17} \end{array}$	萃取稀土
双(正辛基亚砷醚) 乙酯	Bi-octyl-sulfinyl-ethane (BOSE)	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{C}_8\text{H}_{17}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_8\text{H}_{17} \end{array}$	萃取稀土

有金属离子的溶液进行萃取时,除物理分配外,萃取剂和金属离子的化学结合起着主要的作用。根据萃取过程中金属离子对萃取剂的结合及形成的萃合物的性质和种类的不同,又可将稀土元素的溶剂萃取体系分为四种主要的体系,即中性络合萃取体系,酸性螯合萃取体系,离子缔合萃取体系,协同萃取体系。以下各节将对它们一一详加讨论。

4.3.2 中性络合萃取体系

中性络合萃取体系的特点是,萃取剂是中性分子,它与水相中的中性无机盐或离子对相结合,形成可萃的中性分子。中性萃取剂有下列几种类型,它们对金属的萃取能力顺序如下:

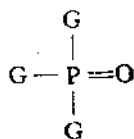


配位基 $X=O$ (X 可为 N, P, S, C) 的配位能力,当 R 基团相同时,随着 X 原子的原子半径增加和电负性的降低而增加。

作为中性络合萃取剂,在稀土分离方面研究得较早、应用得较多的是磷类萃取剂,近十多年来亚砷类(R_2SO)萃取的研究也得到了重视,下面我们将对一些中性萃取剂的萃取性能加以介绍。

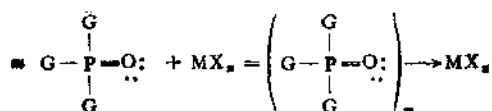
1. 中性磷(膦)类萃取剂

(1) 结构和萃取性能的关系: 中性磷类萃取剂是由正磷酸的氢氧基被烷基或烷氧基取代而成,它的通式可写成:



其中基团 G 可以是烷基 $R-$, 烷氧基 $R-O-$ 或者是芳香基,

$\diagup \quad \diagdown$
 $-P=O$ 是萃取功能团,它和金属盐类形成的萃合物是通过氧原子上的孤对电子和金属原子生成配价键而结合的。



配价键 $\text{O} \rightarrow \text{M}$ 越强, 则 $\text{G}_3\text{P}=\text{O}$ 的萃取能力就越强。如果 G 集团是烷氧基, 由于它有电负性大的氧原子, $\text{P}=\text{O}$ 基团上氧原子上的孤对电子就有被烷氧基 $\text{R}-\text{O}-$ 拉过去的倾向, 使得它和金属原子生成的配键 $\text{O} \rightarrow \text{M}$ 变弱了。反之, 如果 G 是烷基 R, 拉电子的能力它比烷氧基 $\text{R}-\text{O}-$ 弱, 于是 $\text{P}=\text{O}$ 键的氧原子的配位能力就强, 其萃取能力也就增强, 所以中性磷类萃取剂的萃取能力是按下列次序依次增加的。

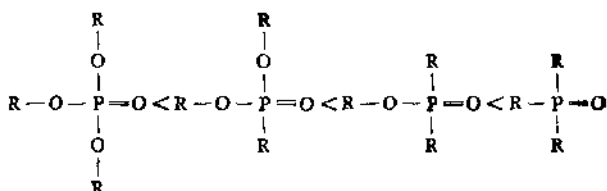


表 22.104 中列出了当 R 为正丁基时, 各种中性磷类萃取剂对 铈、钍、钷的萃取情况, 由表中数据可看到, 对于同一个元素的萃取能力 $\text{TBPO} > \text{BDBP} > \text{DBBP} > \text{TBP}$, 烷氧基数目越多, 萃取能力越强。

表 22.104 中性磷类萃取剂的结构与萃取稀土的能力

实验条件: Ce^{4+} , Pm^{3+} , Y^{90} 示踪量/ $3\text{NHNO}_3/1.8\text{mol/L}$ 萃取剂—苯

化合物结构	简称	$\nu_{\text{P}=\text{O}}$	$\Delta\nu_{\text{OD}}$	ΣX	D_{Ce}	D_{Pm}	D_{Y}	水溶性 g L^{-1}
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	TBP	1279	111	8.48	0.026	0.050	0.044	0.41
$\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	DBBP	1224	121	7.41	0.291	0.613	0.419	0.5
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9$	BDBP	1190	151	6.60	1.96	2.95	3.61	4.5
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PO}$	TBPO	1157	161	5.82	4.25	6.00	12.3	4.0
$\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	DBPP	1255	116	8.14	0.117	—	0.268	—

表中 $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ 为中性磷类萃取剂中 $\text{P}=\text{O}$ 键的红外特征频率, 它是萃

取剂极性的参数,随着极性的增大, $\nu_{\text{P-O}}$ 值降低,萃取能力增强;
 $\Delta\nu_{\text{O-D}}$ 为中性磷类萃取剂与氘化甲醇缔合后 O—D 键特征频率的
 改变值, $\Delta\nu_{\text{O-D}}$ 改变值越大,则表示该中性磷类萃取剂的萃取能
 力越强。

表中还列出了当 G 为苯基所取代时的情况。苯基膦酸二丁酯
 (DBPP) 与丁基膦酸二丁酯 (DBBP) 相比较,二者都具有二个
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—}$ 基团,当烷基被芳基所取代时,苯环与磷酸氧原子共
 轭,降低氧原子上的电荷密度,所以 DBPP 的结构参数 $\Delta\nu_{\text{O-D}}$ 与
 萃取稀土的分配比 D 均比相应的 DBBP 小,而更接近 TBP 的
 情况。

当酯烷基碳原子数目相同时,酯烷基异构化程度对萃取性能
 的影响:我国袁承业^[9]等系统地研究了中性磷类萃取剂中酯
 烷基异构化,所产生的空间位阻效应,结果见表 22.105 图 22.53。

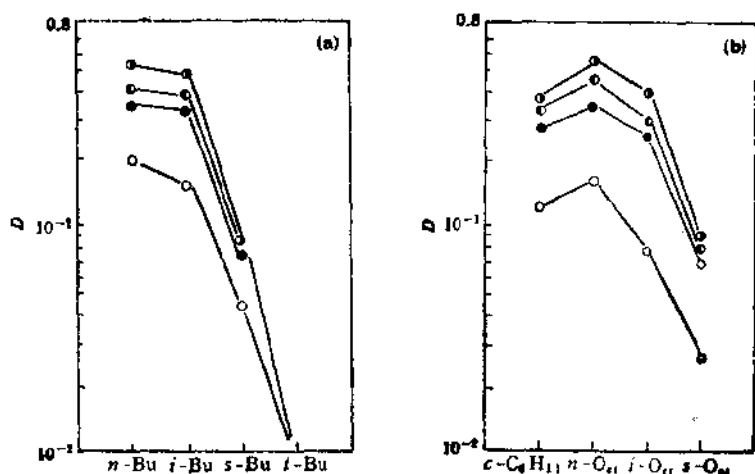
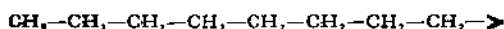


图 22.53 $(\text{CH}_3)_2\text{CHP}(\text{O})(\text{OR})_2$ 萃取镧(○)、铈(●)、钕(◐)、
 钐(◑)的分配比, 3NHNO_3 。

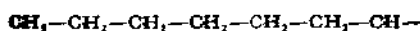
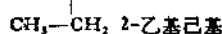
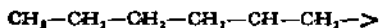
(a) $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{iso-C}_4\text{H}_9, \text{sec-C}_4\text{H}_9, \text{tert-C}_4\text{H}_9$; (b) $\text{R} =$
 $\text{Cycl-C}_6\text{H}_{11}, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, \text{iso-C}_6\text{H}_{13}, \text{sec-C}_6\text{H}_{13}$ 。

结果表明,当烷氧基碳原子数相同时,随着烷氧基的异构化程

度增强,空间位阻的增加,萃取镧系元素的分配比按以下顺序依次减小,当烷基基中含 8 个碳时:

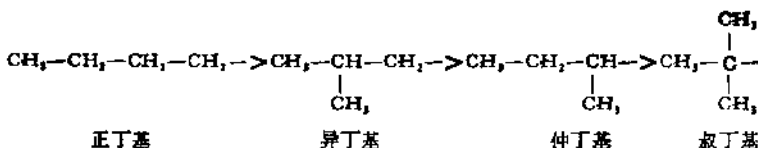


正辛基



1-甲基庚基

当烷氧基中含四个碳时:



正丁基

异丁基

仲丁基

叔丁基

例如, 当 HNO_3 浓度为 3 mol/L 时, 异丙基膦酸二叔丁酯对镧的萃取分配比 < 0.01 , 异丙基膦酸二仲丁酯对镧的萃取分配比为 0.0429 , 异丙基膦酸二异丁酯和二正丁酯相应的分配比则为 0.149 和 0.183 .

萃取剂的异构化程度增强,由于空间位阻效应,使相应的萃取分配比降低,但往往可以提高萃取剂对相邻元素间的分离性能。这是一条普遍的规律。这一规律在这里也同样得到了反映。例如具有一定支链化程度的烷基取代的异丙基膦酸二(2-乙基己基)酯,异丙基膦酸二(1-甲基庚基)酯对 Pr/La 的分离系数分别为 3.06 和 2.55,而相应的异丙基膦酸二正辛酯对 Pr/La 的分离系数则只有 2.19。

非常有趣的是异丙基膦酸二(1-甲基庚基)酯与甲基膦酸二(1-甲基庚基)酯,简称 DSOMP,代号 P350 相比,前者的萃取能力不如后者,两者在结构上的差别就在于与磷原子直接相联的烷基,这可以用甲基的超共轭效应(Baker-Nathan 效应)来解释。当然这也与异丙基具有较大的空间位阻有关。

表 22.105 异丙基膦酸二烷基羧萃取分离铜系元素的性能

原始水相: $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0.5 \text{ mol/L}$, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol/L}$, 3 mol/L 有机相: 2.0 mol/L 萃取剂—正十二烷; 相比 1:1; 25°C

萃 取 剂	异丙基膦酸二 环己酯		异丙基膦酸二 正辛酯		异丙基膦酸二 (2-乙基己基) 酯		异丙基膦酸二 (1-甲基庚基) 酯		DSOMP	
	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3
原始硝酸浓度 (mol/L)										
D_{Cu}	0.263	0.123	0.331	0.157	0.220	0.0761	0.0963	0.0262	0.469	0.233
D_{Pb}	0.461	0.275	0.528	0.344	0.417	0.233	0.164	0.0669	0.382	0.529
D_{Ni}	0.509	0.331	0.585	0.434	0.497	0.292	0.190	0.0748	0.873	0.646
D_{Zn}	0.542	0.357	0.729	0.537	0.609	0.375	0.206	0.0838	0.967	0.770
D_{Y}	0.253	0.087	0.369	0.231	0.308	0.162	0.0823	0.0268	0.634	0.426
平衡硝酸浓度 (mol/L)										
$\beta_{\text{Pb/Cu}}$	0.547	2.03	0.634	2.08	0.587	2.07	0.467	1.68	0.603	2.05
$\beta_{\text{Ni/Pb}}$	1.75	2.24	1.60	2.19	1.90	3.06	1.70	2.55	1.58	2.27
$\beta_{\text{Zn/Pb}}$	1.10	1.20	1.11	1.26	1.19	1.25	1.16	1.12	1.12	1.22
$\beta_{\text{Zn/Ni}}$	1.06	1.08	1.25	1.24	1.23	1.28	1.08	1.12	1.12	1.19

萃 取 剂	异丙基磷酸二 正丁酯		异丙基磷酸二 异丁酯		异丙基磷酸二 仲丁酯		异丙基磷酸二 叔丁酯		TBP
	1	3	1	3	1	3	1	3	
原始硝酸浓度, mol/L									
D_{La}	0.291	0.183	0.273	0.149	0.0965	0.0429	<0.01	<0.01	0.116 0.0425
D_{Pr}	0.413	0.344	0.379	0.326	0.128	0.0748	<0.01	<0.01	0.127 0.0823
D_{Nd}	0.473	0.401	0.451	0.371	0.136	0.0801	<0.01	<0.01	0.151 0.0824
D_{Sm}	0.546	0.496	0.554	0.461	0.138	0.0792	<0.01	<0.01	0.191 0.142
D_Y							0.114	0.0722	
平衡硝酸浓度 mol/L	0.760	2.10	0.717	2.01	0.639	1.83	0.602	1.94	2.14
$\beta_{Pr/La}$	1.42	1.88	1.39	2.19	1.33	1.74			1.09 1.94
$\beta_{Nd/Pr}$	1.15	1.17	1.19	1.14	1.06	1.07			1.19 1.001
$\beta_{Sm/Nd}$	1.15	1.24	1.23	1.23	1.01	~1			1.27 1.72

当烷氧基为直链时,碳原子数目对萃取性能的影响:当其它结构相同时,直链烷氧基上的碳原子增加时,萃取剂对稀土的萃取分配比略有增加,但作用不十分明显。例如同为 $C_4H_9PO(OR)_2$ 的结构,当 R 为正丁基、正戊基、正己基和正辛基时,它们相应的中性磷萃取剂对 Ce 的萃取分配比 D_{Ce} 分别为 0.117, 0.108, 0.163, 0.141, 对 Y 的萃取分配比 D_Y 分别为 0.268, 0.273, 0.322, 0.387。

表 22.106 直链烷基上碳原子数增加时中性磷类萃取剂的萃取性能变化
萃取条件 Ce^{4+}, Pm^{4+}, Y^{3+} 示踪量 / HNO_3 3mol/L (Ce, Y) / HNO_3 1mol/L (Pm) / 萃取剂 1.8mol/L 苯

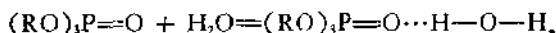
烷基 R 的 碳链	$C_4H_9PO(OR)_2$		$RPO(OC_4H_9)_2$		
	D_{Ce}	D_Y	D_{Ce}	D_{Pm}	D_Y
正丁基	0.117	0.268	0.291	0.040	0.419
正戊基	0.108	0.273	0.341	0.074	0.486
正己基	0.163	0.322	0.330	0.082	0.502
正辛基	0.141	0.387	0.379	0.053	0.542

(2) 中性磷(膦)类萃取剂的基本反应

中性磷(膦)类萃取剂的萃取反应,都是通过磷酸基上氧原子与金属原子或氢原子配位或生成氢键而形成萃合物的。

$G_3P=O \rightarrow M^{n+}X_n^-$, $G_3P=O \cdots H-O-H$, $G_3P=O \rightarrow H^+X^-$
现分别讨论如下:

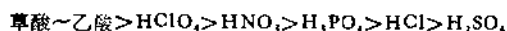
与水分子的反应:中性磷(膦)类萃取剂,例如 TBP 可与水生成 1:1 的络合物,它是通过氢键缔合而成:



例如一升纯 TBP 在常温下大约可溶解 3.6mol 的水(纯 TBP 的 mol 浓度为 3.65mol/L),对不同浓度的 TBP- H_2O 体系中 H_2O 的质子化学位移测定结果表明,当 TBP 中水的浓度由 0.5mol/L 增至 3.0mol/L 时,水的质子化学位移 δ 由 2.95ppm 增至 3.49ppm,即随着水浓度的增加而增加。从红外光谱的研究可以看到,纯 TBP 的 $P=O$ 基伸缩振动峰在 $1279cm^{-1}$ 处,但随着 TBP 中水浓度增

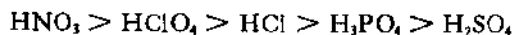
加, $P=O$ 基伸缩振动峰逐渐向低波数段移动, 直到 TBP 中水饱和时, $P=O$ 基伸缩振动峰在 1265cm^{-1} 处, 共移动了 14cm^{-1} 。从紫外光谱也可看出, 纯 TBP 在 $\lambda = 276\text{nm}$ 处有明显的吸收峰, 但随着 TBP 中水浓度的增加, 该吸收峰逐渐减弱以至消失。但 ^{31}P NMR 谱表明, 随着 TBP 中水浓度的增加, ^{31}P 的化学位移基本不变。这些都说明 H_2O 是通过氢键与 $P=O$ 基上的氧络合的。

对酸的萃取: 大多数中性磷(膦)类萃取剂都能萃取各种无机酸, 例如我国稀土工业中常用的萃取剂 P350 就能定量的萃取酸。利用这个性质, 人们常由 P350 萃取的酸的浓度来测定它的浓度。TBP 也能萃取各种无机酸, 通常生成 1:1 的络合物。当水杨酸度增高时, 还能生成 1:2, 1:3 的络合物, TBP 萃取酸有如下顺序:

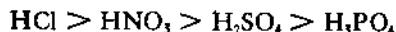


这一顺序与酸中阴离子水化能的增加顺序大致相似, 即 SO_4^{2-} 的水化能最大, H_2O 与 SO_4^{2-} 结合最紧, 因此较难萃入有机相。

不同中性磷类萃取剂萃取酸的次序稍有不同, 且与酸的浓度有关。例如三辛基氧化膦萃取低浓度 ($< 2\text{mol/L}$) 酸的次序为:

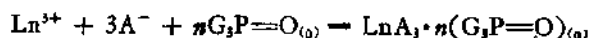


萃取 6mol/L 酸的次序为:



因此中性磷(膦)氧萃取剂萃取酸的次序不但与阴离子的水化能有关, 而且与酸的电离常数、 >P=O 键的碱性以及分子大小等因素有关, 目前还不能得出简明的结论。

对稀土的萃取: 中性磷(膦)类萃取剂萃取稀土时, 随萃取底液, 萃取剂浓度稀释剂种类以及萃取剂结构不同而异, 致使不同作者在各自己的实验条件下得出的萃合物组成不尽相同, 设萃取反应按下式进行:



则:

$$K_{ex} = \frac{[LnA_3 \cdot n(G_3P=O)]_0}{[Ln^{3+}][A^-]^3[G_3P=O]^n} = \frac{D}{[A^-]^3[G_3P=O]^n}$$

当 Ln^{3+} 为 Nd^{3+} , A^- 为 NCS^- , ClO_4^- 或 NO_3^- , $G_3P=O$ 为 P350, 稀释剂为己烷时, 用斜率法测得 $n = 3$, 并得各反应的平衡常数 K_{ex} , 这三个反应的热力学函数见表 22.107。

表 22.107 P350 对钕盐的萃取反应热力学函数

体 系	K_{ex}	ΔG° kJ/mol	ΔH° kJ/mol	ΔS° J/mol · K
P350(己烷)-Nd(NCS) ₃	50.56	-9.72	-29.92	-66.94
P350(己烷)-Nd(ClO ₄) ₃	0.220	0.38	-74.31	-251.04
P350(己烷)-Nd(NO ₃) ₃	0.401	2.27	-22.59	-83.68

由此我们可以看到不同的阴离子对 P350 萃取稀土的影响很大: 从平衡常数看 $K_{NCS^-} \gg K_{NO_3^-} > K_{ClO_4^-}$; 从标准自由能变化看, 三个反应中只有 P350 对 $Nd(NCS)_3$ 的萃取可以自发进行, 而其它二个反应自由能的变化 ΔG° 都是正值; 从热焓变化的角度看, 它们的 ΔH° 都是负值, 都是放热反应, 其中以 P350 对 $Nd(ClO_4)_3$ 的萃取反应放热最多; 从熵值变化的角度看, 它们的符号都是负的, 也就是说, 在反应后, 体系总的有序程度是增加的。

为什么 P350 对 $Nd(ClO_4)_3$ 萃取时放热最多呢? 在这类萃取反应中, 金属离子 M 与相应的阴离子 A 由水相同时迁入有机相, 此时, 必须破坏某些溶剂和溶剂之间的结合(用 S-S 表示), 形成空腔来容纳 M 和 A, 同时发生金属离子与阴离子和萃取剂 L 之间的结合(用 MAL 表示)。另一方面, 金属离子迁出水相, 原来的空腔必然有某些水分子相互以氢键和范德华力相结合(用 Aq-Aq 表示), 同时要破坏金属离子及相应阴离子与水的结合(用 M-Aq 及 A-Aq 表示)。因此反应中所放出的能量是以下三部分能量之和: (a) 空腔能: 它是 $E_{Aq-Aq} - E_{S-S}$ 的总结果。由于 E_{Aq-Aq} 一般总大于 E_{S-S} , 因此在萃取中它对放热反应的贡献是正的。M 和 A

越大,空腔能的贡献越大。(b)水合能:它是 $E_{M-Aq} + E_{A-Aq}$ 的总结果,它对放热反应的贡献是负的,金属M和阴离子A的水合作用越大,吸热越多。在电荷相同的情况下,金属M与阴离子A越大,水合作用越小。(c)萃合物的形成热:它对放热反应的贡献总是正的,因此反应的焓变等于第一、三两项之和减去第二项。

P350 对 $Nd(NCS)_3$ 、 $Nd(ClO_4)_3$ 或 $Nd(NO_3)_3$ 三种铈盐的萃取反应中, Nd^{3+} 相同,但 ClO_4^- 离子最大,水合趋势最小,因此空腔能大,水合能小。此外从已知的 TPPO 与 $Nd(ClO_4)_3$ 所形成的络合物结构看,也有其独特的地方。在 $[Nd(ClO_4)_2 \cdot 4TPPO]^{+} \cdot ClO_4^{-}$ 中,与 TPPO 直接结合,不像在硫氰酸盐体系或硝酸体系中是中性分子 $Nd(NCS)_3$ 或 $Nd(NO_3)_3$,而是 $Nd(ClO_4)_2^{+}$ 。它对于磷酰基上的孤对电子的作用更为强烈,相应的 Nd-Op 键长最短红外光谱中也可以观察到 TPPO 配位后 P=O 产生的红移最大,因此形成热最大。以上三项都使 P350 对 $Nd(ClO_4)_3$ 萃取时放热最多。

萃取反应的熵变:在以上的萃取反应中,反应的熵变由二部分组成,一部分是结构熵变另一部分是由质点的数目及运动所构成的平动熵变。前一项使熵值减小,第二项由于金属离子及相应阴离子的脱水而使熵值增加。数据表明三个反应的熵值都是负值,那也就是说结构熵在二项中占重要比重。已知高氯酸根水合作用较弱,由于它的脱水对熵值增加的贡献极小,因此导致这一萃取体系虽然有较大的反应热,但最终自由能的变化是正的,反应平衡常数也小。

萃取平衡随原子序数的递变规律:中性磷类萃取剂对稀土元素的分配系数随原子序数的变化出现了复杂的情况(见图 22.54)。除个别萃取剂的分配比随原子序数增加单调上升外,典型的形式是呈现抛物线状,例如,当 TBP 萃取稀土时,当水相硝酸浓度为 2 mol/L 时,对于轻稀土元素, $\log k$ 值随原子序数的增加而增加,在重稀土部分时, $\log k$ 值又随原子序数的增加而逐渐减小,抛物线的顶点约在 4f 电子半充满的位置。钇在 65—68 之间(见图

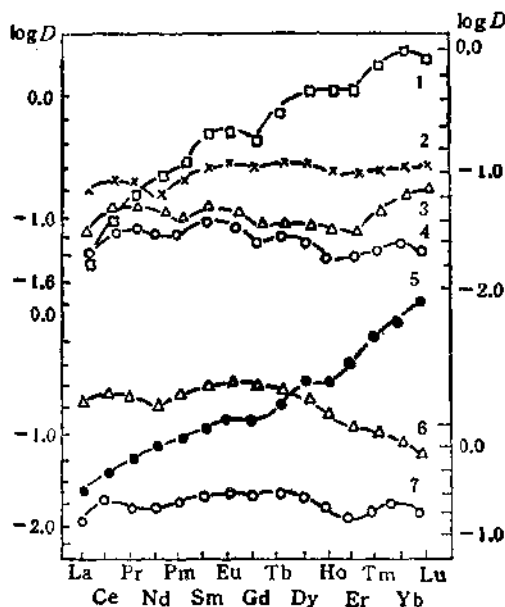


图 22.54 中性磷型萃取剂对镧系元素的分配系数

1.三(1-庚基)氧化膦 (4mol/L LiCl); 2.磷酸三丁酯 (4mol/L LiCl); 3.甲基膦酸二异辛酯 (4mol/L LiCl); 4.石油亚砷 (4mol/L LiCl); 5.三(1-庚基)氧化膦; 6.甲基膦酸二异辛酯; 7.石油亚砷。

22.55)。当水相硝酸浓度增大时,各元素的 $\log k$ 均有所增加,但增加的幅度是不同的,轻稀土元素相对慢些,重稀土元素相对快些,当水相浓度大于 6 mol/L 时,抛物线消失, $\log k$ 随原子序数的增加持续上升。

同样的情况在 P350 为萃取剂时也有发生。表 22.108 中的数据表明,当其它条件不变时,增加盐析剂 LiNO_3 的浓度,镨的分配比比镧的分配增加得快。例如,在 LiNO_3 浓度为 1 mol/L 时, D_{La} 为 0.151, D_{Pr} 为 0.201,分离系数 $\beta_{\text{Pr/L}}$ 等于 1.33,当 LiNO_3 的浓度增加到 6 mol/L 时, D_{La} 增加到 0.254,而 D_{Pr} 却猛增到 1.47。因此相应的分离系数为 5.78,是 1.33 的 4.3 倍,因此工业上

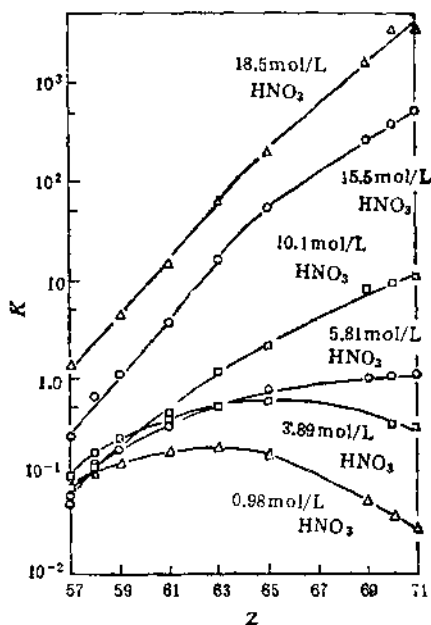


图 22.55 TBP 从硝酸溶液中萃取稀土元素的分配比随原子序数的变化 (TBP 浓度 2.30 mol/L)

(A): 18.5 mol/L HNO_3 , (B): 15.5 mol/L HNO_3 , (C): 10.1 mol/L HNO_3 , (D): 5.81 mol/L HNO_3 , (E): 3.89 mol/L HNO_3 , (F): 0.98 mol/L HNO_3

常用它来提取高纯镧。

分配比(D)随原子序数(Z)的变化呈抛物线状的递变规律,在中性萃取体系中几乎普遍存在。产生以上现象的原因,主要是由于在这类萃取体系中,氧原子是通过其上的孤对电子与稀土离子配位的。这种配位键相对较弱,以致它的大小大约与稀土离子的水合作用处于相同的数量级。在稀土系列中,随着原子序数增加,一方面在有机相中萃合物的稳定性是增加的,它有利于稀土离子的被萃取;但另一方面,在水相中,当原子序数增加时,稀土离子的水合

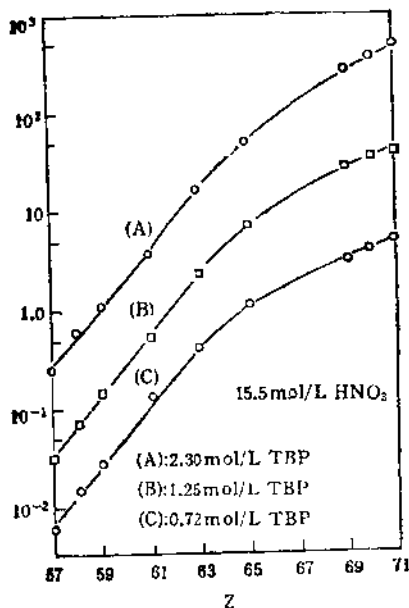


图 22.56 TBP 从 15.5mol/L 的 HNO_3 中萃取稀土元素的分配比随原子序数的变化(稀释剂 CCl_4)

随着原子序数增加分配比呈上升趋势。而在重稀土部分，离子水合作用超过了第一个因素而居支配地位，因此随着原子序数增加分配比又呈下降趋势。其结果是 $D-Z$ 曲线呈抛物线状。如果在水相中加入大量的盐析剂，水的有效浓度大大降低，稀土的水合也必然减小，这时抛物线状的 $D-Z$ 曲线消失， D 随 Z 的增加呈单调上升趋势。

(3) 中性磷(膦)类萃取物的结构

以三苯基氧膦为中性磷(膦)类萃取剂的模拟分子合成并进行过结构测定的萃合物已经有多种，表 22.109 中列出了三种钹盐及最常见的稀土与萃取剂比为 1:3 的萃合物 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TPPO}$ 的晶体学参数。

表 22.108 在 P350 萃取稀土体系中盐析剂 LiNO_3 浓度对分离系数 $\beta_{\text{Pr/La}}$ 的影响

$\text{La}(\text{NO}_3)_3, 0.6 \text{ mol/L} / \text{HNO}_3, 0.5 \text{ mol/L} / \text{P350 (70\%)-磺化煤油}$
 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3, 0.6 \text{ mol/L} / \text{LiNO}_3$ 改变 $\text{O:A} = 2.5:1$

LiNO_3 浓度 mol/L	分配比 (D)		分配系数 ($\beta_{\text{Pr/La}}$)
	D_{Pr}	D_{La}	
1	0.201	0.151	1.33
2	0.426	0.155	2.72
3	0.594	0.186	3.19
4	0.697	0.183	3.81
5	1.28	0.240	5.34
6	1.47	0.254	5.78

$\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{TPPO}$ 分子中钕的配位数为 7, 与钕配位的三个氮来自三个硫氰酸根; 四个氧分别由四个三苯基氧膦的膦酰基所提供。三个 Nd-N 键长分别为 2.516(9), 2.517(9) 和 2.465(11) Å。其平均值 2.500 Å, 恰好是 Nd^{3+} 和 N^{3-} 的有效半径之和。四个 Nd-Op 键分别为 2.388(6), 2.422(6), 2.380(7) 和 2.351(6) Å, 其平均值为 2.385 Å 亦恰好是 Nd^{3+} 和 O^{2-} 的有效离子半径之和。钕的配位多面体具有近似的 Cs 对称性, 钕和两个膦酰基上的氧和一个硫氰酸根上的氮组成镜面, 其余两个硫氰酸根和两个三苯基氧膦则分别处于镜面的两侧, 两两互为对映, 晶体中没有溶剂化分子。

$[\text{Nd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{TPPO}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 中钕的配位数是八, 与钕配位的八个氧, 四个来自二个双齿的高氯酸根, Nd-O 键长分别为 2.561(12), 2.546(12), 2.511(12) 和 2.521(13) Å。另外四个氧分别由四个三苯基氧膦所提供, Nd-Op 键分别为 2.256(11), 2.265(12), 2.241(11) 和 2.321(11) Å, 它们组成了 $[\text{Nd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{TPPO}]^+$ 大的络阳离子, 它与外界的另一 ClO_4^- 以静电相互作用形成分子。 CH_3COCH_3 为溶剂化分子, 不与钕直接键合。络阳

表 22.109 四种三苯基膦稀土草合物的结构参数

晶体学参数	$\text{Nd}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{TPPO}$	$[\text{Nd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{TPPO}]^+ \cdot \text{ClO}_4^- \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TPPO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TPPO} \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$a(\text{\AA})$	13.221(7)	13.469(5)	17.212(4)	13.111(5)
$b(\text{\AA})$	23.544(11)	19.540(8)	10.900(3)	25.075(10)
$c(\text{\AA})$	22.821(18)	28.437(9)	22.296(8)	18.725(6)
$\beta(\text{度})$	102.19(5)	90.79(3)	105.75(2)	98.53(4)
晶系	单斜	单斜	单斜	单斜
空间群	$P2_1/C$	$P2_1/C$	$P2_1/n$	$P2_1/a$
$V(\text{\AA}^3)$	6943	7483.2	4026	6088
Z	4	4	4	4
$d_H^a (\text{g/cm}^3)$	1.370	1.484	1.540	1.45
配位数	7	8	9	9
配位多面体的对称性	C_s	$D_{fd}-4.2m$	C_s	C_s
$\text{Ln}-\text{O}$ 总平均键长($\text{\AA}$)	2.385(7)	2.403(13)	2.484	2.549(14)
$\text{Ln}-\text{Op}$ 平均键长($\text{\AA}$)	2.385(7)	2.271(12)	2.366	2.405(13)
$\text{P}=\text{O}$ 平均键长($\text{\AA}$)	1.495(8)	1.488(13)	1.475(13)	1.510(13)

离子中铈的配位多面体取三角十二面体的排列形式, 其中有一个通过中心原子铈的四重反轴, 多面体具有 $D_{2d}-\bar{4}.2m$ 对称性。

$Nd(NO_3)_3 \cdot 2TPPO \cdot C_2H_5OH$ 分子中铈的配位数为 9, 与铈配位的九个氧, 六个来自三个双齿配位的硝酸根, 二个来自三苯基氧磷中的磷酰基, 另一个氧则由乙醇分子所提供, 二个 $Nd-O_p$ 键长分别为 2.398 和 2.334 Å, 而其它七个 $Nd-O$ 键的平均键长为 2.518 Å, 铈的配位多面体具有近似的 C_s 对称性。镜面包含 C_2H_5OH 上的氧, 中心原子铈和一个硝酸根平面, 两个三苯基氧磷及另外的二个硝酸根则互为对映分布于镜面的两侧。

在 $La(NO_3)_3 \cdot 3TPPO \cdot CHCl_3 \cdot C_2H_5OH$ 分子中, $CHCl_3$ 和 C_2H_5OH 是溶剂化分子不与镧直接配位, 因此镧的配位数为 9, 它

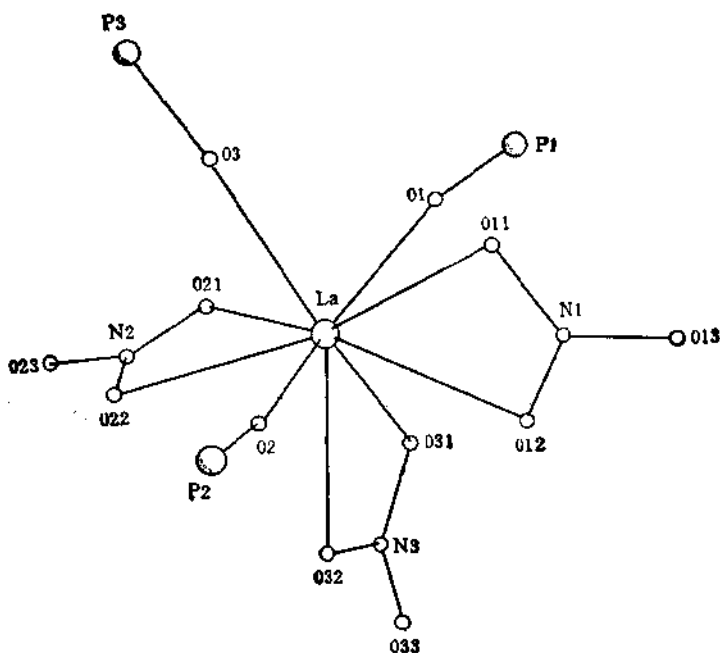


图 22.58. $La(NO_3)_3 \cdot 3TPPO$ 分子中镧的配位示意图

是中性磷(膦)类萃取剂从硝酸盐底液中萃取稀土时最常见的萃合物组成形式,与镧配位的 9 个氧中,六个来自三个双齿配位的硝酸根,另三个氧则由三个 TPPO 所提供, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TPPO}$ 的分子结构透视图, La 的配位多面体以及晶胞排布图分别见图 22.57, 22.58, 22.59。由图可见镧的配位多面体具有近似的 C_3 对称性,镜面由镧和三个硝酸根上的氮组成,它包含其中一个硝酸根平面和一个三苯基氧膦上的氧 O(3) 和磷 P(3),并垂直平分另外两个硝酸根 $\text{NO}_3(2), \text{NO}_3(3)$,此外镧与三个三苯基氧膦上的氧 O(1), O(2), O(3) 也有很好的共面性,此平面也被镜面垂直平分。

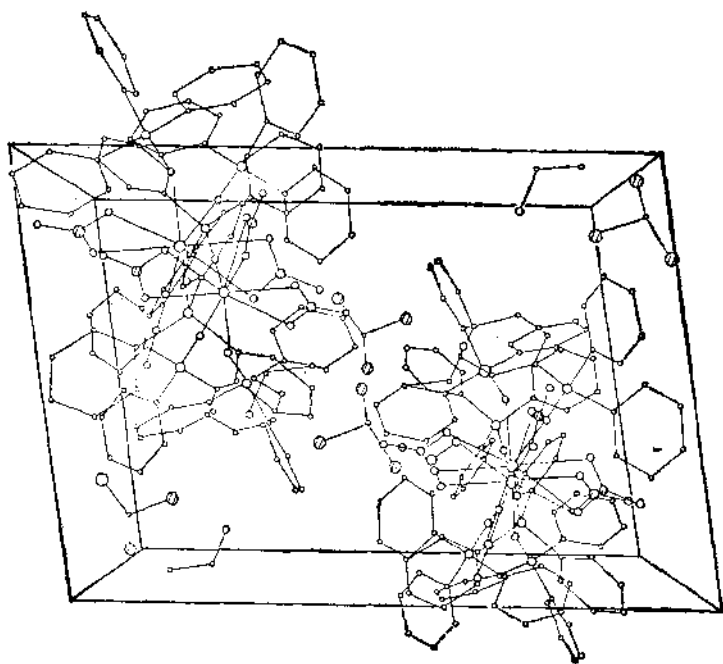
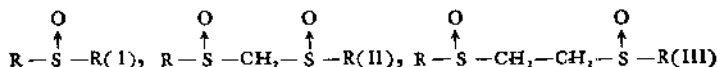


图 22.59 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TPPO} \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 晶胞排布图

2. 亚砷类萃取剂

(1) 结构对萃取性能的影响

亚砷类萃取剂上的亚砷基氧原子(亚砷酰基 >S=O) 具有较高的电荷密度, 对金属离子有较强的配位能力。亚砷类化合物可用下述结构通式表示:



不同结构的亚砷类萃取剂, 对稀土萃取有明显的规律性:

首先当烷基 R 相同时, 单亚砷 (I) 的萃取能力最差, 具有一个次甲基相隔的双亚砷 (II) 居中, 具有两个次甲基相隔的双亚砷 (III) 最好。但后者所形成的萃合物在有机溶剂中的溶解度较差, 较易析出沉淀。

当烷基中碳原子相同时, 烷基支链化程度不仅对溶解度有影响, 而且对萃取能力也有明显影响, 不论是单亚砷还是双亚砷, 随着烷基支链化程度的增加, 萃取能力降低, 但选择性和油溶性却有所改善。例如对于八碳的辛基而言, 其萃取能力的顺序是正辛基 $>$ 异辛基 $>$ 仲辛基, 但在轻稀土的分离中, 以 $\beta_{\text{Pr, La}}$ 为例, 则是异辛基最佳, 仲辛基次之, 正辛基最差。这与中性磷酸酯所得规律是一致的。

当 R 为芳香基时, 亚砷的萃取性能比相应的烷基要低。例如: 当正二戊亚砷(DPSO)和二辛亚砷(DOSO)在 CCl_4 溶液中对铈(III) ($^{14}\text{Ce}^{+3}$) 的 NH_4CNS 溶液 (0.1mol/L) 进行萃取时, 铈的分配比为 6.710, 和 4.266, 但在同样情况下以二苯亚砷(DPhSO)进行萃取时, 铈的分配比只有 0.0016, 这是由于苯基的共轭效应使配位氧原子上的电子云密度大大降低所致。

(2) 萃取反应

如果用 S 表示亚砷分子时, 则亚砷对稀土的萃取反应可用下式表示:



式中 L 可以是 NO_3^- , CNS^- 或 Cl^- 等一价阴离子。对于萃合物中究竟含几个亚砷溶剂化分子, 不同作者给出了不同的数据,

Sambasiva 等用 DPhSO、DOSO 和 DPhSO 在 NH_4CNS 体系中萃取 Ce(III) 时得出 $\gamma = 4$ 。Махлин 等在研究石油亚砷对 Sc 的萃取时得 $\gamma = 2.6$ ，袁承业等在水相条件为： LiNO_3 6mol/L HNO_3 浓度为 0.280mol/L $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 浓度和萃取剂浓度连续变化时，对单亚砷 $\gamma = 3$ ，对亚砷 (III) $\gamma = 2$ ；而对双亚砷 (II) 则 γ 在 2—3 之间，这可能是不同作者的实验条件不尽相同所致。Aslauov 等于 1972 年测定了 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{DMSO})_4$ 的分子及晶体结构(见图 22.60)。由图可以看到三个硝酸根在 Nd 原子的一侧，而四个二甲亚砷在 Nd 的另一侧，组成了一个极性分子，配位多面体接近于一个 C_{4v} 的几何构型。Nd 的配位数是 10。

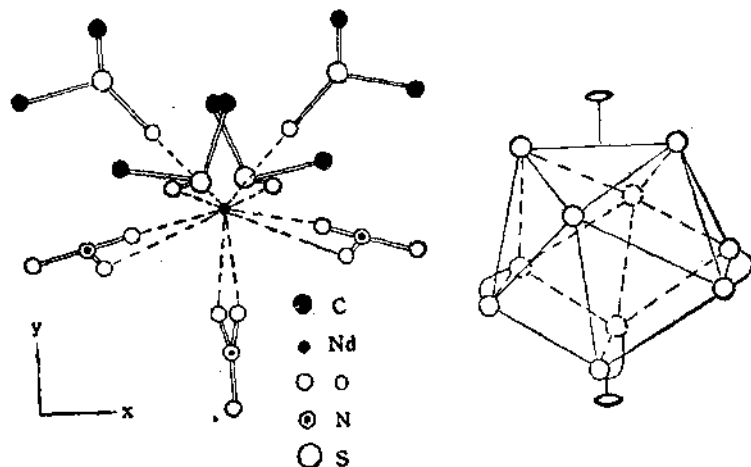


图 22.60 左: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{DMSO})_4$ 的分子结构
右: 分子中的配位多面体

萃取平衡随原子序数的递变规律：不同结构的亚砷萃取剂对稀土萃取的分配比随原子序数的变化如图 22.61 所示。从图可以见到双亚砷比单亚砷的萃取能力强。就单亚砷而言，萃取分配比随原子序数的变化呈现明显的四分组效应，同时呈凸型。这些性

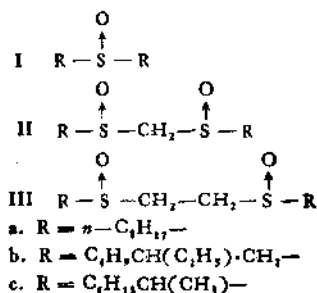
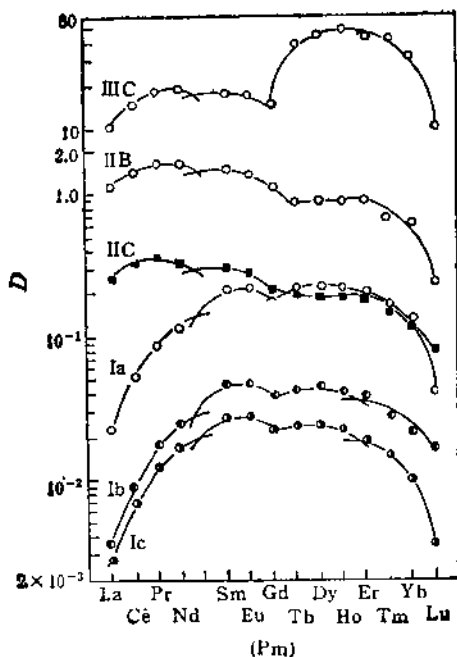


图 22.61 亚砷类化合物对稀土元素的萃取(25℃)
 (有机相: 0.5mol/L 萃取剂-二甲苯;
 水相: $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$ 0.5mol/L,
 $[\text{HNO}_3]$ 0.280mol/L,
 $[\text{LiNO}_3]$ 6mol/L)

质都与中性磷(膦)酸酯相似。具有一个次甲基相隔的双亚砷也呈现四分组效应。但分配比随原子序数增大有缓慢下降的趋势。相

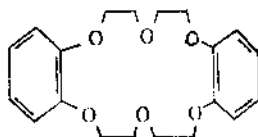
邻元素的分离系数差别不大。具有二个次甲基相隔的双亚砷，由于中稀土后的萃取分配比显著上升，四分组效应不明显。

3. 冠状化合物类萃取剂

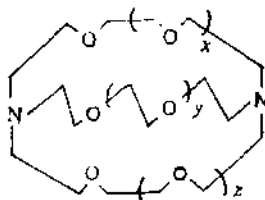
冠状化合物作为一种新型萃取剂是由 Peterson 于 1968 年首先提出的。冠状化合物实际上是一类大杂环化合物。杂环中包含着重复的 $[-Y-CH_2-CH_2-]$ 环节。结构式中常用 $\square$ 代表乙撑基 $-CH_2-CH_2-$ ，它是冠状化合物中的一个基本的结构单元；Y 代表杂原子，可以是 O, S, N, P 等，因此可分为含氧、含硫、含氮、含磷的冠状化合物。

由于结构的不同，冠状化合物又大体可分为冠醚和穴醚两种，前者是一种大单环聚醚，后者是含桥头氮原子的大二环聚醚。

冠醚中如二苯并-18-冠-6，即是二个苯基在环的两侧，18 代表环的原子总数，6 表示环中杂原子（如氧原子）数目，亦可简写为 DB18C6，结构式如下：



穴醚中如穴醚[3,2,2]，表示在下列结构式中三维的双环穴状化合物中 $x=2$, $y=1$, $z=1$

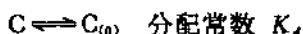


冠状化合物作为一种新型的萃取剂，其最大特点是有较高的选择性，因此受到人们的重视，它的应用主要在碱金属和碱土金

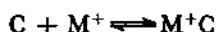
属的分析化学方面以及从裂变产物中萃取分离碱金属和碱土金属,它的缺点是合成困难,价格昂贵,并有一定的毒性,因此在工业上进一步推广使用受到一定的限制。

冠状化合物是一种中性萃取剂,很多作者对碱金属及碱土金属的萃取进行了研究,其机理是以离子对形式进入有机相。萃取反应主要由下列四个平衡式所组成:

(i) 未络合的冠状化合物从有机相转入水相:

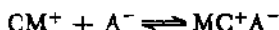


(ii) 碱金属同冠状化合物在水相中的络合



$$MC^+ \text{ 络合物的稳定常数 } \beta_{MC} = \frac{[MC^+]}{[C][M^+]}$$

(iii) 被络合的阳离子与阴离子 A^- 在水相中形成离子对:



$$MC^+A^- \text{ 离子对的稳定常数 } \beta_{MCA} = \frac{[MC^+A^-]}{[MC^+][A^-]}$$

(iv) 络合离子对由水相进入有机相



$$MC^+A^- \text{ 离子对的分配常数 } K_D = \frac{[MC^+A_{(o)}^-]}{[MC^+A^-]}$$

总的萃取反应平衡式为:



萃取平衡常数

$$K_{ex} = \frac{[MC^+A_{(o)}^-]}{[M^+][C][A^-]}$$

但对于稀土系列,只有 Sc 的络合物在溶液中符合 1:1 的规律。而大部分其他稀土,对 1:1 均有偏离。

倪嘉缙等曾就冠醚对稀土元素的萃取进行了系统的研究,他们的结果表明:对于不同取代基的冠醚,其萃取能力为:12C4 > 单环己基 12C4 > B12C4; 15C5 > B15C5 > 4-甲基 B15C5; DQ18C6

(二环己基-18-冠-6) > 18C6 > B18C6 > DB18C6。对空腔大小不同的冠醚。其萃取稀土的能力为: B15C5 > B18C6 > B12C4, 并不是空腔越大越好。对于同一冠醚, 例如对 B15C5 或 18C6 而言, 其对稀土的分配比由 La → Sm 逐渐上升, Sm 呈现最大值, 然后由 Sm → Lu 依次降低。对于 DC18C6 而言, 其对稀土的分配比随原子序数递增而依次下降。几种不同的冠醚萃取稀土的分离因数 β 见表 22.110。

表 22.110 冠醚萃取稀土的分离因数 β

水相条件: $5-5.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 稀土苦味酸盐 + $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

苦味酸锂 pH = 6

有机相条件: 二环己基-18C6, B15C5, B18C6, $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 稀释剂

β 冠醚	Ce/La ⁽¹⁾	Pr/Ce ⁽¹⁾	Nd/Pr ⁽¹⁾	Sm/Nd ⁽¹⁾	Sm/Eu	Eu/Gd
二环己基-18C6 IA	1.61	1.40	2.10	1.34	1.16	1.37
B15C5	1.82	1.29	1.04	1.12	1.07	1.89
B18C6	1.30	1.37	1.05	1.06	1.15	1.49

β 冠醚	Gd/Tb	Tb/Dy	Dy/Ho	Ho/Er	Er/Tm	Tm/Lu
二环己基-18C6 IA	1.04	1.46	1.32	1.10	1.08	1.30
B15C5	1.10	1.70	1.12	1.29	1.24	1.16
B18C6	1.28	1.53	1.36	1.19	1.09	1.08

1) 对于二环己基-18C6 异构体, 分离系数以 $z/(z+1)$ 计

80 年代以来, 许多作者已经对稀土冠醚萃合物的结构进行了测定, 从已知的结构看来, 大体上可分为两类: 一类以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 18\text{C6}$ 为代表, 与稀土配位的阴离子位于冠醚环的两侧(见图 22.62 d); 另一类以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 15\text{C5}$ 为代表, 阴离子位于冠醚的同一

表 22.111 几种稀土冠醚萃取物的结构特征

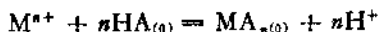
冠醚络合物	中心离子与冠醚平面的距离(Å)	配位数	空腔内径(Å)	阴离子位置
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B12C4}$		10	1.2—1.5	同侧
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 15\text{C5}$	1.85	11	2.2	同侧
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1,8\text{Napht ho16C5}$	1.47	11		同侧
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 18\text{C6}$	0.47	12	2.6—3.2	异侧

侧。见图 22.62a, b, c 和 d, 引起这一差别的内在原因与冠醚内腔对配位金属离子半径的相对大小直接有关。对于 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 18\text{C6}$, 空腔内径 2.6—3.2 Å, 配位 La^{3+} 可深入腔内, 金属离子与冠醚平面的距离 h 只有 0.5 Å, 这使与 La^{3+} 配位的硝酸根间, 以及硝酸根与冠醚氧间的库仑斥力都加大, 如果使配位硝酸根分布于冠醚平面的两侧, 可使整个分子的能量降低下来, 从而使结构趋于稳定。对于 15C5 及 B12C4, 它们的空腔内径较小, 相应各为 2.2 Å, 1.4 Å, 稀土离子不能进入腔内, 因此阴离子只有从一边才能更好地与金属离子配位。

4.3.3 酸性络合萃取体系

1. 概述

酸性络合萃取体系的特点是: (1) 萃取剂是有机弱酸 HA , (2) 被萃物是金属阳离子 M^{n+} , (3) 萃取机理是阳离子交换。酸性萃取剂萃取金属阳离子的反应可用下式表示:



这一反应的平衡常数 K_{ex}

$$K_{ex} = \frac{[\text{MA}]_0 [\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{n+}] [\text{HA}]_0^n}$$

$$= \frac{[\text{H}^+]^n [\text{A}^-]^n}{[\text{HA}]^n} \cdot \frac{[\text{HA}]_0^n}{[\text{HA}]_0^n} \cdot \frac{[\text{MA}]}{[\text{M}^{n+}] [\text{A}^-]^n} \cdot \frac{[\text{MA}]_0}{[\text{MA}]}$$

$$= \frac{K_a^* \cdot \beta_n \cdot K_{dm}}{K_d^*}$$

$$D = K_{ex} \cdot [HA]_0^n / [H^+]^n$$

式中 K_{ex} 为萃取反应的平衡常数

K_a 为酸性萃取剂的电离常数

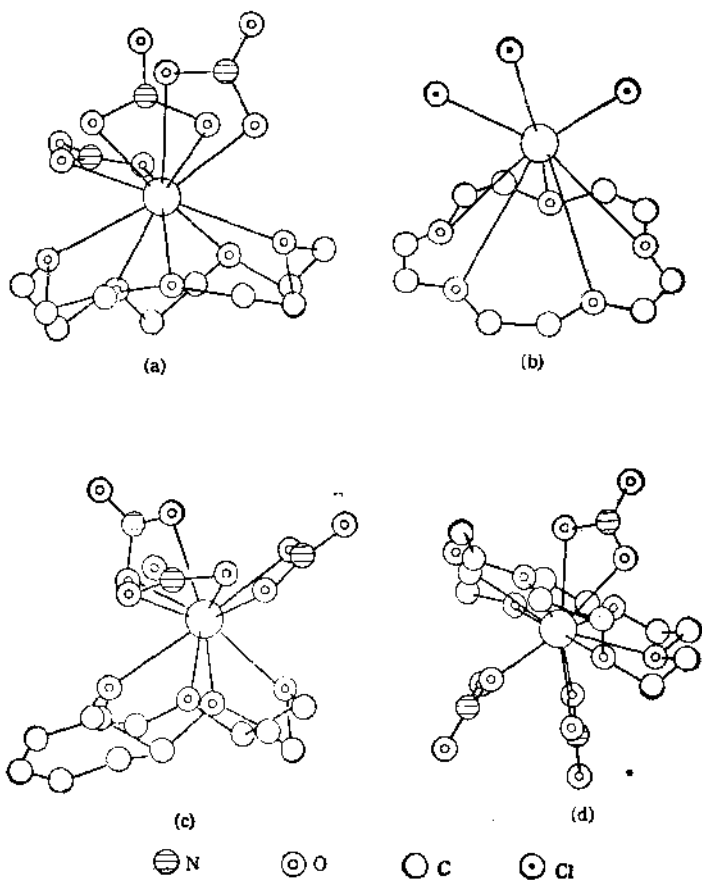


图 22.62 几种稀土冠醚萃合物的分子结构

- a. $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 15\text{C5}$ b. $\text{LaCl}_3 \cdot 15\text{C5}$ c. $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B12C4}$
d. $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 18\text{C6}$

β_n 为萃合物 MAn 的稳定常数,

$K_{d,n}$ 为萃合物 MAn 的两相分配常数,

K_d 为萃取剂 HA 的两相分配常数,

以下分几方面讨论它们对萃取反应的影响:

(1) 萃取剂的酸性 萃取剂的酸性强弱用 K_d 值的大小表示, K_d 大的为强酸性萃取剂, K_d 小的为弱酸性萃取剂。例如取代苯磺酸的 $K_d > 1$ 是强酸性萃取剂, 羧酸的 K_d 约为 10^{-5} 是弱酸性萃取剂。P204 的 $K_d = 4 \times 10^{-2}$ (正辛烷/0.1mol/L NaClO_4) 是中强酸性的萃取剂。 K_d 增加, 表示阴离子与 H^+ 的结合能力降低了, 同时 A^- 与金属的络合能力也必然降低。上式中 K_{ex} 与 K_d^*, β_n 的乘积成正比, 而 K_d 有 n 方次, 因此 K_d^* 的增加比 β_n 的降低要快些。所以萃取剂酸性增加时除一价金属外将导致 K_{ex} 增加。

对于一个给定的萃取剂, 外界 pH 条件变化, 将直接影响萃取剂的离解。相同浓度下所放出的 A^- 通过 K_d 受 pH 的制约。pH 每增加一个单位, D 就增加 10^n 倍。此处 n 是金属离子的价数, 即对一价离子, D 增加 10 倍; 对二价离子, D 增加 100 倍; 对三价离子, D 增加 1000 倍等等。

在酸性萃取体系的研究中, 人们也常常引用半萃取 $\text{pH}_{1/2}$ 值来衡量金属离子被萃的难易程度。它的定义是: 当相比为 1 及分配比为 1 时的 pH 值。也就是萃取率为 50% 的 pH 值。

已知: $D = K_{ex}[\text{HA}]_0^n/[\text{H}^+]^n$

取对数: $\log D = \log K_{ex} + n \log [\text{HA}]_0 + n \text{pH}$

当 D 为 1 时, $\log D = 0$, 此时

$$\log K_{ex} = -n \log [\text{HA}]_0 - n \text{pH}_{1/2}$$

由此我们可以看到当 $[\text{HA}]_0$ 相同时, 对同价离子, $\text{pH}_{1/2}$ 越小, K_{ex} 越大, 越容易萃取。反之, $\text{pH}_{1/2}$ 越大, K_{ex} 越小, 即金属越难萃取。应该指出的是这里的 $[\text{HA}]_0$ 是自由萃取剂浓度, 而不是起始萃取剂浓度, 通常作实验时只要使被萃金属浓度 $(\text{MAn})_0 \ll C_{\text{HA}}^0$ (萃取剂的起始浓度) 即可以认为 C_{HA}^0 就是平衡浓度 $[\text{HA}]_0$ 。

(2) 萃取剂和萃合物在两相间的分配常数 在萃取剂中引进

表 22.112 某些酸性萃取剂在两相间的分配常数 K_d

类 别	萃 取 剂	稀 释 剂	水 相	K_d
羧酸类	壬酸 $C_9H_{19}COOH$	己烷	H_2O	19300
	苯甲酸 C_6H_5COOH	$CHCl_3$	H_2O	3.4
	苯乙酸 $C_6H_5CH_2COOH$	$CHCl_3$	H_2O	6.6
	肉桂酸 $C_6H_5CH=CHCOOH$	$CHCl_3$	H_2O	19.5
	水杨酸 $C_6H_4(OH)COOH$	$CHCl_3$	H_2O	6.8
酸性磷酸酯类	磷酸二丁酯 $(C_4H_9O)_2(OH)PO$	$CHCl_3$	H_2O	2.2
	磷酸二苯酯 $(C_6H_5O)_2(OH)PO$	$CHCl_3$	H_2O	18.2
	二(2-乙基己基)磷酸酯	正辛烷	0.1mol/L $NaClO_4$	2800
	二(2-乙基己基)磷酸	CCl_4	0.1mol/L $NaClO_4$	250
螯合萃取剂	8-羟基喹啉	$CHCl_3$	H_2O	457
	2-甲基-8-羟基喹啉	$CHCl_3$	H_2O	1660
	α -亚偶基- β -萘酚	$CHCl_3$	H_2O	930
	α -噻吩甲酸三氯丙酯	$CHCl_3$	H_2O	3560
	乙酰丙酮	$CHCl_3$	H_2O	107

长碳链,可增加萃取剂的油溶性, K_d 增加;相反,如果在萃取剂中引入亲水基团如 $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ 等可使萃取剂的水溶性增加, K_d 下降。通常要求 K_d 大于 100, 否则萃取剂在水相损耗太大。表 22.112 中收集了某些酸性萃取剂在两相间的分配常数。

当 K_d 增加时, K_{dx} 一般也增加,他们的变化方向是相同的。但因 K_d 有 n 次方,所以当萃取剂在两相间的分配常数 K_d 增加时,萃合常数 K_{dx} 减小,也就是说萃取能力下降。

(3) 萃合物的稳定性 萃合物的稳定常数 β_n 表征金属离子 M^{n+} 与 A^- 形成的萃合物的稳定性。 β_n 越大,则 K_{dx} 越大,越有利于萃取。对于同一个 A^- 而言, β_n 大小与金属离子的价数 n 及半径有关。一般而言,对以氧原子为配位原子的酸性萃取剂,高价金属离子的 β_n 比低价金属离子的 β_n 大。所以高价易于萃取。当金属离子的价数相同时,半径小的 β_n 大。因而小离子比同价大离子容易萃取。这一规律对外层不含 d 电子的离子适用。对于含有 d 电子的过渡金属离子不甚适用。对于以硫为配位原子的螯合萃取剂(例如打萨宗)则对含 d 电子多,即电子层容易极化变形的金属离子如 Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{4+} , Pd^{2+} 等络合能力较强,萃取能力也大。

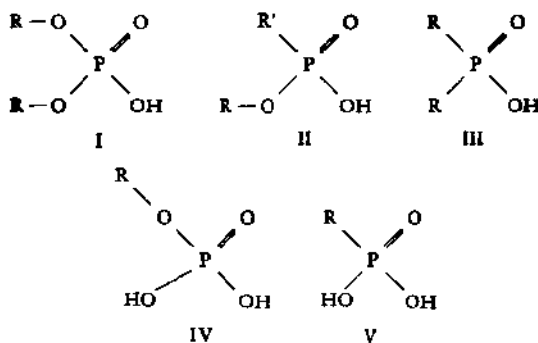
以上讨论的是酸性萃取体系最简单的反应,实际情况往往比这要复杂一些。例如: 在有机相萃取剂的聚合作用,在水相金属离子的部分水解或络合作用,这在以后结合具体体系再加以讨论。

酸性络合萃取剂主要可分为三类: 即酸性磷氧萃取剂; 羧酸类萃取剂; 螯合酸性萃取剂。我们将在以下三节中分别加以讨论。

2. 酸性磷(腓)酸酯萃取剂^[6]

酸性磷(腓)酸酯可视为正磷酸分子中的二个或一个羟基为烷基所酯化或置换的产物,二个羟基被酯化的成为一盐基磷酸酯; 烷基置换了羟基直接连接在 P 上的称为一盐基腓酸酯。一个羟基被

酯化了的成为二盐基磷酸酯；如果烷基置换了羟基直接连接在 P 上的称为二盐基磷酸酯。



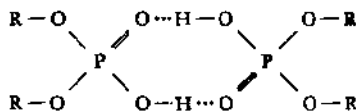
大多数情况下,在其他条件相同时,二盐基磷(膦)酸酯比一盐基磷(膦)酸酯的酸性要强一些,磷酸要比膦酸的酸性强,下面将从五个方面讨论它们的萃取性能及其变化规律。

(1) 聚合度 表 22.113 中收集了属于一盐基磷(膦)酸 (I, II, III) 及二盐基磷(膦)酸 (IV, V) 两大类的 11 种不同结构的萃取剂,从它们在苯中的分子量测定数据可以看出,一盐基磷(膦)酸在苯中均为二聚体,可以认为在有机相中有以下平衡存在:



$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{A}_2]_o}{[\text{HA}]_o^2}$$

二聚体是通过氢键 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 结合起来的

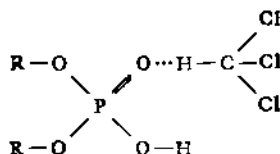


二聚常数 K_2 随溶剂不同而不同。例如二(2-乙基己基)磷酸(即 P204)在 C_6H_6 中的 $K_2 = 4000$, 在 CHCl_3 中的 K_2 只有 500, 这是由于 CHCl_3 与 P204 也有缔合从而减小了 P204 自相缔合成二聚的倾向

表 22.113 酸性磷(腈)酯的结构与缩合度

编号	化合物	结构式	浓度 (mol/L)	分子量		缩合度
				计算值	实测值	
Ia	二(2-乙基己基)磷酸	$\begin{array}{c} \text{(C}_4\text{H}_9\text{CHCH}_2\text{O)}_2\text{P(O)OH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0.0502 0.0307 0.0153	322.4	672.8 662.3 656.2	2.09 2.05 2.04
Ib	二(1-甲基庚基)磷酸	$\begin{array}{c} \text{(C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CHO)}_2\text{P(O)OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0.0351 0.0278 0.0140	322.4	683.2 680.2 668.3	2.12 2.11 2.07
IIa	2-乙基己基磷酸单 2-乙基己酯	$\begin{array}{c} \text{OC}_4\text{H}_9\text{ISO} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{CHCH}_2\text{P(O)} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \end{array}$	0.0474 0.0233 0.0115	306.4	630.0 616.3 626.5	2.06 2.01 2.04
IIb	苯基磷酸单 2-乙基己酯	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{P(O)} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \end{array}$	0.0475 0.0239 0.0120	270.3	603.1 597.2 573.0	2.23 2.21 2.12
IIc	环己基磷酸单 2-乙基己酯	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CHC}_6\text{H}_{11} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{11}\text{P(O)} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \end{array}$	0.0540 0.0272 0.0136	276.3	601.8 595.8 608.7	2.18 2.16 2.20

III _a	二(2-乙基己基)膦酸 $\begin{array}{c} (\text{C}_4\text{H}_9\text{CHCH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{OH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0.0571 0.0297 0.0139	290.4	557.8 595.8 561.1	1.92 2.05 1.93
III _b	二正辛基膦酸 $(\pi\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	0.0524 0.0261 0.0129	290.4	603.6 589.5 583.1	2.08 2.03 2.10
IV _a	2-乙基己基膦酸 $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{CHCH}_3\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0.159 0.0869 0.0355	210.2	1807 1619 1248	8.60 7.71 5.94
IV _b	2-庚基十一烷基膦酸 $\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_{15}\text{CHCH}_3\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2 \\ \\ \text{C}_7\text{H}_{15} \end{array}$	0.05 0.025 0.0125	350.5	2095 1945 1890	5.98 5.55 5.39
V _a	2-乙基己基膦酸 $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{CHCH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0.05 0.025 0.0125	194.2	1132 1047 961.4	5.83 5.39 4.95
V _b	2-庚基十一烷基膦酸 $\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_{15}\text{CHCH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2 \\ \\ \text{C}_7\text{H}_{15} \end{array}$	0.145 0.0728 0.0365	334.5	1965 1897 1880	5.87 5.67 5.62



二盐基磷(磷)酸在苯中均为多聚体,在 0.05mol/L 左右的苯溶液中,平均聚合度在 5—8 范围内,随着浓度降低,缔合度下降幅度较大,这说明环状结构二聚体的分子间氢键缔合强度大于链状结构为主的多聚体分子内氢键。

(2) 萃取反应及其平衡常数

前面已经提到酸性萃取剂萃取金属阳离子的反应属阳离子交换反应,又知它们在溶液中以二聚体存在:



反应热力学平衡常数 K 应为

$$K = \frac{[\text{Ln}(\text{HA}_2)_{n(\text{O})}][\text{H}^+]^n}{[\text{Ln}^{3+}][(\text{HA})_2]_0^n} \cdot \frac{r_{\text{Ln}(\text{HA}_2)_n} \cdot r_{\text{H}^+}^n}{r_{\text{Ln}^{3+}} \cdot r_{(\text{HA})_2}^n}$$

因为实验中水溶液离子强度可维持恒定,活度系数乘积可视为常数,这时萃取浓度平衡常数为:

$$K_{ex} = \frac{[\text{Ln}(\text{HA}_2)_{n(\text{O})}][\text{H}^+]^n}{[\text{Ln}^{3+}][(\text{HA})_2]_0^n}$$

D 为两相间分配比:

$$D = \frac{[\text{Ln}(\text{HA}_2)_{n(\text{O})}]}{[\text{Ln}^{3+}]}$$

$$D = K_{ex} [(\text{HA})_2]_0^n / [\text{H}^+]^n$$

$$\log D = \log K_{ex} + n \log [(\text{HA})_2]_0 - n \text{pH}$$

要确定上式中的 n , 可在维持自由萃取剂浓度 $[(\text{HA})_2]_0$ 不变的条件下,测定不同 pH 值下的 D 值以 $\log D$ 对 pH 作图,应得直线(如果为曲线则表示几种可能的机理同时存在,如果得两条斜率不同的直线,则表示不同 pH 范围内有不同的机理),其斜率为 n , y 轴的截距就是 $\log K_{ex} + n \log [(\text{HA})_2]_0$ 。因为 $[(\text{HA})_2]_0$ 及 n 为已

知,由此可以计算萃合常数 K_{ex} 。其次,在 pH 恒定的条件下,变更 $[(HA)_2]_0$ 。测定 D 。以 $\log D$ 对 $\log [(HA)_2]_0$ 作图,应得直线,其斜率为 n ,以上两个图都得到直线,其斜率都等于金属离子的价数 n 时,萃取机理的假设才能确立。

对于表 22.114 所列各种酸性磷(膦)酸酯在萃取剂浓度为 0.5mol/L,离子强度为 1.0(HCl + NaCl),金属离子浓度 (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} , Y^{3+}) 为 0.01mol/L 的不同酸度水溶液中测定稀土的分配比,以 $\log D$ 对 $[H^+]$ 作图一般均得斜率为 3 的直线关系,唯 IIIa 它的两个乙基己基都直接连接在磷上,由于诱导效应的结果 pK_a 过大,以及其他可能的空间效应,致使它在上述条件下萃取 Nd, Sm 的 D 值过低,即使成倍提高萃取剂浓度(1.0mol/L)增加水相金属浓度(0.1mol/L)并降低离子强度($\mu = 0.5$), D 值也未显著提高。而 IVb, 2-庚基十一烷基磷酸萃取稀土的能力又太高,即使降低萃取剂浓度(0.3mol/L)提高水相离子强度($\mu = 4.0$)也难以测得分配比 D 与水相 $[H^+]$ 的关系。在考查 $\log D$ 与 $[HA]_0$ 关系时,除了 Ib 与 IIb, 由于它们的结构特征,萃取稀土的 $\log D$ 与 $[HA]$ 作图得斜率 2.5 的直线外,其余均得斜率为 3 的直线。由此,我们可以认为: 对一盐基磷(膦)酸酯而言萃取反应式应表示为:



对于二盐基磷(膦)酸酯 (H_2A), 由于聚合度 > 5 , 故 H_2A 萃取稀土的反应式表示为:



(3) 反应基团活性与萃取稀土性能的关系

比较取代基结构相同的五种不同类型的酸性磷(膦)酸酯 Ia, IIa, IIIa, IVa 和 Va, 它们的取代基都是二乙基己基, Ia, IIa, IIIa 为一盐基磷(膦)酸酯, Ia 中两个二乙基己基都通过氧与磷原子连接, IIa 中只有一个二乙基己基通过氧与磷原子连接而另一个则直接与磷原子连接, IIIa 中二个二乙基己基都直接与磷原子连接。它们的取代基 Taft 常数总值 ($\Sigma\sigma^*$, 取代基极性常数总值) 以及它们

表 22.114 酸性磷(膦)酸酯的化学结构与萃取稀土性能

序	编 号	$\Sigma\sigma^*$	pK_a	萃取平衡常数				分离因数	
				Nd	Sm	Y	Yb	K_{Sm}/K_{Nd}	K_{Yb}/K_Y
1	Ia	-1.06	2.74	6.8×10^{-3}	4.9×10^{-2}	1.0×10^1	3.7×10^1	7.2	3.7
2	Ib		3.19	5.6×10^{-3}	6.4×10^{-3}	4.1×10^{-4}	3.3	11.4	8.0
3	IIa	-1.84	4.09	8.4×10^{-3}	8.8×10^{-4}	1.4×10^{-1}	8.9×10^{-1}	10.5	6.4
4	IIb		2.99	2.2	4.2×10^1	1.7×10^2	2.2×10^4	19.1	12.9
5	IIc		3.87	1.6×10^{-3}	2.8×10^{-2}	3.4	3.5×10^1	17.5	10.3
6	IIIa	-2.62	5.45	$< 4.0 \times 10^{-4}$	$< 3.2 \times 10^{-3}$	4.1×10^{-3}	6.1×10^{-4}	> 8.0	14.8
7	IIIb		5.71	1.2×10^{-4}	1.8×10^{-3}	4.1×10^{-4}	1.8	15	4.4
8	IVa	-0.53	3.60 9.10	6.7×10^4	2.2×10^3	6.4×10^4	2.0×10^3	3.3	3.1
9	IVb			3.8×10^3	4.1×10^3	2.9×10^3	9.8×10^2	1.1	3.4
10	Va	-1.31	4.72 10.41	3.7×10^3	1.2×10^4	6.3×10^3	8.1×10^3	3.1	1.3
11	Vb		3.88 9.37	7.6×10^2	1.3×10^3	9.4×10^2	4.3×10^3	1.6	4.6

的 pK_a 和它们萃取稀土的 K_{ex} 值之间都有很好的线性关系。图 22.63 中表示了随着 pK_a 的降低及 $\Sigma\sigma^*$ 增加时 $\log K_{ex}$ 值上升的情况。

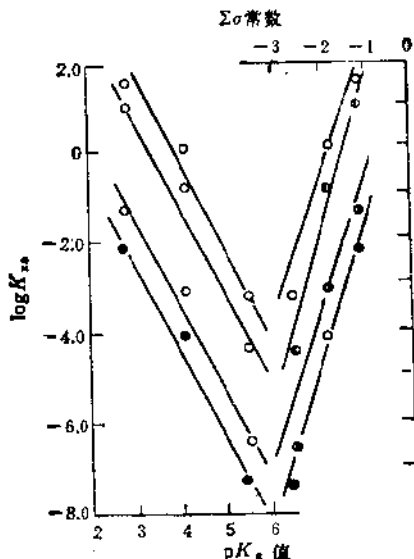
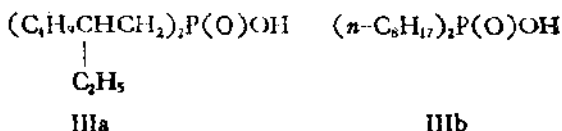


图 22.63 酸性磷酸酯的 $\Sigma\sigma$ 值与 pK_a 和它们萃取 Nd(●), Sm(○), Y(●) 与 Yb(○) 的 K_{ex} 值的关系

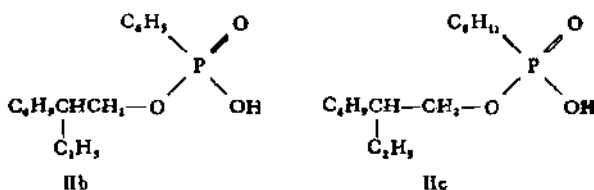
这是由于磷(膦)酸酯分子中随着碳磷键增加,烷氧基减少,氧原子电负性影响削弱,导致 pK_a 值增加,酸性降低, K_{ex} 也随之下降的缘故。从表 22.114 中数据还可看出,二盐基磷(膦)酸的萃取能力大于一盐基磷(膦)酸,它们之间的反应基活性 K_r 值差别尚不足以说明它们在萃取常数方面的差距,这只能用二盐基磷(膦)酸更强的螯合效应来解释,但二盐基磷酸萃取稀土的 K_{ex} 值大于二盐基膦酸的事实,是与它们的 pK_a 值差别相适应的。

(4) 空间阻碍与萃取稀土性能的关系 比较表 22.114 中二个二烷基膦酸 IIIa、IIIb,它们是具有相同分子量的同分异构体,



pK_a 值几乎无差别,但它们萃取 Nd, Sm, Y 与 Yb 的 K_{ex} 值差别达四个数量级,这可能是由于在二烷基磷酸的分子中,与反应基团直接相连的烷基结构位阻效应较酯烷基更为突出,在 IIIa 分子中,二个烷基在第二位上均有支链,位阻较大,影响萃取反应,而 IIIb 无结构位阻效应,故萃取稀土的 K_{ex} 值要大得多,随着稀土元素的原子序数增大,由于镧系收缩,离子半径缩小,萃取过程中结构空间位阻的影响也削弱。

比较 IIc 和 IIb,我们看到,IIc 萃取 Nd, Sm, Y 与 Yb 的 K_{ex} 值显著低于 IIb,这除用苯环的负诱导效应使 IIb 的 pK_a 值

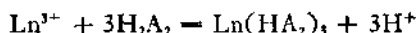


降低, K_{ex} 值升高解释外,IIc 分子中环己基的空间位阻对萃取的影响也很重要。这类结构效应对离子半径大的轻稀土尤为显著,不同类型的酸性磷(膦)酸酯 Ia, IIa, IIIa 萃取稀土性能的差别,除了 pK_a 值不同时,空间位阻的影响也应考虑,因为它们的萃取能力降低也是与酯氧原子的减少,近反应活性基团的支链增加有关的。

由此可见,影响酸性磷(膦)酸酯萃取稀土性能的主要因素是萃取剂的酸性,空间效应有时也很重要。

(5) 二(2-乙基己基)磷酸酯对稀土的萃取二(2-乙基己基)磷酸酯,国内代号 P204,简称 D_2EHPA ,为磷型萃取剂中研究和应用最早的萃取剂之一,如前所述它在溶剂中通常以二聚分子的形式存在,若以 HA 表示 D_2EHPA ,当稀土浓度不高,酸度不高时,

萃取反应可用下式表示:



萃取分配比随原子序数的增加而增加, 即有正序关系, 钇的位置在铈镱之间。

表 22.115 P204 萃取稀土的分配比 D 和分离系数 β

(底液为 HClO_4 , 以钇的 D 为 1.00 作基准)

稀土(III)	分配比 (D)	$\lg D$	分离系数 (β)
Y^{3+}	1.00	0.000	
La^{3+}	1.3×10^{-4}	4.114	$\beta_{\text{Ce/La}} = 2.8$
Ce^{3+}	3.6×10^{-4}	4.556	$\beta_{\text{Pr/Ce}} = 1.5$
Pr^{3+}	5.4×10^{-4}	4.732	$\beta_{\text{Nd/Pr}} = 1.3$
Nd^{3+}	7.0×10^{-4}	4.845	$\beta_{\text{Pm/Nd}} = 2.7$
Pm^{3+}	1.9×10^{-3}	3.279	$\beta_{\text{Sm/Pm}} = 3.2$
Sm^{3+}	5.9×10^{-3}	3.770	$\beta_{\text{Eu/Sm}} = 2.2$
Eu^{3+}	0.013	2.114	$\beta_{\text{Gd/Eu}} = 1.5$
Gd^{3+}	0.019	2.278	$\beta_{\text{Tb/Gd}} = 5.3$
Tb^{3+}	0.100	1.000	$\beta_{\text{Dy/Tb}} = 2.8$
Dy^{3+}	0.280	1.448	$\beta_{\text{Ho/Dy}} = 2.2$
Ho^{3+}	0.62	1.792	$\beta_{\text{Er/Ho}} = 3.0$
Er^{3+}	1.4	0.146	$\beta_{\text{Tm/Er}} = 3.5$
Tm^{3+}	4.9	0.690	$\beta_{\text{Yb/Tm}} = 3.0$
Yb^{3+}	14.7	1.167	$\beta_{\text{Lu/Yb}} = 2.0$
Lu^{3+}	39.4	1.468	

由表 22.115 可见, 用 D_2EHPA 分离稀土, 镧镱之间的分离系数 $\beta_{\text{Lu/La}}$ 高达 3×10^5 , 相邻两元素之间的平均分离系数为

$$\bar{\beta} = \sqrt[5]{3 \times 10^5} = 2.46$$

这一数值比稀土工业上常用的其他萃取剂如 P350, TBP, N263 等

萃取剂相邻稀土元素的平均分离系数都要大一些。这是 D_2 EHPA 的一个优点。

D_2 EHPA 是一种酸性萃取剂。它对稀土离子的萃取受体系酸度影响很大,当自由萃取剂浓度(H_2A_2)保持恒定时, $\log D$ 随 pH 增加而增加。如以 $\log D$ 对 $\log [H^+]$ 作图则得斜率为 3 的直线,如图 22.64 所示。

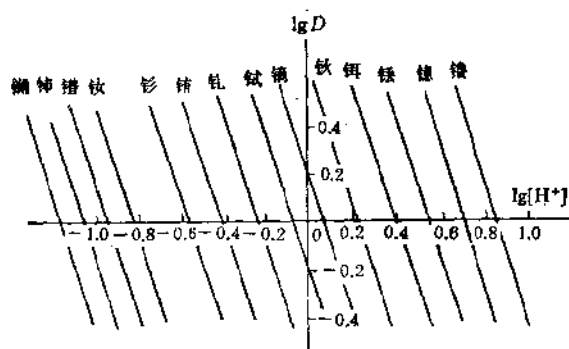


图 22.64 D_2 EHPA 萃取各个稀土离子时 D 与酸度的关系
实验条件: D_2 EHPA(1mol/L)-甲苯, 稀土料液浓度 $LnCl_3$ 为 0.05mol/L

从图 22.64 可见,在同一水相酸度下,各稀土元素的分配比 D 差别较大,在图上可以找到各稀土元素的分配比 $D = 1$ (即 $\log D = 0$) 时的水相酸度。例如,当 $D_{Sm} = 1$ 时, $\log [H^+] = -0.6$, 即 $[H^+] = 0.25 \text{ mol/L}$ 。如果选择大于 0.25 mol/L HCl 的酸度下进行萃取,则钐以上的重稀土元素将优先萃入有机相,而钐以下的轻稀土元素则主要留在水相中,这样就可以在铈和钐之间分组,如选择别的酸度,则可在别的相邻稀土之间分组,从图 22.64 还可以看到即使当 HCl 浓度约为 1 mol/L 时,铈、铈以上的重稀土仍然可以很好的萃取。显然,如果要将萃入有机相的重稀土反萃下来,则应使用比较浓的盐酸才行,这使工业上应用 D_2 EHPA 必须考虑自反萃液中回收盐酸以及浓酸操作时对设备的腐蚀以及劳动条件改善等问题。

在酸性络合萃取体系中,阴离子如 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 通常不

参与萃取反应，它们对分配比 D 及分离系数 β 的影响，主要是通过对金属离子的络合能力的强弱起作用的，例如 $D_2\text{EHPA}$ 萃取稀土的氯化物或硝酸盐体系中， D 和 β 都有变化。如表 22.116 和表 22.117 所示。由表中数据可知：氯化物体系中的 D 稍低于硝酸盐体系，但对于铈钆的分离系数，则 HCl 体系比 HNO_3 体系大，所以生产上进行铈钆分组，通常都采用 $D_2\text{EHPA}-\text{HCl}$ 体系，而且盐酸比硝酸便宜，分组后的稀土氯化物可以直接浓缩结晶，供电解法生产混合金属。

表 22.116 铈、钆在 $D_2\text{EHPA}$ -氯化物或硝酸盐体系中的萃取分配比和分离系数

体系	原始浓度 (Pr + Nd mol/L)	原始比例 (铈/钆)	H^+ (mol/L)	分配比 (D)		分离系数 (β)
				铈	钆	
氯化物	0.1	25/25	0.361	0.908	1.21	1.33
	0.25	22.5/22.5	0.345	0.386	0.519	1.34
	0.50	15/15	0.283	0.212	0.292	1.38
	0.75	15/15	0.266	0.127	0.177	1.39
硝酸盐	0.10	25/25	0.340	1.12	1.36	1.21
	0.25	25/25	0.337	0.452	0.547	1.21
	0.50	15/15	0.275	0.261	0.315	1.21
	0.70	15/15	0.266	0.172	0.201	1.17

(6) 2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯对稀土的萃取^[7] 2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯，国内代号 P507，简称 HEH(EHP)，是近年来发展起来的一种新型萃取剂，它与 $D_2\text{EHPA}$ 不同在于： $D_2\text{EHPA}$ 中的一个 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 键为 $\text{P}-\text{C}$ 键所取代，由于酯氧原子的电负性影响削弱，导致化合物的 $\text{p}K_a$ 上升，在相同条件下 HEH(EHP) 虽然比 $D_2\text{EHPA}$ 的萃取能力下降，但如

表 22.117 D₂EHPA 萃取的铍/钪的分离系数

底 液	pH	分离系数 ($\beta_{Sm/Na}$)
HNO ₃	0.44	5.6
HNO ₃ + 50g/L NH ₄ NO ₃	0.41	5.0
1.5% HCl + 200g/L NH ₄ NO ₃		3.6
HCl	0.47	7.2
HCl + 50g/L NH ₄ Cl	0.45	8.6
1.5% HCl + 200g/L NH ₄ Cl		8.3

表 22.118 HEH(EHP) 与 D₂EHPA 基本性质的比较

体 系	实验方法	pK _a	log K _d	log K _e
HEH(EHP)-正辛烷-(Na ⁺ , H ⁺), NO ₃ ⁻	两相滴定	3.30	2.68	3.85
D ₂ EHPA-C ₆ H ₆ -(Na ⁺ , H ⁺)SO ₄ ²⁻	改进碘钼法	3.27	2.16	3.72
D ₂ EHPA-C ₆ H ₆ -(Na ⁺ , H ⁺)NO ₃	两相滴定	3.18	2.83	3.87

果降低酸度, 仍可得很好的萃取效果, 萃取酸度降低了, 反萃取的酸度也相应降低了。这是 HEH(EHP) 的优点之一。

由于 HEH(EHP) 中的乙基己基直接与 P=O 相结联, 乙基己基上的支链更接近活性集团, 这使它对稀土元素的选择性有所提高。它对相邻稀土的平均分离系数达 3.04 (当 [H⁺] = 0.05 mol/L), 这一数值大于已见报道的所有萃取剂, 这是 HEH(EHP) 比之 D₂EHPA 的另一个大优点。表 22.119, 图 22.65 中为 HEH(EHP) 在正十二烷溶液中萃取稀土元素的热力学函数和浓度平衡常数随原子序数变化的情况。已知平衡反应的标准自由能变化与热力学平衡常数存在下列关系 $\Delta G^0 = -RT \ln K$, 表中 ΔG_r^0 为相对自由能变化, 即:

$$\Delta G_r^0 = \Delta(\Delta G^0) = -RT \ln K_r / K_r' = -RT \ln \beta_r$$

假设各个镧系元素间的活度系数乘积相等, 则

表 22.119 HEH(FHP) 萃取铜系元素的浓度平衡常数, 分配比, 分离系数及相对自由能变化(ΔG°),
焓变(ΔH°)和相对熵变(ΔS°)

元 素	K_{Dz}	D	$\beta_{(z+1)/z}$	$\beta_{Lw/Ls}$	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol · K)
La		2.3					
Ce	2.21×10^{-3}	16.4	7.13		-4.85		16.28
Pr	4.72×10^{-3}	40.8	2.49	17.7	-7.11		23.85
Nd	6.93×10^{-3}	59.5	1.46	25.9	-8.08		27.07
(Pm)		160	2.69	69.6	-10.50		35.19
Sm	7.42×10^{-2}	570	3.56	2.48×10^2	-13.68	-1.30	41.38
Eu	2.01×10^{-1}	1.65×10^3	2.89	7.17×10^2	-16.32	-2.76	45.44
Gd	3.66×10^{-1}	3.1×10^3	1.88	1.35×10^3	-17.81	-4.06	46.28
Th	2.47	2.0×10^4	6.45	8.7×10^3	-22.51	-5.40	57.36
Dy	8.04	6.25×10^4	3.13	2.72×10^4	-25.31	-8.83	55.27
Ho	15.6	1.16×10^5	1.86	5.04×10^4	-26.86	-10.08	56.23
Er	48.2	3.7×10^5	3.19	1.61×10^5	-29.75	-13.01	56.07
Tm	2.07×10^3	2.2×10^6	5.95	9.6×10^5	-34.18	-15.82	61.55
Yb	7.64×10^3	7.2×10^6	3.27	3.13×10^6	-37.11	-18.87	61.17
Lu	1.26×10^3	1.32×10^7	1.83	5.74×10^6	-38.62	-21.55	57.24
Y	33.8	2.52×10^7		1.09×10^7	-28.79	-12.51	54.56

a) D' 为 $[H^+]$ 等于 0.05 mol/L 萃取剂浓度为 1.0 mol/L 时的分配比 Pm 有关参数为外推值。

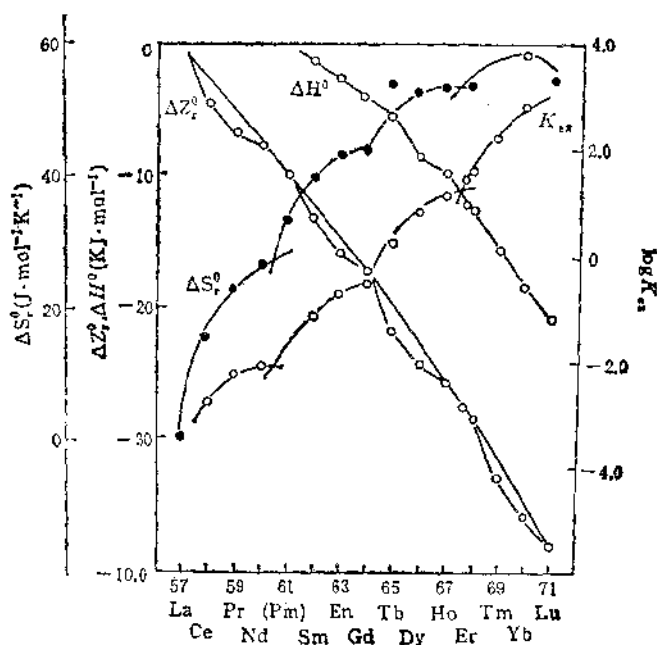


图 22.65 HEH(EHP)-正十二烷溶液萃取镧系元素的热力学函数及浓度平衡常数随原子序数变化情况

$$\beta = K_{ess}/K_{ess}'$$

由于表 22.119 中的 D' 值均为 $[H^+] = 0.05 \text{ mol/L}$ 时的分配比, 所以

$$\beta = K_{ess}/K_{ess}' = D'/D'_s$$

由此可求出 HEH(EHP) 萃取各镧系元素平衡反应的相对于镧的自由能变化 ΔG_i^0 , 再与 ΔH^0 关联, 又可求得相对熵变值 ΔS_i^0 。

数据表明, 浓度平衡常数以及与其直接有关的热力学函数相对自由能的变化 ($-\Delta G_i^0$) 的绝对值都随原子序数增加而增加, 并且具有明显的四分组效应, 即整个镧系元素可以分成四个组: La-Nd; (Pm)-Gd; Gd-Ho; Er-Lu, Gd 兼存在第二和第三组中, Y 的位置在 Ho-Er 之间, 这与它的离子半径大小相适应, 每个分组

中第一和第二个元素间的分离系数较大而第三和第四个元素间的分离系数较小。

吴瑾光等利用傅立叶转换红外光谱,特别是计算机的减法功能,研究了 HEH(EHP) 阴离子的水化以及 HEH(EHP) 稀土萃合物特征频率随原子序数变化规律:纯 HEH(EHP) 的中红外光谱见图 22.66,其中有几个主要吸收峰,1463 cm^{-1} 和 1378 cm^{-1} 为烷基上的碳氢振动峰,1198 cm^{-1} 为 $\text{P}=\text{O}$ 键振动峰,1037 cm^{-1} 为 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 振动峰,984 和 867 cm^{-1} 则为 $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ 振动峰。当 HEH(EHP) 被皂化以后,发现相应于 CH_3 -上碳氢振动的 1378 cm^{-1} 和相应于 $-(\text{CH}_2)_n$ -上碳氢振动的 1463 cm^{-1} 其峰位不变。因此在减法光谱中可选这两个吸收峰为基准。比较纯 HEH(EHP) 与含有不同水量的 HEH(EHP) 钠盐或 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 盐样品的红外光谱,用实验证明了 HEH(EHP) 的阴离子水化是在 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$, $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ 等极性部位发生的,示意如下:

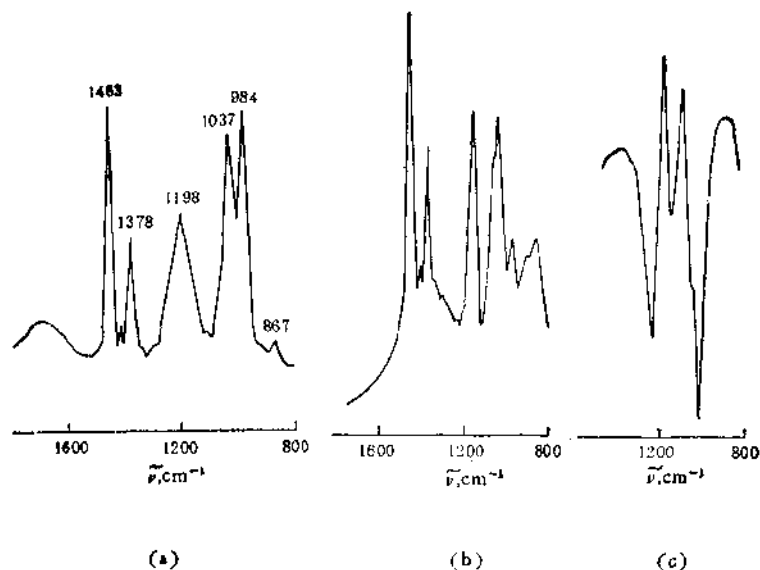
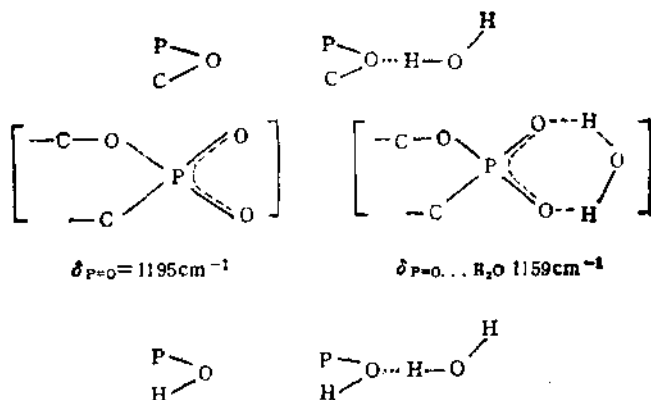


图 22.66 HEH(EHP) 的红外光谱 (a), Tb 与 HEH(EHP) 络合物的红外光谱 (b) 和减法光谱 (c)



再将纯 HEH(EHP) 的红外光谱与萃有稀土的 HEH(EHP) 溶液络合物的红外光谱(以 Tb 为例)加以比较,则可以发现:

(a) P—O—C 峰在两个图上峰位没有发生变化,在减法光谱上它基本消失,表明此键中的氧原子不参予配位。

(b) P=O 峰在形成络合物后发生移动约 20—30cm⁻¹ 说明它参与了配位。在减法光谱中,相应于此峰可以观察到一个正峰和一个负峰。此负峰 1198cm⁻¹ 为没有配位的 P=O 峰。正峰 1164cm⁻¹ 便是 P=O 与稀土离子形成配键后产生的新峰。新峰峰位与稀土的原子序数有关。见图 22.67。

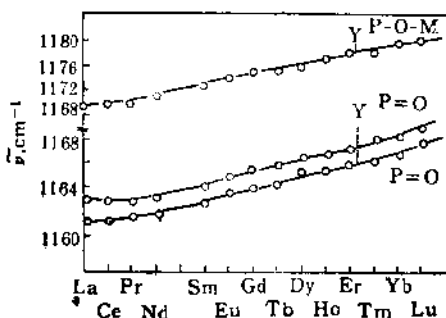


图 22.67 Ln-HEH(EHP) 溶液络合物 P=O 峰和 P—O—M 峰频率的变化

(c) P—O—M 峰的变化: 在纯 HEH(EHP)谱中, P—O—H 峰为 984cm^{-1} 和 867cm^{-1} 。当萃取稀土以后, 984cm^{-1} 峰发生变化。在减法光谱中, 可以看到一个负峰 984cm^{-1} , 即未配位的 P—O—H 峰; 还有一个正峰 1075cm^{-1} , 它可以指认为 P—O—M 新峰, 此峰随稀土元素原子序数增加而逐渐向高波数方向递变。另一个 867cm^{-1} 在萃取稀土前后峰位并不发生变化, 但其强度在萃取后有所增强。

(d) 溶液萃合物的光谱中, 水峰均不明显, 表明生成的萃合物中可能不含有水分子。

HEH(EHP) 的稀土固体萃合物的中红外光谱, 与溶液萃合物的光谱比较有以下几点是相同的: 水峰不明显; P—O—C 峰, CH_3 —峰和 $-(\text{CH}_2)_n$ —峰也没有变化。但 P=O 和 P—O—M 峰的位移都比较大。其峰位频率随稀土原子序数递变情况见图 22.68(a), 它们呈明显的四分组效应。

纯 HEH(EHP) 在远红外区 ($100\text{—}500\text{cm}^{-1}$) 没有较强的吸收峰, 但萃取稀土后生成的固体络合物光谱却发生了明显的变化。其中在 450cm^{-1} 左右吸收峰对不同稀土基本相同, 这可能与稀土离子和 HEH(EHP) 生成螯环状络合物的环振动有关。另一吸收峰在 $150\text{—}165\text{cm}^{-1}$ 左右峰位随原子序数变化而递增, 也呈现四分组现象, 可以认为该吸收峰是 Ln—O 峰。(见图 22.68b)

(7) 萃合物结构

当磷(膦)酸酯的烷酯基过长时, 由于碳链的热运动, 不易获得满意的单晶。已报道的萃合物都是进行了简化处理后的模型分子。已报道的有 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POO}]_3\text{Pr}$, $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POO}]_3\text{Ce}$, $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POO}]_3\text{Pr}$ 和 $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POO}]_3\text{La} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等。它们可以分为两组: 前两者具有链状结构, 后两者具有网状结构。今以中心原子同为镨而烷基不同的两个结构为例说明如下: $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POO}]_3\text{Pr}$ 晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, $a = 11.788(5)$, $b = 12.536(3)$, $c = 10.260(2)\text{\AA}$, $\alpha = 112.21(2)$, $\beta = 93.01(3)$, $\gamma = 109.94(3)^\circ$, $V = 1290.9(8)\text{\AA}^3$, 每个晶胞中有二个镨单元, 每

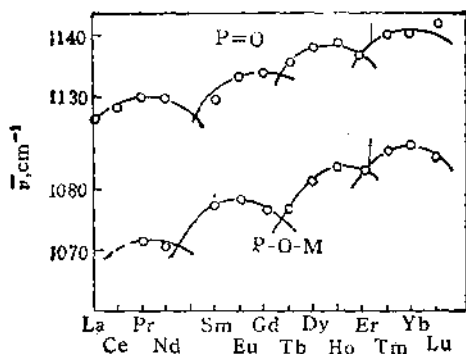


图 22.68 a HEH(EHP) 固体络合物 P=O 和 P-O-M 峰频率随稀土原子序数的变化

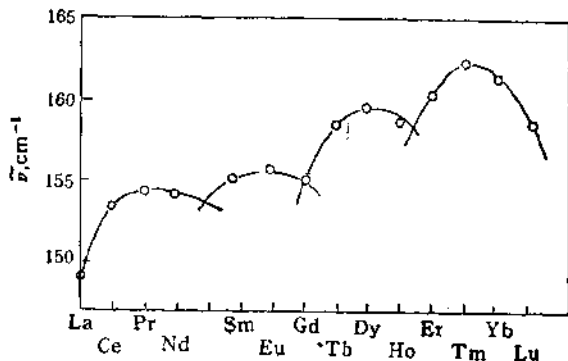


图 22.68 b HEH(EHP) 中 Ln-O 峰位随稀土元素的变化

个镧原子左右分别通过三个 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POO}^-$ 与另外两个镧原子桥联、形成链状多聚分子，镧的配位数为六。配位多面体具有正八面体构型。而 $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POO}]_3\text{Pr}$ 的晶体属三斜晶系， $P\bar{1}$ 空间群， $a = 18.747(3)$ ， $b = 11.050(2)$ ， $c = 18.010(3)\text{\AA}$ ； $\alpha = 105.42(1)$ ， $\beta = 98.80(1)$ ， $\gamma = 79.41(1)^\circ$ ， $z = 8$ ；每个镧原子与六个氧原子配位。它们分别由六个桥式配位的 $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POO}]^-$ 所提供，每两个镧原子之间都是通过双“O—P—O”桥相连接的，配合物分子沿着 $x-z$ 平面形成网状结构。

比较图 22.69a 和 b, 我们可以看到: (1) 两者之间只差一个次甲基, 但却给结构带来了很大的差异, 由此我们可以推论: 当烷

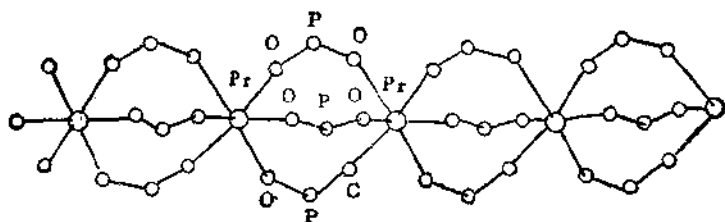


图 22.69a $\{\text{Pr}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POO}]_3\}_n$ 链状聚合物骨架结构

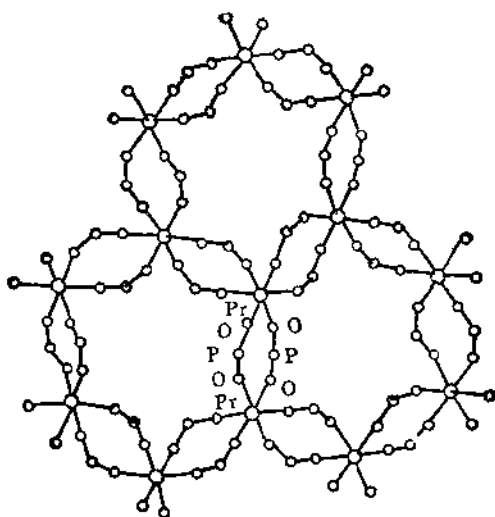


图 22.69b $\{\text{Pr}[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POO}]_3\}_n$ 网状聚合物骨架结构

基上碳链继续增加时, 多聚物应取链状结构, 以便减小烷基碳链之间的斥力, 使结构趋于稳定; (2) 以上两个结构虽然不尽相同, 但它们的共同特点是 $(\text{RO})_2\text{POO}^-$ 基与稀土元素都是通过桥式配位的, 而不是螯合配位。具有 $[(\text{RO})_2\text{POO}]_3\text{Ln}$ 组成的萃合物均为多聚物。这是稀土萃取工业实践中当稀土料液流量过大时常常因为这种高聚物的析出而发生乳化的原因。红外光谱的研究表明, 过量 $(\text{RO})_2\text{POOH}$ 的加入, 磷酸酯以中性分子通过 $\text{P}=\text{O}$ 单齿配

酯位,从而破坏了高聚物的结构,使乳化层消失。因此使用酸性磷酸酯萃取稀土时,一般均应使萃取剂与稀土的比例保持 6:1 的水平,以避免因高聚物析出而发生乳化。

3. 羧酸类萃取剂

羧酸 RCOOH 是一种弱酸性萃取剂,它们的酸解离常数 K_a 随其结构而异,脂肪酸大致与乙酸的酸性相似, $\text{p}K_a$ 约为 5,环烷酸的 $\text{p}K_a$ 约为 6.5。

羧酸,特别是它们的碱金属盐或铵盐在水中有较大的溶解度。当 pH 较高或杂质较多时容易乳化,这不但使萃取剂损耗较大,而且还妨碍萃取过程的正常进行。这些缺点延缓了羧酸萃取剂在工业上的应用,但是羧酸萃取剂特别是环烷酸价格低廉,它在稀土冶炼中的某些特性很引人注目,所以对羧酸萃取剂的研究在近十年中发展十分迅速。

羧酸类萃取剂萃取金属元素的序列,现在还缺乏确切的数据,表 22.120 中列举了一些羧酸萃取剂对金属的萃取序列,在某些元

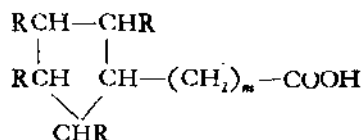
表 22.120 羧酸类萃取剂萃取金属的序列

萃 取 剂	萃 取 序 列
环 烷 酸	$\text{Fe}^{3+} > \text{Tb}^{3+} > \text{Zr}^{4+} > \text{U}^{4+} > \text{In}^{3+} > \text{Tl}^{3+} > \text{Ga}^{3+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^{+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ln}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cs}^{+}$
异 构 酸 ($\text{C}_9 - \text{C}_{11}$)	$\text{Sn}^{4+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Tl}^{3+} > \text{Sb}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ga}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{In}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Ag}^{+} > \text{La}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Rb}^{+} > \text{K}^{+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+}$
脂 肪 酸 ($\text{C}_7 - \text{C}_9$)	$\text{Sn}^{4+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{La}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ag}^{+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+}$
10%环烷酸 10% 醇、 80%煤油、HCl 体系 ($\text{pH} = 4.80$)	$\text{Sm}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{Yb}^{3+} > \text{Lu}^{3+} > \text{Tb}^{3+} > \text{Ho}^{3+} \sim \text{Tm}^{3+} > \text{Er}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{La}^{3+} > \text{Y}^{3+}$

素之间,有时有互相颠倒的现象,这是由于实验条件不同,羧酸的来源不同和实验误差等许多原因造成的。以下重点讨论环烷酸和异构酸:

(1) 环烷酸

环烷酸为石油工业产品,一般为含有一个五元环的饱和一元酸,分子式可写成:



其中R可以是H,也可以是长短不同的烷基。

作为萃取剂,常采用数均分子量大约在250左右者为宜。

聚合常数: 和其他的羧酸情况相同,环烷酸在非极性溶液中,存在着二聚平衡,金天柱等用红外光谱法观察到稀环烷酸的 CCl_4 溶液,有两个明显的羰基吸收峰: 1728cm^{-1} 它对应于二聚分子 (H_2A_2), 1776cm^{-1} 它对应于单个分子 (HA), 当 HA 浓度 $>5\%$ 时, 1776cm^{-1} 处的吸收峰消失,而只能观察到 1728cm^{-1} 处的吸收峰。这说明环烷酸浓度大时,它主要以双分子形式存在,在11%的溶液中测定了在 1728cm^{-1} 处的二聚分子的消光系数 ϵ_2 为 $(1.05 \pm 0.02) \times 10^4$, 然后配制不同浓度的 $\text{HA}-\text{CCl}_4$ 溶液,分别测定了 1728cm^{-1} 和 1776cm^{-1} 处的两个吸收峰的光密度。应用测出的 ϵ_2 值计算 HA 在 1776cm^{-1} 下的消光系数 ϵ_1 和二聚常数 K_2 , 二聚反应平衡方程式可表示如下:



$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{A}_2]_0}{[\text{HA}]_0^2}$$

结果见表 22.121, 数据表明当环烷酸浓度不断增大时, 双分子 H_2A_2 的百分数不断增大, 而单分子 HA 的百分数不断减小。

酸解离常数 K_a 和分配常数 K_d :

表 22.121 环烷酸的 ε , (1776 cm^{-1}) 和二聚常数 K_2
(实验条件: 环烷酸数均分子量 254 ± 2 , 密度 0.970 g/cm^3)

实验序号	环烷酸 总浓度 $\text{C}_{\text{HA}}, \text{mol/L}$	液池 厚度 $l(\text{cm})$	D_2 光密度 1728 cm^{-1}	$[\text{H}_2\text{A}_2]_{\text{有机}}$ mol/L	D_1 光密度 (1776 cm^{-1})	$[\text{H}_2\text{A}]_{\text{有机}}$ mol/L	δ_1 (1776 cm^{-1})	K_2
1	0.00500	0.299	0.400	0.00127	0.109	0.00246	1.49×10^2	2.09×10^4
2	0.00839	0.299	0.815	0.00260	0.164	0.00319	1.73×10^2	2.57×10^2
3	0.0209	0.0985	0.782	0.00775	0.0914	0.00540	1.77×10^2	2.64×10^2
4	0.0419	0.0338	0.587	0.0160	0.0536	0.00870	1.82×10^2	2.21×10^2
5	0.0839	0.0268	0.982	0.0353	0.0641	0.0133	1.79×10^2	2.00×10^2

平均值

$(1.72 \pm 0.09) \times 10^2$

$(2.3 \pm 0.2) \times 10^2$

根据定义:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_d = \frac{[HA]_0}{[HA]}$$

如果在 H_2A_2 浓度可忽略的实验条件下进行两相滴定, 则两相电离常数 K_{aE} 可如下表示:

$$K_{aE} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]_0 + [HA]} = \frac{K_a}{1 + K_d}$$

$$\text{或 } pK_{aE} = pK_a + \log(1 + K_d)$$

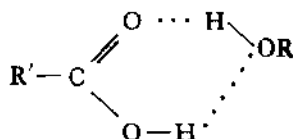
当环烷酸浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 左右测得环烷酸的 $pK_a = 5.7 \pm 0.1$, $\log K_d$ 与 pK_{aE} 则随环烷酸浓度变化而变化, 结果见表 22.122 外推当环烷酸极稀时 pK_{aE} 约为 9.2.

表 22.122 环烷酸浓度对 K_{aE} 的影响

有机相: 环烷酸-仲辛醇(10%)-正辛烷				
水相: 0.1NaNO ₃				
[HA]mol/L	0.010	0.025	0.050	0.100
pK_{aE}	9.2	9.2	9.1	8.9
$\log K_d$	3.5	3.5	3.4	3.2
K_d	3160	3160	2510	1600

环烷酸与添加剂的作用: 为了改善环烷酸的物理性能, 实际使用环烷酸时常用辛醇和 TBP 为添加剂, 实验证明环烷酸的煤油溶液中加入一定量的仲辛醇, 可以减小溶液的粘度和比重, 有利于萃取过程的分相。TBP 虽然亦可以引起相同的作用, 但对分离稀土的性能有一定影响, 故不常使用。由红外光谱的观察可以看到当辛醇加入环烷酸的溶液后, 它可以与单分子的环烷酸形成

1:1 的缔合物。



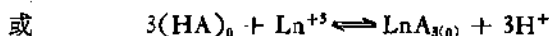
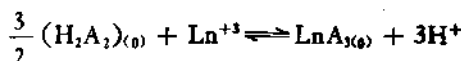
这就破坏了原有的二聚平衡，使二聚的环烷酸 H_2A_2 朝着生成了更多单分子环烷酸的方向移动。当辛醇浓度大大超过环烷酸浓度时，可以认为不再存在自由的 HA 和 H_2A_2 分子，而全部以 $\text{HA} \cdot \text{ROH}$ 的形式的分子存在于溶液中。设缔合反应式为：



则缔合常数 K_{HA} 为：

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA} \cdot \text{ROH}]_0}{[\text{HA}]_0 [\text{ROH}]_0} = 39 \pm 3$$

环烷酸对稀土的萃取反应：如上所述环烷酸在溶液中存在二聚平衡，因此它对稀土的萃取反应式可以表示为：



实际上由于萃取过程中有机相中常加入辛醇，反应以第二式为主，在恒定 pH 下，当 $\log D$ 对自由萃取剂浓度的对数 $\log (\text{HA})_0$ 作图时，测得直线斜率为 3。

彭安等研究了在硝酸盐体系及氯化物体系中环烷酸对稀土元素的萃取行为，结果见表 22.123 及图 22.70。结果说明，无论是硝酸或盐酸体系中，在一定的 pH 范围内，钇的萃取分配比既小于轻稀土也小于重稀土。pH 升高 $\beta_{\text{Nd}/Y}$ 及 $\beta_{\text{Yb}/Y}$ 增大。但对 $\beta_{\text{Gd}/Y}$ 和 $\beta_{\text{Dy}/Y}$ 的影响不明显， $\beta_{\text{Er}/Y}$ 一般较其他 $\beta_{\text{Ln}/Y}$ 为低，盐酸体系中 pH 升高 $\beta_{\text{Er}/Y}$ 有减小趋势。比较两个体系，盐酸体系的平均 $\beta_{\text{Er}/Y}$ 略大于硝酸体系。

(2) 异构酸

它是一种支链化的一元酸，美、英等国称为 Versatic，有 Versatic 9, 10, 13, 15—19 和 9—11 等型号。后二者为一种

含 C_{15} — C_{19} 和 C_9 — C_{11} 的异构酸混合物。苏联称为高异构化羧酸 (Высшие Изомерные Кислоты) 简称 ВИК, 在我国则称 C_{10} 萃取剂, 它大致与国外 Versatic 9—11 相当。

分配常数和聚合常数:

表 22.123 环烷酸萃取混合稀土氯化物和硝酸盐中的 $\beta_{La/Y}^*$

盐酸体系: $LnCl_3(0.2mol/L)/HCl, pH(4.2-5.26)/HA(20\%)-$

$ROH(10\%)-煤油$

硝酸体系: $Ln(NO_3)_3(0.2mol/L)/HNO_3, pH(4.1-4.7)/HA(20\%)-$

$ROH(10\%)-煤油$

盐酸体系中钇和其他稀土的分离因数 ($\beta_{La/Y}$)					
pH	Y-Nd	Y-Gd	Y-Dy	Y-Er	Y-Yb
4.20	2.07	2.85	2.65	2.27	2.03
4.40	2.69	3.28	2.77	1.94	2.14
4.68	3.15	3.06	2.75	2.23	2.14
4.95	3.60	1.87	1.87	1.55	2.49
5.26		2.73	2.40	1.51	3.68

硝酸盐体系中钇和其他稀土的分离因数 ($\beta_{La/Y}$)					
pH	Y-Nd	Y-Gd	Y-Dy	Y-Er	Y-Yb
4.10	1.79	2.13	2.95	2.13	2.11
4.20	1.82	2.64	2.99	1.66	1.98
4.35	1.83	2.37	2.82	1.92	2.54
4.65	2.80	2.26	2.64	2.21	2.48
4.70	2.14	2.28	2.82	2.05	2.94

* 稀土系 X 荧光法分析结果。

叔碳酸的二聚常数 K_2 随稀释剂的介电常数增加而减小。例如 C_7 叔碳酸在正庚烷中 K_2 为 57 而在癸醇中几乎不聚合, 它在两相中的分配常数 K_d 随稀释剂的介电常数增加而增加。这表明叔碳酸是极性物质, 根据结构相似相溶原理, 它在极性稀释剂中分配系数较大, 数据见表 22.124。

不同结构的羧酸的萃取能力:

由表 22.125 中数据可以看到, 当羧酸分子中碳链增加时, 铜

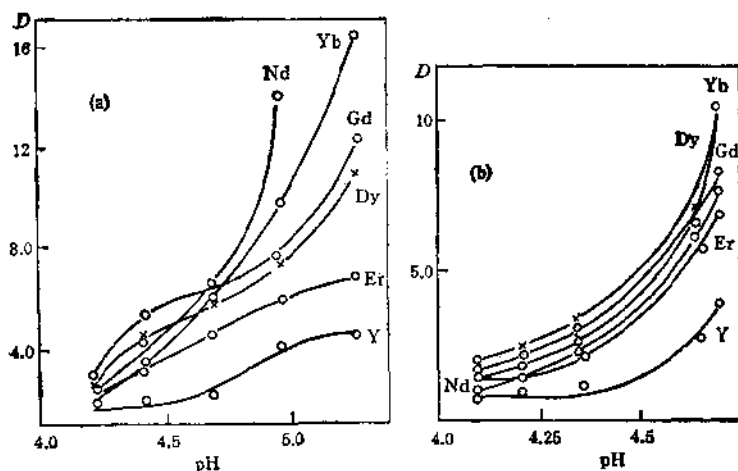


图22.70 (a) HA 萃取 LnCl_3 D - pH 图 (b) HA 萃取 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ D - pH 图
 LnCl_3 (或 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$)/ HCl (或 HNO_3),
 pH (变化)/ $\text{HA}(20\%)$ - $\text{ROH}(10\%)$ -煤油

表 22.124 叔碳酸在各种稀释剂中的分配常数和二聚常数

萃取剂		稀释剂	正庚烷	四氯化碳	苯	二甲苯	癸醇
		K_d 介电常数 或 K_2					
叔碳酸 C_7	K_d		1.92	2.23	2.27	2.43	8.1
	K_2		380	540	890	1130	2870
叔碳酸 C_9	K_d		57.0	13.3	1.72	1.25	0
	K_2		60	140	150	250	780
叔碳酸 C_9	K_d		24.3	14.9	9.17	6.58	0
	K_2						

的 $\text{pH}_{1/2}$ 值略有增加, 这可能是因为羧酸碳氢链增加时, 羧酸在有机相中分配系数 K_d 有所增加, 致使萃合常数 K_{ex} 减小, 半萃取 pH 值升高; 当羧酸的 α 碳原子上支链化程度增大, $\text{pH}_{1/2}$ 有增加趋势, $\text{pH}_{1/2}$ 递变规律大致如下:

表 22.125 不同结构的一元羧酸对铜的 $pH_{1/2}$ $La^{3+}0.1mol/L/HCl/羧酸 (2mol/L)-癸烷$

序号	名 称	结 构 式	$pH_{1/2}$
1	混合脂肪酸 C_7-C_9	$CH_3-(CH_2)_n-COOH$	3.69
2	戊 酸	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	3.72
3	异 戊 酸	$ \begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-COOH \\ \\ CH_3 \end{array} $	3.87
4	α -乙基己酸	$ \begin{array}{c} C_4H_9-CH-COOH \\ \\ C_2H_5 \end{array} $	4.00
5	α -烷基羧酸 C_4-C_{11}	$ \begin{array}{c} C_nH_{2n+1}-CH-COOH \\ \\ C_mH_{2m+1} \end{array} $	4.18
6	α -丁基 α -烷基羧酸 $C_{11}-C_{19}$	$ \begin{array}{c} C_4H_9 \\ \\ C_nH_{2n+1}-C-COOH \\ \\ C_mH_{2m+1} \end{array} $	4.43
7	α -乙基 α -烷基羧酸 a. C_6-C_{10} b. $C_{10}-C_{19}$	$ \begin{array}{c} C_2H_5 \\ \\ C_nH_{2n+1}-C-COOH \\ \\ C_mH_{2m+1} \end{array} $	3.96
			4.23
8	α, α -二甲基羧酸 a. C_6-C_{10} b. $C_{13}-C_{19}$	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_nH_{2n+1}-C-COOH \\ \\ CH_3 \end{array} $	4.33
			4.52
9	α -异丙基 β -异丁基丙烯酸	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ CH-CH=C-COOH \\ \diagdown \quad \\ C_2H_5 \quad CH \\ \quad \quad \\ \quad \quad CH_3 \quad CH_3 \end{array} $	4.22

脂肪酸 < β -支链化羧酸 < α -支链化羧酸 < α, α' -支链化羧酸

序 号	2	3	4	8-a
$\text{pH}_{1/2}$	3.72	3.87	4.00	4.33

这可能是由于随羧酸的 α -碳原子上支链化程度增大, 烷基对萃取功能基的空间位阻效应亦将随之增大, 致使萃取剂的萃取能力减小, 故 $\text{pH}_{1/2}$ 略有上升。

羧酸结构与分离系数的关系:

A. И. Михайличенко 等对不同结构的一元羧酸对稀土的萃取分离系数作了比较。由表 22.126 中的数据可以看出: 结构类型相同的 α, α' -二烷基羧酸萃取稀土时, 主链碳原子数增加, 分离系数增加, 这可由 7-a, 7-b, 8-a, 8-b 的比较得出结论; 在烷基碳原子数目相同或接近的情况下, 具有支链的酸对稀土元素的萃取分离系数大于直链的羧酸; α 支链的羧酸对稀土元素的萃取分离系数大于 β 支链的羧酸, 这可能是由于支链化烷基越接近羧基, 对羧基和稀土离子反应的空间位阻效应贡献更大, 因而导致分离因素增大。

值得指出的是, 在所有研究过的一元羧酸中, α -异丙基- β -异丁基丙烯酸具有最大的选择性, 它对 Nd-La 的分离系数为 6.56, 这可能首先是由于该分子上 α 和 β 位置上都有支链, α 位置上的取代基体积较大时, 导致在萃取剂与稀土络合时, 稀土离子的脱水作用增加, 从而增大了从水相转移至有机相的过程中离子的溶剂化层的重排, 这是选择性增大的主要原因。其次双键也起一定的作用。

总之, 一元羧酸分离稀土时, 其选择性一般是随着碳链增加和支链化程度的增加而增大的, 其变化次序如下: 直链结构的羧酸 < β 直链的羧酸 < α 支链的羧酸 < α, α' 支链的羧酸。

表 22.126 不同结构的一元羧酸对稀土元素的分离系数

 Ln^{3+} 0.4—0.6 mol/L/pH3.0—4.2/羧酸

序号	名 称	$\beta_{\text{Ca/La}}$	$\beta_{\text{Nd/La}}$
1	混合脂肪酸 $\text{C}_7\text{—C}_9$	1.44	2.68
2	戊 酸	1.28	2.52
3	异 戊 酸	1.76	3.24
4	α -乙基己酸	2.28	3.88
5	α -烷基羧酸 $\text{C}_9\text{—C}_{11}$	1.60	2.80
6	α -丁基 α -烷基羧酸 $\text{C}_{11}\text{—C}_{13}$	2.40	4.92
7	α -乙基 α -烷基羧酸		
	a. $\text{C}_9\text{—C}_{10}$	2.12	3.76
	b. $\text{C}_{10}\text{—C}_{11}$	2.52	5.36
8	α, α' -二甲基羧酸		
	a. $\text{C}_9\text{—C}_{10}$	1.72	2.92
	b. $\text{C}_{11}\text{—C}_{13}$	2.60	6.24
9	α -异丙基- β -异丁基丙烯酸	3.28	6.56

(3) 萃合物结构

我们曾对不同结构的羧酸与稀土形成的萃合物结构进行了研究,下面选择两个例子说明稀土羧酸盐的结构特点。

$[\text{NdA}_3 \cdot 3\text{HA}]_2$ 型: 其中 HA 为 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$, $\text{NdA}_3 \cdot 3\text{HA}$ 晶体属单斜晶系, $\text{P}2_1/a$ 空间群, $a = 16.774(8)$, $b = 12.425(4)$, $c = 20.844(12) \text{ \AA}$, $\beta = 109.27(4)^\circ$, 数据表明 $\text{NdA}_3 \cdot 3\text{HA}$ 实际上是以双分子形式存在(见图 22.71a)。在每个二聚分子中,两个钕原子通过四个羧基桥联,这四个羧基分成两组。两两组成一个平面,此两平面互相垂直,而每个钕原子又与另外四个氧配位,其中三个来自三个中性的特戊酸而另一个则由单齿配位的特戊酸基所提供,中心离子的配位数为八,配位多面体具有四方反棱柱构型。特戊酸根 A^- 的 $\text{Nd}-\text{O}$ 键长分别为 2.38, 2.40, 2.39, 2.44 和

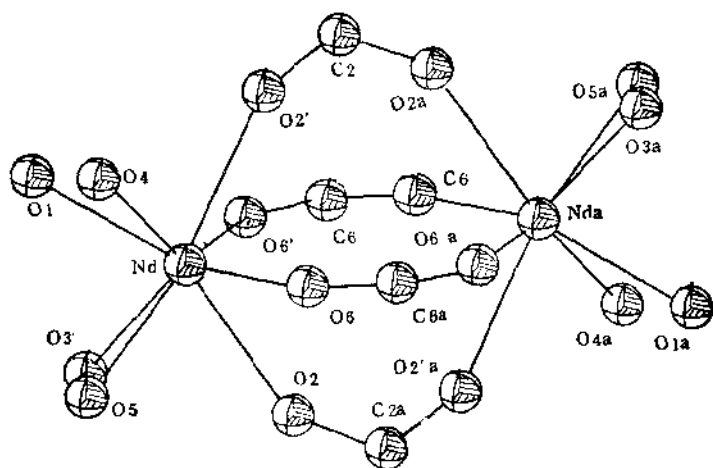


图 22.71a $[\text{NdA}_3 \cdot 3\text{HA}]_2$ 分子骨架图. 其中 HA 为特戊酸 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$

2.40 Å, 由中性特戊酸 HA 分子所提供的 Nd—O 键长分别为 2.57, 2.54 和 2.39 Å, 由此可见后者比前者为长。而 2.39 Å 比其它都显著的短, 这显示了在中性特戊酸与单齿配位的特戊酸基之间存在着一个强的氢键。

$\text{Nd}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 其中 $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2^-$ 为环己烷甲羧基. 数据表明该晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。晶胞参数如下: $a = 12.618, b = 12.379, c = 9.419 \text{ Å}, \alpha = 91.66, \beta = 98.4, \gamma = 99.14^\circ$. 络合物中心原子 Nd 通过一对 RCOO^- 与 Nd(A) 桥联, RCOO^- 中两个氧分别与 Nd 和 Nd(A) 成键, Nd 还通过一对 RCOO^- 与 Nd(B) 桥联, RCOO^- 中有一个氧既跟 Nd 成键也跟 Nd(B) 成键, 而另一个氧只与一个 Nd 成键, $\text{Nd} \cdots \text{Nd(A)}$ 和 $\text{Nd} \cdots \text{Nd(B)}$ 连线中点分别处在晶体对称中心位置 (0, 0, 0) 和 (0, 0, 0.5) 上, 因此这是个链状聚合物, 聚合链与晶轴 C 平行, 第三个 RCOO^- 与 Nd 螯合成键, 此外还有两个乙醇分子与 Nd 配位, 所以 Nd 的配位数是 9 (见图 22.71b) 配位多面体具不规则的盖帽四方反棱柱构型. 盖帽原子是离 Nd 较远的 $\mu_3\text{-O}$ 原子, Nd 的各配位键长为: 双

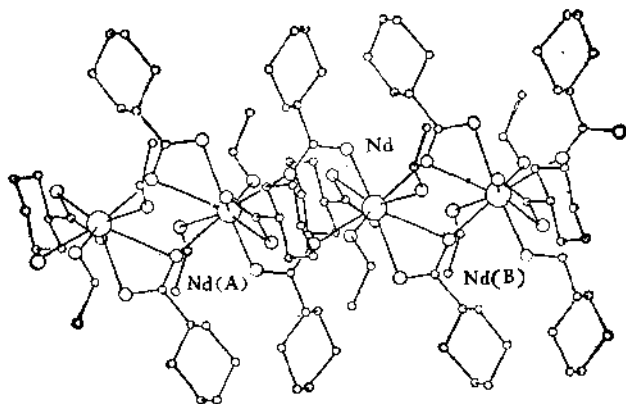


图 22.71b $[\text{Nd}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COO})_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ 分子结构图

齿桥基 RCOO^- 2.41, 2.42 Å; 含 $\mu_3\text{-O}$ 桥基 RCOO^- 2.47, 2.50, 2.73 Å; 螯合 RCOO^- 2.55, 2.56 Å, 两个乙醇分子 2.56, 2.51 Å, 键长数据表明 RCOO^- 以双齿桥联的方式配位生成的键最强, 其中含有 $\mu_3\text{-O}$ 键的次之。而 RCOO^- 以双齿螯合形式成键的, 其配位键最弱, 其强度甚至不比 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的配位键强。这是由于 RCOO^- 与 Nd 桥联成键时其 $\text{Nd}-\text{O}-\text{C}$ 键角比较合适, 而 RCOO^- 与 Nd 螯合时 $\text{Nd}-\text{O}-\text{C}$ 键角较小, 使得 $\text{Nd}-\text{O}$ 与 $\text{O}-\text{C}$ 键上的电子云间的斥力过大, 影响键合。

通过以上的讨论我们可以看到, 稀土羧酸盐的结构特点是:

(a) 配位形式多种多样: 有桥式双齿配位、含 $\mu_3\text{-O}$ 的桥式双齿配位、螯合双齿配位, 羧基单齿配位和中性分子单齿配位。其中以桥式双齿配位最为稳定。(b) 由于桥式双齿配位最为稳定, 所以稀土羧酸盐多数为二聚或多聚分子。

4. 螯合萃取剂

螯合萃取剂具有两种官能团, 即酸性官能团和配位官能团, 它们和金属离子形成螯合物而萃入有机相。实际上在以酸性磷酸类萃取剂或羧酸类萃取剂与金属离子所形成的萃合物中也都有广义的螯合环, 把它们叫作螯合萃取体系也是可以的, 不过以下所讨论的

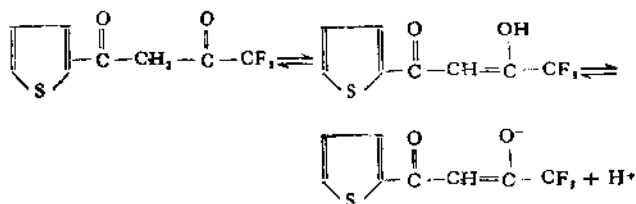
是属于前一类。

能解离出氢离子的酸性官能团有：羟基—OH，羧基—COOH，肟基—N—OH，亚胺基—N—H 和硫基—SH。作为电子给予体的配位官能团有羰基=CO，硫代羰基=CS，亚硝基 NO，氨基—NH₂ 和三价的氮原子≡N。

大多数可萃取的金属螯合物具有五元环或六元环，也已知一些含有大原子如硫作为配位原子的四元环螯合物。但是，它们为数不多，螯合环的稳定性一般是，四元环<六元环≤五元环，大于六元环的螯合物是不稳定的。

迄今为止，研究过的各种螯合剂已经有几百种，研究过的螯合萃取体系就更多了。其中一部分可用于分析化学中的金属离子的分析和分离。例如 α-噻吩甲酰三氟丙酮 (HTTA) 是分析化学和放射化学中应用最广的一种“广谱萃取剂”，能萃取周期表中除 Na⁺，K⁺，Rb⁺，Cs⁺ 以外的几乎所有的金属。又如 1-苯基-3-甲基-4-酰基吡唑啉酮-5，也是应用得很广泛的另一类重要的螯合萃取剂，下面我们分别对这两种螯合萃取剂进行一些论述：

(1) α-噻吩甲酰三氟丙酮 它是 β-双酮类萃取剂，在溶液中有酮式和烯醇式的互变异构平衡，同时作为一种弱酸，在溶液中还有电离平衡：



25℃时电离常数 $K_a = 6.7 \times 10^{-7}$ ($\mu = 0$ 时 $\text{p}K_a = 6.23$) 在苯和稀酸之间的分配常数为 40；当水相 $\text{pH} = 8$ 时，约有一半的 HTTA 分配在水相；HTTA 在酸中稳定，在 10mol/L 的硝酸中也能稳定存在，但在碱性介质中易于分解，当 $\text{pH} > 9$ 时，HTTA 开始分解成三氟乙酸和乙酰噻吩。

它和金属离子的反应可用下式表示:

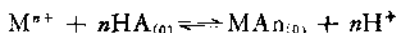


表 22.127 列出 0.2mol/L HTTA 的苯溶液萃取各种金属离子的半萃取 pH 值,数据表明,高价离子比低价离子易萃(其中 Fe^{3+} 是例外,它比四价 Th^{4+} 更易萃取,以其 $\log D$ 对 pH 作图,所得直线的斜率不是 3 而是 4.5。因此可能含有二聚体 $Fe(OH)Fe^{3+}$ 和 $Fe(OH)_2Fe^{4+}$ 等存在;在同价离子中,半径小的比半径大的易萃,例如在稀土三价离子中重稀土比轻稀土易萃。一般 $pH_{1/2}$ 相差两个单位以上的元素,往往一次萃取便可达到定量分离,所以利用表 22.127 所列序列,可以找到分离离子的适当方案。例如 Y^{3+} 的 $pH_{1/2} = 3.20$ 。用 0.2mol/L HTTA- C_6H_6 在 $pH = 2$ 时先萃取一次,可除去 Fe^{3+} 和四价元素,然后在 $pH = 3.20 + 2 = 5.20$ 下萃取,可把 99% 以上的 Y 萃入有机相,而与 $pH_{1/2} > 5.20$ 的元素分离。

HTTA 萃取稀土的反应平衡常数见表 22.128, $\log K$ 对 Z 的关系见图 22.72。由此可得镨对镧的分离系数是 3×10^3 , 相邻稀土的平均分离系数为 1.8, 由于 $\log K$ 对 Z 作图呈四分组效应。所以在每一个分组的第一对元素其实际分离系数远大于 1.8。

HTTA 与稀土的萃合物结构已有报道, $Eu(TTA)_3 \cdot 2H_2O$ 和 $HO(TTA)_3 \cdot 2H_2O$ 的结构均已测定, $HO(TTA)_3 \cdot 2H_2O$ 晶体属三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$ 。每个晶胞中含有二个分子,晶胞参数如下: $a = 11.888(7) \text{ \AA}$, $b = 15.020(8) \text{ \AA}$, $c = 10.370(7) \text{ \AA}$; $\alpha = 113.65(5)^\circ$, $\beta = 103.48(5)^\circ$, $\gamma = 62.89(5)^\circ$ 。每个铕原子由 8 个氧原子配位,构成一个扭曲的四方反棱柱体,三个 TTA 螯环占据 6 个配位位置,螯环中 O-Ho-O 角的平均值等于 $72.3(3)^\circ$ 。其余二个配位位置由水分子占据, O-Ho-O 角等于 $81.6(7)^\circ$ 分子构型见图 22.73。

$Ln(TTA)_3 \cdot (H_2O)_2$ 分子中的水分子,可以被 HTTA 本身所取代,生成 $Ln(TTA)_3 \cdot HTTA$, 由于 HTTA 为双齿配位体,所以萃合物中的稀土仍为八配位。 $Ln(TTA)_3 \cdot (H_2O)_2$ 分子中的水分

表 22.127 HTTA 萃取 M^{3+} 的 $pH_{1/2}$

价数	离子	底 液	$pH_{1/2}$	价数	离子	底 液	$pH_{1/2}$
四价	Zr^{4+}	HCl	-1.08	三价	Eu^{3+}	HCl + KCl	3.29
	Hf^{4+}	HCl	-1.00		Sm^{3+}	HCl + KCl	3.29
	Pu^{4+}	HNO_3	-0.85		Nd^{3+}	HCl + KCl	3.59
	U^{4+}	HNO_3	-0.31		Pr^{3+}	HCl + KCl	3.68
	Th^{4+}	HNO_3	+0.51		Ce^{3+}	HCl + KCl	3.88
三价	Fe^{3+}	HCl	-0.24	二价	Be^{2+}		2.33
	Sc^{3+}	HCl + KCl	0.99		Ca^{2+}		6.7
	Bi^{3+}	NaCl	1.80		Sr^{2+}		7.8
	In^{3+}		2.18		Ba^{2+}		8.0
	Al^{3+}		2.48		Co^{2+}		4.1
	Lu^{3+}	HCl + KCl	2.99		Pb^{2+}		3.34
	Yb^{3+}	HCl + KCl	2.97	一价	Ni^{2+}		7.5
	Tm^{3+}	HCl + KCl	3.05		Tl^+		5.35
	Ho^{3+}	HCl + KCl	3.15		Li^+		7.8
	Dy^{3+}	HCl + KCl	3.08		Na^+		基本不萃
	Y^{3+}	HCl + KCl	3.20		K^+		基本不萃
	Tb^{3+}	HCl + KCl	3.24		Rb^+		基本不萃
	Gd^{3+}	HCl + KCl	3.26		Cs^+		基本不萃

子也可以被单齿配体的中性配体所取代,生成 $Ln(TTA)_3 \cdot 2S$ 。这就是 HTTA 常常与许多中性萃取剂组成协萃体系的原因(详见第 4.3.5 节)。

(2) 1-苯基-3-甲基-4-酰基吡唑啉酮-5 这类萃取剂是在放射化学及分析化学中具有实际意义的另一类 β -双酮螯合萃取剂,它比 HTTA 有易于合成的优点,因此价格低廉。已获商业生产的 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉酮-5(简称 PMBP)是实验室中

表 22.128 HTTA 对稀土的萃取平衡常数

$\text{Ln}^{3+} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L} / (\text{H}^+, \text{Na}^+) \text{ ClO}_4 1 \text{ mol/L} / \text{HTTA } 0.2 \text{ mol/L} - \text{CCl}_4$

Z	离子	logK	Z	离子	logK
57	La^{3+}	$-(10.50 \pm 0.03)$	65	Tb^{3+}	$-(8.22 \pm 0.02)$
58	Ce^{3+}	$-(9.99 \pm 0.06)$	66	Dy^{3+}	$-(7.98 \pm 0.03)$
59	Pr^{3+}	$-(9.53 \pm 0.02)$	67	Ho^{3+}	$-(7.87 \pm 0.04)$
60	Nd^{3+}	$-(9.35 \pm 0.03)$	68	Er^{3+}	$-(7.76 \pm 0.04)$
61	Pm^{3+}	$-(8.95 \pm 0.03)$	69	Tm^{3+}	$-(7.40 \pm 0.06)$
62	Sm^{3+}	$-(8.68 \pm 0.04)$	70	Yb^{3+}	$-(7.10 \pm 0.03)$
63	Eu^{3+}	$-(8.65 \pm 0.04)$	71	Lu^{3+}	$-(6.99 \pm 0.03)$
64	Gd^{3+}	$-(8.40 \pm 0.04)$			

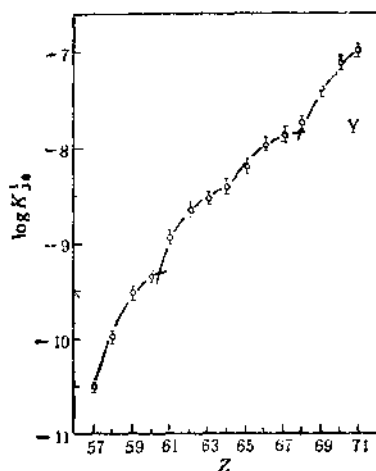


图 22.72 萃取平衡常数的对数 $\log K$ 随原子序数 Z 的变化。
体系: 0.2 mol/L HTTA , CCl_4 , 1 mol/L NaClO_4 .

常用的萃取剂之一。它与 HTTA 相似在溶液中也具有酮式与烯醇式的互变异构体平衡和酸解离平衡:

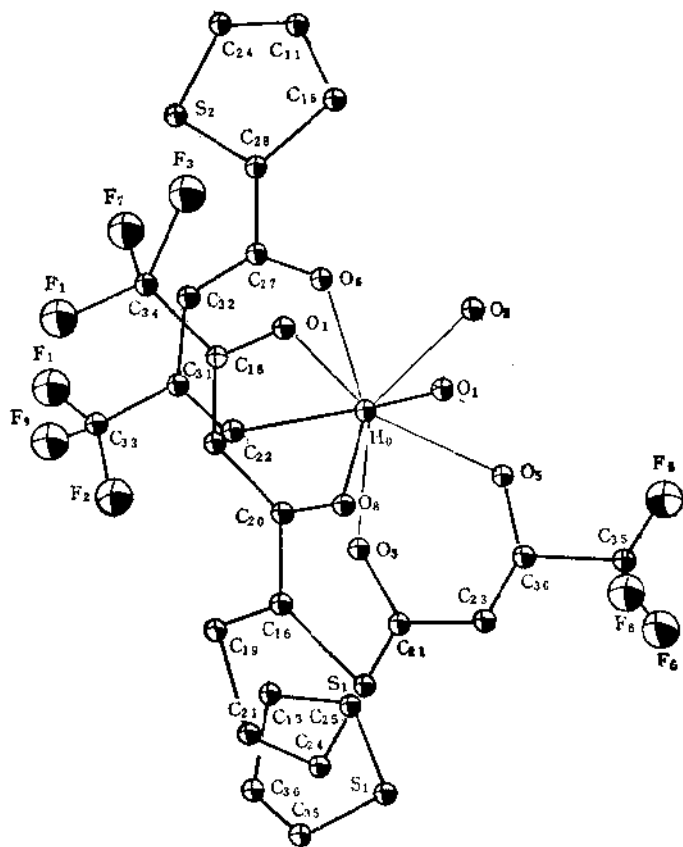
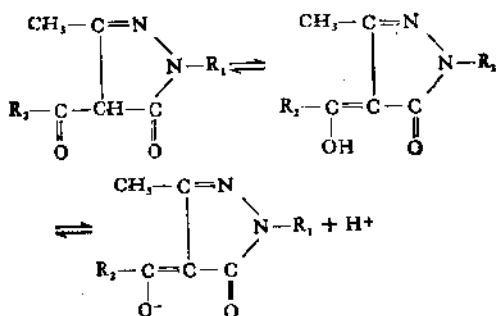


图 22.73 $\text{Ho}(\text{TTA})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的分子构型

如果以 HL 代表这类萃取剂,它们与稀土离子的反应符合以下公式:



或



不同结构的 4-酰基吡唑啉酮-5 具有不同的酸性,表 22.129 中列举了具有不同结构的吡唑啉酮的酸解离常数,它们对镧离子萃取的反应平衡常数以及相应的 $\text{pH}_{1/2}$ 。从数据可知:当 1-位上都是对甲基,而 4 位上的乙酰基上的氢在不同程度上被氯所取代时,氯原子数越多,酸性越强 $\text{pH}_{1/2}$ 值越小,萃合常数就越大,这是由于氯的电负性使烯醇式中羟基上的氢更易解离所致。当 4 位上同是三氟乙酰时,1 位上为对甲基,苯基或对硝基苯基也给出了不同的 pK_a 。由于硝基苯基中形成了更大的 π 键,使羟基上电子云密度降低,使羟基的氢更易解离,因此 pK_a 值最小,酸性最强,对镧的萃取平衡常数最大。萃取剂本身酸性增强,萃取反应可以在酸性较强的底液中进行,从而使得许多易于水解的金属也可以被萃取。

表 22.129 吡唑啉酮的 pK_a 及其对 Eu 的萃取

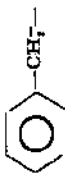
Eu^{3+} (示踪量)/0.1mol/L NaClO_4 /2 $\times 10^{-4}$ mol/L 吡唑啉酮- CHCl_3

R_1	R_2	$\text{pH}_{1/2}$	$\log K_{ex}$	pK_a 在 10% 的二氧乙烷中(V/V)
对甲基	甲基	3.59	-5.67	4.10
对甲基	二氯甲基	2.20	-1.50	3.40
对甲基	三氯甲基	2.07	-1.11	3.05
对硝基	三氟甲基	1.57	0.39	1.84
苯基	三氟甲基	2.52	-2.46	2.70
对甲基	三氟甲基	2.72	-3.18	2.90

各种 1-苯基-3-甲基-4-酰基吡唑啉酮-5-对稀土的萃取平衡常数随原子序数增加而增加,如图 22.74。平均分离系数 $\beta_{(n+1)/n}$ 为 2 左右。苯基是典型的吸电子基团,当它在 R_2 位置上取代烷基

表 22.130 1-甲基-3-甲基-4-羟基吡啶-5 对稀土的萃取分离

LnCl_3 , $2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; 0.1 mol/L NaClO_4 ; 1-甲基-3-甲基-4-羟基吡啶-5 10^{-2} mol/L CHCl_3

序号	取代基 R_2	名称	$\log K_{ex}$				平均分离系数 $\beta_{(ex+1)/2}$
			La	Pr	Ba	Yb	
I		HPMBP	-7.28	-6.17	-5.33	-4.24	1.65
II		HPMBBP	-8.13	-6.72	-5.64	-4.56	1.80
III		HPMPAP	-8.76	-7.29	-6.03	-4.62	1.98
IV		HPMPPP	-9.46	-7.86	-6.62	-4.95	2.09
V	C_6H_{13} -	HPMOP		-8.49	-6.97	-5.20	
VI	C_6H_{13} -	HPMDP	-10.26	-8.74	-7.27	-5.42	2.22

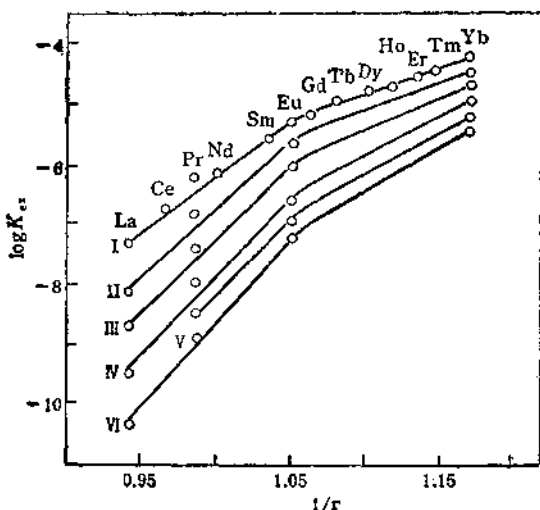


图 22.74 取代吡啶酮对稀土的萃取

后,使吡啶酮的酸性增加,萃取平衡常数增大,但平均分离系数 $\beta_{(n+1)/n}$ 略有下降。这是符合一般规律的。这种效应以苯基直接连在羰基上最为显著,如果相隔一个次甲基或两个次甲基,这种效应将大为减弱,例如当 1-苯基-3-甲基-4-辛酰吡啶酮-5 中的 C_7H_{15} —被 C_6H_5 —所取代时,它对镧的萃取反应平衡常数可增加 1000 倍。但是,如果 C_7H_{15} — 分别被 $C_6H_5-CH_2$ 或 $C_6H_5-CH_2-CH_2$ —所取代后,它们对镧的萃取平衡常数只增加 32 倍或 6.5 倍。

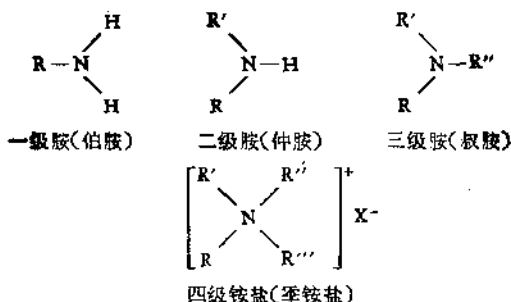
4.3.4 离子缔合萃取体系

此类萃取剂是含氧或含氮的有机化合物,被萃取物通常为金属阴离子,二者以离子缔合方式成为萃合物而存在于有机相的。本节将着重以胺类萃取剂为例,来讨论离子缔合体系。

1. 胺类萃取剂的结构与性能

胺类萃取剂可以看作是氨分子中三个氢逐步地被烷基取代,

生成三种不同的胺及四级铵盐:



分子中R, R', R'', R''' 等代表不同的烷基或芳香基。X⁻代表无机酸根,如 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻等等。

用于萃取的有机胺,其分子量通常在 250—600 之间,分子量小于 250 的烷基胺在水中的溶解度较大,使用时将导致萃取剂在水相中的溶解损失。分子量大于 600 的烷基胺则往往是固体。在有机溶剂中的溶解度过小,萃取时分相困难,萃取容量也低。

胺类的碱性强度、结构空间效应以及分子间氢键效应对它们的萃取性能有较大的影响,在研究胺类萃取剂的结构与性能时,要综合诱导效应和空间位阻等立体化学因素对反应的影响。这可借助于有机化合物的结构和反应性能的方程式来处理:

$$\log K = \log K_0 - \alpha \sum \sigma^* + \beta \sum E_s$$

式中K为有取代基时的萃取反应平衡常数, K₀为没有取代基的萃取反应平衡常数, α, β 对于一定类型的反应来说是常数,不受取代基团的性质影响, σ*为取代基团的诱导效应常数,推电子基团的σ*为负值,它使萃取能力增加,拉电子基团的σ*为正值,它使萃取能力减小,当有多个取代基团时,它们对萃取反应的影响可以迭加起来。E_s为取代基团的空间位阻效应常数,当有多个取代基时,它们对萃取反应的影响也可以迭加起来。比较表 22.131 (a) 和表 22.131(b) 的数据,首先可以看到,当其他各种烷基取代甲基时,无论从诱导效应和空间位阻效应来看,都对萃取反应产生影响,这种影响以邻近氮原子烷基上有支链的基团作用显著,例如当碳原子

表 22.131(a) 取代基的诱导效应常数 σ^*

取代基	σ^*	取代基	σ^*	取代基	σ^*
NO_2-	+5.3	CH_3-	0.00	叔(C_6H_5) CH_2-	-0.14
$\text{CH}_3\text{COO}-$	+2.0	C_2H_5-	-0.10	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}-$	-0.225
$\text{CH}_3\text{CO}-$	+1.65	正 C_3H_7-	-0.115	叔(C_6H_5) $\text{CH}_2\text{CH}-$	-0.283
$\text{HO}-$	+1.55	异 C_3H_7-	-0.20	正 $\text{C}_6\text{H}_{11}-$	-0.16
C_6H_5-	+0.60	正 C_4H_9-	-0.13	环 C_6H_5-	-0.023
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	+0.23	异 C_4H_9-	-0.125	环 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2-$	-0.06
		叔 C_4H_9-	-0.32	异 $\text{C}_6\text{H}_{11}-$	-0.12

表 22.131(b) 取代基空间位阻效应 E_s

取代基	E_s	取代基	E_s	取代基	E_s
CH_3-	0.00	正 C_3H_7-	-0.40	环 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2-$	-0.98
C_2H_5-	-0.07	异 C_3H_7-	-0.35	环 $\text{C}_6\text{H}_{11}-$	-0.79
正 C_3H_7-	-0.36	叔(C_6H_5) CH_2-	-1.74	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}-$	-3.9
异 C_3H_7-	-0.47	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}-$	-1.98		
正 C_4H_9-	-0.39	叔(C_6H_5) $\text{CH}_2\text{CH}-$	-3.18		
异 C_4H_9-	-0.93	正 $\text{C}_6\text{H}_{11}-$	-0.33		
叔 C_4H_9-	-1.54	环 C_6H_5-	-0.51		

数同为四时，正丁基的诱导效应常数 σ^* 为-0.13；异丁基的诱导效应常数为-0.125；而叔丁基相应的数据是-0.32。正丁基的空间位阻效应 E_s 为-0.39；异丁基的相应数值为-0.93；而叔丁基的相应数值是-1.54。其次我们还可以看到取代基的位阻效应对萃取性能的影响大，而诱导效应影响较小。

但是，由于结构参数不全，要定量的描述萃取反应还有不少困难，萃取剂的萃取能力的大小仍需通过实验决定，例如，当氨分子中的氢被电负性较低的烷基取代时，由于诱导效应的结果，氮原子

表 22.132 各种胺盐或季铵盐的聚合常数

体 系	聚合常数($K_p = [A_n]/[A]^n$)
三-月桂胺高氯酸盐在苯中	$K_2 = (2.3 \pm 0.2) \times 10^4$; $K_3 = (1.2 \pm 0.1) \times 10^{14}$; $K_{12} = (15 \pm 15) \times 10^{20}$
硝酸四庚基季铵盐在苯中	$K_3 = (8.4 \pm 0.7) \times 10^4$; $K_{12} = (6.8 \pm 3.8) \times 10^{18}$
氯化四庚基季铵盐在苯中	$K_3 = (2.9 \pm 0.4) \times 10^7$; $K_{12} = (1.4 \pm 0.4) \times 10^{26}$
三-月桂胺高氯酸盐在二甲苯中	$K_2 = (1.7 \pm 0.3) \times 10^4$; $K_3 = (9 \pm 5) \times 10^{13}$
苯基二丁基胺硝酸盐在苯中	$K_4 = (4.17 \pm 1.12) \times 10^9$

但是,一般说来,聚合反应具有以下规律:第一,不同结构的胺盐,其聚合大小程度的顺序为:伯胺盐<仲胺盐<叔胺盐<季铵盐。第二,稀释剂的介电常数愈小,聚合常数愈大。第三,在脂肪烃中比芳香烃中聚合度大。第四:在同一结构的胺中阴离子对胺的聚合的影响顺序为: $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^-$, $\text{Br}^- > \text{Cl}^-$, 而胺类的硫酸盐的聚合大于其它盐类。

(2) 胺和季铵盐与酸的反应 脂肪胺具有碱性,它可以和等当量的酸中和而生成盐,例如叔胺与 HNO_3 反应:



其平衡常数为:

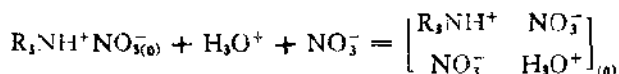
$$K_{11} = \frac{[\text{R}_3\text{NH}^+\text{NO}_3^-]_0}{[\text{R}_3\text{N}]_0[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]}$$

K_{11} 称为两相中和常数,例如,三辛胺在甲苯溶液中与硝酸的两相中和反应 $K_{11} = 1.4 \times 10^5 (25^\circ\text{C})$ 对于一个给定的胺,其 K_{11} 与稀释剂有关,它随溶液的极性 or 可极化性增加而增加, K_{11} 随酸变化的次序是:

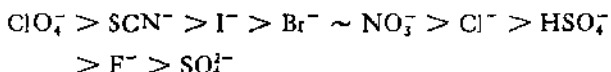


对于给定的酸和稀释剂,胺萃取酸的能力随伯、仲、叔胺顺序下降;随烷基链增长或支链增多而下降。

胺与等当量的酸生成胺盐后,如果水相酸的浓度比较高,还能生成胺盐与酸 1:1 的离子缔合体,这种反应称为胺盐的加合反应,今以叔胺萃取过量硝酸为例,反应式如下:



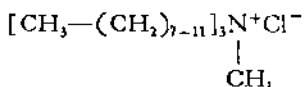
(3) 烷基胺或季铵盐与酸根阴离子的交换反应 胺盐或季铵盐中的酸根阴离子可以与其他酸根阴离子发生交换反应, 阴离子半径越大, 电荷越小, 即水化程度越低, 越有利于被萃取, 其顺序是:



市售季铵盐大都是氯化物, 如果需要转化成硝酸盐或硫氰酸盐时, 只需要用相应的无机盐配成水溶液与有机相进行交换, 经过数次置换, 氯化季铵盐就可转化成硝酸季铵盐或硫氰酸季铵盐了。

3. 季铵盐对稀土元素的萃取

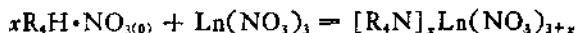
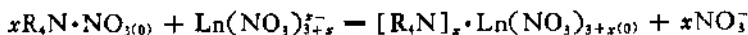
在稀土分离中常用的胺类萃取剂是甲基三烷基季铵盐。国内商品代号称 N263, 国外商品代号为 Aliquot 336。它的分子式为:



由于氯化物对稀土的萃取率很低, 使用时常常先转化成硝酸盐或硫氰酸盐。

(1) 萃取机理的研究

季铵盐在稀土分离工业上虽然是应用得较早的萃取剂之一, 但萃取机理并不十分清楚。例如这里有两种假设的机理, 都可得到同一种萃合物:



前者为离子交换机理, 络阴离子在水相中形成。而后者为亲核机理, 络阴离子在有机相中形成。那一个正确? 又例如, 季铵盐在萃取稀土时其萃取性质受水相介质影响很大。在硝酸盐介质中, 其萃取分配比随原子序数增加而减小, 即呈所谓的“倒序”; 而在硫氰酸盐介质中, 萃取分配比随原子序数增加而增加(见图 22.75)。为了搞清季铵盐萃取稀土的机理, 在我们的实验室中曾进行了以下几方面的工作;

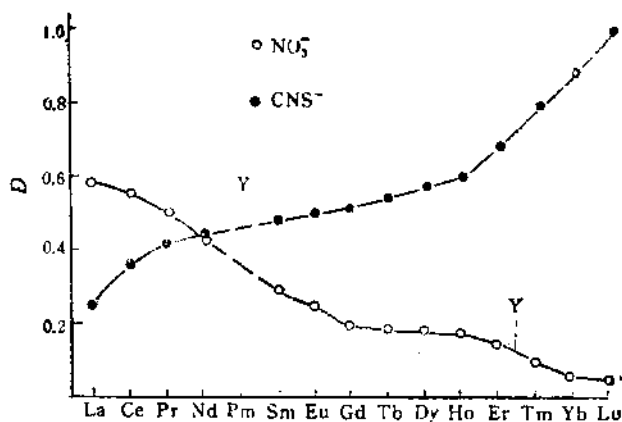
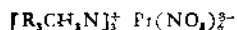


图 22.75 季铵盐萃取镧系元素的分配比随原子序数的变化

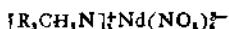
表 22.133 硝酸合稀土四丁基铵盐的组成

组 成	熔点 (°C)	元素含量理论值			元素含量实验值		
		C%	H%	N%	C%	H%	N%
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{La}(\text{NO}_3)_6$	240	46.59	8.80	10.19	46.83	8.99	9.96
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Pr}(\text{NO}_3)_6$	198	46.48	8.78	10.16	46.51	9.23	9.98
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Nd}(\text{NO}_3)_6$	181	46.36	8.75	10.14	46.57	9.18	9.72
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Sm}(\text{NO}_3)_6$	119	40.66	7.68	10.37	40.95	8.07	9.84
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Eu}(\text{NO}_3)_6$	120	40.59	7.66	10.35	40.66	7.97	10.13
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Gd}(\text{NO}_3)_6$	118	40.36	7.62	10.30	40.43	7.67	9.92
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Tb}(\text{NO}_3)_6$	123	40.29	7.61	10.28	40.16	7.84	10.25
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Dy}(\text{NO}_3)_6$	123	40.14	7.58	10.24	40.46	7.93	10.03
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Ho}(\text{NO}_3)_6$	123	40.04	7.56	10.21	40.07	7.73	10.05
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Er}(\text{NO}_3)_6$	118	39.94	7.54	10.19	40.02	7.86	9.82
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Tm}(\text{NO}_3)_6$	123	39.87	7.53	10.19	39.89	7.86	9.89
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Yb}(\text{NO}_3)_6$	123	39.70	7.50	10.13	39.95	8.28	10.16
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Lu}(\text{NO}_3)_6$	124	39.63	7.48	10.11	40.31	8.21	10.61
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Y}(\text{NO}_3)_6$	124	43.48	8.21	11.09	43.53	8.57	10.96

萃合物的组成和结构：早期的研究表明，在用轻稀土饱和了的有机相中，萃取剂与稀土的摩尔比为 3:1，即萃合物组成可能是

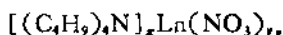


或



而用重稀土饱和有机相时, 则很难达到萃取剂与稀土的摩尔比为 3:1 的水平。

我们合成了硝酸合稀土酸四丁基铵盐络合物, 经鉴定, 它们可用以下通式表示



当稀土元素为 La, Ce, Pr, Nd 时, $x = 3$, $y = 6$; 当稀土元素为 Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb Lu 或 Y 时, $x = 2$, $y = 5$ (元素分析结果见表 22.133)。

六硝酸合铈酸四丁基季铵和五硝酸合铒酸四丁基季铵的 X 射线单晶衍射结构分析的数据表明, 它们均属单斜晶系, 分别属于 $\text{P2}_1/\text{c}$ 和 $\text{P2}_1/\text{a}$ 空间群, 晶体学参数如下:

	$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Nd}(\text{NO}_3)_6$	$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{Er}(\text{NO}_3)_5$
$a(\text{\AA})$	16.896(2)	14.410(3)
$b(\text{\AA})$	23.059(3)	16.775(7)
$c(\text{\AA})$	17.443(3)	20.755(7)
$\beta(\text{度})$	90.584(11)	107.390(20)
z	4	4
$d(\text{g}/\text{cm}^3)$	1.215	1.335
$V(\text{\AA}^3)$	6795.3	4787.7

$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Nd}(\text{NO}_3)_6$ 的晶胞排布及分子中, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3^-$ 络阴离子的结构见图 22.76 和图 22.77。 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{Er}(\text{NO}_3)_5$ 的晶胞排布及分子中 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3^-$ 络阴离子的结构见图 22.78 和图 22.79。在 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Nd}(\text{NO}_3)_6$ 分子的络阴离子中, 中心离子 Nd 与六个硝酸根分别以双齿形式配位。Nd 的配位数为 12, 12 个 Nd—O 键的平均键长为 2.614 Å。六个硝酸根中的氮排在以 Nd 为中心的八面体的六个顶角上, 对位两两组成一个平面。这三个平面相互垂直。每个阴离子周围有六个四丁基季铵阳离子, 而每个

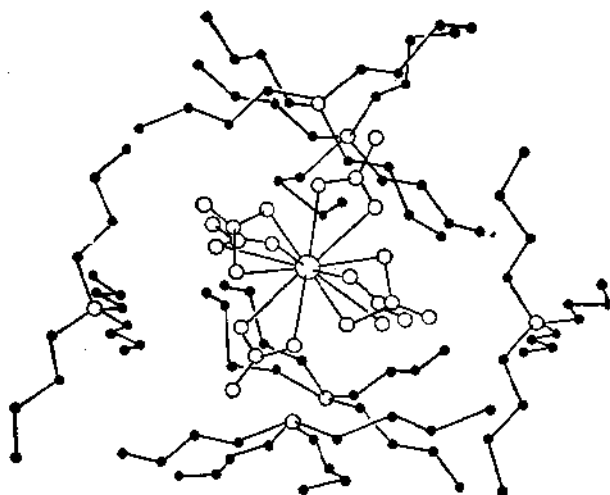


图 22.76 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{Nd}(\text{NO}_3)_6$ 晶胞中阴阳离子的排布

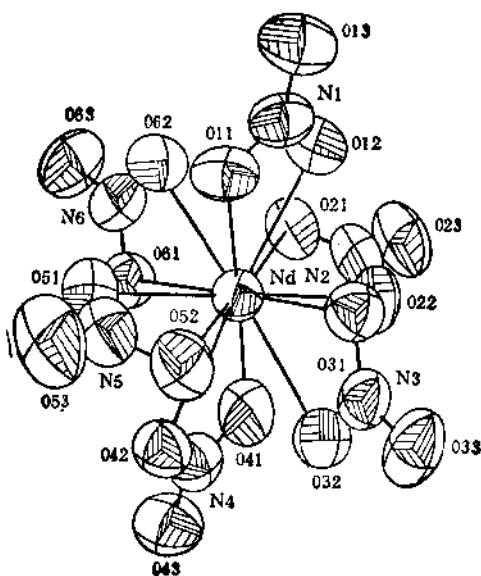


图 22.77 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 阴离子的结构

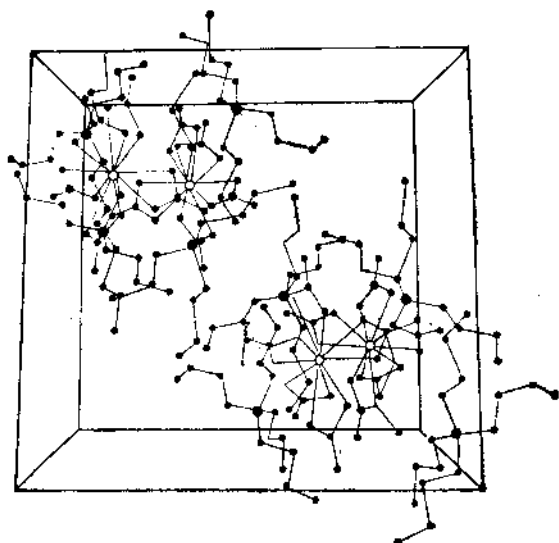


图 22.78 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}]^+\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 晶胞中阴阳离子的排布

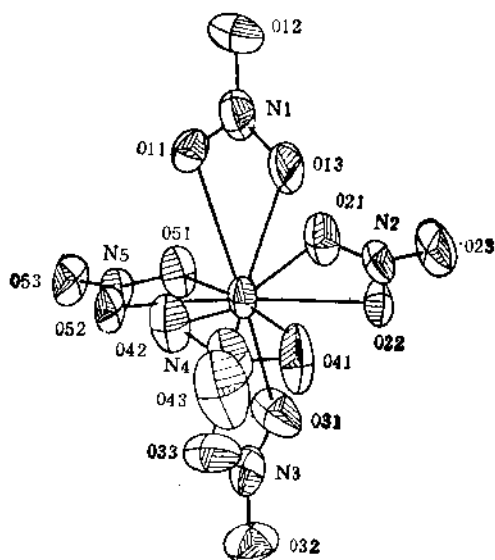


图 22.79 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 阴离子的结构

阳离子又为周围的阴离子所共有, 这样形成了一个层次分明的离子晶体。在 $[(C_4H_9)_4N]_3Er(NO_3)_9$ 分子的络阴离子中, 中心离子铒与五个硝酸根双齿配位, 铒的配位数为 10, 10 个 Er-O 键的平均键长为 $2.421 \text{ \AA}$, 五个硝酸根中的氮原子近似地排布在以铒为中心的三角双锥的五个顶点上。ErN(2)N(4)N(5) 共面形成赤道平面, 赤道上下两个硝酸根所形成的平面 N(1)O(11)O(12)O(13), N(3)O(31)O(32)O(33) 互相垂直, 并同时垂直于赤道平面。

早在 1969 年, Martin 等就合成了 $[(C_4H_9)_4N]_3Ln(NCS)_6$ 的络合物, 元素分析的结果表明, 不管是轻稀土或是重稀土都具有六个硫氰酸根与它配位, 组成络阴离子, 它们的晶体属于三斜晶系, 每个晶胞含有四个分子的 $[(C_4H_9)_4N]_3Ln(NCS)_6$ 络合物, 对于 Er 的络合物, 晶体学参数为:

$$\begin{aligned} a &= 22.63 \pm 0.03 \text{ \AA} & \alpha &= 87.97 \pm 0.02^\circ \\ b &= 16.76 \pm 0.02 \text{ \AA} & \beta &= 89.08 \pm 0.03^\circ \\ c &= 18.82 \pm 0.02 \text{ \AA} & \gamma &= 92.47 \pm 0.03^\circ \end{aligned}$$

Er 与六个硫氰酸根通过 N 配位按八面体排布, Er-N 键的平均长度为 $2.34 \text{ \AA}$, 它比 Er 和 N 的原子半径之和略短, Er-N-C-S 排布接近直线, Er-N-C 间的夹角为 174° , N-C-S 间的夹角为 176° , $(C_4H_9)_4N^+$ 与硫氰酸根之间仅为一般的 Van der Waals 引力, 但由于硫原子的吸引, $(C_4H_9)_4N^+$ 稍稍进入了正八面体的内界。由于 $(C_4H_9)_4N^+$ 的存在, Er-Er 最近的距离为 $11.70 \text{ \AA}$ 。

对季铵盐稀土萃合物的远红外光谱也已进行过详细的研究, 用甲基三烷基季铵盐为萃取剂辛醇为添加剂煤油为稀释剂组成有机相。分别从 5 mol/L 的 NH_4NO_3 及 NH_4NCS 溶液中萃取稀土, 制成饱和有机相, 硝酸盐的 Ln-O 键及硫氰酸盐的 Ln-N 键在远红外区的振动频率随原子序数的递变情况见图 22.80。数据表明: 在硝酸盐体系中萃合物的 Ln-O 键的振动频率从 La 到 Nd 为 $191-192 \text{ cm}^{-1}$, 近于常数; 由 Nd 到 Sm 突变到 221 cm^{-1} ; 然后由 Sm 到 Lu 又趋于常数。在硫氰酸盐体系中萃合物的 Ln-N 键的振动频率从 La 到 Er 为 $189-201 \text{ cm}^{-1}$ 变化缓慢;

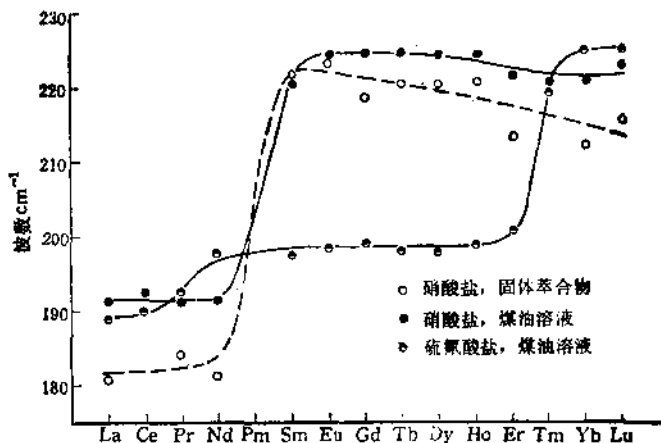


图 22.80 季铵盐萃合物中 Ln-O 和 Ln-N 键随原子序数的变化

由 Er 到 Tm 突然上升到 220cm^{-1} , 从 Tm 到 Lu 变化又趋缓慢。在硝酸盐体系中 Y-O 键和在硫氰酸盐体系中 Y-N 键的振动频率均高于其他稀土元素。有趣的是: 硝酸稀土配合四丁基季铵的固体萃合物 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_x\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3-x}$ 系列的远红外光谱中 Ln-O 的振动频率随原子序数的变化与上述饱和有机相中所观察到的变化趋势极为相似。由此可见: (a) 季铵阳离子的结构对于 Ln-O 的影响很小 (b) 在液体的饱和有机相中萃合物的结构与固体萃合物的结构很为相似, Ln-O 振动频率的变化反映了中心离子配位数的变化。

稀土离子与硫氰根及硝酸根在水中的络合作用: 为了搞清季铵盐在硫氰酸盐及硝酸盐体系中萃取行为的不同, 我们曾系统的测定了稀土离子与硫氰酸根及硝酸根在水溶液中的络合作用, 设 Y 表示酸根离子在水溶液中与金属离子的络合度, 即溶液中金属离子总浓度 $[\text{C}_{\text{Ln}}^0]$ 与未络合的金属离子 $[\text{Ln}^{3+}]$ 的比值。

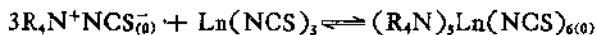
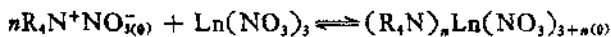
$$Y = \frac{[\text{C}_{\text{Ln}}^0]}{[\text{Ln}^{3+}]} = \frac{[\text{Ln}^{3+}] + [\text{LnL}^{2+}] + [\text{LnL}_2^+] + \cdots}{[\text{Ln}^{3+}]}$$

Y(1) 为当配位体浓度为 1mol/L 时的络合度。

$$Y(1) = 1 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \dots$$

式中 $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ 为各级络合物的累计平衡常数 $Y(1)$ 随 z 变化情况见图 22.81, 数据表明: 第一, 当 $[\text{NCS}^-] \leq 1.5 \text{ mol/L}$ 时, 稀土主要以 $\text{Ln}(\text{NCS})^{2+}$, $\text{Ln}(\text{NCS})_2^+$, $\text{Ln}(\text{NCS})_3$ 等三种形式存在于溶液中。络合度 $Y(1)$ 随原子序数 z 的增大, 总的趋向是增大。第二, 稀土与 NO_3^- 的络合作用, 当 $[\text{NO}_3^-] \leq 1.5 \text{ mol/L}$ 时, 主要以 LnNO_3^{2+} 的形式存在。络合度 $Y(1)$ 随原子序数 z 的增大, 总的趋向是减小的。第三, 钇在两个体系中络合度都最小。第四, 在相同情况下稀土与 CNS^- 的络合作用大于 NO_3^- 。比较图 22.75 与图 22.81, 它们在以上四点都有很好的相关性, 因此可以认为水相中稀土离子与相应阴离子的络合作用是产生季铵盐萃取稀土的行为随水相阴离子而变化的重要原因。

综合以上, 我们可以认为季铵盐萃取稀土的反应可表示如下:



在有机相稀土确实以络阴离子的形式存在, 我们的实验还表明这

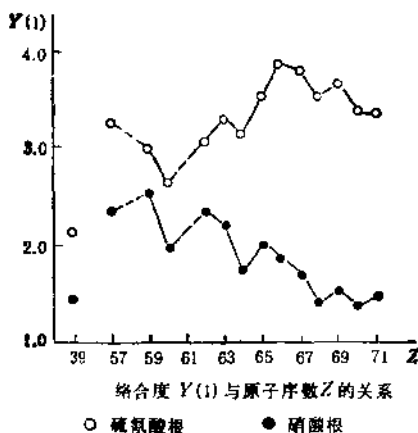


图 22.81 络合度 $Y(1)$ 与原子序数 z 的关系

○ 硫氰酸根 ● 硝酸根

种络阴离子在有机相也存在着解离的平衡,这种解离趋势的大小,随稀释剂介电常数变化而变化,介电常数越大,解离越多。可以说萃取反应机理属亲核机理,而不是离子交换机理。

(2) 硝酸甲基三烷基铵对稀土的萃取分离系数 影响胺类萃取剂的因素很多,例如水相的酸度,盐析剂的种类和浓度,阴离子的影响,萃取剂的结构,浓度等等,下面以硝酸甲基三烷基铵对镨钕的萃取分离为例,说明水相酸度、盐析剂浓度以及稀土起始浓度等因素对分离系数的影响。

a) pH 对 $\beta_{Pr/Nd}^0$ 的影响。

表 22.134 pH 对 $\beta_{Pr/Nd}^0$ 的影响

Pr(NO₃)₃ 0.150mol/L / LiNO₃ 3.0mol/L / N₂₃₅-二甲苯 0.650mol/L
Nd(NO₃)₃ 0.150mol/L / pH 变化 / O/A = 1:1

平衡 pH	镨浓度(mol/L)		钕浓度(mol/L)		D_{Pr}	D_{Nd}	$\beta_{Pr/Nd}^0$	θ
	水相 [Pr] _A	有机相 [Pr] ₀	水相 [Nd] _A	有机相 [Nd] ₀				
4.91	0.0579	0.0921	0.0728	0.0772	1.59	1.06	1.50	0.781
4.68	0.0591	0.0909	0.0740	0.0760	1.54	1.03	1.50	0.771
3.66	0.0596	0.0904	0.0752	0.0748	1.53	0.993	1.53	0.762
1.99	0.0594	0.0906	0.0756	0.0744	1.53	0.983	1.56	0.762
1.81	0.0604	0.0896	0.0767	0.0733	1.48	0.955	1.55	0.753
1.35	0.0609	0.0891	0.0778	0.0722	1.46	0.928	1.57	0.743
0.03	0.0857	0.0613	0.1070	0.0400	0.716	0.374	1.91	0.468

pH 对萃取分配比的影响主要是由于氢离子的竞争萃取的影响:当 pH 值较小时,季铵盐主要萃取酸,自由萃取剂浓度下降,因此镨钕的萃取分配比都下降,但此时分离系数却稍高;当 pH 值增加时,由于酸的萃取退居次要位置,因此镨钕的萃取分配比都有所上升,但在氢离子不参加反应的范围内,镨钕的分配比和分离系数基本恒定。

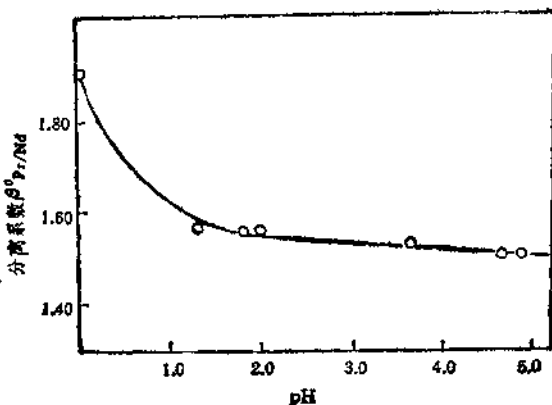


图 22.82 $\beta^0_{Pr/Nd}$ 对 pH 的依赖关系

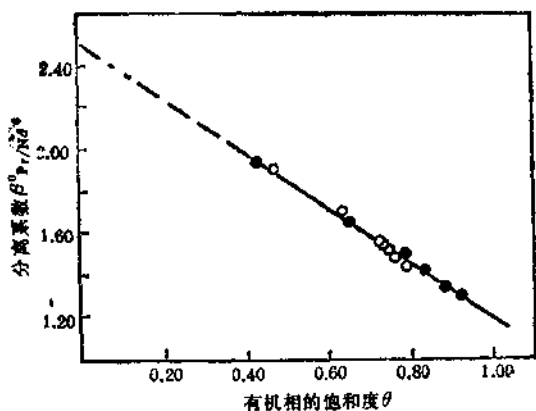


图 22.83 $\beta^0_{Pr/Nd}$ 对 θ 的依赖关系

b) 盐析剂和稀土起始浓度对分离系数的影响

盐析剂和稀土起始浓度的影响,都可归结为同离子效应对萃取平衡的影响。数据见表 22.135 及表 22.136,当盐析剂浓度增高时, D_{Pr} , D_{Nd} 都随着增大,但 $\beta^0_{Pr/Nd}$ 则明显下降。

设以 θ 表示有机相中稀土的饱和度,根据萃合物组成,我们知道:

$$\theta = \frac{(M)_0}{C_0/3}$$

式中 $(M)_0$ 表示有机相稀土的摩尔浓度, C_0 表示萃取剂的起始浓度。总结表 22.135 和表 22.136, 所示数据共 15 点, 以 $\beta_{Pr/Nd}^0$ 对 θ 作图, 则可发现 $\beta_{Pr/Nd}^0$ 对 θ 有简单直线关系, 其经验式如下:

$$\beta_{Pr/Nd}^0 = 2.51 - 1.30\theta.$$

当 θ 趋近于零时, $\beta_{Pr/Nd}^0$ 趋近于 2.51, 但此时有机相的利用率太

表 22.135 盐析剂浓度对 $\beta_{Pr/Nd}^0$ 的影响

Pr(NO₃)₃, 0.150mol/L / LiNO₃ 浓度变化 / N₂₆₃二甲苯 0.650mol/L
Nd(NO₃)₃, 0.150mol/L / pH=4 / O:A=1:1

LiNO ₃ (mol/L)	镨浓度(mol/L)		铈浓度(mol/L)		D_{Pr}	D_{Nd}	$\beta_{Pr/Nd}^0$	θ
	水相 [Pr] _A	有机相 [Pr] ₀	水相 [Nd] _A	有机相 [Nd] ₀				
2.0	0.0725	0.0785	0.0925	0.0585	1.08	0.633	1.71	0.634
3.0	0.0581	0.0929	0.0728	0.0782	1.60	1.07	1.50	0.790
4.0	0.0469	0.1041	0.0559	0.0951	2.22	1.70	1.30	0.920

表 22.136 稀土起始浓度对 $\beta_{Pr/Nd}^0$ 的影响

Pr(NO₃)₃, 比例 1:1 / LiNO₃ 3.0mol/L / N₂₆₃二甲苯 0.650mol/L
Nd(NO₃)₃ 浓度变化 / pH~3 / O:A=1:1

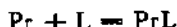
起始稀 土浓度 (mol/L)	镨浓度(mol/L)		铈浓度		D_{Pr}	D_{Nd}	$\beta_{Pr/Nd}^0$	θ
	水相 [Pr] _A	有机相 [Pr] ₀	水相 [Nd] _A	有机相 [Nd] ₀				
0.100	0.003	0.047	0.005	0.045	15.9	8.19	1.94	0.425
0.200	0.024	0.076	0.033	0.067	3.24	1.99	1.63	0.660
0.300	0.058	0.092	0.071	0.079	1.59	1.10	1.45	0.789
0.400	0.099	0.100	0.119	0.081	1.01	0.690	1.42	0.836
0.500	0.145	0.105	0.163	0.087	0.725	0.534	1.36	0.886

低已经使得这样的萃取体系没有实用价值了, 在 $\theta = 75\%$ 时,
 $\beta_{Pr/Nd}^0 = 1.53$.

(3) N_{263} -DTPA 络合交换萃取体系分离轻稀土

硝酸甲基三烷基铵对稀土为“倒序”萃取, 即萃取分配比的次序是 $La > Pr > Nd > Sm$, 如果在水相中加入一个“正序”抑萃络合剂, 组成所谓“推拉体系”, 则可扩大硝酸甲基三烷基铵对稀土萃取的差异, 以下仍以镨钕分离为例作一简略讨论。

镨钕是稀土中一对较难分离的元素, 其分离系数一般均小于 2, 在硝酸甲基三烷基铵体系中分离系数一般为 1.5 左右, 在已知的镨钕络合物中, 其稳定常数差别最大的只有吡啶二羧酸和二乙三胺五醋酸即 DTPA。DTPA 为较易得到的络合剂, 它是一个五元弱酸, 因此在水溶液中它可以 H_5L , H_4L^- , H_3L^{2-} , H_2L^{3-} , HL^{4-} , L^{5-} 等六种形式存在。在一定的 pH 条件下, 则只能以其中一种二种直至三种为主要存在形式。为简化起见, 略去电荷, 并只用下式表示它与稀土的络合反应



相应于以上反应有平衡常数 k_{Pr} , k_{Nd} 。

$$k_{Pr} = \frac{[PrL]}{[Pr][L]}$$

$$k_{Nd} = \frac{[NdL]}{[Nd][L]}$$

设未加 DTPA 时的分离系数为 $\beta_{Pr/Nd}^0$, 加入 DTPA 后的分离系数为 $\beta_{Pr/Nd}$ 。按照分离系数的定义,

$$\beta_{Pr/Nd}^0 = \frac{[Pr]_0}{[Pr]} \bigg/ \frac{[Nd]_0}{[Nd]}$$

$$\beta_{Pr/Nd} = \frac{[Pr]_0}{[PrL] + [Pr]} \bigg/ \frac{[Nd]_0}{[NdL] + [Nd]}$$

整理上式得:

$$\beta_{Pr/Nd} = \beta_{Pr/Nd}^0 \cdot \frac{1 + k_{Nd}[L]}{1 + k_{Pr}[L]}$$

已知 k_{Nd} , k_{Pr} 的数值都相当大, 只要 $[L]$ 不很小时, 则 $1 + k_{Nd}[L] \approx k_{Nd}[L]$, $1 + k_{Pr}[L] \approx k_{Pr}[L]$, 又因在同一溶液中 $[L]$ 有相同数值, 因此上式可改写为

$$\beta_{Pr/Nd} = \beta_{Pr/Nd}^0 \cdot \frac{k_{Nd}}{k_{Pr}}$$

已知 $k_{Nd} = 10^{21.6}$, $k_{Pr} = 10^{21.07}$. 因此 $k_{Nd}/k_{Pr} \approx 3.39$. 即加入 DTPA 后, 分离系数将扩大到 5 左右, 但是实际上是比较难以达到的, 例如在稀土过量的情况下, 不络合的 DTPA 离子 L 一般都很小; 如果用煤油代替二甲苯, N_{263} 的萃取分离系数 $\beta_{Pr/Nd}^0$ 往往比 1.5 小等等因素, 致使实测分离系数常常小于此值。

表 22.137 pH 对 $\beta_{Pr/Nd}$ 的影响

$Pr(NO_3)_3$, 0.090mol/L / $LiNO_3$, 2.0mol/L / N_{143} 二甲苯
 $Nd(NO_3)_3$, 0.270mol/L / pH变化, $[DTPA] = 0.223$ / O:A = 2:1

平衡 pH	镨浓度(mol/L)		铈浓度(mol/L)		E_{Pr}	E_{Nd}	$\beta_{Pr/Nd}$
	水相 [Pr] _A	有机相 [Pr] ₀ × R	水相 [Nd] _A	有机相 [Nd] ₀ × R			
0.86	0.023	0.067	0.109	0.161	2.90	1.48	1.96
1.24	0.025	0.065	0.130	0.140	2.60	1.08	2.40
1.39	0.027	0.063	0.143	0.127	2.33	0.889	2.61
1.56	0.032	0.058	0.177	0.093	1.81	0.525	3.46
1.75	0.036	0.054	0.195	0.075	1.50	0.385	3.90
3.31	0.038	0.052	0.211	0.059	1.37	0.279	4.91
3.33	0.039	0.051	0.212	0.058	1.31	0.273	4.80
5.00	0.045	0.045	0.212	0.059	1.00	0.278	3.60
5.30	0.046	0.044	0.209	0.061	0.96	0.29	3.04

4.3.5 协同萃取体系

1. 概述

1954 年, Cunningham 等在寻找分离镓铋的体系时发现用纯 TBP 从 0.1mol/L HNO_3 和 1mol/L NH_4NO_3 溶液中或用饱和 HTTA 的煤油溶液从 1mol/L NH_4NO_3 溶液中($\text{pH}=3.5$)萃铋,其分配比只有 0.3,但用 0.3mol/L HTTA 加 1% TBP 的混合萃取剂从 1mol/L NH_4NO_3 中萃铋,其分配比可激增到 110。但是,这一现象的普遍意义并未被人们所认识,随着核燃料萃取化学的发展、铀的协同萃取效应发现以后,才引起了人们广泛的注意。此后对协同效应进行了大量的研究工作,它已被广泛的应用于核燃料的提炼。在稀有金属的分离及分析化学中也有一些应用。

根据萃取剂与被萃物质的化学结合方式,萃取剂可分为三大类,即中性萃取剂,酸性螯合萃取剂和离子缔合萃取剂。原则说来,它们都可与同类萃取剂或与异类萃取剂组合成协萃体系,同时,也发现了由三种萃取剂组成的三元协萃体系。但是,研究得最多的还是螯合与中性萃取剂所组成的协萃体系。表 22.138 中列出了萃取体系的分类以及它们的一些实例。

下面以 α -噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)和磷酸三丁酯(TBP)所组成的协萃体系为例介绍一下协同萃取中的一些术语和定义:



上式表示选定的体系包含螯合萃取剂 HTTA,中性萃取剂 TBP,稀释剂为苯,水相中有硝酸铀,介质为稀 HNO_3 ,影响这一体系萃取分配比 D 的主要因素有:温度 $t^\circ\text{C}$; 铀的起始浓度 C_M^0 ; 水相的 pH 值; HTTA 的起始浓度 C_{HTTA}^0 ; TBP 的起始浓度 C_{TBP}^0 等。

固定 t , C_M^0 , pH 以及混合萃取剂总浓度 C^0 , 改变 C_{HTTA}^0 和 C_{TBP}^0 配比,并使 $C_{\text{HTTA}}^0 + C_{\text{TBP}}^0 = C^0$, 用等摩尔系列法作协萃图,见图 22.84、表 22.139。

表 22.138 协同萃取体系分类

分 类		符 号	实 例
二元异类 协萃体系	螯合及中性络合	A + B	$\text{Eu}^{3+}/\text{H}_2\text{O HNO}_3/\text{HTTA-TBP-}$ 环己烷
	螯合与离子缔合	A + C	$\text{Ln}^{3+}/\text{H}_2\text{O HNO}_3/\text{HTTA-R}_4\text{NCl}$ 二甲苯
	中性络合与离子 缔合	B + C	$\text{Sm}^{3+}\text{Gd}^{3+}/\text{H}_2\text{O NH}_4\text{NO}_3/\text{TBP-}$ R_4NNO_3 -煤油
二元同类 协萃体系	螯合	$\text{A}_1 + \text{A}_2$	$\text{Ln}^{3+}/\text{H}_2\text{O, HNO}_3/\text{MEHP,}$ DEHP-煤油
	中性络合	$\text{B}_1 + \text{B}_2$	$\text{Ln}^{3+}/\text{H}_2\text{O, HNO}_3/\text{TBP-TOPO-}$ 煤油
	离子缔合	$\text{C}_1 + \text{C}_2$	$\text{Pa}^{4+}/\text{H}_2\text{O, HCl/RCOR'-ROH}$
三元协萃 体系	螯合与中性络合	$\text{A} + \text{B}_1 + \text{B}_2$	$\text{DY}^{2+}/\text{H}_2\text{O, HClO}_4\text{-NaClO}_4/\text{HPMBP DPSO DAMP-甲苯}$

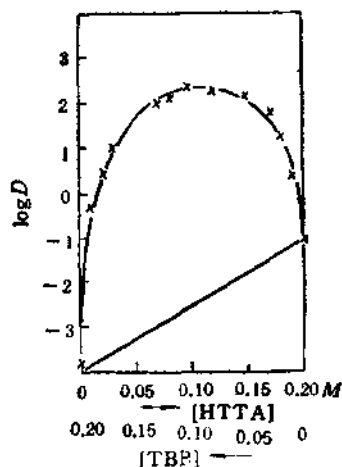
图 22.84 钷在 HTTA-TBP-苯混合溶剂中的协同效应
(水相酸度 0.002mol/L HNO_3)

表 22.139 钇在 0.002mol/L 硝酸和 HTTA-TBP-苯溶液
(0.2mol/L)间的分配比

混合萃取剂浓度		分配比(<i>D</i>)
HTTA (mol/L)	TBP(mol/L)	
0.20	0.00	0.078
0.19	0.01	2.26
0.18	0.02	15.9
0.17	0.03	58.1
0.15	0.05	159
0.12	0.08	171
0.10	0.10	216
0.08	0.12	88.9
0.07	0.13	70.1
0.05	0.15	31.4
0.03	0.17	9.93
0.02	0.18	3.16
0.01	0.19	0.51
0.00	0.20	0.00013

$$D_{\text{HTTA}} = \text{HTTA 单独存在时的分配比} = 0.078$$

$$D_{\text{TBP}} = \text{TBP 单独存在时的分配比} = 0.00013$$

$$D_{\text{最大}} = 216$$

$$R_{\text{HTTA}} = \text{酸性螯合协萃系数} = D_{\text{最大}}/D_{\text{HTTA}} = 216/0.078 = 2769$$

$$R_{\text{TBP}} = \text{中性协萃系数} = D_{\text{最大}}/D_{\text{TBP}} = 216/0.00013 = 1.66 \times 10^6$$

$$X_{\text{TBP}} = D_{\text{最大}} \text{ 时 TBP 的摩尔分数} = 0.5$$

上述萃取体系中如无协同效应，则分配比 *D* 可由简单的加和规则计算。

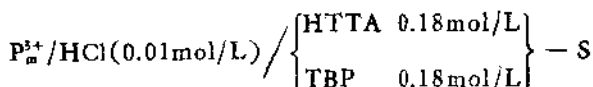
$$\begin{aligned}
 D_{\text{加和}} &= D_{\text{TBP}}X_{\text{TBP}} + D_{\text{HTTA}}(1 - X_{\text{TBP}}) \\
 &= 0.00013 \times 0.5 + 0.078 \times 0.5 \\
 &= 0.039
 \end{aligned}$$

实验测得的 $D_{\text{最大}}$ 实际上是由三部分组成即 $D_{\text{协}}$, $D_{\text{HTTA}} \cdot X_{\text{HTTA}}$, $D_{\text{TBP}} \cdot X_{\text{TBP}}$, 我们定义 $D_{\text{协}}$ 与 $D_{\text{加和}}$ 的比值为协萃系数 R , 即:

$$R = D_{\text{最大}} / D_{\text{加和}}.$$

当 $R > 1$ 时体系有协同效应; 当 $R < 1$ 时体系有反协同效应; $R = 1$ 则体系无协同效应, 即为理想混合体系。

协萃系数 R 随 $t^\circ\text{C}$, C_M^0 , pH 等变化而有所变化, 例如 $D_2\text{EHPA}$ 和 TBP, 萃取硫酸铀酰的协萃系数随起始铀浓度 C_M^0 增加而减小, 到铀浓度很大时, $R < 1$, 即不但没有正协同效应, 而且还有反协同效应。又如用水杨酸和磷酸三丁酯对钽协同萃取时, 发现 $\text{pH} = 6$ 左右时正协萃效应很大, 协萃系数约为 10^3 , 但在 $\text{pH} = 3$ 左右时则几乎没有协萃效应。稀释剂对协萃分配比也有较大的影响。例如在下列体系中



改变稀释剂 S , 协萃分配比 $D_{\text{协}}$ 随之而改变, 有人发现稀释剂的水溶性愈小, 则分配比 $D_{\text{协}}$ 愈大 (只有 MIBK 和 CHCl_3 的次序颠倒)。

表 22.140 协萃分配比与稀释剂的水溶解度之间的关系

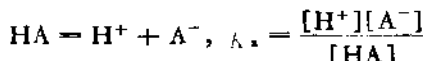
稀释剂	环 C_6H_{12}	正 C_6H_{14}	CCl_4	C_6H_6	MIBK	CHCl_3
$D_{\text{协}}$	5×10^4	2×10^3	5×10^2	20	0.6	0.1
水溶解度 (g/L)	0.04	0.07	0.15	0.60	19	1.5

在任何一个由两种萃取剂组成的协萃体系中都存在着四大类的平衡关系即: 两种萃取剂在两相间的分配平衡, 存在形式和相互作用; 第一种萃取剂单独对金属离子的萃取; 第二种萃取剂单独

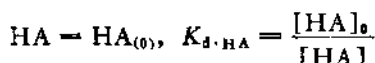
对金属离子的萃取；两种萃取剂同时对金属离子的协同萃取。以下用酸性萃取剂及中性萃取剂所组成的体系为例说明协萃体系的平衡研究：

(1) 萃取剂在两相间的分配平衡及存在形式

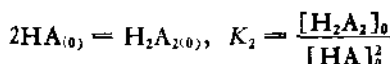
设酸性萃取剂为一元有机酸，在水相有离解平衡：



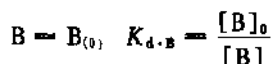
未解离的分子 HA 在两相间有分配平衡：



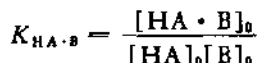
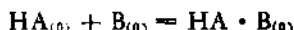
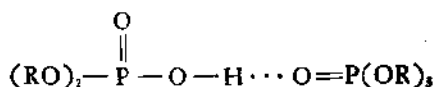
有机酸在惰性溶剂中可能有二聚反应：



中性萃取剂 B 不电离，但在两相间有分配平衡：



通常 $K_{d, \text{B}}$ 很大，所以在水相的 B 可以忽略不计。如 HA 为磷酸二烷基酯，则在有机相中与 B 有氢键缔合：



这一反应使自由萃取剂浓度 $[\text{HA}]_0$ 和 $[\text{B}]_0$ 都减小，所以是产生反协萃效应的主要原因。例如磷酸三丁酯与二丁酯之间就有这种反应，所以加入较多的磷酸三丁酯可以抑低磷酸二丁酯对稀土元素的萃取。

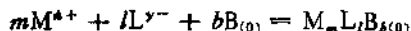
由此可见，在含有 HA 和 B 的体系中，如令 $C_{0, \text{HA}}^0$ 和 C_{B}^0 分别为 HA 和 B 在有机相中的起始浓度，则：

$$\begin{aligned}
C_{HA}^0 &= [HA]_0 + 2[H_2A_2]_0 + [HA \cdot B]_0 + \frac{V}{V_0} \left\{ [HA] \right. \\
&\quad \left. + [A^-] \right\} = [HA]_0 \left\{ 1 + 2K_2[HA]_0 \right. \\
&\quad \left. + K_{HA \cdot B}[B]_0 + \frac{V}{V_0 K_{d \cdot HA}} \left(1 + \frac{K_s}{[H^+]} \right) \right\} \\
C_B^0 &= [B]_0 + [HA \cdot B]_0 + \frac{V}{V_0} [B] \\
&= [B]_0 \left\{ 1 + K_{HA \cdot B}[HA]_0 + \frac{V}{V_0 K_{d \cdot B}} \right\}
\end{aligned}$$

上式中 V/V_0 为平衡后水相和有机相的体积比。所以研究协同萃取体系的第一步必先测定上述各式中的常数 K_1 , K_2 , $K_{HA \cdot B}$, $K_{d \cdot HA}$ 和 $K_{d \cdot B}$, 这些常数测定后, 又由实验条件知道 C_{HA}^0 , C_B^0 和 V/V_0 。这样, 在上二式中只有两个未知数 $[HA]_0$ 和 $[B]_0$, 可用解联立方程式的方法求得 $[HA]_0$ 和 $[B]_0$, 然后再求 $[A^-]$, $[H_2A_2]_0$, $[HA \cdot B]_0$, $[HA]$ 等。

(2) B 单独对 M^{n+} 的萃取

B 单独萃取 M^{n+} 时生成的多种萃取络合物的一般式为 $M_m L_l B_b S_s (H_2O)_t$, 如稀释剂 S 是煤油、苯、己烷、四氯化碳等不含配位原子(氧、氮、硫、磷)的惰性溶剂, 则萃取络合物中不含 S; 又如 B 与金属离子的配位能力远大于水, 则萃取络合物中不含水, 于是 $M_m L_l B_b S_s (H_2O)_t$ 简化为 $M_m L_l B_b$, 它的生成反应可以简化为



其平衡常数为

$$K_{mle} = \frac{[M_m L_l B_b]_0}{[M^{n+}]^m [L^{y-}]^l [B]_0^b}$$

这一萃取反应属于中性溶剂络合萃取的类型, 所以萃取络合物是中性分子, 即系数的 m 和 l 数值必须满足 $mn = ly$ 的条件, 令 B 单独萃取 M^{n+} 的分配比为 D_B , 则

$$D_B = \frac{(C_M)_{0,B}}{C_M} = \frac{1}{C_M} \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^l \sum_{k=1}^b (M_i L_j B_k)_0$$

$$= \frac{1}{C_M} \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^l \sum_{k=1}^b K_{mib} [M^{*+}]^m [L^{y-}]^j [B]_0^k$$

一般当起始金属浓度 C_M^0 很小时 (例如 $< 10^{-4} \text{ mol/L}$) 在有机相中不会发生聚合作用, 即 $m=1$, $l=n/y$, 同时由于配位数的限制, b 常为定值, 所以上式可简化为

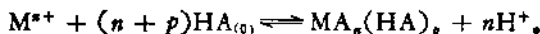
$$D_B = \frac{1}{C_M} K_{1lb} [M^{*+}] [L^{y-}]^l [B]_0^b$$

如令水相的络合度为 Y , 即 $Y = C_M/[M^{*+}]$, 则

$$D_B = \frac{K_{1lb}}{Y} [L^{y-}]^l [B]_0^b$$

(3) HA 单独对 M^{*+} 的萃取

HA 单独萃取 M^{*+} 为整合萃取, 生成的萃取整合物的通式为 $M_m L_l (HA)_p (A)_q (OH)_r \cdot (S)_t (H_2O)_s$, 如 $S=0$, C_M^0 很小, 则 $m=1$, 如 HA 或 A 对 M^{*+} 的络合能力远大于 L^{y-} 和 H_2O 对 M^{*+} 的络合能力, 则 $l=0, t=0$; 如在中性或酸性溶液中萃取, 一般不与 OH^- 基络合, 即 $r=0, q=n$, 在这样的条件下萃取整合物简化为 $MA_n(HA)_p$, 它的生成反应可以写为:



其平衡常数为

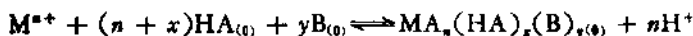
$$K_{sp} = \frac{[MA_n(HA)_p]_0 [H^+]^n}{[M^{*+}] [HA]_0^{n+p}}$$

令 HA 单独萃取 M^{*+} 时的分配比为 D_{HA} , 则

$$D_{HA} = \frac{(C_M)_{0,HA}}{C_M} = \frac{K_{sp}}{Y} [HA]_0^{n+p} [H^+]^n$$

(4) HA 和 B 协同萃取 M^{*+}

HA 和 B 协同萃取 M^{*+} 生成协萃络合物 $MA_n(HA)_x(B)_y$, 它的生成反应为:



$$K_{sxy} = \frac{[MA_x(HA)_x(B)_y]_0 [H^+]^n}{[M^{n+}][HA]_0^{n+x}[B]_0^y}$$

令 HA 和 B 协萃 M^{n+} 总的分配比为 D , 则

$$\begin{aligned} D &= \frac{(C_M)_0}{C_M} = \frac{(C_M)_{0,B} + (C_M)_{0,HA} + (C_M)_{0,HA \cdot B}}{C_M} \\ &= D_B + D_{HA} + D_{HA \cdot B} \\ D_{HA \cdot B} &= \frac{(C_M)_{0,HA \cdot B}}{C_M} = \frac{[MA_x(HA)_x(B)_y]_0}{C_M} \\ &= \frac{K_{sxy}}{Y} [HA]_0^{n+x}[B]_0^y[H^+]^{n-} \end{aligned}$$

根据这个式子才能用单个浓度变化斜率法求协萃络合物的组成和平衡常数。

2. 产生协萃效应时可能遵循的若干规律

本节将讨论产生协萃效应时可能遵循的若干规律。由于产生协萃的因素比较复杂, 因此某一规律只在某一特定条件下起作用, 而在另一情况下则又是另一因素起主导作用。有时不同的规律又可从不同侧面加以阐明。在对一个体系进行分析时, 究竟哪一个因素起了主导作用, 还得通过实验验证。

(1) 配位球体的堆积饱和原理

对于某些过渡金属离子, 通常只有一种或者两种常见的配位数, 这是由于在 d 轨道成键时, 化学键的取向有较严格的要求, 因此对于这一类的化合物有一个配位饱和的问题。但是对于稀土化合物, 由于其化学键的特殊性(共价键和离子键的成份都有), 络合物的配位数变化很大(见表 22.141), 我们很难从中选定某一数值作为鉴别依据来讨论配位数饱和与不饱和的问题, 针对这一问题李醒夫等提出了堆积饱和原理。其要点是, 由于 $4f$ 电子组元素配位场作用较弱, 当金属离子周围的配位体堆积到一定程度后, 配位体间的相斥作用阻止更多的配位体进入配位层, 当配位场稳定作用带来的能量降低不足以补偿配位体间相互斥力而引起的能量升高时, 两种效应将导致存在一种平衡状态, 表现为配位体的“堆

表 22.141 稀土萃合物的结构实例

配位数	离子电荷数	实 例
6	3	$[(C_6H_5)_4N]_3Ln(NCS)_6$ $Ln = Pr, Nd, Er, Y$ 等
7	3	$Eu(DPM)_3 \cdot DMSO$
8	3	$Nd(TTA)_3 \cdot 2(C_6H_5)_3PO$ $Nd(PMTPF)_3 \cdot 2(C_6H_5)_3PO$
9	3	$Ln(NO_3)_3 \cdot 2(C_6H_5)_3PO \cdot C_2H_5OH$ $Ln = Pr \rightarrow Ln, Y$ $Ln(NO_3)_3 \cdot 3DMSO$ Er, Yb, Ln 等
10	3	$[(C_6H_5)_4N]_3Ln(NO_3)_9$ $Ln = Sm \rightarrow Ln, Y$ 等
	4	$Ce(NO_3)_4 \cdot 2(C_6H_5)_3PO$
11	3	$[(CH_3)_4C_6H_4N]_3Ln(NO_3)_9$ $Ln = La - Er$
12	3	$[(C_6H_5)_4N]_3Ln(NO_3)_9$ $Ln = La - Nd$

DPM: 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮

HPMTPF: 1-苯基-3-甲基-4-三氟乙酰基吡啶-5

DMSO: 二甲亚砜

积程度”有一定的稳定范围,即“堆积程度”不能过高或过低,为了定量描述“堆积程度”,他们提出“立体角系数”(solid angle factor)的概念,设萃合物组成 $LnA_nB_mB_p\cdots$, 其中 Ln 为稀土离子, A, B, C , 分别代表各类配体, $n, m, p, \cdots$ 表示分子中配位体的个数. $SAF_A, SAF_B, SAF_C, \cdots$ 表示上述各类配位体的立体角系数, 稀土离子周围配位体堆积程度可用立体角系数之总和 SAS 表示, 则

$$SAS = nSAF_A + mSAF_B + pSAF_C + \cdots + \Delta i$$

式中 Δi 表示某一个三价稀土离子的校正系数, SAF 则可根据稀土离子和配位离子的半径、键长、键角数据计算而得。统计了对大量萃合物的计算结果, 认为对稀土络合物 $SAS = 0.76 \pm 0.1$ 为最佳堆积状态。大于或小于这一数值, 都将由于堆积过度或堆积不足而导致临界不稳定。由此决定了配位化合物的组成, 配位数也因此确定了。

以上配位球体的堆积饱和原理用于协同萃取的计算中, 可以预言或解释某一协萃物的生成。例如 HTTA 与稀土发生配位后, 形成 $Ln(TTA)_3$, 但它的立体角总和 SAS 比 0.76 小, 如果加

入一个或两个大小合适的中性配体 S, 则可使 SAS 进入 0.76 ± 0.1 的范围内, 生成稳定性更好的协萃络合物。实际上确实存在着 $\text{Ln}(\text{T}^{\text{T}}\text{A}) \cdot \text{S}_2$ 等一系列的协萃物(见表 22.142)。

这一理论成功之处是解释了不少实验现象, 也有一些成功的预言指导了合成。不足之处是它完全抛弃了化学键的概念, 而把稀土的配位只看成是一种几何的堆积。此外, SAS 的计算中对各种配体的立体角, 对每个稀土离子的 Δi 校正值都是经验数值, 不易为一般使用者所掌握。

(2) 丧失亲水性原理

如上所述, 金属离子以萃合物的形式被萃入有机相时, 金属离子周围的配位体有一定的堆积程度。但有时由于种种原因, 例如萃合物电中性的要求或空间阻碍等因素。配位体不能占据所有的配位空间, 这时往往有在萃取体系中大量存在的水分子进入萃合物, 这就使萃合物有一定的亲水性。这时, 如果加入另一种合适的萃取剂, 它可以将原萃合物中的水分子顶替下来形成油溶性更强的新萃合物, 金属离子的分配比因而得到提高。例如: 1-苯基-3-甲基-4-三氟乙酰基吡唑啉酮-5(HPMTFP)与 1-苯基-3-甲基-4-

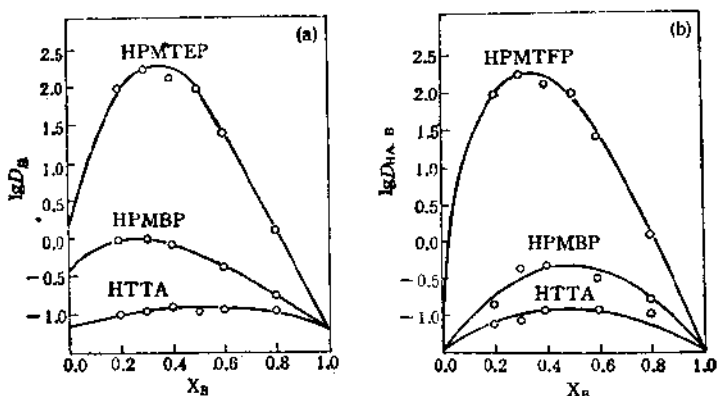


图 22.85 三种 β -双酮(HA)与 TPPO(B) 对铈的协同萃取

实验条件: $C_{\text{HA}}^0 + C_{\text{B}}^0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ pH = 3.81 $X_{\text{B}} = \frac{C_{\text{B}}^0}{C_{\text{HA}}^0 + C_{\text{B}}^0}$
 $C_{\text{HA}}^0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 25°C

苯甲酰基吡啶啉酮-5(HPMBP) 与 HTTA 都是 β -双酮类的优良萃取剂, 它们与中性磷(磷)类萃取剂可形成协萃体系。图 22.85 中表示出 HPMTFP-TPPO, HPMBP-TPPO 和 HTTA-TPPO 三种萃取体系对铈的协萃图, 由图 22.85(a) 可见, 当 TPPO 的摩尔分数等于零时, 即三种 β -双酮单独对铈萃取时其萃取能力顺序为 $\text{HPMTFP} > \text{HPMBP} > \text{HTTA}$; 当加入 TPPO 后, 由于协萃分配比 $D_{\text{HA}\cdot\text{B}}$ 的贡献, 铈的总分配比 D_{E} 都有不同程度的增加, 但协萃能力的大小仍保持了原来的顺序。图 22.85(b) 为同一套数据。经过处理后得出协萃分配比 $D_{\text{HA}\cdot\text{B}}$, 以 $\log D_{\text{HA}\cdot\text{B}}$ 对 TPPO 的摩尔分数作图时的协萃图。

HPMTFP 萃取稀土时, 用斜率法和饱和法都证明萃合物中稀土与 HPMTFP 的比例为 1:3。对固体萃合物的研究表明萃合物的分子式为 $\text{Nd}(\text{PMTFP})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。通过对其单晶 X 射线结构分析证明, 萃合物中 Nd 与八个氧配位, 其中六个氧来自三个双齿的 β -双酮, 另外二个氧由水分子所提供。这两个水分子可以被中性配体所取代, 对萃合物 $\text{Nd}(\text{PMTFP})_3 \cdot 2\text{TPPO}$ 的合成及结构研究证明了这一点。研究结果表明: 在 $\text{Nd}(\text{PMTFP})_3 \cdot 2\text{TPPO}$ 中铈也

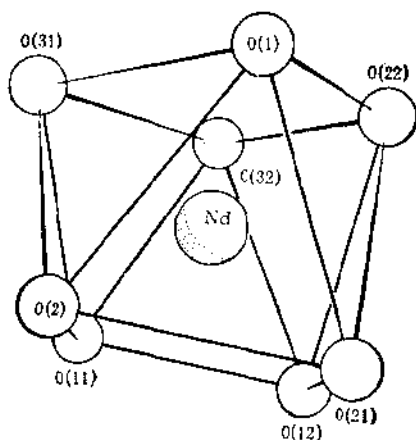


图 22.86 $\text{Nd}(\text{PMTFP})_3 \cdot (\text{TPPO})_2$ 分子中 Nd 的配位多面体

是八配位的。配位多面都具有四方反棱柱的对称性(见图 22.86)。所不同的是 $\text{Nd}(\text{PMTFP})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的两个水全部被配位能力比水强的中性配体 TPPO 所取代。由于萃合物中不再含有水分子, 铈的分配比因此得到大幅度的提高。图 22.87 是 $\text{Nd}(\text{PMTFP})_3 \cdot (\text{TPPO})_2$ 萃合物的分子透视图, 图 22.86 是 $\text{Nd}(\text{PMTFP})_3 \cdot (\text{TPPO})_2$ 分子中 Nd 的配位多面体。其中 O(1), O(2) 来自两个 TPPO, Nd—Op 平均键长为 $2.375 \text{ \AA}$ 。O(11), O(12); O(21), O(22); O(31), O(32) 分别表示来自三个与铈双齿键合的 β 双酮

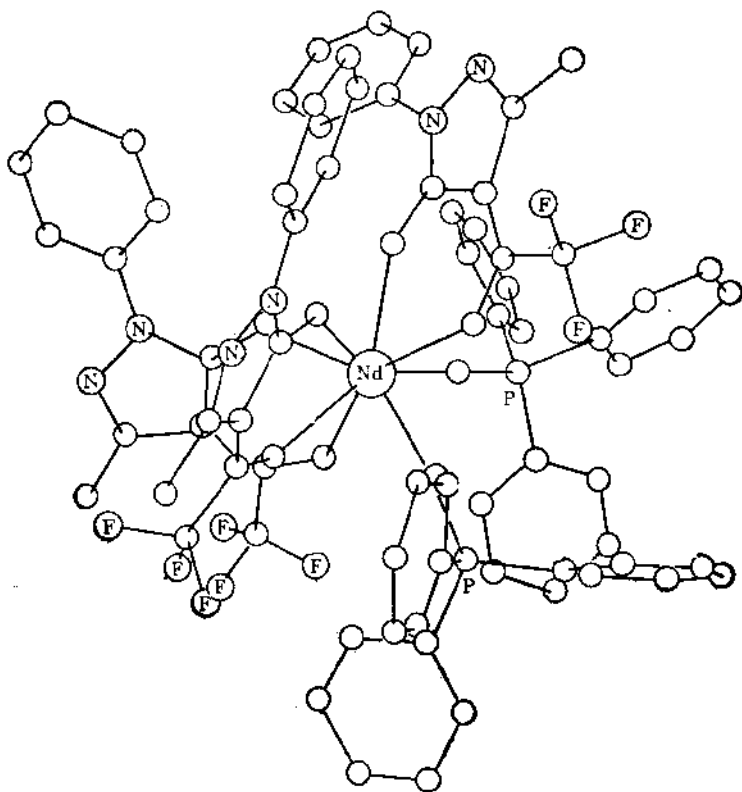


图 22.87 $\text{Nd}(\text{PMTFP})_3 \cdot (\text{TPPO})_2$ 分子结构透视图
(为简洁, 氢原子未标出)

上的六个氧。这六个 Nd—O 键平均键长 2.422 Å, 原子组 O(1), O(22), O(31), O(32) 构成一个近似的正方形, 而原子组 O(2), O(11), O(12), O(21) 组成另一个正方形, 两原子组各自组成的最小二乘平面间夹角为 1.4°, 即基本平行。合成 Nd(PMTFP)₃ · TPPO · H₂O 的尝试没有成功, 但 Nd(PMTFP)₃ · PMP · H₂O 的结构是已知的, 式中 PMP 为 1-苯基-3-甲基吡唑啉酮-5, 分子结构图见 22.88。

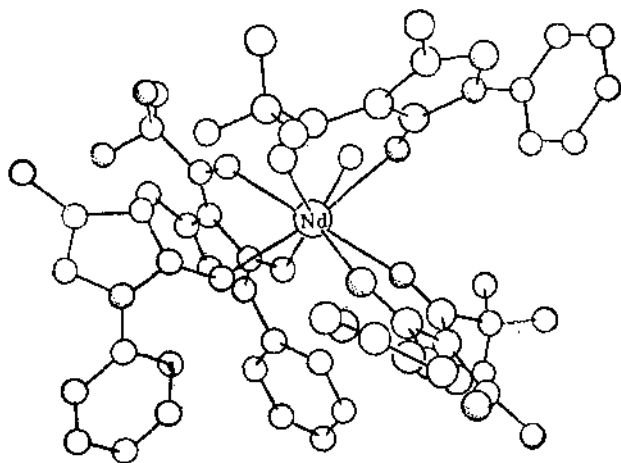
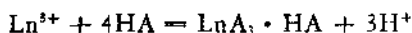


图 22.88 Nd(PMTFP)₃ · PMP · H₂O 分子结构透视图
(为简洁, 氢原子未标出)

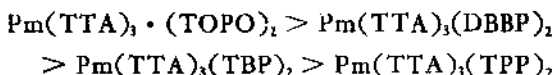
(3) 配位取代作用

配位能力强的配体能取代配位能力弱的配体。例如在有过量的螯合萃取剂 HA 存在时, 形成的萃合物中有时含有 HA 溶剂化分子如 MA₃ · HA, 这又叫作自协萃作用。这时如果加入中性萃取剂 S, 当 S 的配位能力比 HA 强, 它可将 HA 部分取代出来, 形成 MA₃ · xS, 因而产生协萃效应。例如:

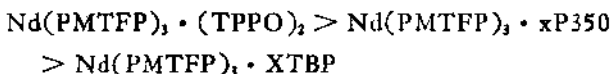


式中 HA 表示 HPMBP。

配位体的配位能力强弱,也影响协萃效应的大小,例如不同结构的中性膦(磷)类萃取剂,其配位能力随 $P=O$ 的碱性增加而增加即 $TOPO > DBBP > TBP > TPP$,它们与整合萃取剂 HTTA 对铜系或镧系元素发生协萃时,协萃反应平衡常数的大小有以下顺序:



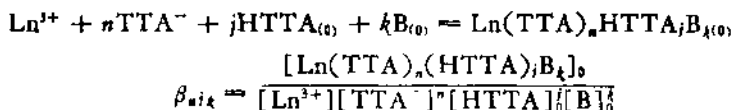
但对表 22.142 中 $Pm(TTA)_3(TPPO)_2$ 的稳定性为什么仅仅次于 $Pm(TTA)_3(TOPO)_2$ 而居其它三者之前尚无很好的解释。同样的现象在 HPMTFP 与中性膦(磷)类萃取剂对钹协同萃取时其总分配比也有类似顺序:



其原因有待进一步研究。

(4) 协萃效应随稀土系列的变化规律

HTTA-TBP, HTTA-P350 对稀土系列的协同萃取已经为不同作者所研究,虽然实验条件不尽相同,但数据有一定的可比性。表 22.143 中列出了有关体系对稀土元素系列的萃取平衡常数。表中 β_{ait} 为下列反应的平衡常数:



数据表明:(a)平衡常数随稀土离子半径的减小而增加,说明络合键有一定的电价成分。(b)当 HTTA-TBP 或 HTTA-P350 对稀土萃取时比 HTTA 单独对相应的稀土萃取时其萃取平衡常数都要大。这说明当 TBP 或 P350 被引入萃合物后,使萃合物的亲油性大大增加。由于 P350 的配位能力大于 TBP,因此相应的平衡常数也要大一些。(c)在实验范围内,HTTA-TBP 体系有两种萃合物存在,即 $Ln(TTA)_3 \cdot TBP$ 和 $Ln(TTA)_3 \cdot (TBP)_2$ 。而 HTTA-P350 体系在 Dy 之前主要以 $Ln(TTA)_3 \cdot (P350)_2$ 一

表 22.143 HTTA与中性磷(膦)类萃取剂对稀土元素的协同萃取

体系	Ln-HTTA-CCl_4	Ln-HTTA-TBP-CCl_4		$\text{Ln-HTTA-P350-CCl}_4$	
实验条件	$C_{\text{HTTA}} = 0.2 \text{ mol/L}$ $(\text{H}^+, \text{NaClO}_4) = 1 \text{ mol/L}$ $C_{\text{Ln}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ $23 \pm 2^\circ\text{C}$	$C_{\text{HTTA}} = 0.2 \text{ mol/L}$ $(\text{H}^+, \text{NaClO}_4) = 1 \text{ mol/L}$ $C_{\text{Ln}} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ $23 \pm 2^\circ\text{C}$		$C_{\text{HTTA}} = 0.1 \text{ mol/L}$ $\text{NaClO}_4 = 0.1 \text{ mol/L}$ $C_{\text{Ln}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$	
稳定常数	$\log \beta_{100}$	$\log \beta_{101}$	$\log \beta_{101}$	$\log \beta_{101}$	$\log \beta_{101}$
La	12.60			22.79	
Ce	13.14	22.12	19.39	23.28	
Pr	13.60	22.69	19.24	23.81	
Nd	13.78	22.73	19.83	23.92	
Pm	14.18	23.33	20.36		
Sm	14.45	23.33	20.22	24.63	
Eu	14.58			24.69	
Gd	14.73	23.42	20.84	24.70	
Tb	14.91	23.32	20.80	24.84	
Dy	15.15	23.31	20.72	24.69	21.06
Ho	15.26	23.37	20.89	24.47	21.16
Er	15.37	23.12	21.05	24.60	21.74
Tm	15.73	23.11	21.27	24.44	21.97
Yb	15.99	22.95	21.49	24.42	22.40
Ln	16.14	22.61	21.66	24.29	22.41
Y	15.33	23.04	20.96	24.57	21.41

种形式存在; 在 Ho 之后有 $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot (\text{P350})_2$ 和 $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot \text{P350}$ 两种形式存在。产生这一现象的可能原因一方面是由于 P350 配位能力比较强, 因此在空间允许的范围内比较容易生成二取代的 $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot (\text{P350})_2$, 而不生成 $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot \text{P350}$; 但

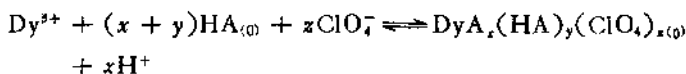
是随着原子序数的增加, 稀土离子半径在收缩, 由于空间堆积过度, 以致使一部分 $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot (\text{P350})_2$ 又转化为 $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot \text{P350}$ 。

3. 三元协同萃取体系

已知 HPMBP-DPSO-DAMP 及 HTTA-HPMBP-DAMP 等三元体系对稀土元素 Dy 有协同萃取效应, 今以前者为例, 说明在三元协萃体系中应用斜率法研究萃取的方法:

(1) HPMBP 单独对 Dy(III) 的萃取

在 $\text{Dy}^{3+}(1.00 \times 10^{-4} \text{M})/\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4(\text{pH} < 3.0, \mu = 0.1)/\text{HPMBP} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 体系中发生的萃取反应可表示为



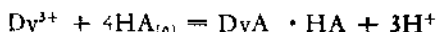
式中 HA 代表 HPMBP 的分子; A^- 表示 HPMBP 的阴离子, 平衡常数为 K_{xyz} 。

$$K_{xyz} = \frac{[\text{Dy}(\text{A})_x(\text{HA})_y(\text{ClO}_4)_z]_0 [\text{H}^+]^x}{[\text{Dy}^{3+}] [\text{HA}]_0^{x+y} [\text{ClO}_4^-]^z}$$

已知 ClO_4^- 与稀土的络合作用很小

$$K_{xyx} = \frac{D_1 [\text{H}^+]^x}{[\text{HA}]_0^{x+y} [\text{ClO}_4^-]^z}$$

固定温度、离子强度及有机相 HPMBP 浓度, 改变水相 pH 值, 测得一系列的分配比 D_1 , 以 $\log D_1$ 对 pH 作图, 得斜率为 3 的直线, 说明 $x = 3$ 。同理固定温度、水相离子强度和 pH 值, 改变 HPMBP 浓度, 测得一系列 D_1 , 以 $\log D_1$ 对 $\log [\text{HA}]_0$ 作图, 得斜率为 4 的直线, 说明 $x + y = 4$, 所以 $y = 1$ 。根据电中性原理, $x + z = 3$, 故 $z = 0$ 。从而得出 HPMBP 单独萃取 Dy(III) 的萃合物组成为 $\text{DyA}_3 \cdot \text{HA}$ 。萃取反应式可写为

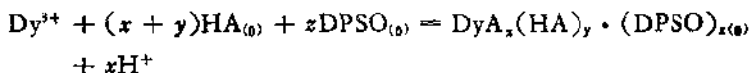


由实验数据得 $\log K_{310} = -2.54$ 。

(2) HPMBP-DPSO 二元协萃体系

在 $\text{Dy}^{3+}(1.00 \times 10^{-4} \text{mol/L})/\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4(\text{pH} < 3.0,$

$\mu = 0.1$)/HPMBP + DPSO(甲苯)体系中发生的萃取反应可表示为:



平衡常数为:

$$K_{syz} = \frac{[\text{DyA}_x(\text{HA})_y \cdot (\text{DPSO})_{z(0)}][\text{H}^+]^x}{[\text{Dy}^{3+}][\text{HA}]_0^{x+y}[\text{DPSO}]_0^z}$$

$$= \frac{D_{12}[\text{H}^+]^x}{[\text{HA}]_0^{x+y}[\text{DPSO}]_0^z}$$

式中
$$D_{12} = \frac{[\text{DyA}_x(\text{HA})_y \cdot (\text{DPSO})_{z(0)}]}{[\text{Dy}^{3+}]}$$

在本协萃体系中,由实验测定的分配比,实际上是 HPMBP、DPSO 单独萃取 Dy 的分配比 D_1 , D_2 及二者协同萃取 Dy 的分配比 D_{12} 之和,称之为 D_a ,因此:

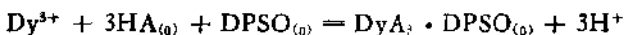
$$D_a = D_1 + D_2 + D_{12}.$$

在本协萃体系中, $D_2 \sim 0$, 所以 $D_{12} = D_a - D_1$. 在各实验条件下, D_1 可由已知的平衡常数计算得到,

实验中固定温度、离子强度及有机相 HPMBP 和 DPSO 的浓度,改变 pH 值,测得一系列的 D_a 值.再固定温度、离子强度和 pH 值,改变有机相中 HPMBP 或 DPSO 的浓度,又测得一系列的 D_a 值.由其中减去相应的 D_1 值,就可得一系列的 D_{12} 值.因为:

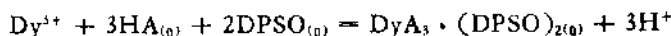
$$\log D_{12} = \log K_{syz} + x\text{pH} + (x + y)\log [\text{HA}]_0 + z\log [\text{DPSO}]_0$$

以 $\log D_{12}$ 分别对 pH, $\log [\text{HA}]_0$ 和 $\log [\text{DPSO}]_0$ 作图,得一系列直线,其斜率分别为 3, 得 $x = 3$; $x + y = 3, y = 0$, 在 $C_{\text{DPSO}}^0 < 0.025\text{mol/L}$ 时 $z = 1$. 当 $C_{\text{DPSO}}^0 > 0.0400$ 时, $z = 2$. 所以在 $C_{\text{DPSO}}^0 < 0.025\text{mol/L}$ 时,二元协萃络合物的组成为 $\text{DyA}_3 \cdot \text{DPSO}$, 协萃反应为:



$$K_{301} = \frac{D_{12}[\text{H}^+]^3}{[\text{HA}]_0[\text{DPSO}]_0}$$

由各实验条件可得一系列的 K_{301} 值, 平均数为 $\log K_{301} = -0.75$. 当 $C_{\text{DPSO}}^0 > 0.0400$ 时, 二元协萃产物为 $\text{DyA}_3 \cdot (\text{DPSO})_2$, 协萃反应为:

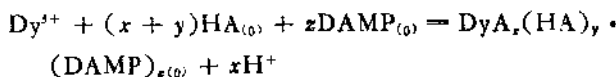


$$K_{302} = \frac{D_{12}[\text{H}^+]^3}{[\text{HA}]_0^3[\text{DPSO}]_0^2}$$

由此求得 $\log K_{302} = 0.84$.

(3) HPMBP-DAMP 二元协萃

在 $\text{Dy}^{3+}(1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}/\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4 (\text{pH} < 3.0, \mu = 0.1)/\text{HPMBP} + \text{DAMP}$ 甲苯体系中发生的萃取反应可表示为



平衡常数为

$$\begin{aligned} K'_{xyz} &= \frac{[\text{DyA}_x(\text{HA})_y \cdot (\text{DAMP})_{z(0)}][\text{H}^+]^x}{[\text{Dy}^{3+}][\text{HA}]_0^{x+y}[\text{DAMP}]_0^z} \\ &= \frac{D_{13}[\text{H}^+]^x}{[\text{HA}]_0^{x+y}[\text{DAMP}]_0^z} \end{aligned}$$

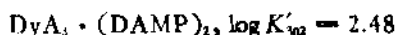
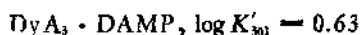
式中

$$D_{13} = \frac{[\text{DyA}_x(\text{HA})_y \cdot (\text{DAMP})_{z(0)}]}{[\text{Dy}^{3+}]}$$

$$\begin{aligned} \log D_{13} &= \log K'_{xyz} + x\text{pH} + (x+y)\log[\text{HA}]_0 \\ &\quad + z\log[\text{DAMP}]_0 \end{aligned}$$

在本体系中, DAMP 单独萃取 Dy^{3+} 的分配比 $D_3 \approx 0$, 故 $D_{13} \approx D_3 - D_1$.

以同法得到在这一体系中 $x=3, y=0$. 当 $C_{\text{DAMP}}^0 < 0.01 \text{ mol/L}$ 时 $z=1$; 当 $C_{\text{DAMP}}^0 > 0.01 \text{ mol/L}$ 时 $z=2$, 所以有二种萃合物即



(4) HPMBP-DPSO-DAMP 三元协萃体系

在 $Dy^{3+}(1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L/HClO}_4 + \text{NaClO}_4 (\text{pH} < 3.0, \mu = 0.1)/\text{HPMBP-DPSO-DAMP}$ (甲苯) 体系中, 发生的协萃反应式可表示为:

$$\begin{aligned} Dy^{3+} + (x+n)HA_{(0)} + yDPSO_{(0)} + zDAMP_{(0)} \\ = DyA_x(HA)_n \cdot (DPSO)_y(DAMP)_z_{(0)} + xH^+ \\ K_{x,y,z} = \frac{[DyA_x(HA)_n(DPSO)_y(DAMP)_z]_{(0)}[H^+]^x}{[Dy^{3+}][HA]_0^{x+n}[DPSO]_0^y[DAMP]_0^z} \\ = \frac{D_{123}[H^+]^x}{[HA]_0^{x+n}[DPSO]_0^y[DAMP]_0^z} \end{aligned}$$

式中

$$D_{123} = \frac{[DyA_x(HA)_n \cdot (DPSO)_y(DAMP)_z]_{(0)}}{[Dy^{3+}]}$$

$$\begin{aligned} \log D_{123} = \log K_{x,y,z} + x\text{pH} + (x+n)\log[HA]_0 \\ + y\log[DPSO]_0 + z\log[DAMP]_0 \end{aligned}$$

在此协萃体系中 $Dy(\text{III})$ 在两相中的总分配比 D_a 等于 HA , $DPSO$, $DAMP$ 单独萃取 Dy 的分配比(D_1, D_2, D_3), 二元协同萃取 Dy 的分配比(D_{12}, D_{13}, D_{23})及三元协同萃取 Dy 的分配比 D_{123} 之和, 即

$$D_a = D_1 + D_2 + D_3 + D_{12} + D_{13} + D_{23} + D_{123}$$

在本实例中 $D_1 \approx 0, D_2 \approx 0, D_{23} \approx 0$, 故

$$D_{123} = D_a - D_1 - D_{12} - D_{13}$$

实验中在各具体条件下测得 D_a , 再利用已知的 HA 单独萃 Dy , HA - $DPSO$, HA - $DAMP$ 二元协萃 Dy 的平衡常数计算出各相应条件下的 D_1, D_{12}, D_{13} , 这样就可以计算出 D_{123} 。

实验中固定温度、水相离子强度及有机相中三种萃取剂总度, 改变 pH 值, 测得一系列的 D_a 值。然后固定温度、水相离子强度和 pH 值及固定有机相中两种萃取剂的浓度, 改变第三种萃取剂的浓度, 测得一系列的 D_a 值。以 $\log D_{123}$ 分别对 pH , $\log[HA]_0$, $\log[DPSO]_0$ 及 $\log[DAMP]_0$ 作图, 直线斜率分别为 $x=3, x+n=3, y=1, z=1$, 故三元协萃络合物的组成为: $DyA_3, DPSO \cdot$

表 22.144 HA + DPO + DAMP 三元协同萃取 Dy

改变 pH, $C_{Dy}^0 = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\mu = 0.1$, $[\text{HA}]_0 = 2.97 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{DAMP}]_0 = 9.92 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{DPO}]_0 = 9.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

pH	D_E	D_1	D_{12}	D_{13}	D_{123}	$\log D_{123}$	$\log K_{123}$
2.05	2.06	0	0.07	1.59	0.40	-0.40	2.04
2.18	5.01	0.01	0.16	4.17	0.67	-0.17	1.87
2.33	15.0	0.02	0.45	11.0	3.5	0.55	2.14
2.45	38.4	0.05	1.04	30.1	7.2	0.86	2.09

改变 HA 浓度, $C_{Dy}^0 = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\mu = 0.1$, pH = 2.36, $[\text{DAMP}]_0 = 9.92 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{DPO}]_0 = 9.98 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

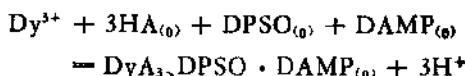
$[\text{HA}]_0 \times 10^{-3}, \text{ mol/L}$	$\log [\text{HA}]_0$	D_a	D_1	D_{12}	D_{13}	D_{123}	$\log K_{123}$
1.48	-1.83	1.87	0	0.06	1.42	0.39	-0.41
1.98	-1.70	4.51	0	0.14	3.35	1.02	-0.01
2.47	-1.61	8.78	0.01	0.26	6.90	1.61	0.21
2.97	-1.53	14.6	0.02	0.46	11.0	3.12	0.49

表 22.144 (续)

改变 DPSO 浓度, $C_B^0 = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\mu = 0.1, \text{pH} = 2.36, [\text{HA}]_0 = 2.97 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ [DAMP] ₀ = $9.91 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$									
[DPSO] ₀ × 10^4 mol/L	log[DPSO] ₀	D_B	D_i	D_{12}	D_{13}	D_{112}	log D_{112}	log K_{111}	
4.99	-2.30	13.0	0.02	0.23	11.0	1.8	0.24	2.14	
7.48	-2.13	13.8	0.02	0.34	11.0	2.4	0.39	2.11	
9.98	-2.00	14.6	0.02	0.46	11.0	3.1	0.49	2.09	
15.0	-1.82	16.2	0.02	0.68	11.0	4.5	0.65	2.07	

改变 DAMP 浓度, $C_B^0 = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\mu = 0.1, \text{pH} = 2.36, [\text{HA}]_0 = 2.97 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ [DPSO] ₀ = $9.98 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$									
[DAMP] ₀ × 10^{-3} mol/L	log[DAMP] ₀	D_B	D_i	D_{12}	D_{13}	D_{112}	log D_{112}	log K_{111}	
2.44	-2.61	3.29	0.02	0.46	2.06	0.75	-0.12	2.05	
4.92	-2.31	6.30	0.02	0.46	4.28	1.54	0.19	2.09	
7.41	-2.13	10.0	0.02	0.46	7.33	2.2	0.34	2.06	
9.91	-2.00	14.1	0.02	0.46	11.0	2.6	0.41	2.01	
14.9	-1.83	24.5	0.02	0.46	19.2	4.8	0.68	2.10	

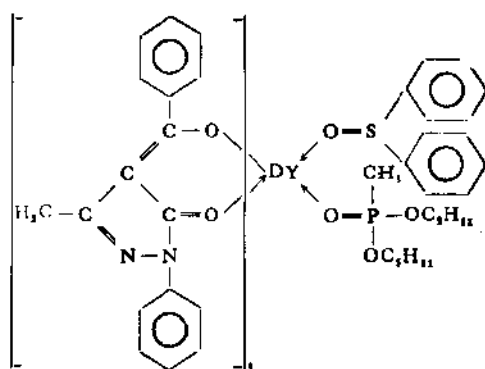
DAMP, 反应式如下:



平衡常数

$$K_{3011} = \frac{D_{123}[\text{H}^+]^3}{[\text{HA}]_0^3[\text{DPSO}]_0[\text{DAMP}]_0}$$

表 22.144 的数据取平均值, $\log K_{3011} = 2.07$ 。推测三元络合物的结构式可能是:



4.4 四分组效应

镧系元素中由于 4f 电子的依次填充,使其许多性质都随之呈现规律性的变化,其中“四分组效应”是得到广泛研究的变化规律之一。它是镧系元素化学中的一条重要规律。但是由于它的发现及资料的积累多数与液-液萃取,萃取色层以及离子交换有关,所以我们把它放在这一章里作一简要介绍。

早在 1959 年, H. A. C. McKay 等在研究 TBP 萃取稀土时就发现在低酸度下, $\log D-Z$ 呈现奇偶效应。即将元素的分配比的对数对原子序数作图时有这样一种现象:当 Z 为奇数时, $\log D$ 对 Z 为一条平滑的曲线;当 Z 为偶数时, $\log D$ 对 Z 也为一条平滑

的曲线。而且 Z 为奇数的曲线位于 Z 为偶数的曲线下方, 随后 D. F. Peppard 等在研究酸性磷酸酯对镧系元素的萃取规律时也观察到奇偶效应。他们在全面系统地十五个镧系元素进行研究并改进所用物质纯化方法后, 发现在自己所研究的各种萃取体系中, 其 $\lg D-Z$ 的图形均适合一种四分组变化规律, 即“在十五个镧系元素的液-液萃取体系中, 以 $\lg D-Z$ 作图, 能够用四条平滑的曲线将图上描出的十五个点分成四个四元组, 钆的那一点为第二组和第三组所共用, 第一组和第二组的曲线延长线在 60 号和 61 号元素之间的区域相交, 第三组和第四组的曲线延长线在 67 和 68 号元素之间的区域相交。”这就是所谓的四分组效应, 并于 1968

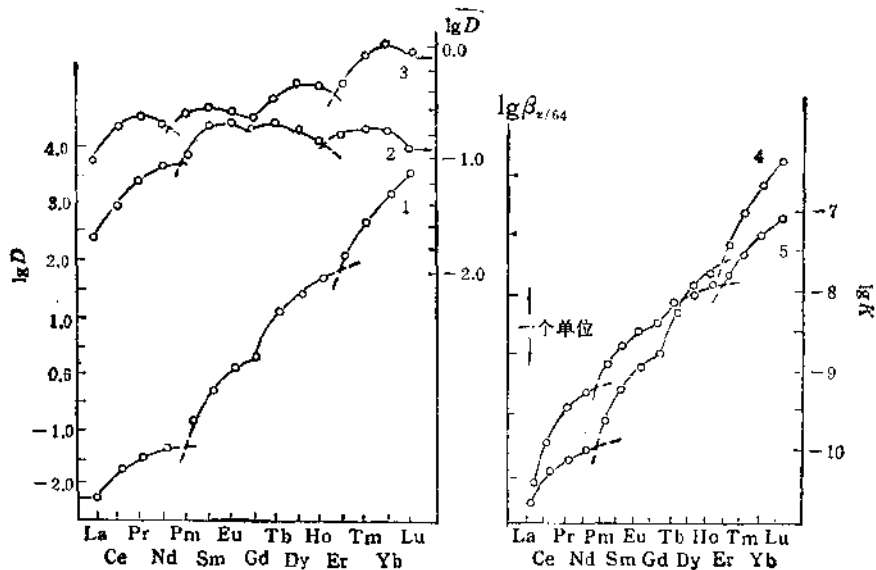


图 22.89 几组典型的四分组曲线

- (1) 用 HDEHP (二(2-乙基己基)磷酸) 萃取镧系元素;
- (2) 用石油亚砷萃取镧系硫酸盐;
- (3) 用三(1-甲基己基)磷萃取镧系氯化物;
- (4) HDEHP (正庚烷稀释)-HCl 体系;
- (5) HTTA (CCl_4 为溶剂)- NaClO_4 体系。

年首次在第五次国际萃取会议上提出。

图 22.89 示出了几条典型的四分组曲线。

应该指出,曲线 4, 5 并不是以 $\log D$ 为纵坐标, 曲线 4 选用了各元素对钆的分离系数 β 的对数, 曲线 5 采用了平衡常数 K 的对数。无论在何种情况下, 四分组效应都是明显的, Peppard 从 4f 族元素的共同特性联想到 5f 族元素的四分组效应, 结果在三价锕系元素中也发现了类似的变化, 从而确定四分组效应是 f 族元素的共同特性。

大致是在同一时期 I. Fidelis 等在研究 HEHBP (2-乙基己基苯基磷酸) 萃取稀土时, 发现以分离系数对原子序数作图, 以钆为中点, 可分为两个形状相似的图形, 图 22.90 中分别有两个极大和极小值。他们将这种规律性称之为双-双效应。尽管温度对不同的稀土离子有不同的影响, 轻稀土的分配比随温度的升高而稍增大, 重稀土的分配比随温度的升高而减小, 但仍然可以观察到双-双效应的存在。

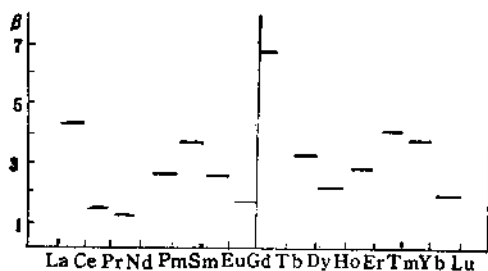
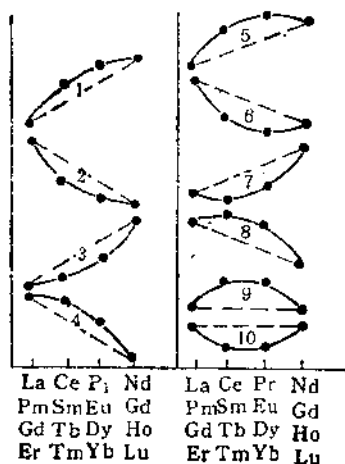


图 22.90 HEHBP 作萃取剂时相邻稀土元素的分离系数

稍后, A. И. Михайличенко 通过对一些不同类型的中性萃取体系及不同结构的羧酸对稀土的萃取之后, 结合前人已发表的工作, 把四分组效应分为三种类型, 第一种类型是各分组的 $\log D$ 均随 Z 的增大而单调上升(图 22.89 中曲线 1); 第二种类型是各组的 $\log D$ 有的随 Z 增大而单调上升, 有的则不是(图 22.89 曲线 2); 第

三种类型是各分组的 $\log D$ 均不随 Z 的增大而单调上升(图 22.89 曲线 3)。至于各分组的 $\log D-Z$ 的变化情况,则可以归纳出 10 种类型(图 22.91)。

- 1) 凸形上升曲线 如 HDEHP-非极性溶剂体系的四个分组
- 2) 凹形下降曲线 如壬基磺酸-EDTA 体系的 I 分组
- 3) 凹形上升曲线 如-HDEHP-DTPA + 乳酸的 II 分组
- 4) 凸形下降曲线 如甲基膦酸二甲庚酯-HCl 体系的 III 分组
- 5) 具有极大值的凸形上升曲线 如 TBP-HNO₃ 体系的 II 分组



- 6) 具有极小值的凹形下降曲线
- 7) 具有极小值的凹形上升曲线
- 8) 具有极大值的凸形下降曲线
- 9) 水平凸形曲线 如甲基膦酸二甲庚酯-HCl 体系的 I, II 分组
- 10) 水平凹形曲线 如 HEDTA 体系的 III 分组

图 22.91 四分组效应中 $\log D-Z$ 曲线的基本类型

从图 22.91 可以看到型式 1, 2, 5, 6 中各分组前两个相邻元素的分离系数 β 较大, 而后两个相邻元素的分离系数 β 较小; 型式 3, 4, 7, 8 中则恰好相反, 即后两个相邻元素的分离系数 β 值较大。型式 9, 10 则是第 2, 3 两相邻元素的分离系数较小, 而 1, 2 和 3, 4 元素之间分离系数稍大些。利用这些特点可以选择适宜的体系进行某些相邻的镧系元素的分离。

1975 年 S. P. Sinha 将镧系及铈系元素的某些物理化学性质, 如电离势、标准氧化还原电位、络合物稳定常数、有关的光谱参

数等对相应元素的总轨道角动量(L)作图,发现图形呈斜W形,即得到四段“斜W”形的直线,称之为“斜W效应”。这实际上是四分组效应的另一种表达形式,因为性质对原子序数作图时,原子序数是单调上升的,而当用轨道角动量量子数 L 对性质作图时, L 是周期变化的。

四分组效应的本质是什么? 这引起了许多科学工作者的兴趣。表 22.145 列出了三价镧系元素离子基态电子的排布。从中可以看到: 以 Gd 为界时, Gd 前后镧系元素离子的基态光谱项都可以归纳为两个小组,即 Gd 以前的 La, Ce, Pr, Nd 和 Pm, Sm, Eu, Gd 以及 Gd 以后的 Tb, Dy, Ho 和 Er, Tm, Yb, Lu。所以四分组效应可以说是镧系元素离子 $4f^q$ 电子构型变化规律的反映。

表 22.145 三价镧系元素离子基态电子排布及电子排斥能计算的有关参数

三价离子	$4f$ 电子数	基态 光谱项	E^1 (电子伏特)	E^3 (电子伏特)	e_1 (E^1 的系数)	e_3 (E^3 的系数)
La	0	1S_0				
Ce	1	$^2F_{5/2}$			0	0
Pr	2	3H_4	0.56389	0.0579	-9/13	-9
Nd	3	$^4I_{9/2}$	0.58758	0.0602	-27/13	-21
Pm	4	4I_4	0.61019	0.0652	-54/13	-21
Sm	5	$^6H_{5/2}$	0.68152	0.0689	-90/13	-9
Eu	6	7F_0	0.69095	0.0691	-135/13	0
Gd	7	$^8S_{7/2}$	0.71420	0.0722	-189/13	0
Tb	8	7F_6	0.74655	0.0755	-135/13	0
Dy	9	$^6H_{15/2}$	0.75872	0.0756	-90/13	-9
Ho	10	5I_8	0.79851	0.0774	-54/13	-21
Er	11	$^4I_{15/2}$	0.83934	0.0802	-27/13	-21
Tm	12	3H_6	0.88552	0.0836	-9/13	-9
Yb	13	$^3F_{7/2}$			0	0
Lu	14	1S_0				

为了定量的讨论四分组效应, L. J. Nuget 引用了 Jørgensen 对 f^q 组态电子间排斥能的近似处理公式对镧系和锕系中的情况作了分析。他认为具有 f^q 电子组态的电子间排斥能 H , 与电子数 q 有关, 正是由于 H 随 q 的变化, 表现为宏观性能上的四分组效应。

已知 Jørgensen 的计算公式为:

$$H_r = e_0 E^0 + e_1 E^1 + e_2 E^2 + e_3 E^3$$

式中 e_0, e_1, e_2, e_3 均是可根据量子力学计算得到的系数, E^0, E^1, E^2, E^3 的数值则可通过精密发射光谱或吸收光谱测定后推算得到, 其中

$$e_0 = \frac{q(q-1)}{2}$$

即 H_r 的第一项随 q 增大而单调增大, 它对 H_r 无周期变化的贡献; 基态时 e_2 有关的各函数均趋于零, 所以 $e_2 E^2$ 项可忽略不计。又知

$$e_1 = \frac{9}{8} \left\{ \langle s(s+1) \rangle - s(s+1) \right\}$$

而

$$\langle s(s+1) \rangle = \frac{3}{4} q \left[1 - \frac{(q-1)}{4l+1} \right]$$

对于 f 电子, $l = 3$, 于是

$$\langle s(s+1) \rangle = \frac{3}{4} q \left[1 - \frac{(q-1)}{13} \right]$$

由此

$$e_1 = \frac{9}{8} \left[\frac{3}{4} q \left(1 - \frac{q-1}{13} \right) - s(s+1) \right]$$

由表可以看到 e_1 随 q 变化而变化, 当 $q = 7$ 时有极大值, 若以 $e_1 E^1$ 的乘积对 q 作图, 得到图 22.92 中的实线, 它在 f 即 Gd 处出现峰值, 这显然反映出半充满效应。

现在再看 $e_3 E^3$ 项, 由表 22.145 中看到 E^3 项的数值虽然随 q 仍是单调上升的, 但 e_3 项出现了周期的变化。若以 e_3 乘以 E^3 对

q 作图,则得到图 22.92 中的虚线,它在 f^{3-4} 和 f^{10-11} 处,即 Nd^{3+} — Pm^{3+} 和 Ho^{3+} — Er^{3+} 之间出现两个较小的峰值。这说明在 f , f^{3-4} , f^{10-11} 三处呈稳定结构,而四分组效应中的三个交点也正好落在这三个位置上,从而解释了四分组效应。不过 f^{3-4} , f^{10-11} 这两个峰值比 f 处的峰值约小 6 倍,这表明 $\frac{1}{4}$ 和 $\frac{3}{4}$ 充满效应较 $\frac{1}{2}$ 充满效应约小 6 倍。在化学反应中这么小的稳定能往往不易为人们所察觉,除非实验进行得很精确。正是这种原因使得四分组效应的发现较钚断效应要晚。

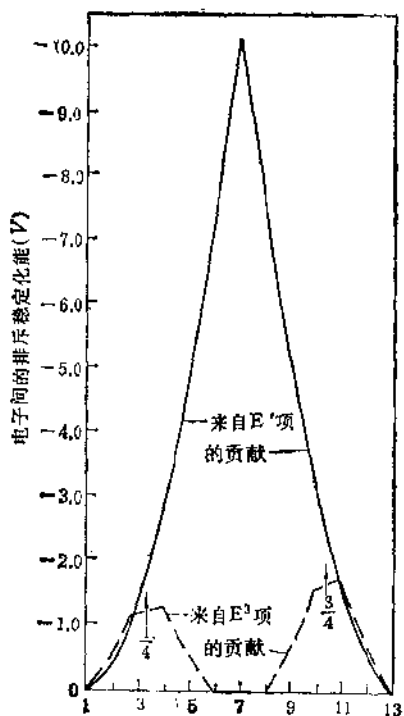


图 22.92 在 $4f^n$ 各组态中,基态电子间排斥稳定化能随 q 变化的曲线

应该指出,这里所讨论的都是当离子没有受任何外界势场作用的情况,实际上稀土离子在发生化学反应中要受到介质和配体的势场作用。如在萃取过程中,稀土离子存在于水相或有机相时要受到水分子或有机分子的配位作用,在这时 E^1 项和 E^3 项的数值将有所变化,而且不同介质中改变的正负值也不同,因此在不同的体系中,虽然 $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$ 充满效应都同样存在,但四分组效应是整个体系变化的净结果,它们肯定会存在一定的差异,这种差异不但使我们得到了上面所归纳的各种类型的曲线,而且在有些体系中还没有观察到四分组效应。这说明四分组效应

不仅与稀土离子内在结构有关,而且还与外界条件有关。目前,我们还不能对四分组效应加以预测或定量计算。有关四分组效应的理论有待深化,有关四分组效应的材料也有待进一步的积累。

近年来,倪嘉缙等推导出稀土离子的电子云密度分布存在四分组效应。数据见表 22.146。表中 J 为 $4f^q$ 电子组态的总角量子数; Q 为 $4f$ 电子的四极矩, α 是由量子力学计算得到的常数。它们之间存在以下关系:

$$Q \propto J(2J-1)\alpha$$

表 22.146 稀土离子基态 $4f$ 电子的 α 及 Q 值

离 子	J	α	Q
Ce	5/2	-0.0571	-0.571
Pr	4	-0.0210	-0.588
Nd	9/2	-0.00643	-0.231
Pm	4	+0.00771	+0.216
Sm	5/2	+0.00413	+0.413
Eu	0	—	—
Gd	7/2	0	0
Tb	6	-0.0101	-0.667
Dy	5/2	-0.00635	-0.667
Ho	8	-0.00222	-0.266
Er	15/2	+0.00254	+0.266
Tm	6	+0.0101	+0.667
Yb	7/2	+0.0318	+0.667

即 $4f$ 电子的四极矩正比于 $J(2J-1)\alpha$ 。如果用一个椭球模型来描述四极矩的电荷分布,那么 Q 的符号表示椭球延伸的方向, Q 为正表示椭球长轴在 Z 轴方向; Q 为负值表示椭球长轴在 X 轴方向。 $|Q|$ 的数值大小则表示椭球各向异性的程度。数据表明 $4f^7$ 电子组态(当然还有 $4f^9, 4f^{14}$)的 Q 值为零,说明它的电子云分布为中心对称的球体,其余则为椭球形。按照 Q 的符号它们可分为四个小组,即

Ce-Pr-Nd Fm-Sm-Eu Tb-Dy-Ho Er-Tm-Yb

它们可形象地用图 22.93 表示。如果以原子序数对 $|Q|$ 作图,得

四条平滑曲线,如图 22.94。

他们认为正是由于 $4f$ 电子云分布的各向异性,在电子云延伸的某一个方向更有利于稀土离子与配体间生成共价键,并假定 $4f$ 电子对共价键的贡献取决于 $4f$ 电子云的各向异性的程度,即 $|Q|$ 值的大小。由于 $|Q|$ 值存在着四分组效应,因此与共价键有关的各种物理化学性质也存在着四分组效应。当然在共价键形成的过程中, $4f$ 电子不是唯一的影响因素。例如离子半径, $5d$ 轨道都将有所贡献。正是这个缘故,镧系收缩,离子半径随原子序数增大而变小,它与电子云四极矩的四分组效应二者可合成一条斜的波形曲线,这是在大多数情况下所观察到的四分组效应的表现形式。

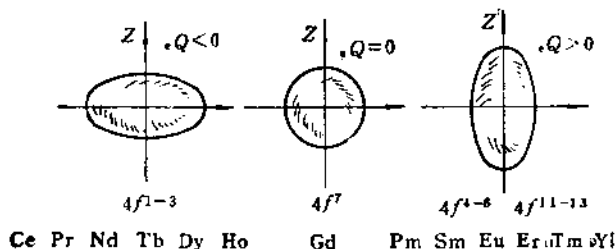


图 22.93 稀土离子 $4f$ 电子云的椭球模型

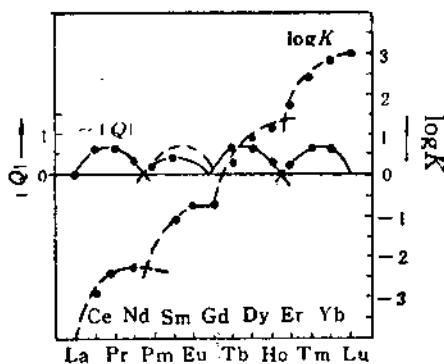


图 22.94 $|Q|$ 及 $\log K$ 随原子序数的变化

他们还指出,这种四分组效应只与中心离子和配体间的共价键有关的性质有联系。而在弱的配位环境中,由于 $5d^2 5p^6$ 电子的有效屏蔽, $4f$ 电子云的这种分布常常没有表现出来。这是“纯”离子型化合物中一般观察不到四分组效应的原因。

参 考 文 献

- [1] 稀土编写组编著,稀土上册,第八、九、十章,冶金工业出版社(1978).
- [2] 徐光宪、王文清、吴瑾光、高宏成、施鼎著,萃取化学原理,上海科学技术出版社(1984).
- [3] Jr. Gschneider(ed.), Handbook on the physics and Chemistry of Rare Earth, Vol.3, Chapter 25(1979).
- [4] 秦启宗、毛家骏、金忠翻、陆忠仁,化学分离法,第二、三、四章,原子能出版社(1984).
- [5] 袁承业、叶伟贞、马恩新、吴甫炳、严小敏,中国科学, B 辑,第 7 期, 597—606(1982).
- [6] Huang Chun-Hui, Xu Rong-Fang and Xu Guang-Xian, Solvent Extraction and Ion Exchange, 7(3), 489—497(1989).
- [7] 袁承业、叶伟贞、马恩新、王国梁、龙海燕、谢继发、蔡秀清、周永昌,中国科学, B 辑,第 3 期, 193—203(1982).
- [8] 马恩新、严小敏、王三益、龙海燕、袁承业,中国科学, B 辑,第 5 期, 565—573(1981).
- [9] 吴瑾光、施鼎、高宏成、陈真、郭海、翁诗甫、徐光宪,中国科学, B 辑,第 12 期, 1071—1079(1983).
- [10] Cheng-Min Liu, Yu-Zhen Han, Zuo-Hua Pan, Ni-Cheng Shi and Li-Bing Lial, Book of Abstracts, XXV International Conference on Coordination Chemistry, A2-191(1987).
- [11] Hsu Kwang-Hsien (Xu Guang-Xian), Huang Chun-Hui, King Tien-Chu and Li Biao-Guo, Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Belgium, Vol.3, 80—82(1980).
- [12] Huang Chun-Hui, Jin Tian-Zhu, Li Biao-Guo, Li Jun-Ron and Xu Guang-Xian, Proceedings of International Solvent Extraction Conference, München, F.R. German, 214—221 (1986).
- [13] Huang Chun-Hui, Deng An-Ping, Yan Chun-Hua and Xu Guang-Xian, Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Moscow, USSR, Vol. 1, 226—228(1986).
- [14] 彭立娥、陈金榜、郑发忠、王文清,北京大学学报(自然科学版),第 5 期, 13—20(1984).
- [15] L.J.Nugent, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3485—3491(1970).
- [16] Mao Xi-An, Shen Lian-Fang and Ni Jia-Zhan, J. Mol. Sci., Vol.3, 205—210(1985).

22.5 稀土金属及其合金

5.1 绪 论

稀土性质活泼其氧化物又很稳定,所以自 1794 年发现“钇土”直到 1826 年才由 C. G. Mosander 用金属钠、钾还原无水氯化铈制得了含杂质很多的金属铈。后来,在 1875 年 W. Hillebrand 和 T. Norton 又用稀土氯化物熔盐电解法制备了少量不纯的金属铈、镧和镨钕混合金属。但这些仅是实验研究工作。

稀土工业的发展是从 1893 年开始的。当时为了从独居石中提取气灯纱罩用的硝酸钍,而生产了大量的稀土化合物。在 1903 年稀土金属用于打火石的发现促进了混合稀土金属工业生产。但在以后的几十年间稀土金属、合金生产和应用的发展都是缓慢的。直到 20 世纪 40 年代末,科学家和工程师们才逐渐地完善和发展了金属热还原和熔盐电解法从稀土卤化物中冶炼工业纯稀土金属、合金以及用物理冶金的方法提纯稀土金属和制备稀土金属单晶。

稀土金属的化学性质很活泼,仅次于碱金属和碱土金属。它的活泼性与原子半径有关。稀土金属的原子半径除铈($2.04 \times 10^{-10} \text{ m}$)和镱($1.94 \times 10^{-10} \text{ m}$)外,从镧($1.877 \times 10^{-10} \text{ m}$)至镨($1.734 \times 10^{-10} \text{ m}$)逐渐减小。因此其活泼性由镧至镨递减;由钇(原子半径 $1.641 \times 10^{-10} \text{ m}$)、钇(原子半径 $1.801 \times 10^{-10} \text{ m}$)至镧原子半径递增。但是镧系金属的原子半径和离子半径远比过渡族金属的大,因此稀土金属容易失去电子与许多元素起化学作用。稀土金属极易与氧、硫、氮、氢以及其他金属作用,生成相应的化合物。稀土金属的这些性质都在生产和科研的实践中得到应用。

稀土金属的燃点较低,如铈为 165°C ,镨为 290°C ,钕为 270°C 。

目前稀土元素及其化合物在国民经济中得到广泛地应用。它的应用实例达数百种之多,可称谓纷繁尽致。但在这些应用中,主要是使用稀土的含氧化合物、卤化物、硫属化合物等,而稀土金属和稀土中间合金则主要是用于打火石、黑色和有色冶金。稀土金属具有很高的化学活泼性,它是钢和有色金属及其合金(如铝、镁、铜合金)的很好的脱氧、脱硫和变质剂,同时也能起到微合金化作用。因此添加稀土金属可提高这些材料的强度、韧性、抗腐蚀和其他物理性能。稀土金属及其中间合金还是球墨铸铁的球化剂,蠕墨铸铁、灰铸铁以及合金铸铁(如无磁、耐酸高硅铸铁)等的变质剂。这些应用已具有了工业规模。自1972年以来,稀土金属及其中间合金用于冶金工业的销售量占稀土总销售量的三分之一。

稀土金属与过渡族金属间化合物的性能及应用的研究是从70年代初开始发展的。其中突出的是稀土钴和NdFeB型的永磁合金和LaNi₅型金属间化合物贮氢材料。稀土钴永磁合金具有剩磁、矫顽力和磁能积都高的优点,而且居里点亦高,因此它广泛地用于发电机、各种马达、行波管和各种仪表的永磁场,促进了这些装置的小型化。LaNi₅型稀土贮氢材料具有吸氢容量大、放氢速度快和吸氢与解吸是可逆的优点,并有提纯氢的作用,因此它已用于氢的贮存和高纯氢源。

稀土金属与难熔、轻、重有色金属都能生成一系列化合物并已绘制了二元合金相图。但对这些化合物性质的研究还很不充分。

稀土元素也能与第四族、第五族、第六族和第七族主族元素化合,生成化合物。但这些化合物大部分是用稀土化合物如Ln₂O₃与相应的元素或化合物合成的。它们的合成方法和性质用途不是本章叙述的范畴。

5.2 稀土金属及其合金的制备

5.2.1 熔盐电解制备稀土金属及其合金

1. 概述

熔盐电解是工业生产稀土金属（尤其钪组混合稀土或单一稀土金属）的主要方法。世界年产稀土金属量约 4000—5000t。熔盐电解成为生产稀土金属的主要方法是因为电解法生产成本较金属热还原法低且设备简单。

工业上采用熔盐电解法生产钪组稀土金属，这些金属用途广，用量大价格便宜，并且熔点较钪组稀土金属的低，便于使用。熔盐电解法亦适用于制备钇组稀土金属。为了克服钇组稀土金属熔点高给电解工艺和材质带来的困难，近年来研究了高温密闭电解槽和以金属阴极如锌、镁等电解合金的工艺，制备钇组稀土合金。

目前主要采用的稀土熔盐电解体系是稀土氯化物-碱金属氯化物熔盐体系。它在 850—1000℃ 具有较好的物理化学和电化学性质且价格便宜。缺点是电解电流效率较低，阳极氯气产生公害。为了改善此种情况，自 60 年代初研究和开发了稀土氧化物在氟化物体系中电解制备稀土金属的工艺和设备。研究结果表明，虽然这种方法能提高电流效率和避免阳极气体的公害，但它要求更严格的操作和需用耐氟盐的材料，成本也较高。目前，世界主要的稀土金属生产厂家，如西德的 Th. Goldschmidt 公司，美国的 Ronson Metals 公司，我国的跃龙化工厂等都采用氯化物体系电解生产钪组稀土金属。

稀土金属熔融盐电解法远不如镁、铝熔融盐电解法成熟。目前对稀土氯化物-碱金属氯化物或稀土氟化物熔融盐体系的物理化学性质和电化学性质的研究还不充分、不系统，从而影响了稀土金属熔融盐电解工艺技术的提高。稀土金属熔融盐电解工艺上要解决的主要问题是，研究合理的工业槽型、降低能耗、提高电流效率、提高稀土金属的收率和纯度。

2. 稀土熔融盐电解工艺的基本原理

稀土金属电解采用的熔融盐体系有两种，一是 $\text{LnCl}_3\text{-KCl}$ (NaCl) 体系，二是 $\text{LnF}_3\text{-LiF-BaF}_2$ 体系。两种熔盐体系都是离子溶液，因此都具有良好的电导和离子迁移。在电化学上都能构成化学电池（纯的单一的盐能构成可逆的原电池，如 $\text{Ln/LnCl}_3/$

Cl_2)。在这样的熔盐体系中加入惰性电极(如铂阴极、石墨阳极)并通过直流电(即在两极之间加一定的直流电压),将发生与化学电池相反的作用,即电解;对氯化物体系来说,在阴极上析出稀土金属,在阳极上放出氯气。

(1) 熔融盐分解电压和电极电位

很明显,在一个能构成化学电池的熔融盐体系中,为了能发生电解作用必须在外电路加上方向与化学电池电势方向相反的直流电压,且要达到一定的数值。这个能保持长时间进行电解所需要的最小的外电压值称为该盐浴的分解电压。

分解电压与化学电池的电动势(即电极电位)有何关系,与化学热力学的恒压等温自由焓有何关系?为了简便起见,先讨论单一熔盐体系。

对于单一的熔盐体系,在没有超电压和去极化作用的条件下,熔盐的分解电压等于该化学电池的可逆电动势,等于平衡状态的电极电位差:

$$E_T^0 = \phi_{\text{阴}} - \phi_{\text{阳}}$$

$$E_T^0 \text{—分解电压, } V$$

$$\phi_{\text{阴}} \text{—阴极电位, } V$$

$$\phi_{\text{阳}} \text{—阳极电位, } V$$

在有超电压时,分解电压大于相应的化学电池的电动势,在有去极化作用时,分解电压小于它。

在上述电池中发生的化学反应的过程可用恒压等温自由能公式来描述。

$$\Delta G_T^0 = H_T^0 - \Delta S_T^0 T$$

同时 ΔG_T^0 应等于可逆原电池的电动势。分解电压与 ΔG_T^0 的关系用下式表示:

$$E_T^0 = -\frac{\Delta G_T^0}{nF}$$

n ——化学价的变化,

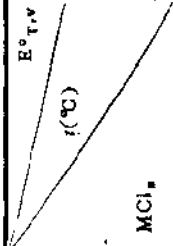
F ——法拉第常数。

表 22.146 固体或熔融氯化物理论分解电压^(1,2,3)

不同温度的理论分解电压 (V)

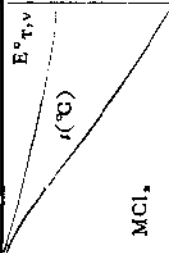
E^0, V	200	300	350	400	450	500	550	600	800	1000	1500
MCl_n											
LiCl	3.881	3.800	3.761	3.722	3.684	3.646	3.608	3.571	3.457	3.352	3.122
KCl	4.056	3.954	3.904	3.854	3.805	3.755	3.707	3.658	3.441	3.155	—
NaCl	3.810	3.712	3.663	3.615	3.566	3.516	3.471	3.424	3.240	3.019	2.366
BaCl ₂	2.315	2.252	2.222	2.192	2.167	2.144	2.122	—	—	—	—
							(547°C, B.P.)				
MgCl ₂	2.922	2.840	2.800	2.760	2.720	2.680	2.641	2.602	2.460	2.346	1.974
											(1478°C, B.P.)
CaCl ₂	3.754	3.680	3.643	3.607	3.570	3.534	3.493	3.462	3.323	3.208	2.926
SrCl ₂	3.909	3.832	3.794	3.757	3.720	3.684	3.648	3.612	3.469	3.333	—
BaCl ₂	4.056	3.975	3.935	3.888	3.848	3.808	3.768	3.728	3.568	3.412	3.079
RaCl ₂	4.189	4.108	4.068	4.029	3.990	3.952	3.913	3.876	3.723	3.569	3.098
LaCl ₃	3.426	3.350	3.313	3.277	3.241	3.205	3.170	3.134	2.997	2.876	2.607
CeCl ₃	3.378	3.303	3.266	3.229	3.193	3.157	3.121	3.086	2.945	2.821	2.540
PrCl ₃	3.342	3.266	3.229	3.192	3.156	3.120	3.085	3.049	2.911	2.795	2.525
NdCl ₃	3.291	3.215	3.177	3.140	3.103	3.067	3.030	2.994	2.856	2.736	2.455
PmCl ₃	3.279	3.208	3.173	3.139	3.105	3.072	3.038	3.006	2.884	2.784	2.554

表 22.146(续)

		不同温度的理论分解电压, (V)										
		200	300	350	400	450	500	550	600	800	1000	1500
MCl _n	SmCl ₂	4.071	3.998	3.962	3.926	3.891	3.856	3.822	3.787	3.661	3.559	3.317
	SmCl ₃	3.249	3.178	3.143	3.104	3.075	3.041	3.008	2.975	2.861	2.763	2.712
												(1107°C, B.P.)
	EuCl ₂	3.210	3.139	3.104	3.070	3.036	3.002	2.969	2.936	2.828	2.815	—
	GdCl ₃	3.187	3.116	3.081	3.047	3.013	2.979	2.946	2.913	2.807	2.709	2.483
	TbCl ₃	3.130	3.059	3.025	2.990	2.956	2.923	2.890	2.858	2.754	2.657	2.433
	DyCl ₃	3.075	3.004	2.970	2.935	2.901	2.868	2.835	2.802	2.690	2.599	2.359
	HoCl ₃	3.003	2.932	2.897	2.863	2.829	2.796	2.762	2.729	2.610	2.511	2.283
	ErCl ₃	2.987	2.918	2.883	2.849	2.815	2.781	2.748	2.715	2.589	2.488	2.257
	TuCl ₃	2.956	2.884	2.850	2.815	2.781	2.748	2.715	2.682	2.553	2.447	2.221
												(1487°C, B.P.)
	YbCl ₃	2.944	2.783	2.838	2.804	2.770	2.736	2.703	2.670	2.542	2.434	—
	ScCl ₃	2.807	2.731	2.694	2.657	2.621	2.585	2.594	2.514	2.375	—	—
	YCl ₃	3.032	2.961	2.926	2.892	2.858	2.824	2.791	2.758	2.643	2.548	2.392
	CuCl	1.140	1.093	1.071	1.050	1.035	1.024	1.013	1.003	0.970	0.943	—
	CuCl ₂	0.721	0.654	0.621	0.589	0.557	0.528	—	—	—	—	—
	ZnCl ₂	1.776	1.706	1.680	1.665	1.629	1.603	1.577	1.552	1.476	—	—

TiCl ₄	2.134	2.069	2.037	2.006	1.975	1.945	1.914	1.885	—	—	—
TiCl ₃	1.678 (138°C, B.P.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ZrCl ₄	2.772	2.699	2.664	2.629	2.594	2.560	2.526	2.508	—	—	—
HfCl ₄	2.409	2.340	2.328	—	—	—	—	—	—	—	—
SnCl ₄	1.490	1.428	1.400	1.373	1.346	1.320	1.295	1.270	1.259 (623°C, B.P.)	—	—
PbCl ₄	1.493	1.420	1.383	1.345	1.307	1.271	1.243	1.215	1.112	1.093 (954°C, B.P.)	—
VCl ₃	1.910	1.898	1.863	1.828	1.794	1.761	1.727	1.695	1.566	1.441	—
SbCl ₃	1.028 (229°C, B.P.)	1.091	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BiCl ₃	0.986	0.926	0.896	0.867	0.844 (441°C, B.P.)	—	—	—	—	—	—
CrCl ₃	1.729	1.644	1.632	1.600	1.568	1.537	1.505	1.474	1.352	1.262	1.195
CrCl ₂	1.567	1.489	1.451	1.412	1.374	1.336	1.299	1.261	1.113	—	—
MnCl ₂	0.491 (268°C, B.P.)	0.463	—	—	—	—	—	—	—	—	—

表 22.146(续)

		不同温度的理论分解电压, (V)										
		200	300	350	400	450	500	550	600	800	1000	1500
WCl ₂		0.521	0.463	0.435	0.408	0.393 (427°C, disus)	—	—	—	—	—	—
FeCl ₂		1.451	1.388	1.357	1.327	1.297	1.267	1.237	1.207	1.118	1.050	1.041
FeCl ₃		1.084	1.023	1.016 (319°C, B.P)	—	—	—	—	—	—	—	—
CoCl ₂		1.337	1.269	1.236	1.203	1.171	1.140	1.109	1.079	0.977	0.900	0.881 (1050°C, B.P)
NiCl ₂		1.282	1.201	1.174	1.139	1.104	1.070	1.038	1.003	0.875	0.763	—

因此理论分解电压 E_T^0 可用热力学函数来计算。稀土及某些单一氯化物的 E_T^0 的计算值见表 22.146、表 22.146 列出的分解电压值实际是相对于氯参比电极的电极电位。镧系元素氯化物的分解电压随原子序数的增加和温度的提高而减小。分解电压除用热力学数据计算外，还可利用实验方法测量化学电池的电动势来求得。在测定化学电池的电动势时需准确测定电极电位。熔盐电解质与水溶液电解质不同，到目前还未确立通用的参比电极，这主要是因为高温和盐浴中很难找到惰性参比电极造成的。在实践中测定用的参比电极常用氯 (Cl^-/Cl_2)、银参比电极 (Ag/AgCl)。因为若以氯电极为零，相应氯和银两个参比电极的电极电位可以相互换算，给使用这些数据带来方便。此外钠和氢参比电极也有使用。

在实际电解中使用的熔盐体系都是复杂的体系，即两种以上熔盐构成的体系。这是因为添加具有相同阴离子的盐，如在 LnCl_3 盐熔中添加适量的 KCl 构成的电解浴可以减少电解时析出的金属在盐浴中的溶解损失，改善电解质的性质，如降低熔点和蒸气压等。

复杂的熔盐体系的熔盐分解电压不仅与组分有关，还与结构等因素有关。因此准确的计算和实验测定实用电解质的分解电压是很困难的。假如某一熔盐体系是由两种金属卤化物组成并且无化学作用，金属卤化物在该体系中的分解电压可用 Nernst 方程表示：

$$E = E_T^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

E ——所求金属卤化物在混合熔盐体系中的分解电压； V ；

E_T^0 ——所求金属卤化物单一纯盐浴的分解电压， V ；

C_1 ——以摩尔分数表示的单纯盐的浓度；

C_2 ——所求金属卤化物在混合盐浴中的浓度。

金属卤化物在混合卤化物盐浴中的分解电压按 Nernst 公式计算，亦可用实验测定。但是两者之差表示出熔融电解质中不同组分之间的化学作用能。对实用的稀土金属电解熔盐体系来说，由于稀

释之故,稀土金属的电位变得比单一盐浴电性更负一些,而卤素的电位变得电性更正一些。因此稀土金属卤化物在混合盐浴中的分解电压比单一盐浴的要大一些。该分解电压的差表示为:

$$\Delta E_x^0 = E - E_T^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

它相当于没有化学作用时体系的稀释功。分解电压的变化说明电化学反应的差异使得恒压等温自由能亦要变化。混合盐浴的卤化物分解电压的升高,说明它较在其单一盐浴状态更稳定,其反应的恒压等温自由能应降低,两者的关系可用下式表示:

$$\Delta G_x^0 = -nF\Delta E_x^0$$

因为 $\Delta E_x^0 > 0$; $\Delta G_x^0 < 0$, 说明混合盐浴中各组分之间有作用,并可能生成络合物或低价化合物,其分解电压较纯金属卤化物的要高。目前稀土金属卤化物实用电解质熔盐结构的研究还不充分,测定混合盐的分解电压只能定性的说明盐浴的化学作用状态。

(2) 稀土金属卤化物熔盐电解的基本电极过程

研究稀土金属卤化物熔盐电解的电极过程可以了解金属和熔盐界面的结构,金属和合金在阴极上析出的机构,并从这些电极过程动力学的的数据中解释某些电解现象和控制工艺条件。但是由于稀土卤化物熔盐的电极过程的研究很不充分,因此只能对它进行定性的一般描述。

a. 阴极过程 为研究该过程,要研究阴极极化动力学。它与熔盐电解质组成,温度,阴极材料和使用的参比电极的可逆性都有关系。一般在实际电解中,阴极极化电位(包括浓差极化,化学极化和欧姆极化)是极化和去极化综合作用的结果,因此是偏离平衡电位的。它是电极电位与可逆平衡电位之差,即:

$$\Delta\phi_i = |\phi_i - \phi_i^0|$$

$\Delta\phi_i$ ——电流强度为 i 时的过电位, V ;

ϕ_i ——电流强度为 i 时的电极电位, V ;

ϕ_i^0 ——电流强度为 i 时的平衡电位, V 。

$\Delta\phi_i$ 一般是由三部分组成的: a 浓差极化 (η_c), b 欧姆极化 (η_o),

c 化学极化 (η_c).

在稀土金属卤化物熔盐电解中,阴极极化多表现为浓差极化和欧姆极化。化学极化可能是微量的。由于在高温下,稀土金属卤化物熔盐有很好的离子导电性,金属离子极易放电,造成电极表面层与扩散层之间较大的离子浓度梯度,从而产生浓差极化。但离子的扩散作用趋于使浓度均匀,限制了浓差极化量,或者在一个足够的时间内达到平衡。在有支持电解质混合熔盐体系中,放电的稀土离子的迁移数是很小的,因此浓差极化主要是由离子的扩散决定的。根据 ϕ_{uk} 扩散定律,可以导出浓差极化 η_c 等于:

$$\begin{aligned}\eta_c &= \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_s}{C_0} \\ &= \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_c} \right)\end{aligned}$$

C_s ——表面层离子浓度;

C_0 ——初始浓度;

i 电流密度, A/cm^2 ;

i_c 极限电流密度, A/cm^2 。

上式表明,当表层离子浓度与原始浓度近似一致时,浓差极化电位接近于零。

在实际稀土金属工业电解中,虽然阴极电流密度较大(一般为 $3-5 A/cm^2$),但由于电解质翻滚的搅拌作用和不断补充新的稀土卤化物浓差极化引起的过电位也是很有限的。

欧姆极化与电流密度、电解质的欧姆电阻以及极间距成正比,它在通电时出现,断电时消逝。由于稀土金属卤化物和碱金属卤化物熔盐电解质的欧姆电阻很小,欧姆极化引起的过电位也是很小的。在稀土卤化物-碱金属卤化物混合熔盐电解质体系中,研究钼阴极(工业电解采用的阴极材料)电流密度相对氯参比电极的极化曲线见图 22.95 从图 22.95 极化曲线可看出,在较纯的 $LnCl_3-KCl$ 熔盐体系中,相对氯电极的阴极过程是比较简单的。在该极化曲线上只有 Ln^{3+} 的还原波,而在阴极电位达到 Ln^{3+} 平衡电位

前,熔体与电极之间有微弱的电流(阴极电流密度约为 10^{-4} — 10^{-5} A/cm², 电位为 -1.0—2.6V) 通过,这是由少量电位较正的阳离子在阴极上析出的残余电流。因此,为了电解制取较纯的稀土金属,在电解质中电位较三价稀土离子析出电位正的金属离子应尽量少,如 Fe, Mn 等。

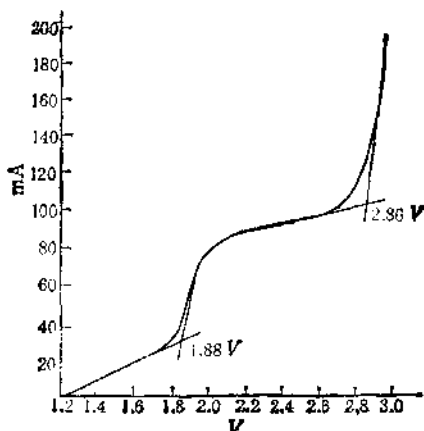
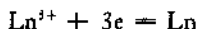


图 22.95 LnCl_3 -KCl 体系阴极极化曲线

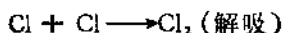
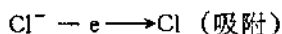
采用钼或钨阴极电解稀土金属时,稀土离子是在接近其平衡电位(控制相应的浓度和温度)下放电而被还原成金属的,无明显的过电位,即:



为了防止电位较稀土离子更负的碱金属离子放电,在一定温度下要控制稀土浓度足够大否则在阴极附近会由于稀土离子浓度过低,电流升至它的极限扩散电流,致使电压急剧上升,而达到碱金属、碱土金属的析出电位值。

b 阳极过程:

阳极极化曲线测定表明,石墨阳极上发生氯离子放电:



氯离子的析出电位偏离其平衡电位而产生一定的过电位，这可能是由于阳极上吸附的氯原子结合成氯分子并解吸的过程较迟缓所致。

在氯化物熔盐体系电解过程中，很少发生阳极效应，这是因为阳极电流密度都很小，一般不会超过其临界值。

在氯化物熔体中，若存在某些较氯离子电位为负的阴离子会优先在阳极上析出，并与熔盐或金属作用，影响电解的正常进行。常见的阴离子放电的阳极过程见表 22.147。

表 22.147 常见阴离子在 700℃ 的平衡电极电位和电极反应^[1]

阴离子	电极反应	电极电位(V)
F ⁻	$2F^- - 2e \rightleftharpoons F_2$	+3.51
Cl ⁻	$2Cl^- - 2e \rightleftharpoons Cl_2$	+3.39
SO ₄ ²⁻	$SO_4^{2-} - 2e \rightleftharpoons SO_2 + 1/2O_2$	+3.19
S ²⁻	$S^{2-} - 2e \rightleftharpoons S$	+2.69
NO ₃ ⁻	$2NO_3^- - 2e \rightleftharpoons N_2O_5 + 1/2O_2$	+2.59
OH ⁻	$2OH^- - 2e \rightleftharpoons H_2O + 1/2O_2$	+2.29
PO ₄ ³⁻	$PO_4^{3-} - 6e \rightleftharpoons P_2O_5 + 3/2O_2$	—

表 22.147 中 Cl⁻ 以下的阴离子的电极电位都更负，先于 Cl⁻ 析出，多数在电极反应中还产生氧。电极反应的产物严重地恶化熔盐的性质，影响电解的正常进行。因此这些杂质在原料中的含量应限制在尽可能低的程度。

(3) 稀土熔盐电解中的法拉第定律

法拉第定律（第一和第二定律）规定了在电极上析出的物质数量与通过的电量的定量关系。每析出一克当量物质都要消耗 96,500 库仑，即 26.8 A·h 的电量。理论上每安·时析出的物质重量称电化当量，即：

$$C = \frac{\text{克当量}}{26.8} \text{ g/(A} \cdot \text{h)}$$

显然,物质的电化当量只取决于其原子量和放电离子的价数,而与电解温度和电解质的状态无关。因此法拉第定律也适用于熔融盐电解过程。稀土元素的电化当量见表 22.148

表 22.148 稀土元素的电化当量

元素	价数	原子量	电化当量 ($g/(A \cdot h)$)	元素	价数	原子量	电化当量 ($g/(A \cdot h)$)
Sc	3	45.1	0.5608	Gd	3	156.9	1.9510
R	3	88.92	1.1058	Tb	3	159.2	1.9798
La	3	138.92	1.7276	Tb	4	159.2	1.4848
Cl	3	140.12	1.7428	Dy	3	162.46	2.0203
Cl	4	140.12	1.3070	HO	3	163.9	2.0330
Pr	3	140.92	1.7525	Er	3	167.2	2.0790
Nd	3	144.27	1.7942	Tu	3	169.4	2.1067
Sm	3	150.43	1.8707	Yb	3	173.04	2.1519
Sm	2			Lu	3	174.99	2.1765
Eu	3	152.0	1.8904				

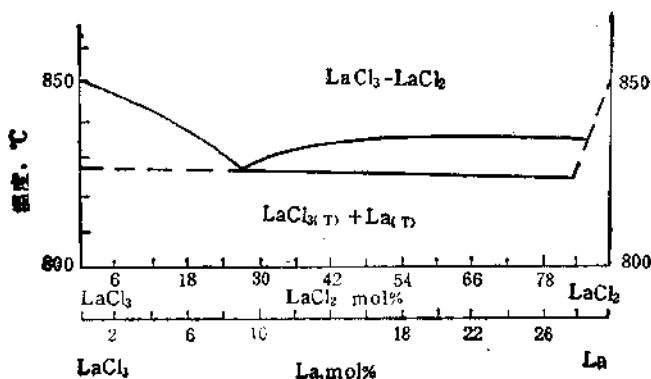


图 22.96 La-LaCl₃ 熔态图

但是,由于温度高,熔盐与金属、电解槽材质之间的化学作用强烈,以及熔体的性质对电解过程的影响增大,因此熔融盐电解比水溶液电解过程偏离法拉第定律更大一些。

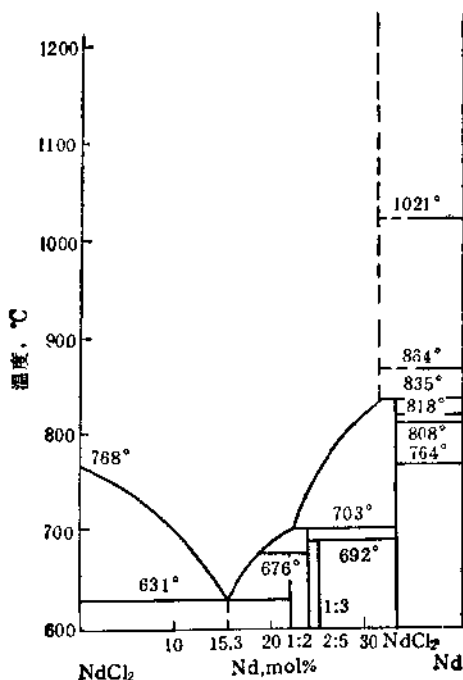


图 22.97 Nd-NdCl₂ 熔态图

电流效率 (η) 是电解一定时间通过一定电流后实际得到的金属量 (W_*) 与按法拉第定律计算应得的金属理论量 ($W_{\text{理}}$) 之比 (以百分数表示):

$$\eta = \frac{W_*}{W_{\text{理}}} \cdot 100\%$$

而 $W_{\text{理}} = C I \tau$

因此, $\eta = \frac{W_*}{C I \tau}$

C ——稀土元素的电化当量, $g/(A \cdot h)$,

I ——电流, A ,

t ——时间, h .

电流效率公式表明, 它实际上是衡量电解过程偏离法拉第定律的

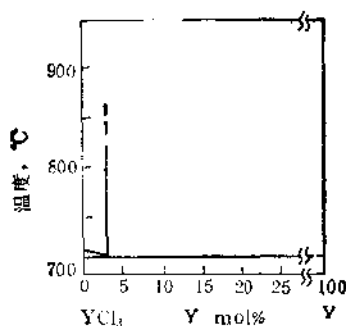


图 22.98 Y-YCl₃ 熔态图

定量标志. 混合稀土氯化物熔融盐电解的电流效率一般为 30--40%, 短时间电解电效可达 60--70%. 单一稀土氯化物熔盐电解如 CeCl₃-KCl 体系的电流效率比混合稀土氯化物电解的电流效率约高出 10--20%.

3. 影响稀土金属电解过程的因素及其控制

影响稀土金属电解电流效率的原因很多, 也较复杂, 可归纳为四个方面的问题.

(1) 稀土金属在电解质中的损失和二次作用

在电解过程中已于阴极析出的稀土金属由于在熔盐体系中的溶解、置换反应以及与电解槽材质, 阳极气体的化学作用造成一定的损失降低了电流效率.

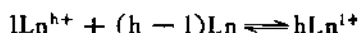
溶解损失 稀土金属在其自身的氯化物熔盐中的溶解度是很大的. Ln-LnCl₃ 熔态图能说明稀土金属的溶解度. 图 22.96、图 22.97 和图 22.98 分别为 La-LaCl₃, Nd-NdCl₃ 及 Y-YCl₃ 的熔态图^[4]. 由这些熔态图可看到稀土金属在其自身的氯化物熔盐中的溶解度变化范围是 15--37(mol%). 这个溶解度值比相近温度下的碱金属和碱土金属在其氯化物中的溶解度都高. 为了比较、将

某些金属的溶解度列入表 22.149。

表 22.149 某些金属在其熔盐中的溶解度^[4,9]

金 属	熔 盐	温度(°C)	溶解度 (mol%)
Na	NaCl	1084	2.8
		1273	33.0
K	NaF	1273	7.6
		1073	7.6
Mg	MgCl ₂	993	0.55
		1073	0.82
Ca	CaCl ₂	1173	16.00
Ba	BaCl ₂	1173	30.00
Cd	CdCl ₂	803	12.5
		873	16.0
Bi	BiCl ₃	723	33.0
La	LaCl ₃	1100	17.0
		1200	21.0
		1300	28.0
		1100	26.0
Pr	PrCl ₃	1200	29.0
		1300	31.0
		1100	31.0
		1200	31.0
Nd	NaCl ₂	1100	31.0
		1200	31.0
Y	YCl ₃	1100	13.0
		1200	19.0
		1300	28.0

金属在其熔盐中溶解的机制还不清楚。目前比较一致的看法是金属与熔盐作用生成低价化合物。在热力学条件一定时，建立起如下的平衡：



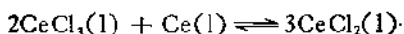
式中 Ln^{h+} 高价稀土离子(主要为三价)

Ln^{l+} 低价稀土离子。

上述反应的平衡常数可表示为：

$$K = \frac{(a_{l+})^h}{(a_{h+})^l}$$

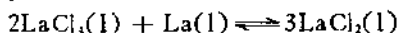
稀土金属在其氯化物中的溶解度随温度的提高而增加，对金属铈在氯化铈中的溶解反应为：



该反应的平衡常数与温度的关系可用下式表示：

$$\lg K = \lg \frac{(\text{CeCl}_2)^3}{(\text{CeCl}_3)^2} = 5.09 - \frac{5410}{T}$$

而对于金属镧为：



反应的平衡常数与温度的关系可用下式表示：

$$\lg K = \lg \frac{(\text{LaCl}_2)^3}{(\text{LaCl}_3)^2} = 1.8656 - \frac{471.54}{T}$$

这个反应的自由能表示为：

$$\Delta G^0 = 90.43 - 35.71T$$

稀土金属在其卤化物熔盐中溶解损失是降低电流效率的重要因素。

$\text{Ln}-\text{LnCl}_3$ 体系的电导率的研究^[6]表明，随着稀土金属溶解量的增加，体系的电导率亦增加。表 22.150 列出该体系的电导率。

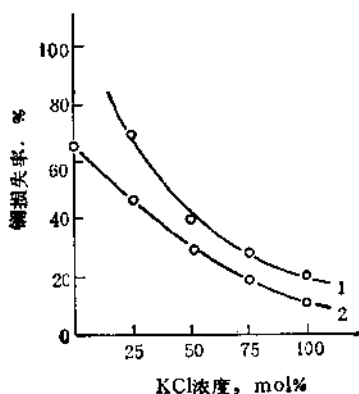


图 22.99 KCl 添加量和镧损失率
1.980°C; 2.960°C.

稀土金属在其氯化物熔盐中溶解明显地增加了电导率，这说明熔体的粒子结合性质有了变化。溶解的稀土金属生成低价化合物后，化合键未达到饱和，因此有可能在离子间存在电子交换。也就是在稀土熔盐电解质中有电子导电存在。这也是由于稀土金属的溶解造成电流效率低的一个原因。

为了减少稀土金属在其熔盐中的溶解度，在盐浴中要加入比稀土的负电性更大的金属氯化物盐类，如 KCl , NaCl 等。

表 22.150 Ln-LnCl₃ 熔盐体系的电导率

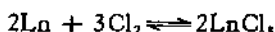
Ln-LnCl ₃	Ln(mol%)	电导率 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Ln-LnCl ₃	Ln(mol%)	电导率 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
La-LaCl ₃ (840°C)	0	0.515	Pr-PrCl ₃ (780°C)	0	0.42
	1.84	0.847		1.20	0.608
	5.10	2.39		4.62	1.280
	8.50	5.54		9.14	2.48
	11.90	12.20		13.90	4.24
Ce-CeCl ₃ (820°C)	14.60	20.90	Nd-NdCl ₃ (820°C)	15.40	4.89
	0	0.48		20.00	8.25
	1.96	1.00		24.50	14.80
	3.74	1.92		26.60	21.00
	5.08	2.74		0	0.418
	7.25	4.75		0.98	0.476
	9.90	8.88		3.14	0.585
	12.50	15.50		7.27	0.759
	19.40	~60.0		16.50	1.033
				24.10	1.102
				31.20	0.980
				32.16	0.930

在 LaCl₃ 熔体中电解金属镧时, 添加 KCl 对镧的溶解损失的影响见图 22.99。由图可见, 在常用的 LaCl₃-KCl 电解质组成的体系中(含 80—85% mol KCl), 镧的损失比不添加 KCl 减小四倍。

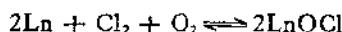
添加稳定性更大的碱金属卤化物盐类能减少稀土金属在熔盐中损失的本性目前还不十分清楚, 它与熔体结构有关。比较一致的看法是从热力学观点出发, 由于添加稳定的中性盐类稀释了稀土氯化物熔盐, 降低 Ln^{3+} 的活度, 使溶解反应向左进行。此外氯化钾能与 LnCl_3 生成较稳定的化合物, 如 K_2CeCl_5 , K_2CeCl_4 等, 从而强化 $\text{Ln}^{3+}-\text{Cl}^-$ 离子键, 这样就减少了稀土金属的溶解。

二次作用 稀土熔融盐电解过程的金属损失不仅决定于金属在熔盐中的溶解和扩散速度, 二次作用亦会增加金属损失。在氯化物熔盐电解时, 阳极气体——氯气一则在熔体中有一定的溶解度, 溶解的氯气能与阴极析出的稀土金属作用发生氧化反应; 二则

电解质运动的方向是由阳极区→阴极区→阳极区(阴、阳极区无隔膜),因此稀土金属颗粒会被电解质带到阳极附近,在固体(阳极)-液体(熔盐)-气体(空气)的界面上与氯气、氧气和水分产生氧化作用使稀土金属复而变成离子或离子团。此过程的化学反应为:



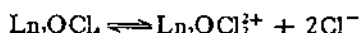
最终反应是:



稀土的氧氯化物熔点高于稀土氯化物的熔点,成为难熔的固体颗粒,随着量的增加恶化电解质的性质。稀土金属溶解生成的低价氯化物在三相界面上与氧作用生成 Ln_2OCl_4 , 反应是:



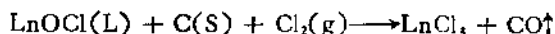
实践表明它有一定电离度,即:



离子 $\text{Ln}_2\text{OCl}_4^{2+}$ 在阴极上放电,生成 Ln_2OCl_2 粘结在阴极钼棒上或沉积在稀土金属阴极表面,构成渣泥。

(2) 电解质组分杂质对电流效率的影响

碳的影响 碳对 $\text{LnCl}_3\text{-KCl}$ 熔盐体系电解过程有一定的影响。电解质中含碳 0.20% 就能使电流效率降至 20%, 因为超过一定量的碳使电解质变粘,或产生高熔点碳化物,恶化电解质的性质,使电解不能正常进行。但用于电解的氯化稀土原料中碳含量一般都 $<0.005\%$, 即使加炭氯化制备的 LnCl_3 原料中碳也小于 0.04% ^[7]。在熔融电解质中微量的碳在有氯气存在下,还可消除一部分水不溶物,这是由于在 $850\text{—}900^\circ\text{C}$ 下存在氯化反应:



由于存在这样的反应,使得在石墨坩埚中连续电解时,盐浴中的水不溶物(主要为 ROCl) 没有明显地积累。在 $\text{LnCl}_3\text{-KCl}$ 体系中电解制备稀土金属测定了连续电解过程中原料及电解质中的水不溶物见表 22.151。

水分的影响 目前我国在 $800\text{—}1000\text{A}$ 石墨电解槽中使用三

开始电解时电压不要做。

开始电解时电压不要做。

磷酸根同稀土金属有相似的作用。

对 $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$ 体系电解制备镧的研究^[3]表明当加入 0.5% 的 PO_4^{3-} 和 0.01% 的 SO_4^{2-} 时, 电流效率分别下降 2% 和 16%。我国用不同工艺方法生产的 LnCl_3 中含 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 的量略有差异, 硫酸强化焙烧-萃取法处理包头稀土精矿制得的 LnCl_3 中, SO_4^{2-} 含量为 0.01—0.05%, 含 PO_4^{3-} 为 0.02—0.35%, 烧碱法获得的氯化稀土中 SO_4^{2-} 的含量 $< 0.05\%$ 。这样的含量对电流效率都是不利的, 但定量数据还不够。

金属杂质的影响 在 $\text{LnCl}_3\text{-KCl}$ 电解质中常见的金属离子有 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Si^{4+} 等。这些金属杂质在用不同工艺获得的氯化稀土中的含量是不同的。含量见表 22.152。

表 22.152 氯化稀土电解原料中金属杂质的含量

金属杂质 (wt%)	Ca	Mg	Al	Pb	Fe	Si
原料获得方法						
包头稀土精矿硫酸强化焙烧—萃取法 LnCl_3 脱水料	0.6				0.02—0.03	
包头稀土精矿烧碱法 LnCl_3 脱水料	1.9	0.19	0.05		0.01	0.04
包头稀土精矿氯化无水 LnCl_3	4—5	0.1—0.5			0.03—0.1	0.05—0.1
氟碳铈矿氯化无水 LnCl_3	< 1	0.18	< 0.1	< 0.005	< 0.1	< 0.05

在以上金属杂质中, 除钙离子外, 其他金属离子的析出电位都比稀土离子的析出电位更正, 因此都可参加阴极反应, 在阴极上析出。图 22.100 和图 22.101 表明 Fe, Mg, Al, Si 对 $\text{LnCl}_3\text{-KCl}$ 体系电解的影响。这些杂质都显著地降低电流效率。

在工业的 $\text{LnCl}_3\text{-KCl}$ 电解质体系中, 这些金属杂质的总和可达 0.9—1.0%, 虽然这些杂质的总含量对电流效率的影响还没有准确的数据, 但图 22.100 和图 22.101 上曲线的斜率符号都是负的, 因此可粗略地认为这些金属杂质含量对电流效率的降低值可

以叠加。因此控制每个有害杂质的含量是提高电流效率的途径之一。这些金属杂质降低电流效率的主要原因是它们在阴极上析出，同稀土金属生成高熔点金属间化合物。如 CeSi_2 , La_2Al , La_2Pb ,

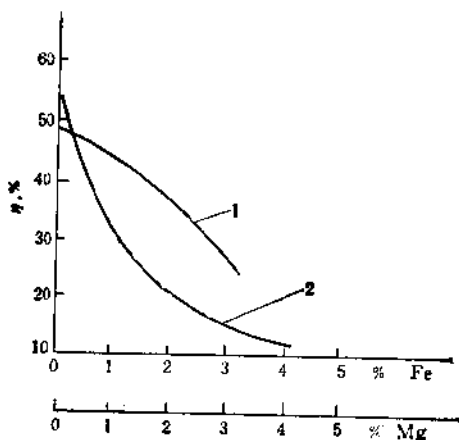


图 22.100 Mg, Fe 含量对电流效率的影响

1. Mg 含量对电流效率的影响; 2. Fe 含量对电流效率的影响。

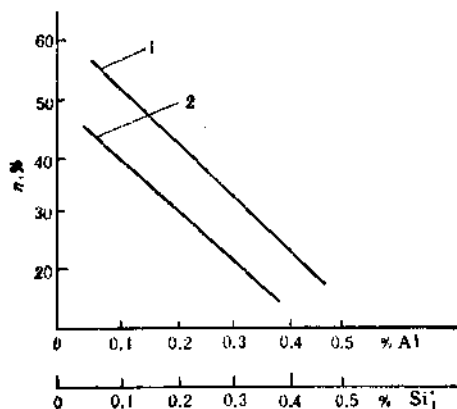


图 22.101 Al, Si 含量对电流效率的影响

1. Al 含量对电流效率的影响; 2. Si 含量对电流效率的影响。

CeFe₃ 等,其熔点都在 1000—1500℃间,这些固体微粒可形成“金属雾”,影响稀土金属在阴极析出时的凝聚。

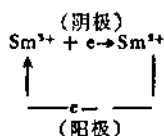
表 22.153 无水 LnCl₃ 连续电解,电解质中钆、铈、铈、镨含量的变化

炉龄	以电解质中 Ln ₂ O ₃ 为 100%计,稀土配分 (%) ¹⁾			电解时间 (h) ²⁾	电解质中 Eu ₂ O ₃ 含量(%)
	P ₂ O ₅	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃		
0	6.00	15.80	2.7	0	0.16
2	3.15	13.54	13.54	12	1.11
8	2.90	12.50	11.61	18	1.26
11	2.80	10.82	28.86	23	1.85
13	2.90	14.70	17.56	33	1.16
17	3.00	10.23	27.68	39	1.47
23	3.06	13.18	17.14	93	2.82
26	2.83	10.17	27.25		
28	3.04	10.38	25.77		
31	4.25	19.26	29.72		
24	2.98	11.74	26.58		
41	2.93	11.56	28.57		
43	2.62	11.92	28.07		
46	2.93	10.48	29.03		
51	2.69	11.57	19.71		
54	2.71	11.67	18.66		

1) 从独居石制备的稀土氧化物,氯化后得到的无水 LnCl₃ 为原料进行电解每 8 h 的时间周期为一炉龄,取一次金属和电解质并分析其稀土含量

2) 以 60%包头稀土精矿为原料,氯化后得到的无水 LnCl₃ 进行连续电解

混合稀土氯化物中变价稀土元素的影响 在混合稀土氯化物中,SmCl₃,EuCl₃ 的含量分别为 1.1—2.6%,0.1—0.2%。在 LnCl₃-KCl 熔盐体系中对 Sm³⁺ 的阴极过程的研究表明,在阴极极化曲线上有 Sm³⁺ 还原成 Sm²⁺ 的还原波,还原电位约-1.86V,而 Sm/Sm²⁺ 的电极电位为 -3.075V,因此 -1.86V 的还原波不是 Sm³⁺ 还原成金属钐的还原电位。Sm²⁺ 扩散到阳极区,在阳极上被氧化成 Sm³⁺,产生如下的还原-氧化过程:



空耗电,降低了电流效率。 Eu^{3+} 和 Yb^{3+} 在电解过程中的行为与 Sm^{3+} 相似。 $\text{LnCl}_3\text{-KCl}$ 熔盐体系连续电解的电解质组成的分析也表明,钐和铕在电解质中有明显地富集。表 22.153 给出了电解质稀土组分随电解时间的变化。

混合稀土氯化物中变价稀土离子在电解过程中的还原-氧化反应,以及溶解度大的稀土金属如 Nd , Pr 是造成混合稀土氯化物电解电流效率低的重要原因之一。

在相似的电解条件下,氯化镧、氯化铈电解的电流效率均比混合稀土氯化物电解的电流效率高出一倍左右。表 22.154 列出了单一及混合稀土氯化物电解电流效率。

表 22.154 单一和混合稀土氯化物电解电流效率的比较

体系	槽 型	电解规模电流 (A)	阴极电流密度 (A/cm ²)	电流效率(%)
$\text{LaCl}_3\text{-KCl}$	圆型石墨坩埚(阳极)温度 920℃	37	4~5	82—83.5
$\text{LaCl}_3\text{-KCl}$	瓷坩埚,石墨阳极温度 930℃	10	~3	73—77
$\text{CeCl}_3\text{-KCl}$	瓷坩埚,石墨阳极温度 850℃	5	~3	73
$\text{CeCl}_3\text{-KCl}$	圆形石墨槽	90	10	77
$\text{LnCl}_3\text{-KCl}$	石墨坩埚(阳极)温度 850℃	10	4	30
$\text{LnCl}_3\text{-KCl}$	石墨坩埚(阳极)温度 850℃	600	5—8	~42

为了避免稀土变价元素对电解的有害影响,目前供电解用的氯化稀土原料是经过 Nd-Sm 萃取分组后得到的 (La , Ce , Pr , Nd) Cl_3 。对于用加炭氯化方法得到的无水混合氯化稀土为原料进

行电解来说,为了避免变价稀土元素的不利影响和利用电解富集 Sm, Eu, 则采用短周期电解的工艺方法。当电解质中 Sm 和 Eu 富集到较高值时(一般为起始含量的 8—10 倍),电解时间为 10—18h,就更换新的电解质。这种方法已为稀土电解工业采用。

除变价稀土元素的影响外,镨、铈对铈组混合稀土金属电解的电流效率影响也是很大的。

曾研究了铈和镨、铈对铈组混合稀土氯化物电解电流效率的影响。在采用常用的电解条件下,电解的氯化稀土原料中控制 $\text{Sm}_2\text{O}_3 < 0.6\%$, $\text{Fe} < 0.02\%$, $\text{P} < 0.005\%$, $\text{SO}_4^{2-} < 0.04\%$,改变 NdCl_3 和 PrCl_3 的含量,用这样不同的原料进行电解,结果见图 22.102。由图 22.102 看出,镨、铈和铈对铈组混合稀土电解的电流效率有明显地不利影响。

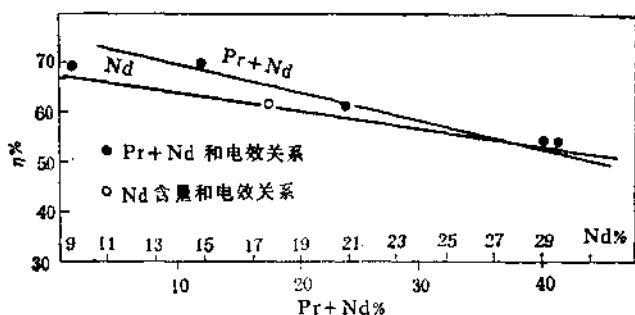


图 22.102 $\text{LnCl}_3\text{-KCl}$ 熔盐电解 Nd, Pr 和 Nd 对电流效率的影响

根据上述对各种影响,铈组稀土金属电解电流效率的因素分析表明,提高电流效率的重要途径是采用较纯净的分离出镨、铈、钕后的铈-钕富集物的无水氯化稀土原料进行电解。这样不仅提高电解的电流效率,而且使镧系元素得到综合利用。

(3) 熔盐体系性质对电解过程的影响

稀土熔融盐电解虽然是电化学过程,但熔盐体系的物理化学性质紧密地与电解的电极过程相联系,同时也决定着电解金属的技术经济指标。为了达到较好的电解金属的技术经济指标,必须

选择合适的熔盐体系, 综合考虑该体系的熔点、蒸气压、电导、粘度、稀土金属的溶解度以及与固体界面的表面张力等性质, 使它们能满足电解工艺要求。

稀土熔盐电解用的熔盐体系的物理化学性质和结构的研究远不如镁、铝熔盐体系研究得深入。但是, 对于目前稀土金属熔盐电

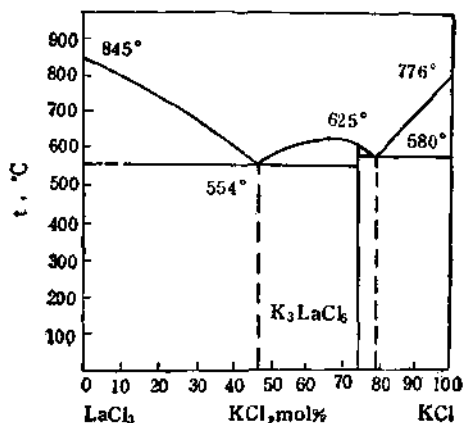


图 22.103 LaCl_3 - KCl 状态图

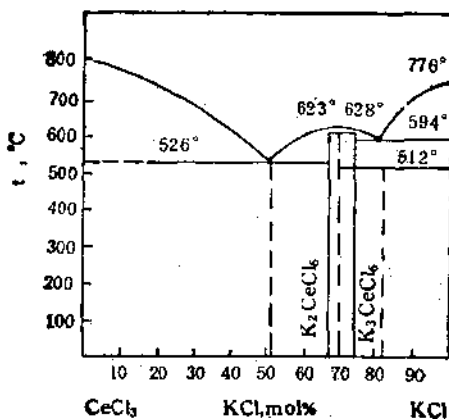


图 22.104 CeCl_3 - KCl 状态图

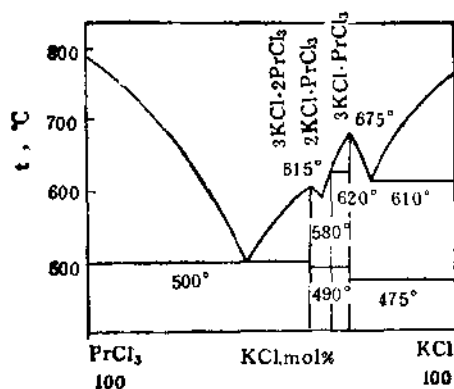


图 22.103 PrCl_3 - KCl 状态图

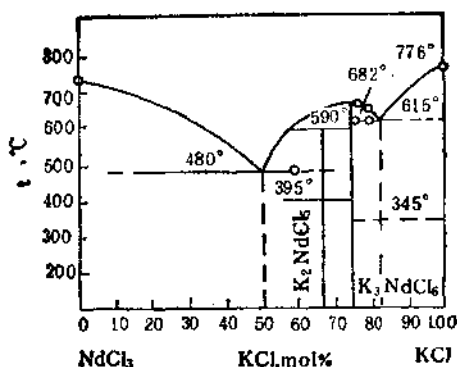


图 22.106 NdCl_3 - KCl 状态图

解工业生产采用的熔盐体系即 LnCl_3 - KCl 体系的物化性质和熔态图已做了相当的研究,提供了一些基础数据,下面分别叙述。

熔盐体系组分 在单纯的 LnCl_3 体系中电解稀土金属是不成功的。主要是由于稀土金属在其本身的氯化物中溶解度大,稀土氯化物熔点高、粘度大而且不稳定。为了获得适用于电解的熔盐体

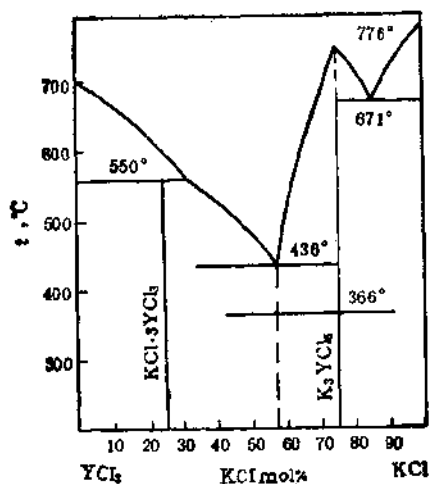


图 22.107 YCl_3 - KCl 状态图

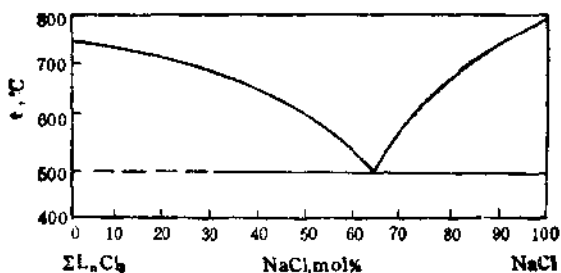


图 22.108 LnCl_3 - NaCl 状态图

系需添加碱金属和碱土金属氯化物。目前主要使用氯化钾。它在同一熔盐中分解电压高于氯化稀土的分解电压,能与 LnCl_3 生成共晶化合物及较稳定的络合物,从而降低了稀土金属的溶解损失、熔体的熔点、蒸气压和粘度,并改善了熔体的导电性。 CeCl_3 - KCl , LaCl_3 - KCl , PrCl_3 - KCl , NdCl_3 - KCl , YCl_3 - KCl 和 LnCl_3 - NaCl 的状态图分别见图 22.103, 22.104, 22.105, 22.106, 22.107 和

由以上的 $\text{LnCl}_3\text{-KCl}$ 的状态图看出, 它们在 KCl 约为 50 mol% 时都存在共晶点, 并在熔融状态存在氯化稀土与氯化钾的络合物, 如在 $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$ 体系中有 K_3LaCl_6 (熔点为 625°C), 在 $\text{CeCl}_3\text{-KCl}$ 体系中有 K_2CeCl_4 (熔点为 623°C)。但对这些络合物在电解温度下 ($850\text{--}900^\circ\text{C}$) 的稳定性研究的不多。此外, 铈组混合稀土氯化物与氯化钾的状态图与上述单一稀土氯化物与氯化钾的状态图虽然不同, 但由于稀土氯化物之间的作用很小, 因此混合稀土氯化物与氯化钾状态图亦应具有铈组单一稀土氯化物与氯化钾状态图的特点。

在生产实践中稀土氯化物熔盐电解采用 KCl 为电解质组分, 而不用较便宜的 NaCl , 一则是因为 K^+ 的析出电位比 Na^+ 的更负约 0.2V, 再则是因为铈组稀土氯化物与氯化钠的熔盐体系只有低熔点的共晶化合物, 而不形成较稳定的络合物。这一点对于减少金属溶解损失和降低熔体的蒸气压是不利的。 $\text{LnCl}_3\text{-NaCl}$ 的状态图见图 22.108。

熔盐体系的粘度 熔盐粘度是熔体重要物理性质, 它与熔盐结构有关。在电解过程中它对传质、传热有较大影响。熔盐粘度大时, 阴极析出的稀土金属液滴不易与电解质分离, 而阳极气体较难逸出, 因此影响电解质循环和离子扩散。但是, $\text{LnCl}_3\text{-KCl}$ 体系粘度和对传质影响的数据还很少。由于熔盐粘度是一种熔体内部摩擦力的表现, 它与粒子性质及其间的作用力有关, 因此粘度都随温度的升高而降低。熔盐体系的粘度还与组分有关。熔盐体系的粘度与组分的等温线可能接近直线(体系没有化学作用), 亦可能是凹的或凸的曲线(体系成生化合物)。在 $\text{LnCl}_3\text{-KCl}$ 体系的共晶成分(稀土电解质的实际组分在共晶点附近)体系的粘度比单纯盐的粘度低。某些纯稀土氯化物和氯化钾及氯化钠的粘度值见表 22.155。

熔盐体系的电导 它与离子性质(如离子半径)和离子间作用以及离子移动有关, 因此研究熔盐电导及其他性质可以了解熔盐

表 22.155 某些稀土氯化物及 KCl, NaCl 的粘度

氯化物	$\eta = a + bs + cs^2 + ds^3 \quad (10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s})$				温度范围 (°C)
	a	$-b \times 10^3$	$-c$	$d \times 10^3$	
PrCl ₃	14.1106	1.0965	1.1776	1.0503	855—999
NdCl ₃	32.4892	3.9029	1.8720	2.7018	886—967
GdCl ₃	16.6960	-4.6156	9.7631	5.1603	787—960
DyCl ₃	41.8454	3.4900	4.9510	4.5152	932—999
KCl		$\eta = 1.02$			800
NaCl		$\eta = 1.149$			816

表 22.156 某些稀土氯化物, NaCl, KCl 及 CaCl₂ 的电导⁽¹⁾

化合物	温度 (°C)	电导 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	化合物	温度 (°C)	电导 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
LaCl ₃	872	1.14	PrCl ₃	824	0.90
	895	1.23		902	1.20
	1005	1.55		965	1.40
CeCl ₃	850	0.96	NdCl ₃	775	0.69
	450	1.17		827	0.84
ScCl ₃	960	0.56		873	0.97
	1000	0.66	KCl	900	1.04
YCl ₃	720	0.41		800	2.19
	800	0.54		850	2.36
	875	0.73	NaCl	900	2.50
CaCl ₂	900	2.35		1000	2.65
	950	2.50		850	0.375
	970	2.60		900	0.395
				950	0.400
				1000	0.416

结构。此外它也是选择电解质，强化电解过程的重要参数。在熔盐体系有较大的电导率时，可提高电解的电流强度而不破坏电解槽的热平衡。

熔盐的比电导与温度的关系可用下式表示:

$$K = N_A e^{-\frac{E_{sA}}{RT}} + N_K e^{-\frac{E_{sK}}{RT}}$$

N_A ——移动的阳离子数

N_K ——移动的阴离子数

E_{sA} ——阳离子离开平衡位置的活化能

E_{sK} ——阴离子离开平衡位置的活化能

在阳离子半径远大于阴离子半径时, $E_{sA} \gg E_{sK}$, 熔盐电导近似地等于:

$$K \approx N_K e^{-\frac{E_{sK}}{RT}}$$

由上式看出, 熔盐的电导对数与 $\frac{1}{T}$ 成直线关系, 且随温度的提高而增加。某些稀土氯化物及 NaCl , KCl 和 CaCl_2 的比电导值见表 22.156。

二元或多元熔盐体系的电导不仅与温度有关, 而且还与组分有关。一般地在熔盐体系不形成化合物时, 电导与组分的等温线是一条曲率较小凹向组分横轴的曲线; 当熔盐体系生成化合物时, 电导与组分的等温线上都有明显的拐点。

LaCl_3 - KCl 熔盐体系的比电导见表 22.157; 850°C 时该体系的

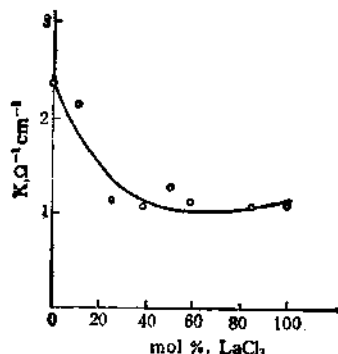


图 22.109 LaCl_3 - KCl 体系的比电导
注: 按表 22.157 计算值作的图, 850°C 等温线

电导与组分的等温线见图 22.109。

表 22.157 $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$ 体系的比电导

LaCl_3 (mol%)	$K, (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}) = a + bt + ct^2$			温度范围 ($^{\circ}\text{C}$)
	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	
0.0	-5.2416	16.408	-8.374	800—924
5.2	-0.8456	3.820	-1.212	807—960
13.9	-2.5990	6.828	-2.811	795—960
24.9	-1.6079	4.222	-1.186	784—950
38.3	-1.1009	2.934	-0.404	770—944
50.3	-1.2162	3.422	-0.480	811—938
59.3	-2.7239	6.456	-2.273	831—941
69.9	-4.4667	10.423	-4.481	819—943
84.5	-1.7387	3.976	-0.789	881—988
100.0	-2.1376	4.930	-1.324	892—1034

常用的电解质体系含氯化稀土的量约 20mol%，由图 22.109 可见该体系的比电导还是较大的，尤其是在稀土金属溶于电解质时，电导率一般地都要增大，槽电压降低。

熔盐体系的密度 它与熔体结构及熔体离子间作用性质有关。在电解工艺上，熔盐体系的密度与金属密度的差异决定电解出的金属或合金的沉降的速度，而影响金属的产量和质量。因此熔盐体系的密度是熔盐电解工艺参数之一。从工艺出发，两者的差异要大一些， $\text{LnCl}_3\text{-KCl}$ 熔盐体系电解铈组稀土金属时，在电解的温度下(850—900 $^{\circ}\text{C}$)，两者的差异大约为 4g/cm³ 以上。

熔盐体系的密度随温度的升高直线下降，可表示为：

$$D_t = a + bt$$

a, b 为一定温度间的常数；

t ——温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

D_t ——在 t 温度下的熔盐密度 g/cm³。

某些稀土氯化物密度见表 22.158。

表 22.158 某些稀土氯化物的密度^[31]

稀土氯化物	$D_t = a + bt \text{ (g/cm}^3\text{)}$		温度范围 (°C)
	a	$-b \cdot 10^3$	
CaCl ₂	3.7405	0.6519	895—995
PrCl ₃	3.809	0.742	809—999
NdCl ₃	4.010	0.930	839—984
GdCl ₃	3.967	0.673	659—1007
DyCl ₃	4.201	0.814	689—996

表 22.159 LaCl₃-KCl 熔体密度

LaCl ₃ (mol%)	$D_t = a + bt \text{ (g/cm}^3\text{)}$		温度范围 (°C)
	a	$-b \cdot 10^3$	
0.0	1.8617	0.4982	855—980
5.2	1.9887	0.4987	871—990
13.9	2.2656	0.5921	806—991
24.9	2.5420	0.6269	860—978
38.3	2.8167	0.6169	831—989
50.3	3.3388	0.9174	765—985
59.3	3.2749	0.7294	864—962
69.9	3.4003	0.7120	851—995
84.5	3.6195	0.7411	878—965
100.0	3.7405	0.5519	895—996

混合熔盐体系的密度与温度亦有如上的函数关系。体系的密度与组分的等温线一般呈直线，即符合加合原则。但当混合熔盐生成一定的化合物时，这时离子间作用力的性质改变了，体系的密度与组分的等温线会偏离加合原则。LaCl₃-KCl 熔体密度见表 22.159 在 820°C 该熔体密度的等温线见图 22.110。

由图 22.110 看出，LaCl₃-KCl 体系的密度正偏离加合规律，但实际使用的电解质 (LaCl₃ 约 20mol%) 在该温度下其密度无明显增加。

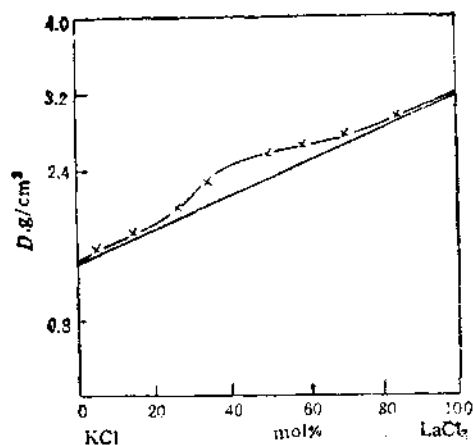


图 22.110 LaCl_3 - KCl 体系密度在 870°C 的等温线

在电解过程中,熔盐体系的密度还受稀土金属溶解的影响.在溶解的稀土金属量较小时,熔体的密度比无稀土金属溶解时略有降低.这一点对实际电解也是有利的.表 22.160 给出了 CeCl_3 - Ce 体系密度变化.

表 22.160 CeCl_3 - Ce 熔融密度 (g/cm^3)¹⁶¹

Ce(mol%)	850($^\circ\text{C}$)	900($^\circ\text{C}$)	950($^\circ\text{C}$)
0.00	3.2160	3.1670	3.1240
0.25	3.1659	3.1260	3.0868
0.50	3.1655	3.1275	3.0877
1.00	3.1695	3.1327	3.0932
2.00	3.1800	3.1440	3.1040
3.00	3.1913	3.1566	3.1174
4.00	3.2055	3.1700	3.1333
5.00	3.2204	3.1860	3.1520
6.00	3.239	3.2041	3.1740
7.00	3.2602	3.2247	3.2012
8.00	3.2875	3.2490	3.2288

在稀土金属电解过程中亦观察到熔体的密度在出金属前与出

金属后有变化，出金属后(加料后)熔体的密度略高于未出金属时熔体的密度。

熔盐体系的蒸气压 它与熔体结构、离子间作用性质有关，它还是电解工艺及选择电解槽型的参数。为了在电解过程中减少电解质的挥发损失和热量消耗以保持电解槽的合理的热平衡，都需要蒸气压较低的电解质体系。熔盐的蒸气压与温度的关系可用 Clapeyron-Clausius 方程表示：

$$\frac{d \lg P}{dt} = \frac{\Delta H_v}{19.155 T^2}$$

ΔH_v ——蒸发热，J/mol

P ——蒸气压，atm

T ——绝对温度，K

若 ΔH_v 与温度无关，积分上式得：

$$\lg P = -\frac{\Delta H_v}{19.155 T} + C$$

上式可近似地写为：

$$\lg P = A - \frac{B}{T}$$

它表明熔盐的蒸气压的对数与 $\frac{1}{T}$ 有直线关系。单一稀土氯化物蒸气压值见表 22.161。

混合熔盐体系蒸气压与组分有关。理想混合熔盐的蒸气压服从 Rayleigh 定律，即：

$$P_A = P_A^0 N_A, P_B = P_B^0 N_B, P = P_A + P_B$$

P_A ——A 组分在混合盐中的蒸气压，atm；

P_B ——B 组分在混合盐中的蒸气压，atm；

N_A, N_B ——分别为 A 和 B 组分的摩尔分数

理想的混合盐体系的蒸气压与组分的等温线是条直线。但多数混合熔盐各离子间都有一定的化学作用，因而其等温线偏离直线。LnCl₃-KCl 体系蒸气压值见表 22.162。

表 22.161 单一稀土氯化物蒸气压值^[4]

氯化物	$\lg P = A - \frac{B}{T} - C$		
	A	B	C
ScCl ₃	14.370	65000	9.061lgT
YCl ₃	42.169	17470	9.061lgT
LaCl ₃	41.983	18392	9.061lgT
CeCl ₃	42.011	18153	9.061lgT
PrCl ₃	41.981	17946	9.061lgT
NdCl ₃	41.841	17691	9.061lgT
PmCl ₃	41.850	17600	9.061lgT
SmCl ₃	41.820	17450	9.061lgT
EuCl ₃	41.790	17300	9.061lgT
GdCl ₃	41.760	17150	9.061lgT
TbCl ₃	41.740	17000	9.061lgT
DyCl ₃	41.710	16850	9.061lgT
HoCl ₃	41.690	16700	9.061lgT
ErCl ₃	41.671	16624	9.061lgT
TmCl ₃	41.660	16480	9.061lgT
YbCl ₃	41.650	16380	9.061lgT
LuCl ₃	41.640	16280	9.061lgT

表 22.162 ZnCl₂-KCl 体系蒸气压值^[1]

体系	$\frac{P \times B332}{Pa}$ $t(^{\circ}C)$				
		1.0	3.16	10	31.6
2KCl · LaCl ₃		959	1016	1083	1155
KCl · 3LaCl ₃		1087	1152	1225	1306
3KCl · 3CeCl ₃		868	985	1099	1237
KCl · 3CeCl ₃		1033	1105	1186	1277
3KCl · 2CeCl ₃		945	1037	1145	1271
3KCl · 2PrCl ₃		853	953	1052	1169
KCl · 2PrCl ₃		924	1011	1114	1235

测定混合熔盐体系的饱和蒸气压可以计算组元的活度值和其

他热力学函数。

熔盐与电极、金属的表面张力 稀土卤化物熔盐体系与石墨(阳极材料)、钨或钼(阴极材料)以及液态金属间的界面张力的数据很少。这里只定性地讨论熔盐体系的表面张力对电解过程影响。稀土熔盐电解过程所出现的界面主要是电解质(液)-阳极(固)-空气界面和稀土金属(液)-电解质(液)-阴极(固)两种界面,电化过程都是在这些界面上发生的。因此界面张力性质(或润湿性质)影响电解过程和电流效率。

在阳极-熔体-空气的界面上,熔体分子受三种界面张力的作用。这三种能力处于平衡,有下面的关系:

$$\sigma_{GA} = \sigma_{E-A} + \sigma_{E-G} \cdot \cos\theta, \cos\theta = \frac{\sigma_{GA} - \sigma_{E-A}}{\sigma_{E-G}}$$

σ_{G-A} ——空气与固体阳极(一般为石墨)界面张力;

σ_{E-A} ——电解质与固体阳极的界面张力;

σ_{E-G} ——电解质与空气的界面张力;

θ ——电解质与固体阳极间的润湿边角。

当 $\sigma_{GA} > \sigma_{EA}$, $\cos\theta > 0$, 电解质与石墨阳极润湿性好,阳极气体容易逸出,产生阳极效应的临界电流密度就大,电解槽易顺行。反之,电解质与石墨阳极润湿性不好,阳极气体不易逸出,产生阳极效应的临界电流密度就小。从工艺考虑,应选择熔盐电解质与固体阳极润湿性好的体系。

稀土金属离子在固体阴极(一般为钼或钨)放电还原成金属液滴,产生新的界面。在金属液滴-固体阴极-熔盐界面上同样存在平衡的三个界面张力,即:

$$\sigma_{E-K} = \sigma_{M-K} + \sigma_{M-E} \cdot \cos\theta$$
$$\cos\theta = \frac{\sigma_{E-K} - \sigma_{M-K}}{\sigma_{M-E}}$$

σ_{E-K} ——电解质与阴极界面张力;

σ_{M-K} ——液态金属与阴极界面张力;

σ_{M-E} ——液态金属与电解质界面张力;

θ ——液体金属与固体阴极间润湿边界角。

当 $\sigma_{E-K} > \sigma_{M-K}$ 时, $\cos\theta > 0$ 液态金属与固态阴极润湿性好, 在阴极上析出的金属液滴就能在阴极上流动, 汇成较大的液流, 从而也就减少了液态稀土金属与熔盐接触的表面积, 降低了金属的溶解损失, 提高电流效率; 反之, 在固体阴极表面形成细小的金属液滴, 分散在阴极附近的熔盐中形成“金属雾”, 增加了稀土的溶解损失和二次反应的机率。从上述界面作用分析, 选择熔盐电解质要满足如下条件:

$$\sigma_{G-A} > \sigma_{E-A}$$

$$\sigma_{E-K} > \sigma_{M-K}$$

表面张力与温度和组分有关。表面张力一般地随温度提高而降低, 但和组分的关系较复杂。有些元素如表面活性物质在电解质中很少的含量就会明显地降低其表面张力; 而表面惰性物质在电解质中很小的含量会提高其表面张力。在稀土氯化物电解中, 有时金属凝聚的不好, 往往是由于含有微量有害杂质所致。

以上叙述了稀土熔盐体系的物理化学性质对电解过程的影响, 但在实际选择熔盐体系时要综合考虑诸性质的影响程度、经济性以及原料来源的稳定性。

(4) 熔盐电解工艺条件对电解过程的作用

工艺条件和设备是实现熔盐电解法制备稀土金属的具体技术。它将熔盐电化学和熔盐的物理化学理论和电解实践联系起来, 而使熔盐电解的结果达到人们能接受的技术经济指标。实际上, 在稀土熔盐电解所涉及的一些理论问题和数据还未得到之前, 人们先从工艺研究入手了解它的过程和内在联系。稀土熔盐电解的工艺流程见图 22.111。

由图 22.111 可知, 稀土熔盐电解工艺的主要环节是原料 ($\text{LnCl}_3, \text{KCl}$) 组份和电解工艺条件的控制。

a. 原料 前面叙述了稀土氯化物原料中各种杂质对电解过程的影响。供电解用的 LnCl_3 中有害杂质如 $\text{Fe}, \text{Ca}, \text{Al}, \text{Si}, \text{PO}_4^{3-}$ 和 SO_4^{2-} 等在稀土提取过程中得到控制, 并有产品标准。($\text{Th} < 0.03\%$,

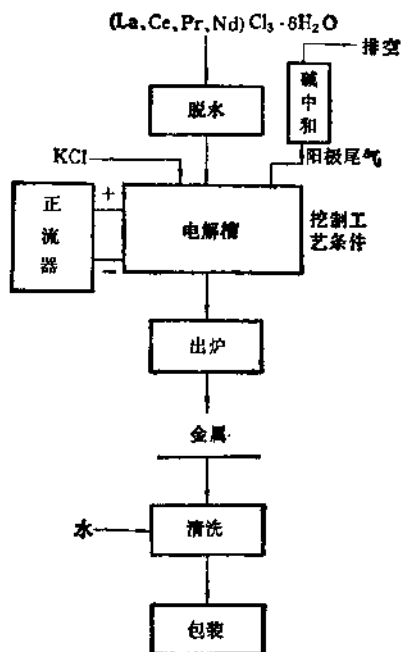
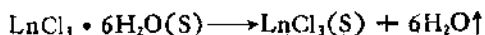


图 22.111 氯化稀土熔盐电解工艺流程

Si < 0.5%, Fe ≤ 0.05%, Pb < 0.01%, SO_4^{2-} < 0.01% 和 PO_4^{3-} < 0.005%) 但对变价元素, 在产品标准中没有定出。由于稀土分离工艺的进步和钐、铕等需要量的增加它们具有较高的经济价值等原因, 近几年供电解用的氯化稀土是分离出钐、铕后的氯化稀土, 即 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd})\text{Cl}_3$ 。这样的原料对电解是有利的。

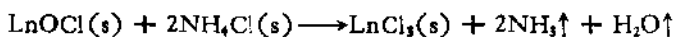
按上述产品标准提供的氯化稀土水合物 $(\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 要进行脱水。为将水份脱净和避免生成稀土氢氧化物, 目前脱水采用两种工艺方法:

真空脱水 氯化稀土水合物在真空脱水炉内发生如下的脱水反应:



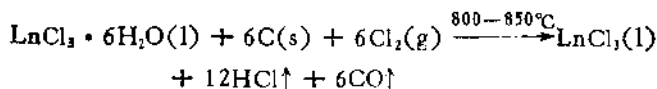
最高脱水温度不超过 350℃; 真空度约为 100Pa, 生产实践中为了

防止生成稀土氢氧化物,在炉料中添加 2—3mol 的氯化铵,以产生氯化作用。稀土氢氧化物被氯化铵氯化,其化学反应如下:



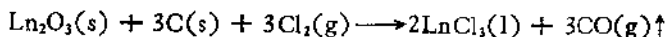
尽管如此,在大规模真空脱水的氯化稀土中仍含有约 2% 的水不溶物(主要是 LnOCl)和 0.5% 的水分。为了完全脱去水分,采用加炭氯化法制备稀土无水氯化物。

加炭氯化法制备无水氯化稀土 上述氯化稀土水合物与少量炭混合,在氯化炉内通以氯气,发生氯化脱水反应:



这种工艺方法比真空脱水更经济合理,因此已被工业采用。

稀土精矿、盐类和氧化物都可以做为加炭氯化的原料制备无水氯化稀土。稀土化合物与一定量的炭混合制成团块,然后在高温氯化炉内通以氯气,发生如下氯化反应:



加炭氯化法制备无水氯化稀土的工艺方法效率高、产量大,无水氯化稀土更适于电解工艺要求。因此这种方法已在工业上采用。稀土精矿加炭氯化制备的无水氯化稀土的化学组成见表 22.163。

表 22.163 无水氯化稀土的化学组成 (wt%)

Ln_2O_3	Ca	Fe	Na	F	P	S	Th	水不溶物	5% HCl 不溶物
56.30	4.32	0.87	1.05	1.20	0.015	微	0.043	4.80	2.78

目前国外五万安培的稀土电解槽使用的原料都是无水氯化稀土。

b. 熔盐电解工艺条件对电流效率的影响

电解质的组成的影响 稀土、熔盐电解质一般组成为 LnCl_3 : $\text{KCl} = 1:6$ 至 $1:3$ 摩尔比。在试验研究中也做了 LnCl_3 - KCl - NaCl 三元体系或 LnCl_3 - NaCl 的二元体系。工业生产使用的熔盐体系为 LaCl_3 - KCl 。熔盐电解质的组成是它的性质的重要变量。在电

流密度、温度和电解槽型一定时,电解质组成存在一个最佳值使电流效率最高。电解金属铈、镨、钕和混合稀土金属的电流效率与电解质组成的关系分别见图 22.112 和图 22.113^[3]。由图可见,熔盐

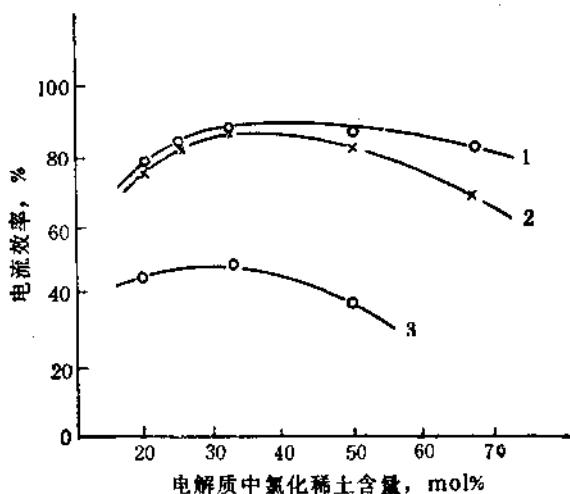


图 22.112 电解质组成对电流效率的影响

1. 铈电解, 温度为 850°C , $D_K = 2.4\text{A}/\text{cm}^2$; 2. 镨电解, 温度为 920°C , $D_K = 4.3\text{A}/\text{cm}^2$; 3. 钕电解, 温度为 1050°C , $D_K = 6.3\text{A}/\text{cm}^2$ 。

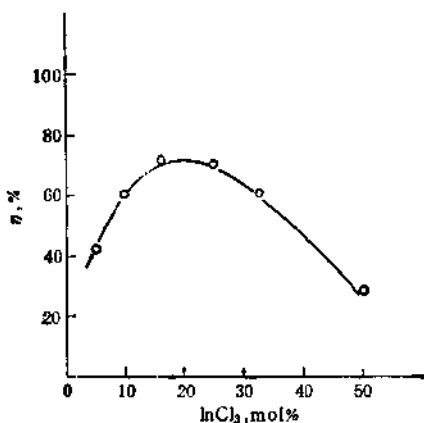


图 22.113 电解组成对电流效率的影响

电解温度为 850°C ; $D_K = 8.7\text{A}/\text{cm}^2$ 。

体系中氯化稀土的浓度偏离最佳值时,电流效率都低。浓度过低,会产生碱金属离子放电,还原成碱金属;浓度过高,增加了稀土金属的溶解损失,使电解质性质变坏,如电阻和粘度增加等。

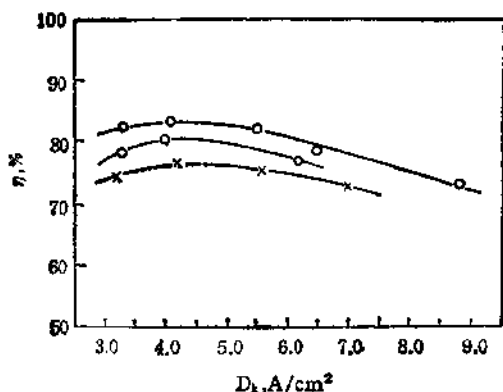


图 22.114 电流密度与电流效率的关系
 $LaCl_3:KCl = 41:59$ (重); $\times$ 电解温度 870°C; $\circ$ 电解温度 920°C; $\bullet$ 电解温度 970°C; 电解时间 10h.

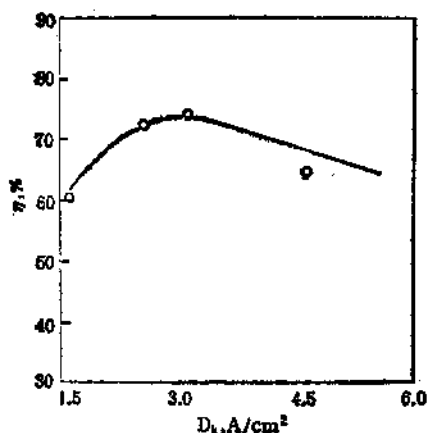


图 22.115 电流密度与电流效率的关系
 $CeCl_3:KCl = 53:47$ (重); 电解温度 830°C; 电解时间 1h.

电流密度的影响 阳极和阴极电流密度对电极过程, 金属溶

解以至电子导电都有影响.不过在实际电解中阳极电流密度 (D_a) 都较低 ($0.5-1\text{A}/\text{cm}^2$), 对电解的电流效率的影响远比阴极电流密度小. 只有当 D_a 过大时, 才能引起电解质循环加剧, 增加二次作用使电效降低. 这是极端的情况. 所以在稀土熔盐电解中一般只研究阴极电流密度 (D_k) 的影响. 由于在电解过程中, 稀土金属离子在阴极上析出和金属的溶解损失是同时发生的两个不同的过程, 电流效率只表示此两个过程进行速度相对的比例. 如稀土金属的溶解速度小于电解析出速度时, 电流效率才为正值. 只有电流密度大于一个临界值(即临界电流密度)时, 电流效率才会是正值. 因此提高电流密度(无论以缩小阴极表面积或是提高电流强度)会显著地提高稀土金属的析出速度, 致使电流效率也提高.

稀土熔盐电解的阴极电流密度一般为 $3-10\text{A}/\text{cm}^2$ (视不同槽型及不同电解工艺而异). 在 $\text{LnCl}_3\text{-KCl}$ 体系中电解金属镧、铈的电流效率与电流密度的关系见图 22.114 和图 22.115^[6,9].

由图可见, 提高电流密度至一定值时可以提高电流效率. 这是因为金属在单位阴极表面上析出的速度提高了, 同时阴极电位变负也有利于稀土金属的完全放电. 但阴极电流密度过大时, 熔盐的温度增高、稀土金属溶解的速度加快并能使碱金属离子放电被还原, 这些因素都能降低电流效率.

电解温度的影响 温度是熔盐电解过程热力学和动力学条件, 它影响熔体的物化性质, 传质, 传热过程和卤化物的分解电压. 实践证明, 温度影响电流效率起主导作用的是稀土金属的溶解度与温度的依赖关系. 这是因为温度升高会提高稀土金属在熔盐中的溶解度, 增加溶解金属的扩散速度, 加强了熔盐的电子导电. 这样, 金属和电流损失都会提高, 从而降低了电流效率. 电解金属镧和混合稀土金属时, 温度对电流效率的影响分别见图 22.116 和图 22.117^[9].

另一方面, 提高电解温度会加剧电解质挥发及金属、电解质、电解槽材料之间的化学作用. 这里不仅降低了电流效率, 同时还

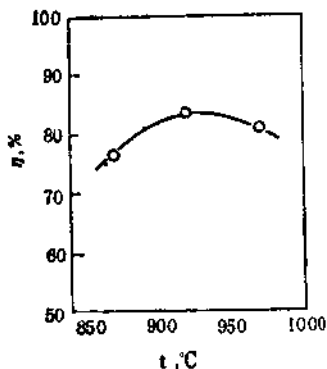


图 22.116 温度对电流效率的影响
 $\text{LaCl}_3:\text{KCl} = 1:2$ (摩尔比);
 $D_K = 4.0 - 4.2 \text{ A/cm}^2$.

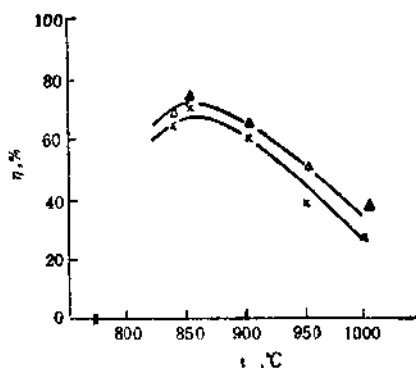


图 22.117 温度与电流效率的关系
 $\text{LnCl}_3\text{-KCl}$ 体系 $\triangle \text{LnCl}_3$ 浓度为 16.7 mol%; $\bullet \text{LnCl}_3$ 浓度为 25 mol%;
 $D_K = 8.9 \text{ A/cm}^2$.

影响金属质量及回收率并增加电耗。因此熔盐电解应在可能低的温度下进行。

极距的影响 从熔盐电解的电化学理论的角度来看,极间距离不直接影响金属离子放电析出。而是通过影响电解质循环流动的速度进而影响传质过程。在其他条件(电流密度、电解温度等)不变时,极间距离变小时,电解质流动速度增大,反之,则变小。而电解质流动速度的增大提高了阴极区溶解的稀土金属和离子的扩散速度,致使稀土金属和未完全放电的离子(如 Sm^{2+}) 较快地到达阳极被氧化而空耗电流。因此极间距离影响电流效率是通过对金属损失和加速阴极上未完全放电的离子的氧化 $\rightarrow$ 还原过程达到的。但是,实践证明,金属损失随极间距离的改变不是等值的,而是当极间距离变小到一定值之后才明显地表现出来。这是因为在极间距离较大时,它的改变对电解质的循环速度和对溶解金属的扩散速度影响不大。若其他条件不变,我们可以认为电流效率的变化唯一地取决于金属损失的变化。因此这种关系必然同电流效

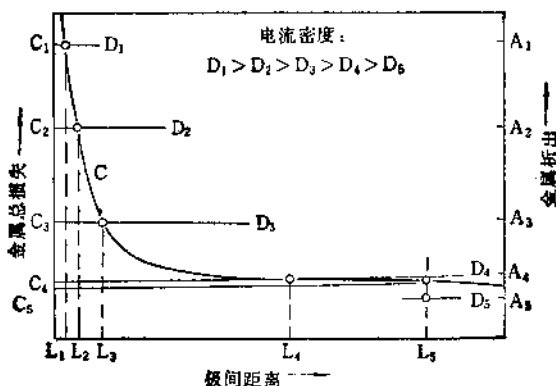


图 22.118 临界极间矩概念图解

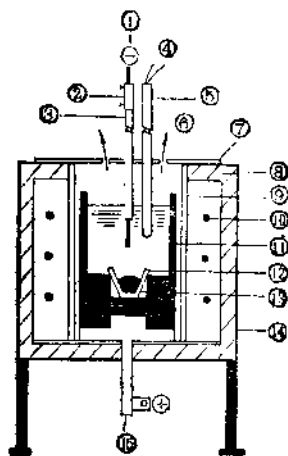


图 22.119 试验室用电解槽

1. 钨阴极 $\phi 4-5\text{mm}$; 2. 阴极卡头; 3. 阴极保护管 (Al_2O_3 制); 4. 铂-铱热电偶; 5. 热电偶保护套管; 6. 氮气出口; 7. 石棉盖板; 8. 耐火砖; 9. 刚玉管; 10. 加热电阻元件; 11. 阳极石墨坩埚 (外径 145mm, 高 200mm 内径 125mm); 12. 盛金属的瓷坩埚; 13. 电解析出的稀土金属; 14. 炉子框架; 15. 阳极。

率——极间距离变化关系是一致的，也就是和金属损失——极间距离变化关系是一致的。根据熔盐电解对极间距离与金属损失的研究在理论上存在“临界极距”(在此极距时，电流效率为零)。临

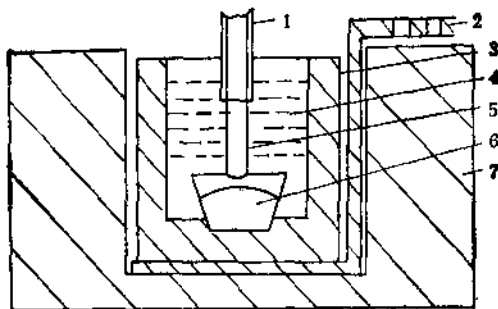


图 22.120 800A 电解槽结构图

1. 瓷保护套管；2. 阳极导电板；3. 石墨阳极坩埚；4. 电解质；5. 铂阴极；
6. 稀土金属；7. 耐火材料。

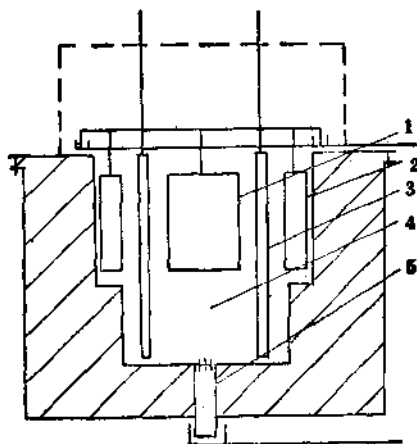


图 22.121 耐火砖砌筑的电解槽结构

1. 石墨大阳极；2. 石墨中阳极；3. 辅助铂阴极；4. 阴极室；5. 阴极导电棒。

界极距概念的图解见图 22.118，在图 22.118 上，金属析出线与它的损失曲线交点的横坐标就是临界极间距。由此图可见，阴极电流密度越大，临界极距越小；反之，电流密度越小，则临界极间距越大。在电流密度很小时（如 D_3 ），则不存在临界极间距，即电流效率为负值。它的意义是在此种情况下，金属溶解损失量大于金属析出量。

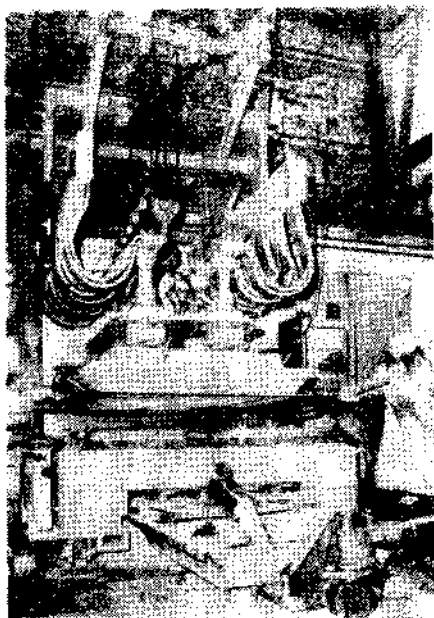


图 22.122 西德 Goldschmidt 公司的 50000A 电解槽外型

从实际意义上讨论, 由于稀土金属在其熔盐体系中溶解损失和空耗电流较大 (这一点从稀土金属熔盐电解电效低可以看出), 临界极间距离的概念就有其意义。在电解槽型设计上, 极间距离至少要大于临界极间距。在此条件下考虑电解槽的热平衡, 电极形状、尺寸、配置方式、电解质循环及电流分布的合理性等因素, 确定极间距离。尤其是在工业电解槽的结构上往往极距是可调的, 以便控制合理的电解槽温度和电压。可调极距的最小值应是临界极距。然而目前对熔盐电解稀土金属的极间距离——金属溶解损失的关系的研究还极少, 没有对不同体系的临界极距的数据。从经验出发, 稀土金属电解的工业电解槽的平均极间距离为 6—11 cm。

(5) $\text{LnCl}_3\text{-KCl}$ 体系熔盐电解设备发展和工艺举例

a. 目前电解工艺水平和槽型的发展

稀土熔盐电解工艺和电解槽型的发展主要是围绕着提高电解设备生产强度(单位时间电解槽的产量)、电流效率、金属质量和降低能耗。为了提高设备强度和经济效益,电解槽向大型化发展,由几十安培,800A,3000A,10000A 到 50000A 电解槽。有关工业电解槽的结构报道很少。试验室用的 800A 和 3000A 的电解槽模型结构分别见图 22.119^[9] 图 22.120 和图 22.121, 50000A 的电解槽外型图见图 22.122。

为了使电解质保持较好的物化性质和稀土金属的较好的质量,电解槽和电极的材料尽量采用耐卤盐和稀土金属腐蚀的材料。阴极用钨或钼材(早期电解槽用铁作阴极),阳极则用石墨,而电解槽体内衬则多用刚玉(熔融氧化铝)耐火砖。此外密闭电解槽亦有使用。

近几年为了提高电流效率,除控制合理的工艺条件外,使用杂质较少的无水氯化稀土,如使用分离出钐、铕等中、重稀土后的加炭氯化脱水料;或在短时间内电解加炭氯化无水混合氯化稀土,以避免变价稀土离子对电流效率的影响。

稀土金属熔盐电解工艺流程已基本上达到封闭程度。从用过的电解质中回收 KCl 和 $LnCl_3$, 而阳极气体——氯气用碱中和制备次氯酸钠,防止了氯气的污染。电解的技术经济指标也有了提高;混合稀土金属的电流效率达到了 40—70%;电耗 22—30kWh/kg;金属实收率 80—90%。

b. 工业电解混合稀土金属工艺条件举例及金属质量

电解工艺条件见表 22.164 金属质量见表 22.165。

4. 氟化物体系电解稀土氧化物制备稀土金属

(1) 概述

针对稀土氯化物电解存在电流效率低、阳极气体产生公害等技术问题,自六十年代以来研究在氟化物体系电解稀土氧化物的工作逐渐开展起来。早在 1961 年开始测定了稀土氧化物在氟化物体系中的溶解度,在 LnF_3 - LiF 体系中不同稀土氧化物的溶解度为 2—4%。此后开展了在 LnF_3 - LiF - BaF_2 体系中电解 La_2O_3 ,

表 22.164 工业电解稀土金属工艺和设备条件^[13]

槽 型	800A 圆形石墨 坩埚	3000A 耐火砖 砌筑方槽	10000A 耐火 砖砌椭圆槽
结构材料	石 墨	高铝砖	高 铝 砖
阳 极	石墨坩埚	石 墨	石 墨
阴 极	铂	铂	铂
电解质组成	$\text{LnCl}_2\text{-KCl}$	$\text{LnCl}_2\text{-KCl}$	$\text{LnCl}_2\text{-KCl}$
$\text{LnCl}_2(\text{wt}\%)$	20—50	35—50	35—50
平均槽温, $^{\circ}\text{C}$	870—880	850—870	880—890
极间距 (mm)	35—50	40—50(平行电极间) 90—100(上下电极间)	40—50(平行电极间) 120±20(上下电极间)
电解气氛	敞 口	敞 口	敞 口
平均电流 (A)	750	2500	9000
平均槽电压 (V)	14—18	10—11	8—9
阳极电流密度 (A/cm^2)	0.95 ± 0.05	0.8 ± 0.05	0.45 ± 0.05
阴极电流密度 (A/cm^2)	~5	2.4 ± 0.5	2.4 ± 0.5
体积电流密度 (A/cm^3)	0.18 ± 0.02	0.08 ± 0.005	0.035
直收率(%)	~90	~80	85—90
电耗 (kWh/kg)	30—35	27—30	22—27
电流效率(%)	~50	~40(使用三个月)	20—35

表 22.165 钪组混合稀土金属典型成份(%)

元素 (wt%) \ 厂家	德国 Th. Goldschmidt	法国 Rhône-Poulenc Industries	美国 Ronson Metals Corp.	日本 三德金属工业有限公司	中国 跃龙化工厂
稀土总量	>99.5	—98	99.7	98.6	>98
La	25—30	26—30	18—27	—	20—29
Ce	50—60	47—51	50—55	47.8	48—54
Pr	4—6	4—6	4—6	—	6—8
Nd	10—15	11—13	12—18	—	11—22
Sm	<0.1	1—2	1—2	—	<0.03
其他稀土金属	1—5			—	
Al	<0.1	—	—	—	—
Pb	<0.005	—	—	—	—
Fe	<0.5	0.5—2	0.1	0.85	0.2—1
C	<0.04	—	—	0.03	—
Si	<0.05	—	—	0.01	<0.1
P	—	—	—	<0.005	—
S	—	—	—	—	—
熔点(°C)	870—890	~800	~815	—	—
比重(g/cm ³)	6.5	~6.8	6.68	—	—

CeO_2 (或 Ce_2O_3) 以及在 $\text{LnF}_3\text{-LiF}$ 体系中电解 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 和少钪轻稀土氧化物 (didymium oxide) 制取相应的稀土金属的研究工作。为制取像钇、钆、铽这样的熔点高的钪组稀土金属, 设计了温度可达 1700°C 的高温密闭的氧化物电解槽并电解了这些金属。在稀土氧化物电解槽的基础上还发展了连续操作的电解设备^[10]。

这些研究工作都是以试验室规模进行的。1975 年美国钼公司报道了关于建立二万安培的稀土氧化物电解的工业试验装置, 但并未投入正式的工业生产。稀土氯化物和稀土氟化物熔盐体系电解制备稀土金属的有关条件和指标的比较见表 22.166。

由表 22.166 可见工业上使用氟化物体系电解稀土氧化物制备钪组稀土金属的工艺和设备遇到的困难主要有三方面的问题: 一是氟盐腐蚀性较氯盐强, 较便宜的耐氟和耐高温的电解槽材料

不易解决;二是所用氟化物电解质较贵,采用此工艺电解出的稀土金属成本目前还高于氯化物电解的成本;三是操作要求严格控制加料(Ln_2O_3)速度,使 Ln_2O_3 在熔体中的含量在其溶解度之内,可能由于这三个方面的原因,稀土氧化物电解工艺至今还未见到工业化生产的报道。

(2) 氟化物熔盐体系电解稀土氧化物制备稀土金属的工艺过程

前面叙述的稀土熔盐电解工艺的基本原理也适用于氟化物熔盐体系的电解过程,只是在氟化物熔盐体系中氧化物和氟化物的理论分解电压、电极过程不同而已。因此这里只就这些不同点加以叙述。

表 22.166 稀土氯化物和稀土氟化物熔盐体系
电解有关条件和指标的比较

比较项目		$\text{LnCl}_3\text{-KCl}$ 体系	$\text{LnF}_3\text{-LiF (BaF}_2\text{)}$ 体系
电解原料		LnCl_3 , 易吸潮	Ln_2O_3 , 不易吸潮, 好保存
电解质		KCl 或 NaCl 较便宜, 腐蚀性小	LiF 、 LnF_3 价格贵, 腐蚀性强
电解槽结构材料		氧化铝耐火材料, 可用一年以上	石墨材料或 Ln_2O_3 耐火材料贵且寿命较短
电解操作劳动条件		LnCl_3 的浓度波动范围大 (20—50%wt)	Ln_2O_3 加料速度须严格控制; 其浓度要 < 2—4%
经济技术指标	电流效率	工业电解槽约 35%, 短时间电解无水 LnCl_3 可达 50—70%	50—90%
	金属收率	~85%	>95%
	耗电 kwh/kg 金属	25—35	5.5—13
	工业规模	最大规模达 50000A	最大规模 20000A (工业试验槽)

a. 氟化物熔盐体系的电解质 目前使用的熔盐体系是 $\text{LnF}_3\text{-LiF}$ 或 $\text{LnF}_3\text{-LiF-BaF}_2$ 体系及其组份的选择主要的根据应是在

电解温度下，稀土氧化物在其中的溶解度大；蒸气压和熔点低，稀土金属的溶解损失少并不能还原氟化物电解质。目前只有以上的氟化物体系较好地满足了这些要求。

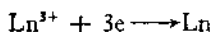
LnF_3 - LiF 的状态图在很多资料中都可查到^[11]。从 LaF_3 至 SmF_3 与 LiF 的状态图都是仅有一个共晶点（温度 $700\text{--}770^\circ\text{C}$ ， LnF_3 组分为 $20\text{--}30\text{mol}\%$ ）的简单状态图。由 EuF_3 至 LuF_3 与 LiF 的状态图，除有相似的共晶之外，在 LnF_3 组分含量约 $50\text{mol}\%$ 处，存在一个熔点低于 900°C 的化合物。由此可见 LnF_3 - LiF 体系的熔点是比較低的。

电解实际使用的 LnF_3 - LiF 熔盐体系组分与固液线的温度见表 22.167。

表 22.167 电解质起始浓度和固-液线温度

起始电解质成分 (wt%)	固-液线温度($^\circ\text{C}$)	起始电解质成分 (wt%)	固-液线温度($^\circ\text{C}$)
35LiF-65CeF ₃	745	27LiF-73SmF ₃	690
32LiF-68PrF ₃	733	15LiF-85YF ₃	825
35LiF-65LaF ₃	768	27LiF-73GdF ₃	625
37LiF-63NdF ₃	721	11LiF-89DyF ₃	701
20LiF-35BaF ₂ -45(PrNd) ₂ F ₃	715	60LaF ₃ -27LiF-13BaF ₂	750
34.5LiF-65.5LnF ₃	735	25LiF-75 钕组稀土氟化物	678

b. 电极过程 稀土氧化物在氟化物熔融电解质中溶解后，发生解离。在直流电场作用下，稀土阳离子在阴极上放电，还原成金属。



稀土阳离子也可能发生不完全放电的现象，如：

表 22.168 固体或熔融氧化物理理论分解电压(25—3000°C)¹⁾

金属离子	E_0^0 (V)								
	25°C	100°C	300°C	500°C	1000°C	1500°C	2000°C	2500°C	3000°C
1 Zr^{2+}	5.287	5.298	5.100	4.904	4.381	3.947	3.349	nd	
2 Ca^{2+}	3.131	3.090	2.984	2.881	2.626	2.354	1.882	1.439	nd
3 La^{3+}	3.085	3.027	2.933	2.840	2.550	2.317	*2.901	nd	
4 Ac^{4+}	3.079	3.048	2.964	2.882	2.687	2.503	*2.350		
5 Pr^{3+}	3.058	3.022	2.930	2.838	2.608	2.370	2.139	*1.917	1.701
6 Nd^{3+}	3.040	3.009	2.921	2.836	2.642	2.334	2.095	*11.970	
7 Tb^{4+}	3.018	2.982	2.883	2.784	2.539	2.296	2.049	1.799	1.542
8 Be^{2+}	3.014	2.975	2.869	2.764	2.505	2.309	1.828	nd	
9 Th^{2+}	3.003	2.970	2.878	2.786	2.557	2.325	2.100	*1.905	1.742 (2977V)
10 Ce^{2+}	2.999	2.963	2.868	2.772	2.526	2.280	*2.066	1.873	1.685
11 Ba^{2+}	2.970	2.931	2.802	2.669	2.518 (767V)				
12 Sm^{2+}	2.963	2.928	2.833	2.738	2.507	2.260	2.021	1.813	1.607
13 Mg^{2+}	2.952	2.910	2.798	2.686	2.366	1.905	1.370	0.847	0.332
14 Li^{+}	2.903	2.857	2.406	2.147	1.489	1.689	0.933	0.470 (2327V)	
15 Am^{2+}	2.902	2.868	2.779	2.692	2.477	2.262	2.069	nd	
16 Sr^{2+}	2.901	2.861	2.758	2.659	2.409	2.105	1.642	*nd	

17 Y ³⁺	2.894	2.859	2.767	2.677	2.459	2.250	2.036	*nd
18 Sc ³⁺	2.826	2.792	2.697	2.602	2.367	2.127	1.878	—
19 Hf ⁴⁺	2.797	2.757	2.654	2.552	2.308	2.074	1.848	1.631
20 U ⁴⁺	2.786	2.793	2.659	2.568	2.342	2.110	1.861	*nd
21 Ba ²⁺	2.738	2.701	2.603	2.508	2.224	2.021	1.673	1.323
22 Al ³⁺	2.723	2.683	2.575	2.468	2.188	1.909	1.637	1.167 (2277V)
23 U ⁴⁺	2.667	2.632	2.544	2.456	2.213	1.963	1.699	nd
24 Pu ³⁺	2.666	2.633	2.548	2.466	2.233	2.061	1.917	1.785
25 Ra ²⁺	2.548	2.507	2.409	2.314	2.077	1.788	1.335	0.893
26 Ti ²⁺	2.537	2.497	2.397	2.299	2.062	1.838	1.731 (1737D)	nd
27 Pu ⁴⁺	2.537	2.500	2.413	2.328	2.114	1.906	1.707	1.543
28 Pa ⁴⁺	2.526	2.487	2.391	2.295	2.056	1.815	1.570	*nd
29 Np ⁴⁺	2.526	2.494	2.404	2.316	2.018	1.750	1.498	*1.337
30 Am ³⁺	2.504	2.468	2.379	2.291	2.076	1.863	1.663	
31 Tl ³⁺	2.501	2.463	2.366	2.272	2.046	1.828	1.614	*1.418
32 Pu ⁴⁺	2.385	2.355	2.285	2.219	2.043	1.931	1.826	1.815 (2052V)
33 Pr ⁴⁺	2.385	2.347	2.250	—	—	—	—	
34 Ce ⁴⁺	2.374	2.341	2.256	2.171	1.934	1.734	1.319	nd

表 22.168(续)

金属离子	$E_2^0(V)$								
	25°C	100°C	300°C	500°C	1000°C	1500°C	2000°C	2500°C	3000°C
35 Ti^{3+}	2.219	2.177	2.087	2.000	1.776	1.537	1.340	1.155	1.001 (2927D)
36 Si^{3+}	2.125	2.089	1.991	1.891	1.638	1.368	1.039	*nd	
37 Si^{4+}	2.083	2.045	1.954	1.863	1.647	1.412	*1.166 (1977D)		
38 Np^{3+}	2.077	2.041	1.952	1.864	1.809 (627D)				
39 U^{3+}	2.045	2.011	1.921	1.832	1.766 (652D)				
40 B^{3+}	2.045	2.011	1.920	1.839	1.655	1.476	1.297	1.207 (2247V)	
41 Ta^{3+}	2.041	2.005	1.909	1.815	1.583	1.356	*1.142	nd	
42 Pa^{3+}	2.025	1.988	1.891	1.795	1.554	1.314	*1.081	nd	
43 V^{3+}	2.016	1.992	1.898	1.807	1.590	1.382	1.174	*1.025	0.883
44 Nb^{3+}	1.973	1.936	1.850	1.766	1.569	1.390	1.228	*nd,u	
45 Nb^{5+}	1.964	1.932	1.840	1.750	1.536	1.329	1.129	0.971	0.824
46 V^{5+}	1.959	1.925	1.837	1.753	1.553	1.366	*1.184	1.037	0.895
47 Na^{3+}	1.951	1.904	1.757	1.616	*1.256 (1275S)	0.743 (1275S)			
48 Mn^{2+}	1.882	1.854	1.779	1.705	1.515	1.305	*1.103	nd	

49 Nb ⁴⁺	1.873	1.838	1.746	1.655	1.439	*1.245	1.096	0.950	0.827 (2627V)
50 Cr ³⁺	1.806	1.669	1.527	1.383	1.019	0.631	* _u		
51 V ³⁺	1.724	1.690	1.604	1.521	1.321	1.131	*0.978	0.837	0.705
52 Ga ³⁺	1.714	1.673	1.553	1.433	1.145	0.881	*0.559	0.380	0.324 (2927V)
53 K ²⁺	1.652	1.577	1.415	1.255	0.805	0.347	-0.051	nd	
54 Zn ²⁺	1.649	1.610	1.507	1.403					
55 Ga ³⁺	1.630	1.582	1.453	1.325	*1.201 (727V)				
56 Ca ⁴⁺	1.550	1.516	1.440 (275D)						
57 Mn ³⁺	1.534	1.500	1.412	1.324	1.111	0.892 (1347D)			
58 Rb ³⁺	1.507	1.455	1.306 1.410 (215D)	1.157					
59 Sr ⁴⁺	1.507	1.469							
60 Mg ⁴⁺	1.497	1.511 (88D)							
61 V ³⁺	1.492	1.457	1.368	1.280	1.054	0.931	0.773	0.757 (2052V)	
62 Ba ²⁺	1.472	1.435	1.337	1.243	1.104 (837D)				
63 Li ³⁺	1.463	1.453	1.380 (197D)						
64 In ³⁺	1.449	1.411	1.304	1.196	0.926	0.660	0.419	nd	
65 Ge ²⁺	1.431	1.389	1.276	1.166	1.052 (7105)				

表 22.168(续)

金属离子	$E_2^0(V)$								
	25°C	100°C	300°C	500°C	1000°C	1500°C	2000°C	2500°C	3000°C
66 Os^{4+}	1.422	1.350	1.150	0.953	0.830 (642V)				
67 P^{3+}	1.420	1.384							
68 Cr^{4+}	1.388	1.356	1.265 (427D)						
69 Ge^{4+}	1.377	1.334	1.222	1.111	0.836	*0.574	0.326	0.157	
70 W^{4+}	1.349	1.315	1.228	1.144	0.946	*0.781	0.689 (1852D)		
71 Sn^{4+}	1.346	1.307	1.200	1.090	0.824	0.566	*0.330	0.064	-0.210 (2927V)
72 Sn^{3+}	1.333	1.303	1.168						
73 W^{3+}	1.321	1.286	1.199	1.115	0.911	*0.724	0.629 (1827V)		
74 Fe^{3+}	1.280	1.245	1.154	1.066	0.855	0.645	nd		
75 Mo^{4+}	1.272	1.235	1.148	1.064	0.859	0.662	*0.497 (1977D)		
76 Fe^{4+}	1.266	1.237	1.165	1.095	0.920	*0.767	0.622	0.498 (2427V)	
77 In^{3+}	1.258	1.220	1.113	1.005	0.742	*0.516	0.418 (1727V)		
78 H^{+}	1.229	1.169 (100V)							
79 Mn^{3+}	1.208	1.172	1.077	0.983	0.806 (847D)				
80 Cd^{2+}	1.166	1.127	1.028	0.922	0.538	0.036			

81 Ni ²⁺	1.121	1.084	0.990	0.897	0.677	0.476	0.253	nd	
82 Na ²⁺	1.114	1.075	0.962	0.849					
83 Co ¹⁺	1.106	1.069	0.980	0.898	0.676	0.448	0.223	0.041	-0.004 (2627V)
84 K ⁺	1.085	1.043	0.927	*0.813	0.497	0.099			
85 Sb ³⁺	1.077	1.041	0.949	0.858	0.654	0.496 (1425V)			
86 Te ¹⁺	1.062	1.027	0.928	0.825	0.559	0.261			
87 Sb ²⁺	1.019	0.982	0.887	0.793					
88 As ³⁺	0.995	0.959	0.871	*0.824 (457V)					
89 Tc ⁴⁺	0.985	0.948	0.854	0.760	0.532	0.314	0.110	*-0.060	-0.218
90 Pb ²⁺	0.981	0.944	0.844	*0.742	0.505	0.318 (1472V)			
91 Re ⁴⁺	0.977	0.943	0.852	0.763	0.550	*0.377	0.236	0.106	-0.012 (2977V)
92 Bi ³⁺	0.943	0.908	0.809	0.691	0.405	0.153			
93 Re ⁶⁺	0.918	0.887	0.812		0.241	-0.183			
94 Rb ²⁺	0.906	0.860	0.738	0.617					
95 Sb ²⁺	0.869	0.834	0.733	0.694 (380D)					
96 Cs ²⁺	0.867	0.832	*0.757	0.693					
97 Bi ¹⁺	0.858	0.823	0.731	0.628	nd				

表 22.168(续)

金属离子	E° (V)								
	25°C	100°C	300°C	500°C	1000°C	1500°C	2000°C	2500°C	3000°C
98 Cs ⁺	0.848	0.811	0.701	0.598					
99 As ⁺	0.810	0.775	0.678	0.581	0.311	0.080			
100 Tc ⁺	0.802	0.767	0.679	0.593	nd		nd		
101 As ⁺	0.801	0.765	0.668	0.572	0.407 (827D)				
102 Re ⁺	0.788	0.755	*0.671	0.650 (363V)					
103 Cu ⁺	0.758	0.729	0.652	0.578	0.400	*0.229	0.202 (1800D)		
104 K ⁺	0.723	0.689	0.596	0.510	0.432 (702V)				
105 Re ⁺	0.720	0.691	*0.658 (187V)						
106 Tl ⁺	0.718	0.666	0.537	*0.428					
107 In ⁺	0.716	0.669	0.559	*0.470	0.459 (527V)				
108 T ⁺	0.700	0.517	0.425	0.332	0.084	-0.176	nd		
109 Tc ⁺	0.691	0.525	*0.455	0.451 (311V)					
110 Rb ⁺	0.668	0.630	0.526	*0.423	0.124				
111 Cu ⁺	0.659	0.626	0.531	0.439	0.215 (1336D)	0.078 (1336D)			

112 Cs ⁺	0.622	0.587	0.497	0.411	0.175	-0.091	nd
113 Pb ⁺	0.567	0.530	0.438 (290D)				
114 P ⁺	0.553	*0.513	0.478 (180S)				
115 K ⁺	0.540	0.513	0.445				
116 Rb ⁺	0.513	0.481	0.394	*0.313	nd		nd
117 Na ⁺	0.504	0.481	0.417	0.354	0.220	0.209 (1027V)	
118 Cs ⁺	0.501	0.467	0.378	*0.304	0.072	-0.170	nd
119 Po ⁺	0.499	0.463	0.368	0.267	0.050	-0.251	nd
120 Se ⁺	0.450	0.417	0.320	0.305 (330S)			
121 Ru ⁺	0.441	0.346	0.311	0.216	-0.015	-0.074	
122 Rh ⁺	0.414	0.393	0.335	0.280	0.155	0.126	nd
123 Os ⁺	0.383	0.306	0.414	0.322	0.255 (650D)		
124 O ⁺	0.383	0.359	0.350 (130V)				
125 Rh ⁺	0.361	0.324	0.229	0.136	-0.138	-0.197 (1115D)	
126 Rh ⁺	0.347	0.314	0.234	0.158	-0.019	-0.060 (1121D)	
127 K ⁺	0.318	*0.286	0.221	0.178 (442V)			
128 Pd ⁺	0.312	0.269	0.160	0.053	-0.138 (377D)		

表 22.168(续)

金属离子	$E_2^0(V)$								
	25°C	100°C	300°C	500°C	1000°C	1500°C	2000°C	2500°C	3000°C
129 Ir ⁴⁺	0.304	0.274	0.197	0.123	-0.053	-0.204	-0.336 (1977V)		
130 Ir ⁴⁺	0.304	0.270	0.193	0.117	-0.057	-0.089 (1100D)			
131 Hg ²⁺	0.303	0.263	0.153	0.026 (500D)					
132 Ru ⁴⁺	0.237	*0.285			nd				
133 Pt ⁴⁺	0.239	0.198	0.109	0.024					
134 Pt ⁴⁺	0.206	0.177	0.086	0.007 (447D)					
135 Ag ¹⁺	0.057	-0.097 (187D)							
136 Ag ¹⁺	-0.028	-0.039 (100D)							
137 Au ³⁺	-0.282	-0.355	-0.415 (160D)						

1) * 符号的右边为熔融盐, S——升华, V——蒸发, D——分解的温度示于括弧内,在稍低于该温度时的分解电压值列于括弧上方, nd 表示没有数据。

表 22.169 固体或熔融氯化物理论分解电压(25—1500℃)¹⁾

金属离子	$E_0^0(\text{V})$								
	25℃	100℃	300℃	400℃	500℃	600℃	800℃	1000℃	1500℃
1 Eu^{++}	6.234	6.167	5.996	5.914	5.834	5.756	5.602	5.453	*5.101
2 Li^{++}	6.054	5.981	5.775	5.669	5.564	5.461	5.256	*5.071	4.495
3 Ca^{++}	6.021	5.953	5.776	5.689	5.603	5.517	5.350	5.182	*4.785
4 Sm^{++}	6.017	5.950	5.779	5.698	5.617	5.539	5.385	5.236	4.884
5 Sr^{++}	6.012	5.943	5.768	5.684	5.602	5.522	5.364	5.203	*4.768
6 Ba^{++}	5.952	5.885	5.712	5.629	5.547	5.468	5.310	5.154	*4.803
7 Ra^{++}	5.941	5.871	5.694	5.608	5.524	5.442	5.277	5.111	4.566
8 La^{++}	5.811	5.743	5.571	5.489	5.408	5.329	5.174	5.020	4.648
9 Ce^{++}	5.739	5.671	5.499	5.416	5.335	5.255	5.097	4.938	4.555
10 Pr^{++}	5.710	5.645	5.483	5.405	5.329	5.254	5.109	4.965	4.621
11 Nd^{++}	5.652	5.584	5.411	5.327	5.245	5.164	5.004	4.843	4.458
12 Pm^{++}	5.637	5.573	5.410	5.332	5.256	5.181	5.035	4.894	4.560
13 Na^{++}	5.607	5.534	5.325	5.221	5.119	5.017	4.818	4.529	3.781
14 Sm^{++}	5.594	5.530	5.367	5.289	5.213	5.138	4.992	4.850	4.517
15 Gd^{++}	5.580	5.515	5.352	5.274	5.198	5.123	4.977	4.836	4.504

表 22.169(续)

金属离子	$E_2^0(V)$								
	25°C	100°C	300°C	400°C	500°C	600°C	800°C	1000°C	1500°C
16 K ⁺	5.525	5.446	5.230	5.123	5.017	4.913	4.674	4.355	3.630
17 Tl ³⁺	5.522	5.457	5.295	5.217	5.140	5.065	4.920	4.778	4.447
18 Dy ³⁺	5.493	5.429	5.266	5.188	5.111	5.036	4.891	4.749	4.419
19 Y ³⁺	5.478	5.414	5.251	5.173	5.097	5.022	4.876	4.735	4.407
20 Ho ³⁺	5.449	5.385	5.222	5.144	5.068	4.993	4.847	4.706	4.376
21 Mg ²⁺	5.438	5.369	5.188	5.100	5.013	4.926	4.746	4.567	3.994
22 Rb ⁺	5.421	5.348	5.153	5.057	4.961	4.865	4.583	4.274	*3.670
23 Lu ³⁺	5.407	5.342	5.179	5.100	5.025	4.950	4.804	4.662	4.336
24 Er ³⁺	5.406	5.342	5.179	5.101	5.025	4.950	4.804	4.662	4.333
25 Eu ³⁺	5.392	5.327	5.164	5.086	5.010	4.935	4.790	4.648	4.316
26 Tm ³⁺	5.392	5.327	5.164	5.086	5.010	4.935	4.789	4.648	4.320
27 Cs ⁺	5.217	5.140	4.935	4.833	4.733	4.632	4.367	4.055	*3.677
28 Yb ³⁺	5.175	5.111	4.948	4.870	4.793	4.719	4.573	4.431	4.104
29 Sc ³⁺	5.059	4.999	4.845	4.772	4.701	4.631	4.495	4.363	4.076

30 Th ⁺⁺	4.925	4.864	4.710	4.637	4.565	4.494	4.355	4.220	3.962
31 Zr ⁺⁺	4.813	4.753	4.601	4.529	4.458	4.289	4.255	4.123	3.825
32 Be ⁺⁺	4.705	4.652	4.524	4.464	4.407	4.352	4.247	4.073	*4.058
33 Zr ⁺⁺	4.586	4.527	4.380	4.310	4.242	4.175	4.045	3.964 (930S)	
34 U ⁺⁺	4.564	4.505	4.357	4.287	4.217	4.149	4.015	3.881	*3.626
35 Hf ⁺⁺	4.477	4.419	4.271	4.202	4.134	4.067	3.939	3.860 (927S)	
36 Ti ⁺⁺	4.329	4.274	4.137	4.072	4.009	3.947	3.828	3.712	3.499
37 (Al ⁺⁺) ₂	4.250	4.188	4.026	3.946	3.867	3.789	3.629	3.471	3.275
38 V ⁺⁺	3.896	3.841	3.704	3.639	3.577	3.516	3.398	3.284	3.087
39 Mn ⁺⁺	3.881	3.828	3.695	3.632	3.570	3.510	3.391	3.289	3.044
40 Ti ⁺⁺	3.794	3.741	3.619 (284V)						
41 Cr ⁺⁺	3.708	3.655	3.523	3.461	3.400	3.341	3.227	3.115	2.883
42 V ⁺⁺	3.664	3.606	3.460	3.391	3.325	3.260	3.133	3.011	2.754
43 Cr ⁺⁺	3.601	3.543	3.401	3.333	3.267	3.202	3.076	2.954	2.954
44 Zn ⁺⁺	3.591	3.535	3.397	3.332	3.265	3.198	3.068	3.912	2.439
45 Ga ⁺⁺	3.440	3.376	3.211	3.132	3.055	2.980	2.923 (952S)		
46 Fe ⁺⁺	3.417	3.362	3.223	3.158	3.094	3.030	2.905	2.780	2.529

表 22.169(续)

金属离子	$E^0(V)$								
	25°C	100°C	300°C	400°C	500°C	600°C	800°C	1000°C	1500°C
47 Cd^{2+}	3.356	3.303	3.169	3.101	3.035	2.969	2.826	2.605	2.109
48 In^{3+}	3.353	3.289	3.123	3.043	2.964	2.887	2.736	2.586	*2.447
49 V^{3+}	3.307	3.253	3.121						
50 Co^{3+}	3.231	3.177	3.045	2.983	2.922	2.862	2.746	2.631	2.391
51 Ni^{2+}	3.226	3.169	3.026	2.958	2.890	2.825	2.697	2.573	2.338
52 Pb^{2+}	3.221	3.155	3.011	2.938	2.865	2.793	2.654	2.525	*2.350
53 Mn^{2+}	3.209	3.152	3.009	2.941	2.875	2.810	2.682	2.557	*2.383
54 Fe^{3+}	3.166	3.109	2.966	2.899	2.832	2.767	2.640	2.513	*2.354
55 Sb^{3+}	2.946	2.898	2.782	*2.746 (376S)					
56 Bi^{3+}	2.891	2.834	2.690	2.615	2.542	2.470	*2.381 (1027V)		
57 V^{2+}	2.706	2.657	*2.652 (111V)						

58	Tl ¹⁺	2.602	2.549	2.416	*2.359	2.308	2.260	2.234 (655V)	*1.922	1.693
59	Cu ¹⁺	2.526	2.471	2.333	2.269	2.206	2.145	2.028		
60	Co ¹⁺	2.472	2.415	2.273	2.205	2.139	2.075	1.949	*1.826	1.670 (1327V)
61	Tl ²⁺	2.306	2.250	2.113	2.044	1.978	*1.918	1.815	1.718 (927V)	
62	Pd ²⁺	2.212	2.158	2.026	1.964	1.904	1.845	1.741	1.660	*1.574
63	Rh ²⁺	2.001	2.025	1.882	1.815	1.750	1.684	1.554	1.424	*1.099 (1427S)
64	Ag ¹⁺	1.917	1.871	1.762	1.711	*1.674	1.646	1.597	1.551	1.509 (1147V)
65	Hg ²⁺	1.800	1.735	1.574	1.476	1.353	1.233	*1.180 (647D)		
66	Pd ³⁺	1.518	1.457	1.360 (227D)						
67	Au ²⁺	1.243	1.194	1.071	1.014	0.958	0.904	*0.809	0.734	0.555 (1197V)
68	Au ³⁺	1.019	0.966	0.834	0.772	0.712	0.654	*0.538	0.421	0.144 (1252V)
69	Au ¹⁺	0.607	0.565	0.464	0.415	0.367	*0.318	0.220	0.123	-0.121 (1202V)

1)*符号的右边为熔焓。S——升华、V——蒸发、D——分解的温度示于括弧内，在稍低于该温度时的分解电压值列于括弧上方，如35号的Hf²⁺3.860(927S)，意即在927℃升华，3.860(V)为稍低于927℃时的分解电压值。

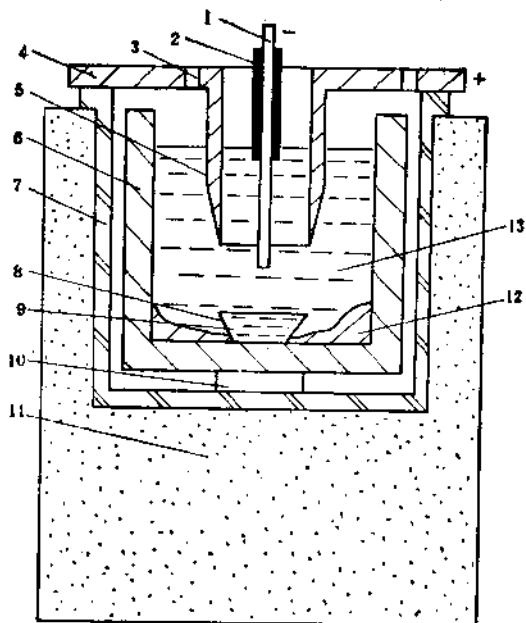
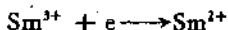
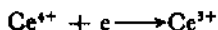


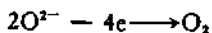
图 22.123 氧化铈间断电解槽型结构

1. 钼或钨阴极; 2. 保护套管; 3. 加料孔; 4. 阳极导线接头; 5. 石墨阳极; 6. 石墨坩埚(槽体); 7. 绝缘体; 8. 钼坩埚; 9. 金属铈; 10. 耐火砖支撑体; 11. 保温层; 12. 电解质结壳; 13. 电解质。



氧化物和氟化物的理论分解电压见表 22.168 和表 22.169。由表中可看出，氟化物的分解电压比氧化物的高出两倍多，因此一般氟化物不会被电解。但如果熔盐中稀土离子浓度过低或阴极电流密度大于临界值时，则熔体中的 LiF 或 BaF_2 也会离解，其阳离子也会在阴极上被还原。

在发生阴极过程的同时，阴离子在石墨阳极上被氧化，发生如下反应：



分子氧与石墨作用:

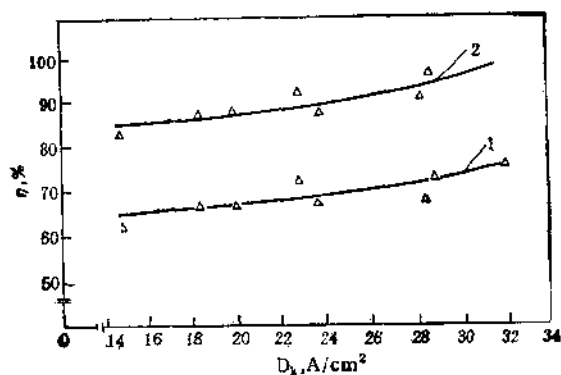
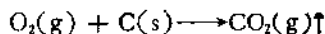


图 22.124 阴极电流密度对电流效率的影响

阳极电流密度为 4.5 A/cm^2 ;

1. 按 Ce^{3+} 电化当量计算; 2. 按 Ce^{4+} 电化当量计算。

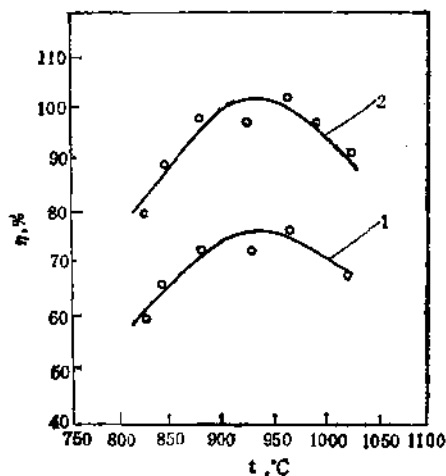


图 22.125 电解温度对电流效率的影响

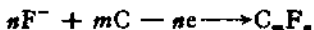
阴极电流密度为 28.4 A/cm^2 ; 阳极电流密度为 4.5 A/cm^2 ;

1. 按 Ce^{3+} 电化当量计算; 2. 按 Ce^{4+} 电化当量计算

在电解温度较高时,如 $>900^{\circ}\text{C}$,氧与石墨作用产生一氧化碳:



一般稀土氧化物电解的阳极气体是 CO_2 与 CO 的混合物。在 Ln^{3+} 的浓度很低和发生阳极效应时,还产生氟碳化物,其反应为:



阳极气体的组成与电极过程和稀土离子浓度有关,因此可以通过监测阳极气体组分来控制加料(Ln_2O_3)速度以保持 Ln^{3+} 的合适浓度。

(3) 电解工艺条件举例和电解槽型

氟化物体系电解稀土氧化物制备稀土金属的工艺条件影响的规律性与稀土氯化物电解制备稀土金属的相同,这里不一一赘述,只举出在 $\text{CeF}_3(73\text{wt}\%) - \text{BaF}_2(12\text{wt}\%) - \text{LiF}(15\text{wt}\%)$ 体系中间断电解 CeO_2 的各种工艺条件对电流效率的影响。间断电解槽见

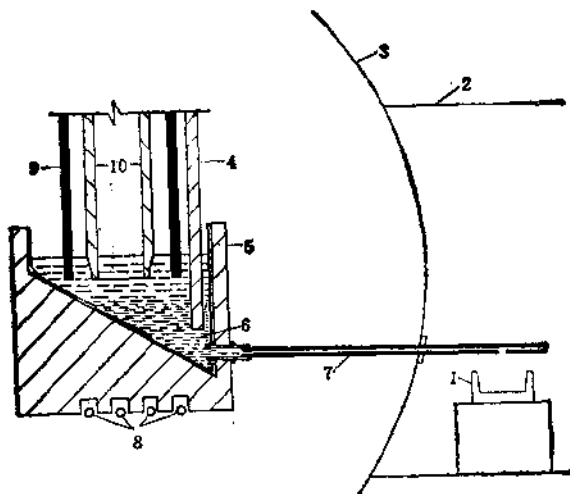


图 22.126 连续操作和出金属的电解槽型

1. 浇铸金属的坩埚; 2. 浇铸室; 3. 电解密闭室; 4. 铅棒; 5. 石墨坩埚(槽底倾斜 60° 角并用铝片为内衬); 6. 熔融金属饰; 7. 出金属的铅管; 8. 加热元件; 9. 铝或钨棒(共 9 支围绕阳极排列); 10. 管状石墨阳极。

图 22.123; 阴极电流密度对电流效率的影响见图 22.124; 电解温度

对电流效率的影响见图 22.125。

在氟化物体系中电解稀土氧化物的试验槽型有三种；一是间断操作，如图 22.123 所示；二是连续操作，如图 22.126 所示[13]；三是高温密闭电解槽，见图 22.127^[14]。前两种主要用于制取熔点较低的铈组稀土金属，如 La, Ce, Pr, Nd 及铈组混合稀土金属，亦用于制备稀土金属合金如 Ln-Co, Ln-Fe, Ln-Ni 共晶合金；后者则用于电解制备熔融的钇组稀土金属，如 Y, Gd 等，它的操作温度可达 1700℃。

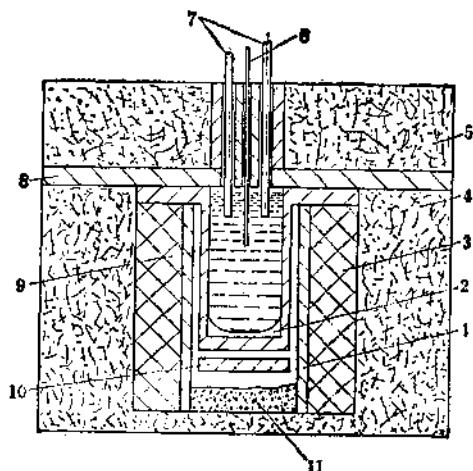


图 22.127 高温密闭电解槽

1. 熔融氧化铝内衬；2. 电解质结壳；3. 氧化铝管；4. 莫来石耐火砖；5. 可移动顶盖；6. 钨阳极；7. 石墨阴极；8. 石墨盖板；9. 石墨坩埚(槽体)；10. 铜冷却管(通水或空气)；11. 氧化铝粉。

以上三个类型的电解槽都尽量采用在高温下耐氟盐和稀土金属腐蚀的石墨和钨、钼材料。电解温度一般高于氯化物电解的温度。为了防止空气和电解质对金属的污染，采用惰性气氛和降低电解槽底部的温度以结成电解质壳。此外严格控制加稀土氧化物的速度以使其在熔体中的含量在溶解度之内，并保持 Ln^{3+} 浓度不能太低，不然会恶化电解质的性质造成电解不能顺利进行。采用氟化物体系中电解稀土氧化物的工艺方法，制备了金属镧、铈、镨、钕、

铈组混合稀土以及钇组稀土金属。电解的工艺条件和金属质量分别见表 22.170 及表 22.171。

由表 22.171 看出,在氟化物体系电解稀土氧化物获得的稀土金属的杂质含量较用氯化物电解获得的稀土金属杂质含量少。

表 22.170 氟化物电解典型条件^[12,13]

金属 工艺条件		La	Ce	Pr	Nd	Pr-Nd	Gd	铈组混合 金属 ²⁾
电解质 组成 (wt%)	LnF ₃	60	73	50mol%	50mol%	50mol%	50mol%	50
	LiF	27	15	50mol%	50mol%	50mol%	50mol%	30
	BaF ₂	13	12	—	—	—	—	20
电解温度(°C)		946	870—910	1030	1098	1115	1370	950
电流强度 (A)		159	600	50	55	60	95	980
阴极电流密度 (A/cm ²)		15	32.0	6.0	6.9	9.6	31.4	8
阳极电流密度 (A/cm ²)		6.2	4.54— 5.0	0.3	0.6	0.6	1.0	1.0
平均电压 (V)		12.0	11	19.0	27.0	24.0	27	8.5
电解槽气氛		惰性气氛	敞口	惰性气氛	惰性气氛	惰性气氛	惰性气氛	—
电解时间 (h)		3	200	1.1	2.8	1.4	0.7	5.0
直流电耗 (kWh/kg)		12.9	7.8	—	—	—	—	—
金属回收率 (%)		—	—	—	—	—	—	—
阴极电效 (%)		57	80.5 ¹⁾	88	77	55	50	37

1) 按 Ce³⁺ 电化当量计算 2) 电解氟碳铈精矿

5. 电解法制备稀土金属合金

表 22.171 La, Ce, Pr, Nd 金属中杂质的分析^[15]

杂质 (wt%)	La	Ce	Pr	Nd	杂质 (wt%)	La	Ce	Pr	Nd
Al	0.030	0.040	0.010	0.002	W	(2)	0.002	0.020	0.020
Ba	(2)	(1)	(1)	(1)	O	0.016	0.016	0.018	0.015
Ca	(1)	(2)	0.005	0.005	Si	0.055	0.008	0.005	0.005
C	0.033	0.010	0.010	0.014	P	(1)	(1)	0.030	0.040
Cu	(2)	0.001	(1)	(1)	Li	(1)	(1)	(1)	0.013
Fe	0.027	0.007	0.012	0.012	Mg	(1)	(1)	0.003	0.005
Mo	0.028	0.076	(1)	(1)	N	(1)	(1)	0.002	0.001

(1)表示未测定；(2)表示未发现。

(1) 概况 目前稀土金属与周期表中大多数元素的二元相图都已做出来了。从这些相图看，稀土金属在过渡族金属、轻金属、难熔金属以及稀有金属中的溶解度都很小，而是形成金属间化合物或共晶化合物。这样的性质，决定了稀土金属与其他金属的合金很难用作结构材料；而常常或者用作中间合金添加到有色和黑色金属中以改善它们的性能；或者作为金属间化合物，利用它特有的性质，如 SmCo_5 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 以及 LaNi_5 等用作永磁材料和贮氢材料。

熔融盐电解法制备稀土合金主要有两种不同过程。一是以合金组元金属为阴极在氟化物或氯化物体系中电解，稀土金属在阴极上析出的同时生成低熔点合金；二是在氟化物体系中电解两种金属氧化物（如 Ln_2O_3 、 Al_2O_3 ）或是在氯化物体系中，电解两种金属氯化物（如 LnCl_3 、 MgCl_2 ），此法亦称共沉积电解法。目前采用以上两种方法已制备了 Ln-Al 、 Ln-Mg 、 Ln-Fe 和 Ln-Co 等二元中间合金。

(2) 合金组元金属为阴极电解稀土化合物制备稀土中间合金

该方法的基本原理仍然是前面叙述的原理。不同的只是阴极的去极化作用很显著，即阳离子析出的平衡电位，由于在阴极上发生的合金化作用显著地降低了。

a. 氟化物体系电解稀土氧化物制备稀土中间合金

在以熔点较高的金属如 Fe, Co, Ni 等作固态阴极时,稀土金属离子在阴极上放电析出与固态阴极发生合金化反应。为了在较短的时间内形成低熔点合金必须使金属阴极具有足够的表面积和热量,为此用了带沟槽阴极金属棒(作为合金组元),一则增加了阴极的表面积,二则也使单位长度和时间内阴极的温度提高了。在电解进行时,生成的低熔点合金(合金熔点是由组分决定的)滴入下部承受坩埚内,而阴极则始终保持新生的表面。由于阴极不断地消耗,在电解过程中要保持浸入盐浴中阴极的长度基本不变。电解槽结构示意图见图 22.128。

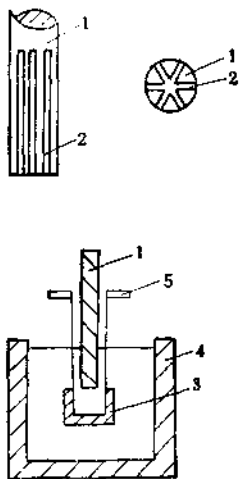


图 22.128 氟化物体系固体阴极电解稀土合金电解槽示意图
1. 阴极金属棒 ($\phi 20\text{mm}$); 2. 纵的沟槽; 3. 承受合金的金属坩埚;
4. 石墨坩埚; 5. 把柄。

以上设备的操作与电解稀土氧化物的操作相似,即将配好的氟化物电解质放入坩埚(4)内,用石墨电阻发热体加热使电解质熔化,然后再放入合金承受器(3)和阴极金属棒(1),加入 Y_2O_3 后开始电解,电解稀土合金的工艺条件举例见表 22.172。

随着稀土-钴永磁材料的发展,用电解法制备稀土金属-钴合

表 22.172 在氟化物体系中电解稀土氧化物制备稀土中间合金工艺条件

稀土中间合金 工艺条件 和指标	Y-Fe	Y-Ni	Sm-Co	Er-Co	Ho-Co
电解质组成 (wt%)	LiF 20 BaF ₂ 15 YF ₃ 65	LiF 20 BaF ₂ 15 YF ₃ 65	LiF 23 BaF ₂ 17 SmF ₃ 60	LiF 20 BaF ₂ 15 ErF ₃ 65	LiF 20 BaF ₂ 15 HoF ₃ 65
电解浴温度(℃)	1015	1030	850	1000	990
平均电流强度 (A)	530	525	270	430	425
平均槽电压 (V)	8.5	—	7.5	7.0	7.0
电解时间 (h)	42	40	12	15.0	12.0
Y ₂ O ₃ 加料速度 (g/min)	9.5	7.5	Sm ₂ O ₃ 加料 速度 5.5	Er ₂ O ₃ 加料 速度 11.0	Ho ₂ O ₃ 加料 速度 11.0
平均阴极电效(%)	70	75	50	72	74
钇的收率(%)	96	97	Sm 的回收 率 76	Er 的收率 97	Ho 的收率 96
合金组成 (wt%)	Fe 35 Y 65	Ni 40 Y 60	Co 40 Sm 60	Co 30 Er 70	Co 30 Ho 70

金曾被认为是较经济的方法。以钴棒做阴极，在氟化物体系中电解稀土氧化物制备稀土-钴中间合金的试验装置见图 22.129^[17]。

图 22.129 的装置放在一个充有惰性气氛的密封室里，通过交流电极将氟化物电解质(成分见表 22.173)熔化达到电解温度，加入 Ln₂O₃，开始电解。阴极区的温度保持在稀土-钴共晶点以上。稀土金属离子在钴阴极上析出，与钴生成熔点较低的合金后，滴落在坩埚底部的低温区。为防止合金受杂质的污染，坩埚底部的温度低于电解质的熔点以形成壳层。电解完成后，从冷却密闭室取出

石墨坩埚，倒出凝固的电解质，打碎取出合金。

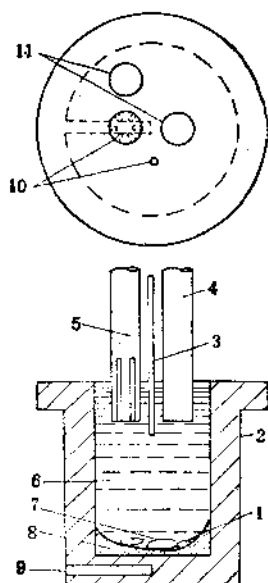


图 22.129 6in¹ 石墨电解槽

1. 稀土钴合金; 2. 石墨坩埚; 3. 钴阴极; 4. 加热电极; 5. 石墨阳极; 6. 氟化物电解质; 7. 合金收集区; 8. 电解质结晶; 9. 热电偶插孔; 10. 直流电极; 11. 交流加热电极。

1) $1\text{in} = 0.0254\text{m}$

用这种方法电解制取稀土-钴合金的工艺条件见表 22.173。

表 22.173 中稀土-钴合金中杂质较少，氧含量为 0.003—0.02 wt%；碳含量为 0.002—0.05 wt%。这种较纯的合金可以添加钴至稀土-钴永磁体的化学当量成分，经过合金熔炼和磨粉后制成永磁合金粉末。

在以熔点较低的金属如 Al, Mg 为液态阴极时，稀土金属离子在其上放电析出，同时发生合金化反应构成液态合金。

合金化反应是在液态阴极表面上进行的，因此浓度梯度很大。为了强化金属扩散的动力学条件，一般在电解过程中要不断搅拌

液态阴极。Al, Mg 比重小于氟化物电解质的比重, 它漂浮于盐浴表面, 随合金比重的增加逐渐下沉。为了减少空气和阳极气体的氧化作用和电解质的挥发损失, 将液态阴极用氧化铝或氧化镁套管隔开, 整个电解槽尽量密闭。图 22.130 和图 22.131 分别示出了电解 Y-Al 和 Y-Mg 合金的装置。

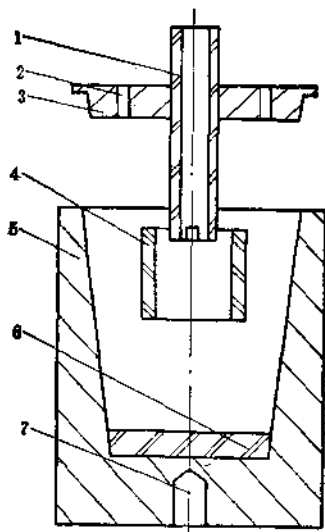


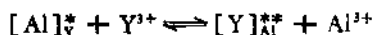
图 22.130 电解 Y-Al 合金的电解槽结构(非工作状态)

1. 氧化铝管; 2. 排气孔; 3. 石墨坩埚盖; 4. 底部有缺口的氧化铝套管; 5. 石墨坩埚; 6. 氧化铝圆片; 7. 热电偶插孔。

电解 Y-Al 合金时以液态铝作阴极使用的电解质成分为 $\text{LiF}:\text{YF}_3 = 3:1$, 电解温度为 $785-815^\circ\text{C}$, Y_2O_3 的加入量保持为电解质的 7%。阴极电流效率随着每克铝所通过的电量的增加而降低。在通过相同电量的条件下, 阴极电流密度小于 $0.74\text{A}/\text{cm}^2$ 时, 阴极电流效率都比较高。在电量和电流密度都很低时, 阴极电流效率超过 100%。这很可能是由于阴极金属铝还原了电解质中的钇离子:

稀土-钴合金 工艺条件指标	Co-Ce	Co-Pr	Co-La	Co-Nd
电流强度 (A)	50.0	39.0	31.0	40.0
槽电压 (V)	6.0	7.5	8.0	8.0
起始阳极电流密度 (A/cm ²)	0.6	0.5	0.4	0.5
起始阴极电流密度 (A/cm ²)	5.1	4.0	3.2	4.0
电解质温度 (°C)	775.0	875.0	905.0	910.0
槽底温度 (°C)	685.0	835.0	850.0	820.0
电解时间 (h)	3.2	2.0	2.7	3.0
得合金量 (g)	174.0	175.0	215.0	223.0
稀土含量 (wt%)	89.0	69.0	64.0	70.0
阴极电流效率 (%)	74.0	88.0	95.0	73.0

1)混合稀土金属; 2)电解是在内径为 4 吋的石墨槽中进行的;(a) 未测定。



这个反应经实验证明是存在的。在 1000°C 下不通直流电使铝与氟化物电解质混合后，铝中含钇可达 $3.5 \pm 0.5 \text{ wt\%}$ 。按此方法电解出的 Y-Al 合金中钇含量可达 22.0 wt%。

电解 Y-Mg 合金时，以液态镁作阴极，使用的电解质组成为 $\text{LiF}:\text{YF}_3 = 3:1$ 。氧化钇的加入量为电解质重量的 7%。电解温度为 760°C。阴极电流密度为 0.5 A/cm^2 时，电流效率较高，达 60%

* 为钇铝合金中的铝，** 为铝中溶解的钇。

Co-Pr, Nd	Co-Ln ¹⁾	Co-Sm ²⁾	Co-Y ²⁾	Co-Gd ²⁾	Co-Dy ²⁾	Co-Y ²⁾ 组稀土金属
40.0	40.0	53.0	59.0	61.0	58.0	58.0
5.0	5.0	31.0	26.0	24.0	22.0	31.0
0.5	0.5	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8
4.0	4.0	10.0	11.0	11.0	11.0	11.0
985.0	855.0	945.0	910.0	930.0	1090.0	935.0
820.0	750.0	660.0	715.0	685.0	690.0	665.0
3.5	4.0	1.4	1.6	1.2	1.3	1.1
105.0	242.0	50.0	135.0	125.0	131.0	61.0
66.0	70.0	74.0	67.0	80.0	74.0	80.0
(a)	(a)	27.0	87.0	70.0	64.0	(a)

以上。试验表明,阴极电流效率随每克镁通过的电量增加而降低。用该法获得了含钇为 48.8% 的 Y-Mg 合金。

b. 氯化物体系电解稀土氯化物制备稀土中间合金

这种方法生成合金的原理与上述氟化物体系电解稀土氧化物制备合金相同。使用的电解设备与氯化物电解设备一致。目前氯化物体系电解只用来电解制备 Y-Mg 和 Ln-Al 合金。在制备 Y-Mg 合金时,电解质组成为 $\text{YCl}_3(10\text{--}15\text{wt}\%)\text{--KCl--NaCl}$ 。在阴极电流密度为 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 、电解温度为 850°C 时,电流效率较高,达到 60—70%,获得了钇含量为 17—20wt% 的 Y-Mg 合金。

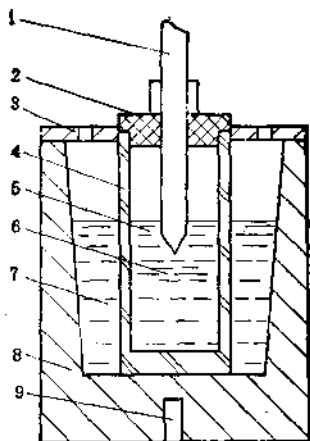


图 22.131 电解 Y-Mg 合金的电解槽结构

1. 阴极; 2. 氮化硼绝缘体; 3. 带排气孔的石墨坩埚盖; 4. 下部带孔的氧化镁阴极室; 5. 保护金属镁的熔盐助熔剂; 6. 漂浮镁阴极; 7. 电解质; 8. 石墨坩埚(阳极); 9. 热电偶插孔。

我国在近几年还发展了在较低温度下铝阴极电解稀土铝合金。采用的熔盐体系是 $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{LnCl}_3$ 共晶成分, 电解温度为 670°C , 电流效率可达 90% 以上。

(3) 金属离子在阴极上共析出制备稀土中间合金

目前电解法共析出制备稀土中间合金都是同时形成液态合金。具有同名阴离子的金属盐类(如 $\text{LnCl}_3-\text{MgCl}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$) 由于分解电压相近, 可以在阴极上共析出并形成合金。由于浓差极化和生成合金的去极化作用, 使阴极平衡电位变得更正, 有利于负电性更大的金属离子析出。

在金属离子共析出并生成液态合金条件下, 阴极电位可表示为:

$$-\varphi = -\varphi_c + \Delta\varphi_d - \Delta\varphi_s$$

式中, $-\varphi$ ——阴极电位, V

φ_c ——合金组元与其自身的卤化物平衡的补偿电位 (Компенсационный потенциал сплава)

$\Delta\varphi_d$ ——合金化作用的去极化电位, V;

$$\Delta\varphi_d = \frac{-\Delta G_d^0}{nF};$$

$-\Delta G_d^0$ ——形成中间合金的自由能变化值;

$\Delta\varphi_c$ ——浓差极化电位, V;

$$\Delta\varphi_c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_s}{C_0};$$

C_0 ——熔体中阳离子浓度,

C_s ——阴极区扩散层阳离子浓度。

在电解开始时,于液态阴极上还原电位较正的阳离子首先析出,并开始形成合金,使阴极电位变得正一些致使阳离子 Ln^{3+} 与合金组元的阳离子共同在阴极上还原,形成合金。很明显通过改变熔盐组分的浓度,合金化作用和温度可改变阴极电位,使不同的阳离子在其阴极上还原析出。

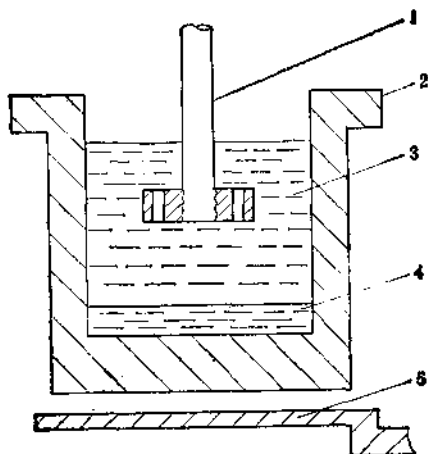


图 22.132 钇-铝合金电解槽简图

1. 石墨电极; 2. 坩埚; 3. $3LiF-YF_3$ 电解质; 4. $Y-Al$ 液态阴极;
5. 石墨电阻加热器。

a. 氟化物熔盐体系电解混合氧化物(如 $Ln_2O_3 + Al_2O_3$)

制备钇-铝中间合金根据 $Y-Al$ 合金相图在铝为 9wt% 处存

在 Y-Al 共晶合金, 其熔点为 970°C 。此温度对氟化物体系电解是适合的。熔盐体系选择 $\text{LiF}-\text{YF}_3$, 因为在该体系中 Al_2O_3 和 Y_2O_3 都有一定的溶解度, 且分解电压相近。在适当的工艺条件下 Y^{3+} 和 Al^{3+} 在液态 Y-Al 合金阴极上共析出, 形成 Y-Al 中间合金。用该法制备 Y-Al 合金的电解槽型见图 22.132。

电解开始前将电解质 $\text{LiF}(15-20\text{wt}\%)$ 和 YF_3 混合物及 Y-Al(9wt%) 合金阴极装入电解槽中熔化, 当达到电解温度时, 加入 $5\text{gY}_2\text{O}_3$ 和 Al_2O_3 的混合氧化物(混合氧化物中 Al_2O_3 为 $14-17\text{wt}\%$) 后, 开始电解, 并每隔一分钟加一次 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的混合料。在连续电解时需补充氟化锂。典型的操作数据见表 22.174。

表 22.174 共析法制备 Y-Al 合金的操作数据

工艺条件和结果	实 验 编 号	
	1	2
平均电流密度 (A)	66	70
平均槽电压 (V)	4	4
起始阳极电流密度 (A/cm^2)	1.45	1.50
阴极电流密度 (A/cm^2)	0.60	0.55
平均电解温度 ($^{\circ}\text{C}$)	1005	1020
电解时间 (h)	12.6	15.4
加 ($\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) 料量 (g)	800.0	1000.0
起始阴极合金重 (g)	888.0	475.0
起始阴极合金中钇含量 (wt%)	90.9	93.7
最终阴极合金重 (g)	1330.0	1142.0
最终阴极合金中钇含量 (wt%)	91.08	91.80
碳含量 (wt%)	0.35	0.36
氧含量 (wt%)	0.18	0.20
Y-Al 合金收率 (%)	74.0	89.0
阴极电流效率 (%)	59.0	68.0

实验结果表明, 合金的回收率与电解质及 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合料的组成有关。

近年来长春应用化学研究所和东北工学院等单位系统地研究

了稀土氧化物在冰晶石-氧化铝体系中的溶解度、分解电压及共析出电解工艺条件。结果表明,在稀土氧化物溶解度范围内,该体系的物化性质是适合电解要求的。稀土氧化物在该体系中的溶解度与氧化铝的浓度、温度及冰晶石的分子比有关。混合稀土的溶解度可按下式计算:

$$C_{L_{2},O_3} = 5.306 - 1.372K + 0.101A + 2 \times 10^{-5}t \\ + 4.16 \times 10^{-2}AK + 7.14 \times 10^{-4}tK - 2.86 \times 10^{-4}At$$

式中 C_{L_{2},O_3} ——混合稀土氧化物的溶解度, wt%

K ——冰晶石的分子比

A ——氧化铝的浓度, wt%

t ——温度, °C

在一般工业电解铝的工艺条件下,即 $t = 1000^{\circ}\text{C}$, $K = 2.7$, Al_2O_3 的浓度为 3% 时, 上式中 C_{L_{2},O_3} 为 3.3%, 而在铝电解中加稀土氧化物的量只有 0.4%, 远小于它的溶解度。两种离子具有几乎相同的还原电位是共析出电解的另一个重要条件。氧化铝和氧化镧在 1000°C 的理论分解电压分别为 -2.188V 和 -2.550V 。两者相差很大不可能共电析出。在实际冰晶石-氧化铝熔盐体系中 Ln^{3+} 是在液态铝阴极上放电析出的, 因此稀土在液态铝中的活度大大地降低了; 同时由于 Ln^{3+} 在放电还原过程中有强烈的合金化作用, 以上两个因素都使 Ln^{3+} 的析出电位向正偏移而达到与 Al^{3+} 共电析出的电位值。

在 60KA 的电解槽上进行的实验表明, 控制 $\frac{\text{Ln}_2\text{O}_3}{\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3} = 2\%$ (式中氧化物分别表示其在熔盐中的含量) 能获得与电解纯铝相近的电流效率 ($\sim 95\%$)。电解槽运行正常, 产出的铝合金中稀土金属含量为 0.33—0.41%。稀土在铝锭中分布比较均匀, 可直接供加工使用。

为降低成本还进行了添加稀土氧氯化物的实验并获得相似的结果。

b. 氯化物熔盐体系电解混合氯化物(如 $\text{LnCl}_3 + \text{MgCl}_2$)

共析出原理同上,所用设备可采用氯化物熔盐电解的设备,在用该法制备 Y-Mg 中间合金时,采用的熔盐体系为 $\text{YCl}_3\text{-MgCl}_2\text{-KCl}$; $(\text{YCl}_3 + \text{MgCl}_2)$ 占 40wt%, 两者比例为 4:1, KCl 占 60 wt%; 电解温度为 850—950℃; 阴极电流密度 10—15A/cm²。在这样条件下,阴极电流效率约为 30%, Y-Mg 合金中钇含量达到 50%。

目前共析出电解法制备稀土合金的理论和实践还很不充分,还没有在工业生产中采用。

5.2.2 金属热还原法制备稀土金属

1. 金属热还原法一般原理

化学热力学是此种方法的一般原理之一,它能判断某种金属热还原反应能否发生,并指出反应发生需具备的条件以及如何才能提高效率。

在恒压等温条件下,判断化学反应能否向预计的方向进行的状态函数是:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

ΔG° ——化学反应自由能变化值, kJ/mol

ΔH° ——化学反应热焓变化值, kJ/mol

ΔS° ——化学反应熵变值, kJ/mol

T ——绝对温度, K

若 $\Delta G^\circ < 0$, 体系处于自发过程,反应能够发生; $\Delta G^\circ > 0$, 体系处于非自发过程,反应向相反方向进行; $\Delta G^\circ = 0$ 时,体系处于动态平衡状态,即正、反方向的反应速度相等。

稀土氧化物的 ΔG° 的负值都很大,是极稳定的化合物,因此一般地把稀土卤化物作为还原稀土金属的原料。利用稀土卤族化合物为原料的金属热还原反应方程式可用下式表示:



式中 $\text{Ln}\Gamma_x$ 为被还原的稀土卤化物;

$\text{Me}\Gamma_x$ 为还原剂金属卤化物;

Me 为还原剂金属

稀土金属卤化物及常用碱金属及碱土金属卤化物的生成热焓及自由能变化值见表 22.175。表中数据表明,金属钠、锂、钙是较好的稀土卤化物还原剂。在实际生产中大多使用金属钙做还原剂。因为它易获得,便于操作和保存。

表 22.175 稀土金属及还原剂金属卤化物的生成热、自由能值^[1,2]

元 素	氯化物×4.184kJ/mol 氯原子			氟化物×4.184kJ/mol 氟原子		
	ΔH_{100}°	ΔG_{100}°	ΔG_{100}°	ΔH_{298}°	ΔG_{298}°	ΔG_{100}°
Y ¹⁾	-77.56	-71.7	—	-132.3	-131.2	—
La	-88.00	-82.3	-69.7	-140.3	-134.0	-120.0
Ce	-86.70	-81.0	-68.7	-138.7	-132.3	-118.3
Pr	-86.0	-80.3	-68.3	-143.3	-131.3	-116.7
Nd	-84.7	-79.0	-67.0	-136.7	-130.3	-116.3
Pm	-84.0	-78.3	-66.7	-136.0	-129.7	-115.7
Sm	-82.7	-77.3	-65.7	-135.0	-128.7	-114.7
Eu	-77.7	-72.3	-61.0	-130.3	-124.3	-110.3
Gd	-81.7	-76.3	-65.0	-134.7	-128.7	-114.7
Tb	-70.3	-65.0	-54.0	-133.3	-127.3	-113.3
Dy	-78.7	-73.3	-62.0	-132.7	-126.7	-112.7
Ho	-77.7	-72.3	-60.3	-131.7	-125.7	-112.0
Er	-77.3	-72.0	-60.0	-130.7	-124.7	-111.0
Tm	-76.3	-71.0	-58.7	-130.3	-124.3	-111.0
Yb	-71.3	-66.0	-53.7	-125.3	-119.3	-106.0
Lu	-76.0	-70.3	-112.7	-130.7	-124.7	-111.3
Na	-98.3	-92.0	-76.7	-136.0	-129.0	-112.6
Li ²⁾	-97.7	—	—	-146.3	-139.5	—
Ca	-95.3	-90.0	-78.2	-145.1	-139.1	-124.8
Mg	-76.6	-70.5	-57.6	-131.5	-126.0	-112.8
Al	-55.6	-56.0	—	-107.7	-102.0	-89.7

1)文献[4]的数据;2)文献[15]的数据。

冶金过程化学热力学的计算不仅能判断化学反应进行的方向,还能确定反应进行的程度。在给定的条件下,化学反应的平衡常数它是它进行程度的量的标志。反应平衡常数可通过实验测定,也

可利用自由能与反应平衡常数的函数关系求出 K 值, 既:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K = -19.155T \lg K,$$

同时, 反应平衡常数亦可用参加反应组元的气体分压、摩尔分数及摩尔浓度表示。

化学反应平衡常数与温度的关系还可利用 Vant Hoff 方程式表示:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

在一般火法冶金温度范围内 ΔH° 变化很小, 可视为常数。积分上式可得:

$$\lg K = -\frac{\Delta H^\circ}{19.155T} + A$$

式中 A 为积分常数。

由上式可见, 当化学反应是吸热反应时 (即 $\Delta H^\circ > 0$), 则提高温度会使反应平衡常数增加, 反应进行得更完全; 当化学反应为放热反应时 (即 $\Delta H^\circ < 0$) 提高温度会使反应平衡常数减小。但是, 一个化学过程的工艺条件的选择不只是取决于平衡状态, 同时必须考虑反应速度、生产效率、能量消耗和操作条件等因素, 以使经济指标为最佳。

根据 Le-Chatelier 法则及质量作用定律, 可以选择有利的冶炼条件。这些条件主要有:

a. 温度 它是火法冶炼的重要因素, 对于吸热反应, 例如碳还原氧化物的反应, 提高反应温度会促进还原反应进行得更完全, 从而提高金属的直收率, 但应以物料挥发损失、炉衬及设备使用寿命及能量消耗均在合理的限度之内为准。实际上对每个冶炼过程为达到最好的综合经济技术指标均存在一个最佳的温度条件。对于放热反应, 例如多数的金属热还原反应, 提高温度会提高反应速度而减弱反应进行的完全程度。

b. 外界压力 在反应生成物中如有气态物质或者有蒸气压高的物质, 此时减少环境压力 (亦即减小还原产物的分压值) 促使反

应向还原方向进行,从而提高被还原金属的直收率例如 Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Yb_2O_3 等稀土氧化物用镧或铈真空还原制取金属钐、铕、铈等就是通过减小环境的压力,使还原反应进行得完全。

c. 渣相组成 金属热还原反应产生的渣的物化性质对反应进行的程度及金属的收率都有很大影响。在诸性质中,渣的熔点、粘度、比重、碱度和表面张力对金属的凝聚及与渣的分离影响较大。改变渣相的组成可改变这些性质,满足还原反应的要求。一般地在铝热、硅热还原金属氧化物过程中,加入适量的石灰和萤石以形成铝酸盐或硅酸盐,从而不仅降低了渣的熔点和粘度,而且也降低了还原反应生成物 (Al_2O_3 或 SiO_2) 的有效浓度,有利于反应向还原方向进行。

在用卤族化合物为原料进行金属热还原的过程中,亦有助熔剂的,以改善还原条件。例如用中间合金法制取 Y-Mg 合金时,添加氯化钙,以形成低熔点的 $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$ 渣。但是对于每个金属热还原反应,需要添加助熔剂的量要适中,否则会降低经济指标。

金属热还原法制备稀土金属,主要是用稀土氯化物、氟化物为原料,制备蒸汽压较高的金属钐、铕、铈等时,则用它们的氧化物为原料。选择金属还原剂不仅要考虑化学热力学的可能性,而且还要比较参加还原反应物质及产物的熔点、沸点、比重等性质,使还原出来的稀土金属和渣分层好,不与还原剂金属形成固溶体或化合物。在反应充分的条件下,尽量选用较低的还原温度进行还原,以减少金属的污染、能量消耗和延长坩埚使用寿命。

采用稀土氯化物及氟化物为原料进行金属热还原制备稀土金属的显著优点之一是在还原过程中生成流动性好的熔点低且较稳定的渣,便于还原体系中反应物质和产物的扩散及金属同渣的分离,从而提高反应速度和金属的直收率。

2. 金属热还原法制备稀土金属

1826 年 C. G. Mosander 首先用钾钠还原无水氯化铈制得了杂质很多的金属铈,以后许多科学家用钠、钾、镁等金属还原稀

土卤化物也得到相似的结果。直到1937年 W. Klemm 和 H. Bommer 在封闭的石英管中用钾还原无水氟化稀土制得了较纯的粉末状稀土金属。1952—1953年 F. H. Spedding 和 A. H. Danne 首次用钙热还原稀土氟化物较大量地制得了金属钇。他们采用的方法主要之点成为目前稀土卤化物热还原工艺的组成部分。

由于稀土金属氧化物是稳定的化合物，很难直接还原成纯金属（除 Sm, Eu, Yb, Tm 外）因此一般地多用它们的卤化物为原料进行钙热或锂热还原。这些稀土卤化物主要是氟化物和氯化物，因为它们较稀土溴化物和碘化物稳定不易吸潮，因此能较大量地制得纯原料，同时在还原过程中生成的渣流动性好，便于同金属分离。

金属热还原稀土卤化物方法主要是用来制取单一的，纯度较高的稀土金属—La, Ce, Pr, Nd, Y, Gd, Tb, Lu, Dy, Ho 和 Er。按它们的熔点和沸点不同，可分为三组，即从 La → Nd，它们的熔点低，沸点高；由 Y → Lu，它们的熔点和沸点都高；由 Dy → Er，它们的熔点高而沸点相对的低。用氟化物钙热还原制备这三组金属和随后的真空重熔和蒸馏（或升华）提纯的工艺条件有一定差别。

（1）稀土氟化物钙热还原制备稀土金属的方法和影响因素
金属钙还原稀土氟化物的最终化学反应式可写为：



在 1450—1750℃ 范围内，金属钙能还原上述三组的稀土金属氟化物，而得到致密的稀土金属。还原氟化钇时，该反应自由能变化与温度的关系见图 22-133。

决定还原反应的条件是还原反应温度、符合要求的炉料（金属钙和稀土氟化物）及其配比和合适的还原设备。在它们都为较好的条件时，才能获得致密的稀土金属且直收率高，杂质含量少。下面分别叙述这些条件：

a. 温度是还原反应的重要的热力学条件，也影响反应物质和

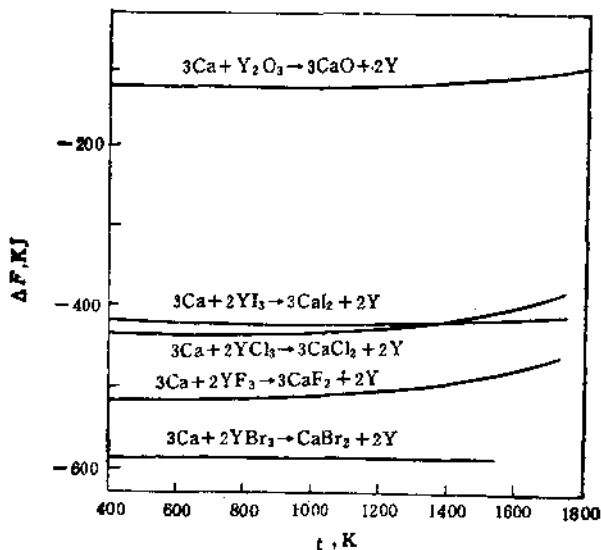


图 22.133 钙还原 YF_3 反应的 ΔG° 与温度的关系

产物的传质过程。因此还原温度对金属的回收率有明显的影响。根据制备不同的稀土金属，上述还原反应开始的温度为 $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ ^[12]，但反应速度很慢。为使还原过程在液相间进行，使渣与金属分层并获得致密金属，还原温度为还原产品的最高熔点以上 $50\text{--}80^\circ\text{C}$ ，在此温度下还原反应速度快，一般保温 $10\text{--}15\text{ min}$ 即可得到较好的还原结果。对每种稀土氟化物的钙热还原过程都有一最佳的还原温度，以得到最好的金属直收率和较少的坩埚杂质的污染。按上述还原反应制备金属钇的还原温度对金属回收率的影响见图 22.134^[13]。

还原反应需在惰性气氛中进行，因为空气会与金属钙、稀土金属及其氟化物作用，生成含氧化合物和其他化合物，使还原反应不易进行。目前在试验室和生产中多采用高真空感应炉加热。

b. 原料及其配料比对还原过程有重要的影响。无论是用湿法或干法制备的稀土氟化物都含有一定量的氧，它改变渣的性质，使

金属与渣分离不好,降低稀土的收率。为减少氧含量,氟化完全的粉末状稀土氟化物最好在铂坩埚中经过高真空熔融,排除其吸附的气体。

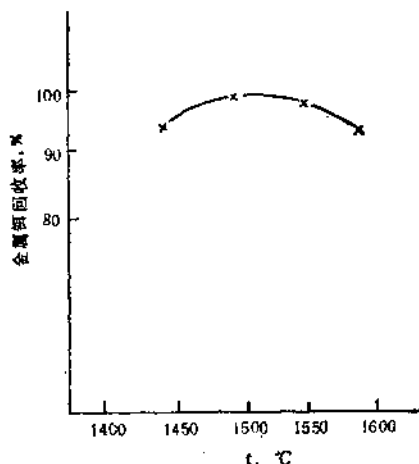


图 22.134 还原温度对金属铈的直收率影响

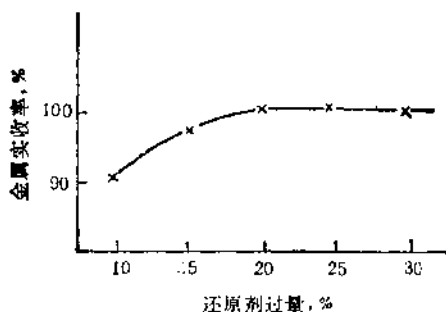


图 22.135 还原 ErF_3 制取铈时,钙用量对回收率的影响

还原剂金属钙的纯度,尤其氧、氮等杂质含量对还原过程、稀土金属的纯度都有不利影响,因此金属钙要经过蒸馏提纯并在保存、加工和操作过程中均需防止氧化和受到污染,

金属钙的配比亦是重要的还原工艺条件。根据质量作用定律和提高稀土金属回收率的考虑，还原剂的用量要超过反应化学计量的 10—15%。实验表明，合适的金属钙的用量能提高稀土金属的回收率。过量太多会降低金属钙的利用率、污染稀土金属。一般地还原出来的稀土金属含钙量约为 0.5—2%。钙用量对还原 ErF_3 ，以制取金属铒的回收率的影响见图 22.135。

c. 材料对还原过程的影响 稀土氟化物和金属都有很高的化学活性，因此使用的坩埚材料须耐氟化物腐蚀并不与稀土金属作用。常使用的坩埚材料有钽、钨、钼、钼金属材料。氧化物耐火材料在高温下与稀土金属都有一定化学作用。常用的坩埚材料对稀土金属和卤化物的化学稳定性见表 22.176。

表 22.176 常用的坩埚材料对稀土金属及卤化物的稳定性^[14]

材料名称	腐 蚀 情 况
氧化镁	在 1200℃ 前不作用
氧化钙	在 1000℃ 前是稳定的
氧化钡	在 1250℃ 前是稳定的
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{ThO}_2$	与熔融的稀土金属作用
金属钽	在 1700℃ 前于真空和惰性气氛中不与稀土金属及其卤化物作用；它在钨和钼中溶解度较大。
金属钼	稳定性比钽差，于 1500℃ 能溶解稀土金属约 1—2%
金属钨	在 1400℃ 前是稳定的
金属钨	在高温下缓慢地被稀土金属腐蚀，但对卤化物是稳定的
石墨	与熔融金属缓慢作用，对卤化物是稳定的
陶瓷	迅速被腐蚀

目前钙热还原制备稀土金属多使用钽坩埚，它是用钽的片材通过氩弧焊或电子束焊接而成。

还原的惰性气体通常使用氩气。工业氩气均含有少量至微量的氧、氮、二氧化碳和水分，因此在使用时需进行净化。净化剂可

使用钛屑,在 800—1000℃ 使氩气通过钛屑,气体杂质均与钛反应生成相应的化合物而达到净化的目的。但使用混合稀土金属屑在 250—300℃ 使氩气通过,亦可收到较好的净化效果。

d. 工艺操作 将按化学计量过量 10—15% 的金属钙屑与稀土氟化物混匀,装在钼坩埚中压实(或将炉料压成锭装入),然后放入高真空感应炉中开始抽真空脱气至压力为 1.33Pa 后缓慢加热至 400—600℃。在深脱气后充入净化过的氩气至 6.7×10^4 — 7.3×10^4 Pa 压力,继续升温。在 800—1000℃ 炉料开始明显的还原反应,然后将温度升到需要温度,并保温 10—15 min 以便还原反应充分地进行并使金属与渣很好分层。待炉子冷却到室温后,取出钼坩埚。氟化钙渣位于坩埚的上部,消除渣后便得到稀土金属锭。

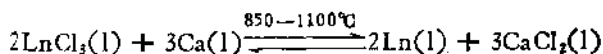
该工艺方法获得的稀土金属直收率为 97—99%。金属中主要杂质是钙、钼、碱土金属和气体杂质;钼的含量随还原温度提高而增加。

稀土氟化物钙热还原制备稀土金属工艺条件及结果举例见表 22.177。该表中数据表明,直接还原得到的稀土金属纯度不高,需经过真空重熔、蒸馏(或升华)处理后才能获得较纯的金属。

(2) 稀土氯化物钙热还原或锂热还原制备稀土金属的方法和影响因素

虽然钙热还原稀土氟化物能制备铈组稀土金属,但它们熔点低,还原温度高出熔点 400—600℃,这不仅使金属易被污染,还需使用耐高温腐蚀的材料。钙热还原铈组稀土氯化物制备金属 La, Ce, Pr 和 Nd 是有效的,较之用熔盐电解法具有收率高,杂质少的优点。用氯化物金属热还原制备熔点高的钇组稀土金属未获得满意的结果,主要是由于在钇组稀土金属熔点以上进行还原时,氯化物蒸气压高,挥发损失大,改变了炉料组成;而在熔点以下还原时,得到粉末状稀土金属,混于渣相中不易分开。然而锂热还原无水氯化钇获得了满意的结果。

钙热还原铈组稀土氯化物的最终化学反应可写为:



这种方法对原料和材料的要求与钙热还原稀土氯化物的要求相同。

按此法还原 PrCl_3 , NdCl_3 时, 先将无水氯化物与按上式反应计算的还原剂过量 15—20% 的金属钙屑, 在手套操作箱中装在钼制舟中, 然后装入还原浇铸炉进行还原, 设备见图 22.136 炉子密封

表 22.177 稀土氯化物钙热还原制备稀土金属工艺条件和结果举例

序号	原 料			还原剂过量 (%)	最终还原温度 (°C)	保温时间 (min)	金属回收率 (%)
	RF_3	加入量 (g)	Ca 加入量 (g)				
1	CeF_3 *	1030	360	12	~1450	15	>99
2	GdF_3	80	22.3	20	1450	3	96—97
3	TbF_3	30	10.0	20	1500	3	94—98
4	DyF_3	30	9.8	20	1500	3	97
5	HoF_3	30	7.7	20	1500	3	94
6	TmF_3	24	7.9	20	1500	3	~83
7	LuF_3	28	12	20	1800	3	~84
8	YF_3	35	20.0	39	~1650	2	95
9	YF_3	29.5	15.0	20	>1500	3	93—94

序号	金属中主要杂质含量 (wt%)				渣中 R_2O_3 含量 (%)
	Ca	Ta	Nb	O	
1	<0.1ppm	6—8ppm	—	385ppm	—
2	0.34	0.21	—	0.03	—
3	0.63	—	1.06	—	—
4	0.3—0.7	—	1—1.7	—	0.3—0.76
5	0.33	—	1.82	—	4.54
6	0.20	—	1.90	—	—
7	0.42	—	2.89	—	—
8	1.30	—	—	—	—
9	1.5—1.7	—	>1.0	—	—

* CeF_3 , 金属钙经过提纯, 还原后的铈经过真空蒸馏。

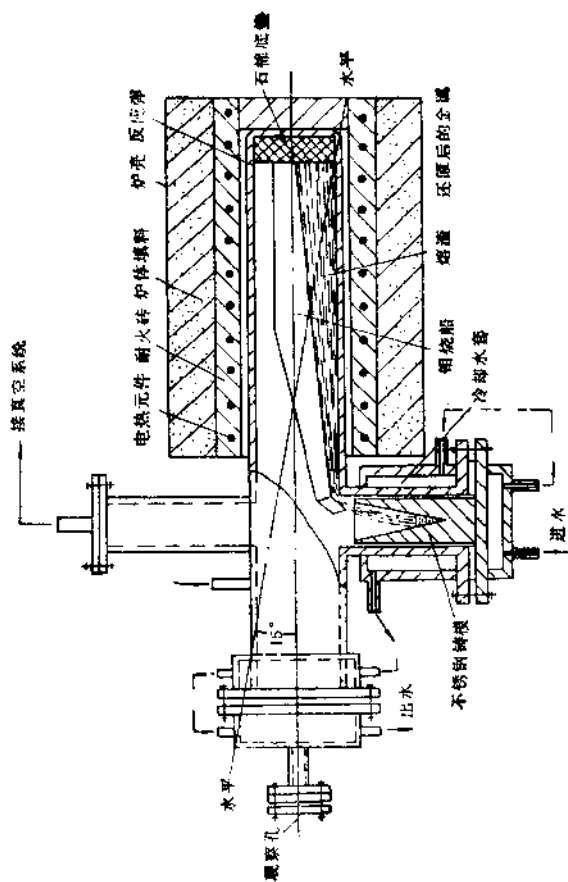


图 22.136 钙热还原 PrCl_3 , NdCl_3 的还原熔铸炉

好后,转动炉体使其与水平面成 $25-30^\circ$ 仰角,并在还原过程中保持不变。然后抽真空使炉内压力小于 6.7Pa 并缓慢升温至 350°C ,此时充进氩气至 $8 \times 10^1-10^5\text{Pa}$ 压力,再继续升温至 $800-850^\circ\text{C}$ 并保温 30min ,使其充分地进行还原反应。然后迅速升温至 1100°C 使金属与渣更好的分层,旋转炉体将熔融的金属和渣一起浇入水冷的不锈钢坩埚。待还原浇铸炉冷却到约 200°C 时取出不锈钢坩埚,将金属同渣分开而得到致密的金属锆和钕。

还原温度及还原剂用量对氯化钕钙热还原过程的影响见表 22.178 和表 22.179。

表 22.178 还原温度对金属的收率和质量的影响

还原温度 ($^\circ\text{C}$)	实得金属量 (g)	直接收率 (%)	金属分析 (wt%)	
			Mo	Ca
800	56.5	98.2	0.27	0.15
820	56.1	97.0	0.399	0.30
850	56.0	97.0	—	0.27
900	55.5	96.0	0.202	0.80
950	52.7	91.2	—	0.60
1000	53.4	92.0	0.206	0.50

表 22.179 还原剂用量对金属收率及质量的影响

还原剂过量 (wt%)	实得金属量 (g)	直接回收率 (%)	金属中钙含量 (wt%)
5	47.3	81.8	0.18
5	44.1	77.0	0.09
10	54.4	94.6	0.27
15	56.0	97.0	0.22
20	56.0	97.0	0.27

通过观察,在温度为 $720-750^\circ\text{C}$ 时,还原反应明显地进行,料层下降并冒出烟状物。在 $800-850^\circ\text{C}$ 下进行还原可减少杂质的污染并能获得 $97-98\%$ 的金属直收率。

结果表明,随着还原剂用量的增加,金属的直收率有所提高。还原剂用量超过理论量的 15—20wt% 时,金属直收率达到 97%,钙含量为 0.22—0.27wt%。

利用以上最佳还原浇铸条件,还原无水氯化镨和氯化铽各 300g。还原结果列于表 22.180 金属中部分非稀土杂质含量列于表 22.181。

表 22.180 还原温度 850℃,保温 30 分钟于 1100℃浇铸获得的结果

序号	原料	实得金属重 (g)	金属直接回收率 (%)	备 注
1	PrCl ₃	169.5	97.2	金属铽在渣中溶解损失较大,影响了回收率
2	PrCl ₃	169.3	97.0	
3	NdCl ₃	161.0	93.2	
4	NdCl ₃	162.5	94.0	

表 22.181 镨、铽中非稀土杂质含量分析

杂质 (wt%) 金属	Mg	Ca	Si	Fe	Mo
镨	0.0834	0.28	0.067	0.0061	0.0638
铽	0.0419	0.27	0.085	0.0039	0.0735

为了减少杂质的污染,对在气相中用锂还原蒸馏的铈组稀土氯化物的工艺方法进行了研究并达到了工业规模^[46]。

还原和蒸馏过程是在同一设备内进行的,见图 22.137。铈组稀土氯化物原料放在上部的钛制坩埚(做为 LnCl₃ 蒸馏室)中,它通过一个钛管与下部的钛坩埚联结。还原剂锂放在反应器的底部。当抽真空后分别加热上、下两个反应器使稀土氯化物和锂开始蒸馏,其蒸气分别通过联管和隙缝进入下部坩埚并于气相进行如下化学反应:



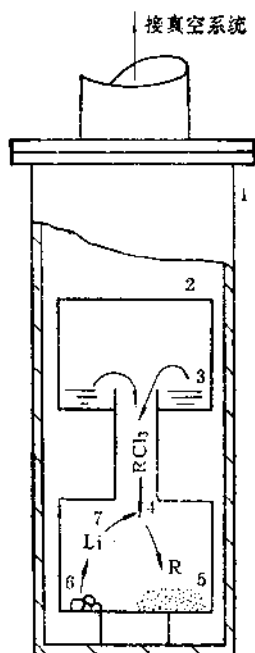


图 22.137 锂气相还原钇组稀土氧化物设备

1. 不锈钢反应罐; 2. 铁板制成的两段反应器; 3. 无水 LiCl ; 4. 蒸馏的 LiCl ; 5. 稀土金属结晶; 6. 金属锂; 7. 锂蒸气。

控制还原时间和温度可使该反应充分地进行。反应的结果是在下部坩埚得到固态的稀土金属粉末和少量的液态氯化锂。然后只加热下部坩埚, 使氯化锂蒸馏并冷凝在上部坩埚, 从而使稀土金属结晶与氯化锂分离, 得到较纯的钇组稀土金属粉末。

采用以上工艺方法除制备金属钇外, J.J. Croat^[27] 还用高纯锂蒸气还原二次蒸馏的 DyCl_3 , HoCl_3 和 ErCl_3 , 制备了纯度较高的金属。它们的气体杂质含量见表 22.182。

(3) 稀土氧化物的镧、铈还原工艺及金属质量控制 稀土金属的蒸气压值极不相同, 其值较高的稀土金属如 Sm , Eu , Yb , Tm 甚至 Dy , Ho , Er 都可用它们的氧化物直接用蒸气压低的金属镧、铈还原并同时蒸馏制备。稀土金属蒸气压值同温度的关系见表

表 22.182 锂热还原法制备的 Dy, Ho, Er 金属中气体杂质分析

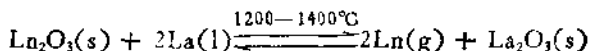
杂质 (wt. ppm)	金属	Dy	Ho	Er
O		135	81	109
N		7	3	7
H		6	5	10
C		39	17	11
F		<3	<3	<3
Cl		<3	<3	<3
Li		<0.005	<0.005	<0.005

表 22.183 稀土金属蒸气压与温度的关系^[38]

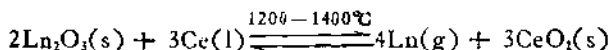
稀土金属	蒸气压为 1.33 和 133.3Pa 时的温度		蒸气压为 133.3Pa 时的蒸馏速度, (g/cm ² ·h)	沸点(°C)
	1.33Pa	133.3Pa		
Yb	471	651	108	1193±5
Eu	613	837	90	1597±5
Sm	722	964	83	1752±15
Tb	850	1095	83	1732±20
Dy	1121	1439	71	2335±20
Ho	1179	1526	69	2572±20
Er	1271	1609	68	2510±20
Nd	1341	1759	60	3127±5
Sc	1397	1773	—	2882±15
Tb	1523	1939	60	3041±30
Pr	1524	1968	56	3212±30
Gd	1583	2022	51	3233±5
Y	1637	2082	43	3337±5
Lu	1657	2098	61	3315±5
Ce	1744	2174	53	3257±30
La	1754	2217	53	3454±5

由表 22.183 看出,稀土蒸气压值依次递减。金属镧或铈组混

合稀土金属均可作还原剂使用。该还原-蒸馏的最终化学反应式可写为:



或



式中 Ln_2O_3 为 Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Yb_2O_3 和 Tm_2O_3 等蒸气高的稀土氧化物。

上述两个反应都是多相反应。在 $1200-1400^\circ\text{C}$ 下, 参加反应的物质和还原剂金属及其氧化物的蒸气压力都远低于被还原蒸馏的金属蒸气压力, 实际上可视为零。因此被蒸馏金属的蒸气压力决定着该反应的平衡。平衡常数与标准自由能 ΔG° 的关系可用下列关系式(对镧热还原-蒸馏反应)表示:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln P^2$$

而平衡状态的金属蒸气压力与温度的函数关系可用下式表示:

$$\lg P = A - \frac{B}{T}$$

式中 P ——金属平衡状态的蒸气压力, Pa

A 和 B ——常数 T ——蒸馏温度, K

由上面两个公式得出在平衡状态下, 还原-蒸馏反应过程自由能变化值 ΔG° 与温度的函数式为:

$$\Delta G_T^\circ = A' - B'T$$

还原-蒸馏 Sm_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 反应的饱和蒸气压力 P 及 ΔG_T° 值见表 22.184。

表 22.184 中, 标准自由能函数 $\Delta G_T^\circ = f(T)$ 表明, 提高温度对还原-蒸馏反应是有利的。在实践中为提高反应速度, 都在反应动力学因素的适宜条件下进行, 即还原-蒸馏过程是在高真空中进行的, 使气相生成物迅速逸出反应区, 从而形成不可逆过程。此外, 还原剂要具有适宜的粒度、清洁的表面并且加入量要合适(按

表 22.184 $\text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Yb}_2\text{O}_3, \text{Ti}_2\text{O}_3$ 还原-蒸馏反应的 P 和 ΔG° 值^[17,19,20]

化学反应 $\Delta G_T^\circ, P$	$\text{Sm}_2\text{O}_3(s) + 2\text{La}(L) \rightleftharpoons 2\text{Sm}(g) + \text{La}_2\text{O}_3(s)$	$\text{Yb}_2\text{O}_3(s) + 2\text{Al}(L) \rightleftharpoons 2\text{Yb}(g) + \text{Al}_2\text{O}_3(s)$	$\text{Ti}_2\text{O}_3(s) + 2\text{La}(L) \rightleftharpoons 2\text{Ti}(g) + \text{La}_2\text{O}_3(s)$
$\lg P = f(T)$	$\lg P = 10.33 - \frac{11250}{T}$ (1225—1473K)	$\lg P = 11.07 - \frac{12666}{T}$ (1254—1473K)	$\lg P = 15.02 - \frac{20200}{T}$ (1490—1673K)
$\Delta G^\circ = f(T)$	$\Delta G^\circ = 430714 - 313T$	$\Delta G^\circ = 484076 - 341T$	$\Delta G^\circ = 769948 - 481T$

化学计量过量 20—40%)；对松散炉料进行适当的压制以改善被还原氧化物与金属还原剂表面接触的性质。这些都是提高反应速度和金属回收率的有效措施。这些工艺操作条件都与反应的化学过程密切相关。上述化学反应是多相最终反应，它经过的中间反应是，在反应温度下还原剂熔化并与固态氧化物作用形成 $\text{La} + \text{Ln}_2\text{O}_3$ 的中间相；被还原出来的金属如钐与还原剂金属形成中间

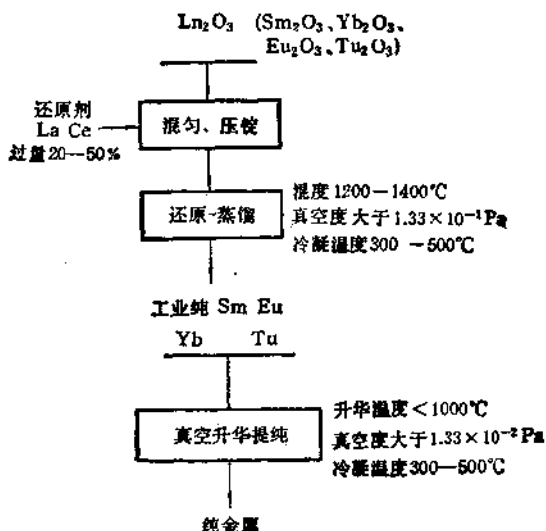


图 22.138 还原蒸馏工艺流程

合金;反应产物由于浓度梯度通过“固态渣”扩散;被还原金属由液态中间合金中蒸馏出反应区并在冷凝器上结晶。在反应开始阶段决定反应速度的环节是被还原金属从中间合金中蒸馏的速度,而当炉料中形成较厚的“固态渣”后,限制性的环节则是扩散速度。

还原-蒸馏工艺流程和实验室的设备分别见图 22.138 和 22.139。

在实践中为了降低产品成本可使用 Sm_2O_3 , Yb_2O_3 , Eu_2O_3 的富集物为原料(如用品位大于 70% 的 Sm_2O_3 富集物)和铈组混合稀土金属为还原剂,得到工业纯的金属。为了获得纯度较高的金属,尤其是气体杂质含量少的金属,可将一次还原-蒸馏得到的金属进行升华提纯。

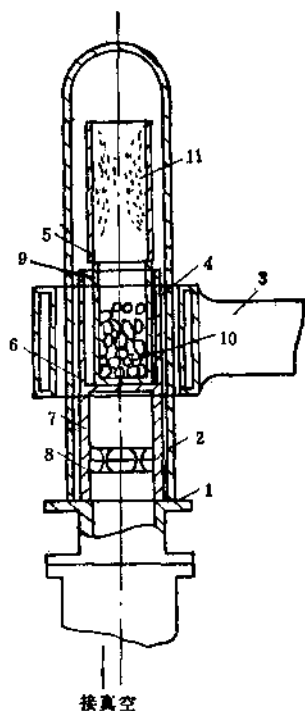


图 22.139 还原-蒸馏设备简图

按上述工艺还原-蒸馏获得的稀土金属回收率为 80—98%。金属中杂质分析举例见表 22.183。为了获得较高的金属回收率,在还原-蒸馏温度下需保持一定的时间和高真空度以便还原-蒸馏反应充分地进行。蒸馏出来的气态金属分子在冷凝器上结晶,其颗粒的尺寸取决于冷凝温度。在温度较低时($< 300^\circ\text{C}$)冷凝的金属结晶颗粒很细,当暴露于空气时易氧化,甚至燃烧。

还原-蒸馏工艺已用于工业生产,目前金属钕年用量已达 150t 以上。

(4) 稀土金属粉末的制备。

表 22.185 还原-蒸馏工艺获得的金属杂质分析

杂质含量 工艺条件	金属钐中杂质分析 (wt%)												
	Eu	Gd	Pr	Nd	Y	Fe	Ca	Si	K	Li	O	N	Mn
铈还原-蒸馏 Sm_2O_3 ; $t=1350^\circ\text{C}$	0.03	<0.08	<0.1	<0.03	0.01	<1	10^{-2}	10^{-2}	3.4×10^{-3}	<10 ⁻³			
铈还原-蒸馏氧化 钐富集物 $t=1450^\circ\text{C}$	0.6	<0.045	0.04	<0.01	0.1				4×10^{-4}	<2	10^{-2}	0.12	
	0.026 < 0.001 ———— 0.023												
金属钐, 铈和钐 的升华提纯	金属 杂质 (wt. ppm)	Sm	Eu	Yb	Tm								
	O	33	76	38	8								
	N	20	—	9	<1								
	H	4	13	4	9								
	C	6	100	10	14								
	Ca	2	10	213	0.2								
	La	3	1	4	5								
	Ta	30	0.6	<1	<1								
	W	<2	<3	<1	<3								
升华温度($^\circ\text{C}$)冷凝 器温度($^\circ\text{C}$)—次规模, (kg)		800	700	625	950								
		~500	~400	~350	~350								
		1	0.5	0.5	0.8								

稀土金属是活泼金属, 其粉末的化学活性更大。因此用一般粉末冶金的机械制粉法较难获得质量好的稀土金属粉末。稀土氧化物不能被氢还原, 因此像制备钨和钼粉的方法亦不适用。目前稀土金属粉末的制备主要是通过制备稀土金属氢化物, 然后粉碎氢化物并进行脱氢而制得的。

稀土金属易与氢作用形成氢化物, 并伴随晶型的改变它们的 mol 体积增加从而使氢化物变成松脆的物质。因此该金属氢化物稍加研磨即可获得约 200 目的粉末。稀土金属氢化物的解离压大, 在真空中易解离放出氢而得到稀土金属粉末。稀土金属制成氢化物的体积变化见表 22.186。

表 22.186 稀土金属和氢化物的密度及体积的变化^[21]

稀土金属氢化物 (LnH _x)	稀土金属的密度 (g/cm ³)	稀土金属氢化物 密度 (g/cm ³)	密度变化 (%)	体积变化 (%)
CeH _{2.69}	6.73	5.55	-17.5	+23.6
PrH _{2.44}	6.51	5.56	-14.6	+16.9
LaH _{2.76}	6.69	5.84	-12.8	+14.7
YH _{2.4}	4.91	4.24	-13.3	+15.7
NdH _{2.6}	7.004	5.93	-15.1	+13.3
SmH _{2.2}	7.536	6.52	-13.4	+16.7
GdH _{2.4}	7.895	7.08	-13.1	+12.6

a. 稀土金属氢化物的制备 稀土金属易与氢作用生成氢化物,如经过真空预处理的金属铈和钇在 20℃ 时就开始与氢作用,但多数稀土金属在温度为 300—400℃,氢压 $\geq 10^5$ Pa 时才与氢化

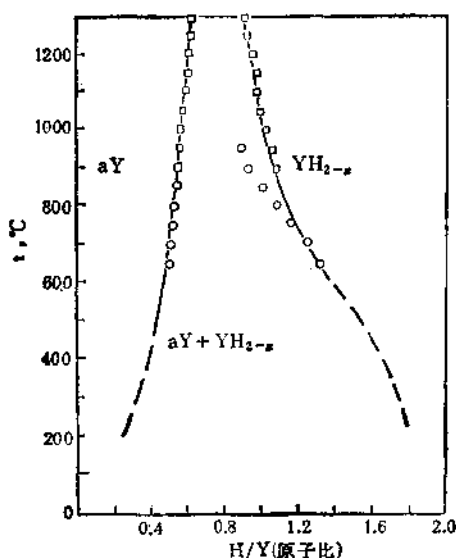


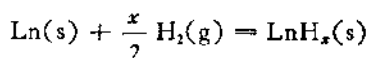
图 22.140 Y-H 平衡状态图

合,生成 LnH_x, H/Ln 的原子比随氢化温度和氢压而异。在 Ln-H

体系的富氢区于常温或略高的温度下形成面心立方的 LnH_2 和 LnH_3 (铈和镨与氢化合只能生成斜方晶型的 EuH_2 和 YbH_2) Y-H 体系的平衡状态图见图 22.140。

制备稀土金属氢化物的设备示意图见 22.141。

氢化前将表面无氧化膜的稀土金属块放入钼制舟皿内并装入氯化炉中,密封好炉体后进行真空脱气。在真空度为 1.33×10^{-2} — $1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 下加热至氢化温度 (300 — 350°C) 并保持一至二小时后通入净化过的氢气。当氢压大于 10^3Pa 时,发生如下氢化反应:



氢化反应实际上是不可逆的,这是因为 LnH_x 的氢的分压值很小,该反应只能向生成氢化物的方向进行。

不同稀土金属氢化温度和时间略有不同,形成稀土氢化物的组成 (H/Ln) 亦随氢化温度而异。金属镧和铈的氢化物组成与温度的关系见图 22.142 和 22.143。

数据表明,在氢压大于 10^3Pa 时,每个稀土金属原子化合的氢原子数随温度提高逐渐达到饱和,此后再提高温度 H/Ln 值不会增大。

稀土氢化物制备工艺条件举例和氢化物状态见表 22.187。稀土金属氢化物脆易粉碎。在稀土氢化物中,只有 ErH_2 , TmH_2 ,

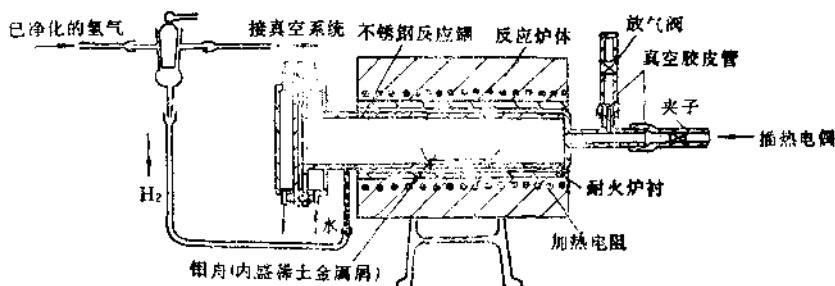


图 22.141 制备稀土金属氢化物的设备

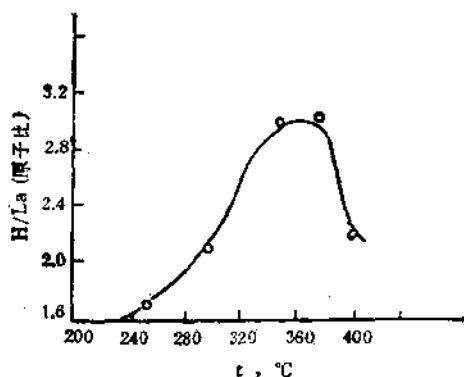


图 22.142 氯化镧的 H/La 原子比和氢化温度的关系

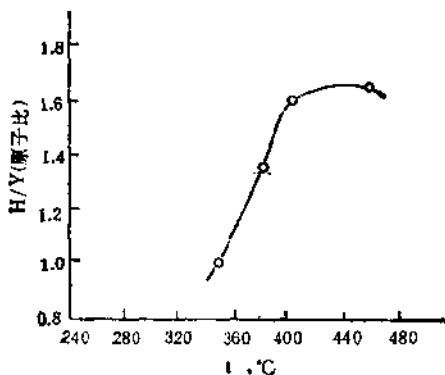


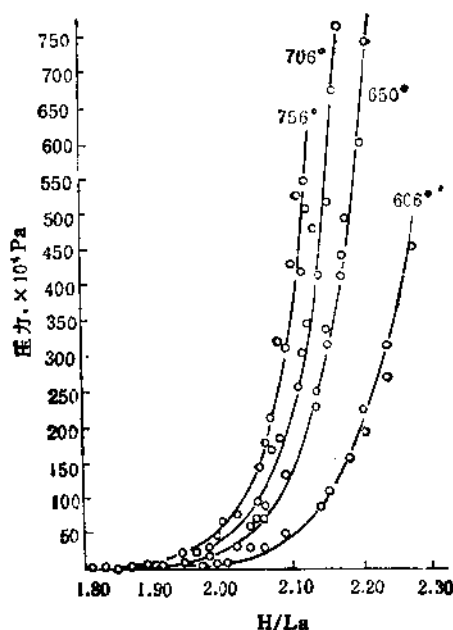
图 22.143 氯化钇的 H/Y 原子比与温度的关系

及 YbH_3 在空气中比较稳定,其它的都较易氧化。因此研磨稀土氢化物须在惰性气氛中进行。

b. 稀土氢化物的热分解 稀土金属氢化物的解离压随温度和 H/Ln 比值提高而迅速增大。 La-H 体系的等温解离压与组分的关系见图 22.144。其他稀土金属氢化物等温解离压与组分的等温线图形与图 22.144 相似。由图 22.144 可见,在标准状态下当 $\text{H/La} < 1.8$ 时解离压还是比较低的。因此为了使稀土金属氢化物完全分解,须在高真空和较高的温度下脱氢。

表 22.187 稀土金属氢化物制备工艺条件和氢化物状态

稀土金属氢化物 (LnH_x)	氢化时间 (min)	氢化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	氢化物状态及颜色
LaH_{2-3}	120	300—350	片状、灰色
CeH_{2-3}	30	250—400	质松脆、片状褐色
PrH_{2-3}	30—60	300—400	质松脆兰绿色
NdH_{2-3}	30—60	300—350	暗灰色粉末
SmH_{2-3}	30—60	300	质松脆、暗灰色
GdH_{2-3}	30—60	250—300	质松脆黑色
DyH_{2-3}	30—60	300	质松脆呈暗色
ErH_{2-3}	30—60	300	质松脆呈暗色
TbH_{2-3}	30—60	300	质松脆呈暗色
YbH_{2-3}	30—60	300	质松脆呈暗色
YH_{2-3}	30—120	250—300	质松脆呈兰灰色

图 22.144 LaH_x 在富氢区的等温解离压与成分的关系

某些稀土金属氢化物在真空度大于 $6.7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时,于不同

表 22.188 稀土氢化物在真空中保持不同温度和时间分解后的 H/Ln

原氢化物	分解温度和时间 (°C, h)							
	300		400		500		600	
	1	4	1	4	1	4	1	4
YH _{2.94}	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	1.76	1.43
DyH _{2.91}	1.98	1.87	1.98	1.87	1.93	1.79	1.68	0.94
ErH _{2.91}	1.74	1.74	1.74	1.71	1.71	1.68	1.33	0.43
TuH _{2.99}	1.89	1.77	1.89	1.77	1.89	1.77	0.43	0.23
NdH _{2.93}	2.05	2.05	2.05	2.05	1.91	1.64	—	—
GdH _{2.91}	1.98	1.98	1.92	1.92	1.75	1.40	0.84	0.19
SmH _{2.99}	2.14	2.06	2.04	1.97	2.00	1.88	0.21	—
YbH _{2.95}	1.62	1.62	1.60	1.60	—	—	—	—

温度和脱氢时间进行热分解的组成见表 22.188。

表 22.188 表明,稀土金属氢化物 $\text{LnH}_{x<2}$ 比较稳定,既使在高真空中脱氢亦需在高于 600°C 时才有明显的脱氢速度,而氢化镧和氢化铈在温度高于 500°C 和高真空条件下显著地挥发,不能完全分解。为了得到稀土金属粉末,稀土金属氢化物须在真空度大于 $1.33 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 和温度高于 750°C 下较长时间脱氢。分解氢化物的温度应在稀土金属软化点以下以防止金属粉末烧结。对分解氢化镧和氢化铈制备镧粉和铈粉的工艺研究表明,在真空度大于 $1.33 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 的系统中,分段加热 $\text{LaH}_{2.3}$ 和 $\text{YH}_{2.3}$ 至 750°C 和 850°C 并保温 5—6 h,得到了质量较好的金属粉末。脱氢的工艺条件和金属粉末的质量分析见表 22.189。

表 22.189 $\text{LaH}_{2.3}$, $\text{YH}_{2.3}$ 分解工艺条件和粉末质量分析

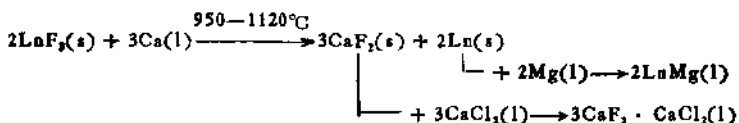
稀土金属 氢化物	最终分解温度 (°C)	保温时间 (h)	金属粉末质量		
			粒度(目)	氢含量 (wt%)	氧含量 (wt%)
$\text{LaH}_{2.3}$	750	5—6	—200	0.04—0.05	0.1—0.5
$\text{YH}_{2.3}$	850	5—6	—200	0.03—0.05	0.1—0.8

(5) 中间合金法制备钇组稀土金属

稀土氟化物钙热还原制备钇组稀土金属需要较高的还原温度(1450—1750℃)和钼坩埚材料,同时由于还原温度高,钼对稀土金属的污染亦比较严重。中间合金法降低了钙热还原的温度至950—1120℃,因此可用钛、锆和铌的坩埚材料,同时也延长了坩埚使用寿命和减少了它们对金属的污染并简化了还原设备,便于扩大生产规模。

中间合金法是在钙热还原稀土氯化物的过程中添加了熔点低而蒸气压较高的合金化组元如金属镁,和助熔剂如氯化钙。

还原、合金化及造渣反应按下面反应式进行。



式中 L_n 为钇组稀土金属

还原温度视还原不同的钇组稀土氟化物及 LnMg 合金及渣的熔点而定。还原 YF_3 时为 950°C , 还原 DyF_3 时为 970°C , 而还原 LuF_3 时为 1120°C 。

上述反应实际是不可逆的,因为在还原过程中,被还原出来的稀土金属与镁作用生成稳定的熔点低的 LnMg 合金,同时熔点高的 CaF_2 与低熔点的 CaCl_2 进行造渣反应,生成低熔点的稳定化合物。

合金组元镁的配料量是根据稀土-镁合金二元相图选定的。以 Y-Mg 二元合金相图为例(见图 22.145)在原子比 Y:Mg = 1:1 时在相图上存在 YMg 化合物,其熔点为 950°C;而 CaCl₂ 的加入量则根据 CaF₂-CaCl₂ 状态图选定的。当摩尔比 CaF₂:CaCl₂ = 1:1 时,在状态图上该共熔体的熔点为 900°C。CaF₂-CaCl₂ 状态图见图 22.146。

还原剂钙的加入量按上述反应式计算, 过量 10—25%。还原 YF_3 时, 各种炉料的重量比为 $\text{YF}_3:\text{Ca}:\text{Mg}:\text{CaCl}_2 = 1:0.47:0.2:0.87$ 。

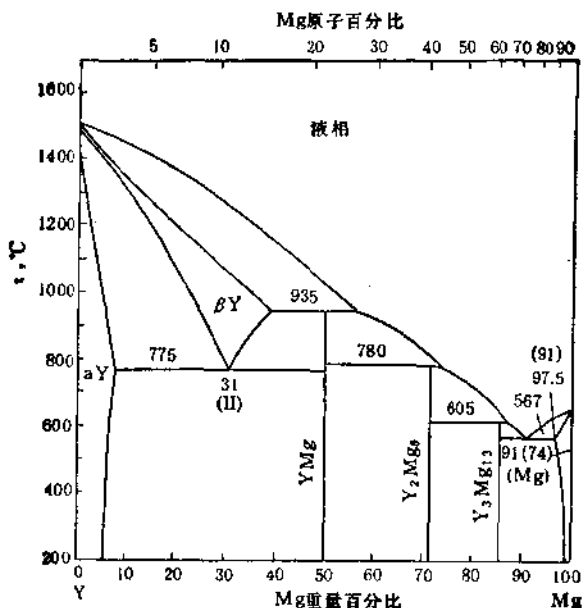


图 22.145 Y-Mg 二元合金相图

中间合金法制备钇组稀土金属的工艺流程见图 22.147。该方法工艺步骤包括:

a 还原制备中间合金。还原设备见图 22.148, 反应罐(4)是由不锈钢制成的, 可接真空系统。亦可提供惰性气氛。还原开始前将按上述炉料配比配好的金属钙和镁放入钛制坩埚(2)中, 而稀土氟化物和氯化钙则放入反应罐上部的贮罐中。此后抽真空至 $1.33 \sim 1.33 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 并开始加热至 750°C 后充进氩气, 继续升温至 900°C 。待金属钙和镁全部熔化后开启加料阀门(6)使 LnF_3 和 CaCl_2 落入反应区并将温度升至 950°C , 保温 30 min 以使炉料充分地反应。反应完成后将反应罐提升出炉体使其与水平线成 30° 角并快速冷却后取出坩埚。用机械的方法将渣除去, 得到 LnMg 合金。

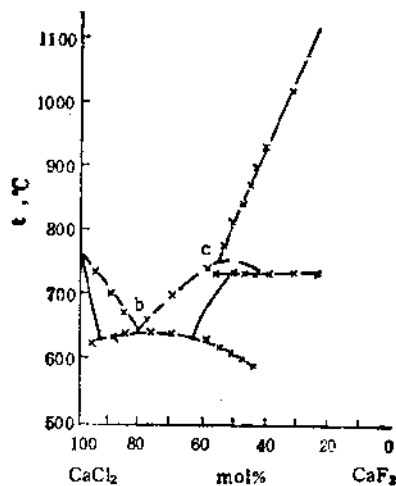


图 22.146 CaF_2 - CaCl_2 体系状态图

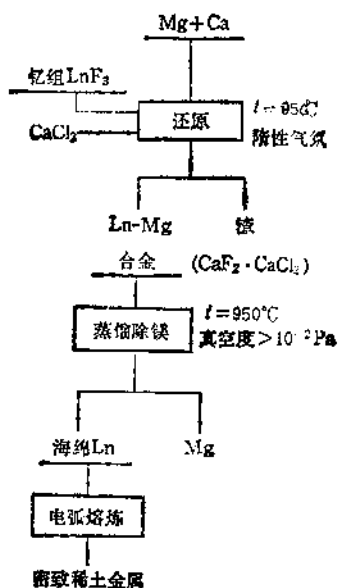


图 22.147 中间合金法制备钇组稀土金属工艺

b 真空蒸馏除镁、钙制得海绵状钇组稀土金属由于金属镁、钙

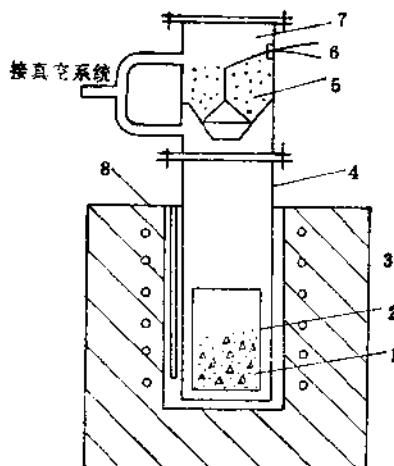


图 22.148 还原设备简图

1. 金属钎和钙; 2. 钛坩埚; 3. 硅碳棒电炉; 4. 反应罐; 5. LnF_3 和 CaCl_2 ;
6. 加料罐; 7. 贮料罐; 8. 热电偶。

的蒸气压值显著地高于钇组稀土金属的蒸气压值, 因此在钇组稀土-镁合金熔点以下可用真空蒸馏的方法除去镁和残存的钙, 而得到海绵状稀土金属。

蒸馏前将 LnMg 合金破碎成小块 (5—10mm) 装入坩埚中并将其放入蒸馏罐内进行蒸馏。在蒸馏过程中真空度要保持不低于 $6.7 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 并逐渐升温至 900°C , 在此温度下保温 6 h。随着合金中镁含量不断地减少, 合金的熔点逐步升高, 此时可以提高温度至 950°C 并保温 20—25 h 然后将蒸馏罐冷至室温, 取出海绵状稀土金属。该法制备的钇组稀土金属中镁和钙的含量可降至 0.01% 以下, 金属的回收率可达 91—95% 用中间合金法制备的海绵金属钇和钕的杂质分析见表 22.190 和表 22.191。

海绵状钇组稀土金属经过电弧炉熔炼成致密金属。该法可以数 10 kg 规模生产稀土金属。

(6) 金属铈的制备 铈是镧系元素之一, 为人造同位素。在分

表 22.190 海绵金属钇杂质分析 (wt%)

元素	含量	元素	含量	元素	含量
C	0.020	Fe	0.015	N	0.015
Ca	0.001	Mg	0.003	O	0.12—0.25
Cu	0.010	Ni	0.020	Si	0.010
				Ti	0.150

表 22.191 海绵金属铈中杂质分析 (wt%)

元素	含量	元素	含量	元素	含量
Fe	0.0083	Ni	0.017	Mo	<0.002
Nb	0.038	Ta	0.020	Na	<0.002
Ca	0.004	Cu	0.050	Li	0.0003
V	0.0096	N	0.0027	O	0.135

离裂变产物时,得到铈的化合物。近年已制备了金属铈并研究了它的性质。铈具有同钪组稀土元素相似的性质可用金属钙或铈还原 PmCl_3 或 PmF_3 制备致密的金属铈。在还原制备金属铈的过程中应注意放射性防护和污染问题。资料^[22]介绍了以碘为发热剂用钙热还原 PmCl_3 的工艺和设备。还原装置见图 22.149。

制备无水 PmCl_3 可采用直接氯化(氯化剂为 Cl_2 气或 CCl_4)的工艺,因为该工艺能缩短工艺步骤和减少污染。全部操作是在衬铅的手套操作箱内进行的,使用的氧化铈的纯度为 99.95%。

反应开始前,将氧化铈坩埚放入薄壁反应弹(4),它们之间的缝隙填充石英砂,此后将配好的还原炉料装入坩埚(2)中,密封好反应弹顶盖进行抽真空。在真空度达到 $1.33\text{—}1.33 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 后充入氩气并加热至反应起始温度。此时炉料发生如下反应:



由于该还原反应放出大量热量,足以使反应快速地进行并使炉料的温度达到铈的熔点以上。还原炉料配比及所得金属量举例见表 22.192。

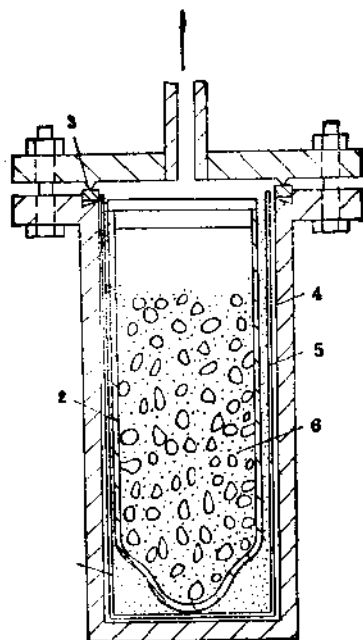


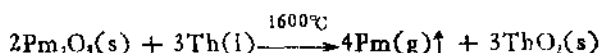
图 22.149 制备金属钽的反应弹

钷中仍含有较多的钙和镁。为了将这些杂质除去，须将金属钷装入敞口圆柱形的钽坩埚中进行真空重熔。重熔后的金属钷取样分析，其结果见表 22.193。

表 22.193 真空重熔后 Pm 金属中钙和镁的含量

锭 号	钙含量 (ppm)	镁含量 (ppm)
1	100	450
2	480	350
3	55	700
4	175	400

为了获得较纯的金属钷，文献[12]介绍了以 Pm_2O_3 为原料和金属钪为还原剂，用还原-蒸馏的工艺方法获得了金属钷的结晶。还原-蒸馏反应按下式进行：



工艺过程是将氧化钷与理论量过量 5% 的钪粉末混匀，压制

表 22.194 还原-蒸馏金属 Pm 中杂质分析, ppm

元素	含量	元素	含量	元素	含量	元素	含量
Al	10.0	P	0.1	S	0.3	Gd	1.0
Ba	0.2	Pb	50.0	Sc	<1.0	Tb	<1.0
Ca	200	Li	20.0	Y	<1.0	Dy	<1.0
CO	<0.1	Ta	0.7	La	<1.0	Ho	<1.0
Cr	7	Th	9.0	Ce	<1.0	Er	<1.0
Cu	4	Ti	<0.2	Pr	20.0	Tu	<1.0
Fe	100	V	<0.1	Nd	20.0	Yb	<1.0
K	20	Zn	3.0	Sm	2.0	Lu	<1.0
Mn	0.7	Cl	700	Eu	<1.0	Pm	基体
Ni	4.0						

成小锭后装入钽坩埚并联结好位于其上部的冷凝器，然后把它放入真空感应炉内进行抽真空至 $1.3 \times 10^{-1} - 1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 再加热

至 1600℃。在加热过程中保持真空度不下降,在此温度下保持 20—30min 以便上述反应能充分进行。反应完成后将炉子冷至室温。在充有氩气的密封箱中从冷凝器上取出金属钇。用质谱分析了金属钇的杂质含量,其结果见表 22.194。

用此工艺制得的较纯的金属钇为试样,测定了其熔点为 $1042 \pm 5^\circ\text{C}$,比用钙或锂还原 PmCl_3 得到的钇的熔点低 40—120℃。数据的差异可能是由于后者被氧等杂质污染所致。

3. 金属热还原工艺进展

目前稀土金属制备方法研究的方向是简化工艺过程,以稳定而又易制备的稀土氧化物为原料直接用金属热还原的方法制得稀土金属,沿此方向的研究工作有:

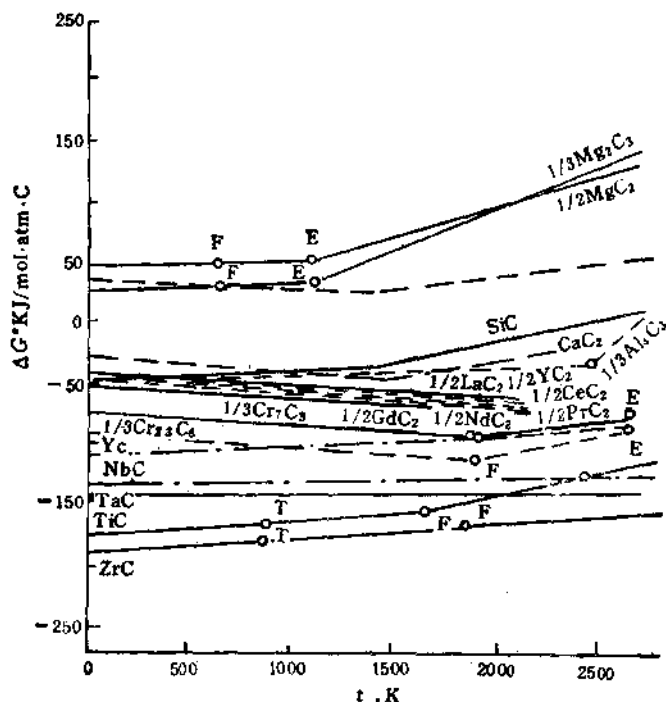


图 22.150 生成金属碳化物的 ΔG° 与温度的关系

T——相变温度; F——熔化温度; E——沸点。

(1) 稀土碳化物还原制备稀土金属^[9]，不同金属碳化物生成的 ΔG°_f 与温度的函数曲线见图 22.150。

在不同压力下生成稀土碳化物的恒压等温自由焓的变化值 (ΔG°) 与温度的关系见图 22.151。

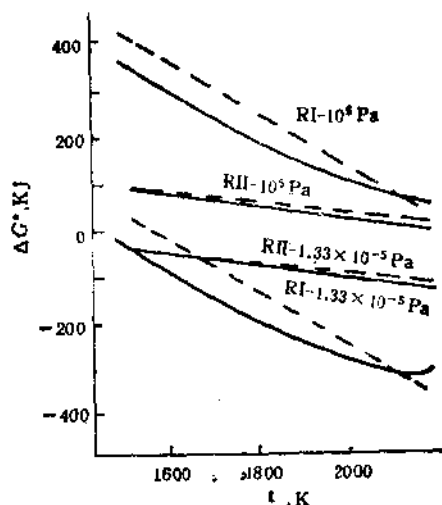
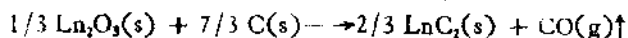


图 22.151 不同压力下碳化物反应自由能变化值与温度的关系
 RI $R_2O_3 + 7C \rightarrow 2RC_2 + 3CO$ RII $R_2O_3 + 3C \rightarrow R_2O_2C_2 + CO$
 ——为金属镨的碳化反应 --- 为金属铈的碳化反应

由图 22.150 和图 22.151 可知，铈、钽、钛和锆的碳化物的 ΔG°_f 值在很宽的温度范围内都低于稀土碳化物的 ΔG°_f 值，而且这些金属在还原温度下的蒸气压值都较低，因此它们可以作为还原剂还原稀土碳化物；制备稀土碳化物在真空中进行，不仅保护炉料不被氧化，而且在热力学条件上更为有利。

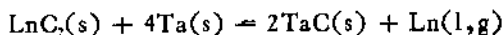
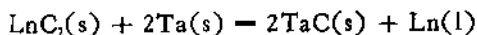
稀土金属二碳化物制备的化学过程是按下列反应式进行的。



按上述反应式计算并过量 5—10% 的碳进行配料。在真空电弧炉或感应炉中进行碳化反应，真空度为 1.33×10^{-3} — 1.33×10^{-4} Pa；反应温度为 1900℃ 并在此温度下保温一定时间就得到了稀

土金属二碳化物。

用金属钽粉还原稀土二碳化物，其还原反应按下式进行：



曾用这个工艺方法制备过金属镨、钇、钆和镱。在制备金属镨时，将 DyC_2 在干燥空气中与钽粉混匀，压成块状放入带冷凝器的钨坩锅中，然后在真空炉内还原。还原温度为 $1400\sim 1750^\circ\text{C}$ ，真空度为 $1.33 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。还原过程生成的金属镨收集在冷凝器上，坩锅中剩有碳化钽和少量的残渣。该工艺的稀土金属直收率可达 91%，总收率为 88%。金属镨中部分杂质如氧、氮、氢、碳分析结果依次为 0.25, 15, > 2 , 200ppm；用 X 光谱检测未发现钽。

(2) 用贵金属和氢并联还原法制备稀土金属^[23]

近年有人研究了在铂族金属存在下用氢气还原稀有金属氧化物制备稀有金属同铂族金属的中间合金，然后在真空中蒸馏该合金得到稀有金属的蒸馏产物而铂族金属则循环使用。

这种工艺方法能用来制备钨系、钼系和碱土金属。

采用该方法制备了多种铂族金属同稀土金属的中间合金，如 $\text{Pt}_3\text{Ln}(\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Tm})$, $\text{Pt}_3\text{Ln}(\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Ho})$, $\text{Pt}_2\text{Ln}(\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Tm})$ 以及 $\text{Pd}_3\text{Ln}(\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Y})$ 。

虽然用高真空和高温蒸馏以上中间合金能得到稀土金属，但目前研究工作还不充分。

5.3 高纯稀土金属

采用金属热还原或电解等工艺方法制得的稀土金属含杂质较多，但是杂质对稀土金属的性能却有很大影响。以往科学工作者使用这种纯度不高的金属，测得的稀土金属的熔点、沸点、相变点以及其它物理及物理化学常数差别较大。随着现代科学技术的发展，对于一般工业纯的稀土金属要求进行提纯，除去其中杂质，制备高纯稀土金属，以便对稀土金属的磁性能、光电性能等进行深

人的研究,对它们的物理、化学以及结晶学等方面的数据做准确的测量,进而开拓稀土金属应用的新领域。

单一稀土金属中的杂质大致可分为稀土杂质和非稀土杂质。

稀土杂质,包括除某一主体稀土元素以外的其他稀土元素。

随着离子交换、溶剂萃取工艺技术的发展,单一稀土元素的纯度,就稀土杂质而言,可达5个9,6个9。尽管现有的单一稀土金属的提纯方法对去除稀土杂质效果很差,但是可以使用含稀土杂质极低的高纯稀土原料来生产稀土金属,而稀土杂质在制得稀土金属前已被去除。

非稀土杂质,包括除稀土元素以外的其它金属、非金属和气体杂质。

这类杂质对稀土金属的性质影响极大,它们大部分是在金属生产过程中带进的。采用金属热还原法或电解法生产稀土金属时,杂质主要来源于原料(例如稀土氟化物、氯化物中的杂质),还原剂(例如Ca, Mg, Li中的杂质),制备过程中使用的容器以及制备过程本身带进杂质。一般工业纯稀土金属中的杂质含量为1—2%,即使严格控制金属的制备过程,在制得的金属中杂质含量也达0.5%。因此要求严格控制稀土金属的生产工艺过程,尽量采用纯度高的原料,尽量避免操作过程中带进杂质。在金属热还原工艺制备金属时采用钽制坩埚,制得的金属中Ta的含量可达0.05%以上。在钇镁中间合金法制取金属钇时,若用钛坩埚或锆坩埚,则得到的钇中的Ti和Zr的含量分别可达0.15%和0.58%。采用电解稀土氯化物制得的La, Ce等稀土金属,其杂质含量可达0.3—0.5%。在制得的稀土金属中还常常含有C, O, N, H, 卤素等杂质。这些杂质在金属中的溶解度较低,它们多以氧化物、氮化物、氢化物、卤化物等形式存在。因此在稀土金属的提纯工艺中必须同时考虑金属、非金属和气体杂质的去除。

对稀土金属提纯效果较好的有:蒸馏或升华提纯、熔盐电解精炼、区域熔炼、电传输提纯(电迁移提纯)等方法。但是这几种方法中的任何一种方法也只能去除稀土金属中的某些杂质。这样,在

选择提纯方法时应综合考虑欲去除杂质的种类、纯度要求、提纯效果、金属收率以及提纯效率等因素。

5.3.1 真空蒸馏法提纯稀土金属

真空蒸馏是金属提纯常用的一种方法。该法是根据一定温度下被提纯的金属与杂质蒸气压之间的差别进行真空蒸馏分离制取高纯金属。真空蒸馏技术与提纯过程所保持的总的压力以及金属和杂质的沸点、蒸气压等物理性质有关。只要在某一温度下基体金属与杂质的蒸气压有差别,就可以用蒸馏法进行提纯。实际上,考虑蒸馏效率、提纯效果等因素,对蒸馏提纯的工艺条件应做严格的控制。

真空重熔是指在某一温度下将金属在真空中重熔,蒸气压高的杂质被蒸馏除去,使基体金属得以净化;真空蒸馏提纯是利用某些基体金属蒸气压高这一特性,使基体金属与杂质得以分离达到金属净化的目的。蒸馏可以以升华或蒸发形式来完成。升华或蒸发提纯金属取决于该金属的蒸气压与熔点之间的关系。如果金属在低于其熔点下的蒸气压较高,能得到足够大的蒸馏速度,则可采用升华提纯。如果要把金属加热到其熔点以上才能使金属的蒸气压达到较高的数值,获得较高的蒸馏速度,则应采用蒸发提纯。

1. 真空蒸馏提纯原理

真空蒸馏净化过程各组成物的分离程度是一个极为重要的问题。A. J. Martin 提出了判断组成物分离程度的以重量百分数进行计算的方程^[24]:

$$\lg \frac{W_1}{W_0} = \frac{R_a}{R_a - R_b} \left(\frac{R_b}{R_a} \lg \frac{x_1}{x_0} - \frac{100 - x_1}{100 - x_0} \right)$$

式中, W_0 ——物料的初始重量;

W_1 ——在时间 t 时物料的剩余重量;

R_a ——组元 a 的摩尔蒸馏速度;

R_b ——组元 b 的摩尔蒸馏速度;

x_0 ——物料中组元 a 的初始浓度;

x_1 ——物料中组元 a 在时间 t 时的浓度。

根据上述方程式可以预测真空蒸馏可达到的净化程度。J.E. Murphy 等计算钐蒸馏过程中杂质被蒸馏出来的百分数，其结果绘入图 22.152 中。

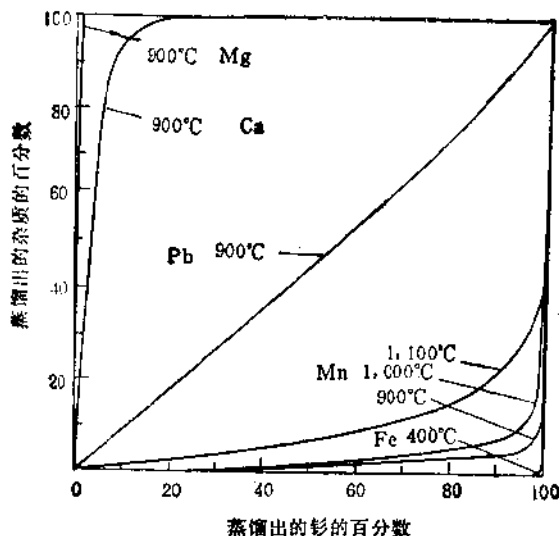


图 22.152 钐蒸馏过程中被蒸馏出的杂质的百分数计算值

另一个重要问题是完成蒸馏所需之时间。根据 Langmuir 方程式^[25]，在分子蒸馏条件下，纯物质的蒸馏速度 $E \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 与其蒸气压有关：

$$E = 4.37 \times 10^{-4} \alpha P \sqrt{\frac{M}{T}},$$

式中 α ——冷凝常数(一般对金属为 1)；

M ——蒸发物质的分子量；

T ——蒸馏温度，K；

P ——物质的蒸气压，Pa。

如果蒸发的分子不与其它分子相撞达到冷凝表面的机会很高，则存在分子蒸馏。

合金组元的蒸馏速度与其组成有关。Davey^[26] 利用 Raoult 定律推导出在一定温度下蒸馏时间和浓度变化的方程式:

$$t = \frac{\gamma B}{50\alpha A} \ln \frac{W_i}{W_f}$$

式中, t ——蒸馏时间, s;

B ——合金的初始重量, g;

A ——蒸发表面积, cm^2 ;

W_i ——蒸发组元的初始浓度, 质量%;

W_f ——蒸发组元的最终浓度, 质量%;

$$\alpha = 0.0583 \sqrt{\frac{M}{T}};$$

$$\gamma = \frac{133.32W}{P_i};$$

W ——蒸发组元的质量百分数;

P_i ——蒸发组元的分压, Pa。

上述方程式对分子蒸馏过程是正确的。考虑到蒸馏过程中分子与坩埚、容器壁以及分子相互间的碰撞, Clausing 和 Burrows 提出了具有一定实际意义的蒸馏速度的关系式。从他们提出的关系式说明影响蒸馏提纯的因素很多, 其中较为重要的是蒸馏温度、杂质的性质和含量; 炉内气体残压和组成; 挥发表面积及搅拌作用; 冷凝器的温度和结构, 蒸馏装置的结构及特点等等。因此在选择蒸馏提纯工艺及设备时应考虑上述各影响因素。

2. 真空蒸馏法提纯稀土金属

真空蒸馏提纯金属的可能性与工艺条件主要由基体金属和金属中杂质的熔点, 在某一温度下的蒸气压以及其它性质来决定, 而蒸馏装置则应根据基体金属与杂质的这些性质来选择。一般除了钐、铈、镱外, 稀土金属的蒸馏提纯都应在金属的熔点以上进行。常选择钽制坩埚盛装稀土金属。

稀土金属的熔点和蒸气压相差很大, 表 22.195 中列出了稀土金属的熔点和蒸气压为 $2.67 \times 10^2 \text{Pa}$ 时的温度。

根据稀土金属的熔点和蒸气压的大小以及蒸馏提纯的工艺条件,大致可将稀土金属划分为四个组来研究它们的蒸馏提纯方法:

(1) 镧、铈、铈、铈、铈的熔点在 1600°C 左右,在接近这些金属的熔点下,金属的蒸气压较高。这些金属皆可在接近它们的熔点的温度以一定的速度进行蒸馏提纯。

(2) 钇、钆、镨在其熔点下金属的蒸气压不高,因此蒸馏温度要求较高。

重稀土蒸馏提纯除氧效果较好,但对除去铁、钛、镍无明显作用。经蒸馏提纯后的金属其机械性能可以得到改善。

(3) 钐、铈、铈的蒸气压在其熔点以下已具有相当高的数值,因此这些金属可在其熔点以下进行升华提纯。

表 22.195 稀土金属的熔点和蒸气压为 $2.67 \times 10^4 \text{Pa}$ 时的温度

元 素	熔点($^{\circ}\text{C}$)	蒸气压为 $2.67 \times 10^4 \text{Pa}$ 时的温度($^{\circ}\text{C}$)(近似值)
La	920	2000
Ce	800	1950
Pr	940	1750
Nd	1020	1700
Sm	1050	860
Eu	890	720
Gd	1310	1700
Tb	1370	1670
Dy	1380	1520
Ho	1510	1630
Er	1550	1530
Tm	1600	1220
Yb	800	780
Lu	1740	1800

(4) 轻稀土金属的蒸气压与熔点都比较低,因此需要在高温下进行蒸馏,而冷凝得到的产品则呈液态。所以设备结构较为复杂。

表 22.196 稀土金属蒸馏提纯的工艺条件

金属	蒸馏温度 (°C)	冷凝温度 (°C)	蒸馏速度 (g/cm ² ·h)	蒸馏产品中杂质含量 (ppm)							
				C	N ₂	O ₂	Ta	Ca	Fe	Si	
La	2200	700—800	<10	—	—	—	—	—	—	—	—
Ce	2200	700—800	<10	—	—	—	—	—	—	—	—
Pr	2200	700—800	35	60	70	500	<500	<50	50	<100	<100
Nd	2200	700—800	150	60	80	100	<500	<50	100	<100	<100
Sm	1000	700—800	250	90	未测得	—	未测得	<100	<50	<100	<100
Eu	1000	500—600	750	—	—	—	未测得	极少	微量	未测得	未测得
Gd	1900	1100—1200	70	50	50	—	500	50	50	<100	<100
Tb	1700	1000—1100	10	50	50	—	未测得	痕量	极少	微量	微量
Dy	1700	1000—1100	700	60	20	—	<500	<100	<10	<100	<100
Ho	1700	1000—1100	400	60	20	—	<500	<100	<100	<100	<100
Er	1700	1000—1100	175	80	60	—	<500	<100	<50	<50	<100
Tm	1500	800—900	500	30	40	—	<500	<200	<50	<50	<100
Yb	1000	500—600	600	75	未测得	—	未测得	<200	<50	<50	<100
Lu	2200	1300—1400	60	—	—	—	<500	<50	<50	<50	<100
Y	2000	1200—1300	35	20	20	150	<500	<50	15	微量	微量
Sc	2000	1200—1300	1500	100	100	1100	<500	痕量	微量	微量	微量

A. D. Daane 和 C. E. Habermann 总结了稀土金属的蒸馏提纯工艺条件,结果列入表 22.196 中,

3. 钇的蒸馏提纯

金属钇在 2000°C 下的蒸气压为 66.7Pa , C. E. Habermann 和 A. H. Daane 根据这一特性认为钇在 2000°C 以上能以较高的速度进行蒸馏,他们采用真空蒸馏法对金属钇的提纯做了研究,制备了含氧量低于 150ppm 的金属钇,并测量了金属钇的某些物理性能。

钇的蒸馏是在真空感应炉中进行的(图 22.153)炉体由石英管制成。在石英管内装有一个圆筒形钼发热体,在发热体与石英管

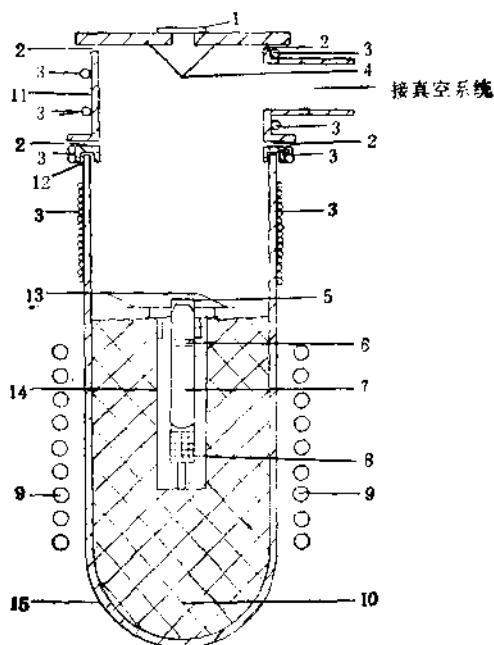


图 22.153 钇蒸馏设备示意图

1. 石英玻璃观察孔; 2. 密封圈; 3. 水冷管; 4. 黄铜盖; 5. 蒸馏产品; 6. 挡板; 7. 蒸馏柱; 8. 金属钇; 9. 感应圈; 10. 石英绝缘体; 11. 黄铜接头; 12. 橡皮垫圈; 13. 钼制屏壁; 14. 钼发热体; 15. 石英管,

之间填装有颗粒状石墨粉(颗粒直径 0.42 mm) 作为绝热填料, 用感应炉加热, 在发热体中放有一个由钽片焊接的直径为 38.1—50.8 mm, 高为 177.8mm 的蒸馏柱, 并在蒸馏柱上盖以带孔的钽制挡板。蒸馏时保持真空度不低于 6.67×10^{-4} Pa, 蒸馏温度 2 000—2 200℃, 金属冷凝塔的温度为 1 300—1 430℃。在此条件下可获得较纯的金属钇。若蒸馏柱的直径为 38.1mm, 挡板上的小孔为 15.9mm 时, 每小时冷凝的金属为 50—100g; 用直径为 50.8mm 之蒸馏柱, 挡板上的小孔为 19.1mm 时, 每小时可冷凝出 100—200g 的金属。

真空蒸馏提纯金属钇对一些高沸点金属杂质, 如钼、钛、钽、铌

表 22.197 蒸馏提纯前后钇中杂质含量

杂质	粗钇中杂质含量(%)	蒸馏钇中杂质含量(%)
Fe	2×10^{-1}	2×10^{-2}
Mg	1×10^{-2}	1.5×10^{-3}
Al	8×10^{-3}	2.5×10^{-3}
Si	2.8×10^{-2}	4.9×10^{-3}
Cu	5×10^{-2}	2×10^{-3}
Cr	5×10^{-2}	2.5×10^{-3}
Mo	7.8×10^{-3}	2.7×10^{-3}
Ca	2×10^{-2}	$< 2 \times 10^{-2}$
Ni	大量	痕量
Ti	痕量	痕量
La	2.7×10^{-1}	2×10^{-2}
Gd	7.3×10^{-1}	2.5×10^{-2}
Tb	3.5×10^{-1}	$< 5 \times 10^{-2}$
Er	3.0×10^{-1}	$< 5 \times 10^{-2}$
H	7.5×10^{-2}	4.9×10^{-3}
N	0.9×10^{-2}	1.5×10^{-3}
O	2.9×10^{-1}	$\leq 1 \times 10^{-1}$
C	8×10^{-4}	8×10^{-5}

等以及蒸气压与钇相近的钒、铁、铬等的去除效果较差。真空蒸馏提纯钇时杂质的变化列入表 22.197 中。蒸馏法去除某些金属杂质

效果较差，但采用多孔钨过滤器（或向被提纯的金属中添加少量钨）与真空蒸馏法相配合，可有效地除去某些杂质。例如，将金属钇在 1550°C 下通过多孔钨过滤器可明显地除去钇中铈、钽、钼、铌、钒、锰、钛、氟等杂质。

4. 金属钐的蒸馏提纯

早在 1964 年, 1965 年 K. A. Gschneidner, Jr., C.E. Habermann 和 A. H. Daane 就用真空蒸馏法提纯了金属钐。在 1000°C 下金属钐的蒸气压为 $2.13 \times 10^3 \text{Pa}$ 。因此选择升华来提纯钐。一些研究者指出，升华法提纯钐可能有若干缺点。他们认为钐在固体中的扩散速度比钐升华速度要低得多，这就可能使金属表面有一层杂质，因而就可能使杂质以较高的速度蒸馏并降低产品纯度，而且这一杂质层将阻碍钐分子继续蒸馏，结果使钐的蒸馏速度减

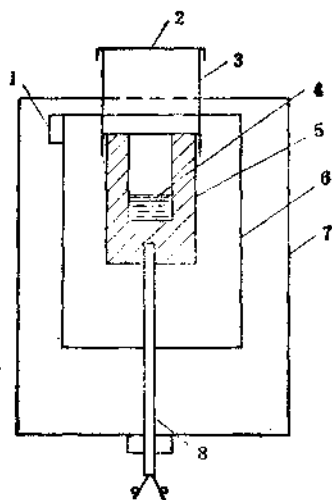


图 22.154 蒸馏设备示意图

1. 导电接头; 2. 钐冷凝器上盖; 3. 钐冷凝器套筒; 4. 钐样品; 5. 钐坩埚;
6. 钐发热体; 7. 水冷套筒; 8. 钐制热偶套管。

慢。另外一部分易挥发的杂质，例如钙和镁实际上在升华过程中不易净化除去。

为了使钐能在低于其熔点下进行蒸馏提纯减少杂质对钐的污染, J. E. Murphy 将钐与熔点低、蒸气压低的金属熔化制成合金再进行蒸馏提纯。蒸馏提纯钐的设备如图 22.154 所示。金属钐盛装在钼制坩埚中, 坩埚直径为 19.1mm, 深 25.4mm, 上部罩以钼片制成的冷凝筒, 并盖以 0.0254mm 厚的钼制圆盖, 蒸馏出的钐冷凝在这个钼制圆盖上。整个坩埚系统用 69.9mm 宽的钼发热体加热。蒸馏系统保持真空度为 1.33×10^{-4} Pa, 根据要求在 900—1100℃ 下进行真空蒸馏。结果见表 22.198。表中升华产品是粗钐在 900℃ (低于钐的熔点) 下直接升华提纯得到的钐; 蒸发产品是将粗钐与 Ce-10%Co 熔制成合金, 在 900℃ 下 (高于此合金的熔点) 蒸发提纯得到的钐。由于这种合金的熔点低于 700℃, 而且铈、钴在 1000℃ 下的蒸气压都低于 1.33×10^{-4} Pa, 因此对蒸馏产品钐的污染很小。向钐中加入低熔点的合金可改善蒸气压高的金属杂质 (如钙和镁) 与钐的分离效果。这些杂质可在钐大量蒸馏出来以前得到分离。金属钐不加合金添加剂直接升华提纯速度较快, 收率较高。一般在提纯含易挥发性杂质少的金属钐时多采用直接升华提纯法。

5.3.2 熔盐电解精炼

电解精炼法比较简便, 周期短, 对去除某些杂质有明显效果。

1. 钇的电解精炼

用粗金属钇做阳极, 铁做阴极, 用镍衬里的电解槽或用钨坩埚做电解槽。电解质由 $KCl-YCl_3$ 或 $LiCl-YCl_3$ 组成。电解温度 900—1000℃, 电解操作是在惰性气体保护下进行。槽压为 0.4—0.6V, 电流密度为 $0.54A/cm^2$ 或更高。电解得到的金属钇呈针状或片状沉积在阴极上, 再经真空蒸馏除去其上附着的盐类后熔铸成金属锭。精炼后的金属钇的洛氏硬度为 42—50, 较精炼前有明显降低 (精炼前为 58)。电解精炼设备如图 22.155 所示。

电解精炼也可以用 Y-Ni 合金 [Y 80%, Ni 20%] 做阳极, 由 $LiCl$ 和 YCl_3 组成电解质, 在 900—1000℃ 下进行电解。 YCl_3

表 22.198 工业纯金属钇升华与蒸发提纯结果

杂质	杂质含量 ¹⁾ (ppm)		
	粗金属	升华产品	蒸发产品
Mg	1.1	1.0	<1
Mn	270	100	17
Co	8	<2	<2
Fe	1	<1	<1
O	400	100	150
C	100	100	90
F	80	<20	<20
N	50	<10	<10

1) 在粗金属和蒸馏产品中杂质含量低于分析灵敏度的有: Al, Ca, Cu, Cr, Ni, Mo.

在电解质中的初始浓度为 7.4—8.5Wt%, 电解起始电流密度 0.27 A/cm², 槽压 0.2—1.1V, 阴极电流效率 70—98%。电解精炼得到的金属钇的杂质含量如表 22.199 中所示。

表 22.199 电解精炼 Y-Ni 合金过程中杂质的迁移

元素名称	阳极杂质含量 (ppm)	阴极产品杂质含量 (ppm)			
		开始周期	中间周期 A	中间周期 B	最后周期
Al	250	<15	<15	<15	<15
B	100	未发现	未发现	未发现	5
Ca	1000	<20	<20	<20	<20
Co	500	未发现	未发现	未发现	100
Cu	500	<10	未发现	<10	500
Fe	1800	未发现	未发现	未发现	180
Mg	<10	<15	15	15	15
Mn	1000	20	<10	30	<10
Mo	120	未发现	未发现	未发现	未发现
Ni	20Wt%	50	<20	<20	500
Si	130	<20	<20	20	<20

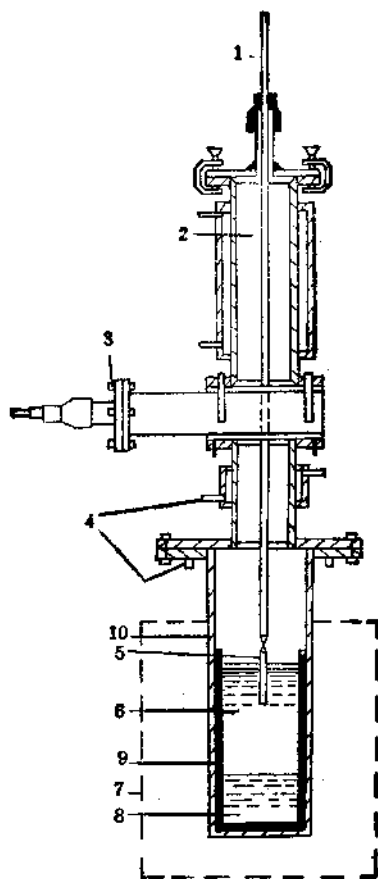


图 22.155 电解精炼设备

1. 镇静钢电极接头; 2. 水冷空锁室; 3. 10cm 滑动阀; 4. 水冷套; 5. 钨阴极;
6. 电解质; 7. 电阻炉; 8. 熔融钍合金; 9. 钨坩埚; 10. 不锈钢管。

表 22.199 中的数据是在所列电解条件下, 每次电解后取出阴极产品分析金属中的杂质含量得到的。每取出一次电解产品计为一个周期。共进行了 15 个电解精炼沉积周期。中间周期 A, B 是这 15 个周期中间的两个周期。

从电解精炼数据可以看出, 粗金属钍中含 20wt% 的镍, 电解

精炼得到的产品含 $\text{Ni} < 10\text{ppm}$ ，而其它金属杂质也都明显地降低。电解精炼对除去稀土金属中的金属杂质是有效的。

2. 电解精炼钆

Hiroshi Nagai 以蒸馏钆做原料制成 $\phi 1.6\text{mm} \times 150\text{mm}$ 长的细棒做阴极，用粗金属钆制成 $\phi 1.3\text{cm} \times 15\text{cm}$ 长的圆柱做阳极。电解质盛装在直径为 $\phi 6.5\text{cm}$ ，高 13cm 的钽坩埚中。电解是在衬有钽的 $\phi 8.8\text{cm} \times 60\text{cm}$ 长的不锈钢管中，惰性气氛保护下进行。电解质由 $77.6\% \text{LiCl}$ ， $11.2\% \text{LiF}$ ， $11.2\% \text{GdF}_3$ 组成，电解温度 700°C 。电解精炼产品的纯度与电解质的组成和温度有极大的关系。电解过程对去除钆中的氧和氮有明显的效果。

5.3.3 区域熔炼提纯法

区域熔炼是一种制备高纯金属的方法。该法的发明者 Pfann 成功地将此法应用到高纯半导体材料的生产上。区域熔炼是在一个被熔炼提纯的锭料上造成一个或几个熔区，使熔区沿锭长方向做多次定向移动，使锭料中的杂质重新分布，达到集中杂质提纯金属的目的。区域熔炼过程是在熔区移动中完成的。众所周知，金属中的大多数杂质在固相和液相中的平衡溶解度是不同的，而短的熔融区通过较长的固体部分可使杂质迁移，使金属得到提纯。由于此法设备简单，提纯效果好，效率和收率高，所以常被用来生产高纯金属。区域熔炼能否用于某种金属的提纯首先应知道杂质——金属的相图，特别是在低杂质浓度区的相图；但是目前稀土金属这方面的数据很少，所以区域熔炼的可行性通常只能用试验方法来获得。

区域熔炼可以简单地分为两种。一种是将金属锭料水平放置在一个长槽状容器中，熔区水平通过锭料，称为水平区熔。然而许多金属，特别是许多稀土金属非常活泼，能与容器作用，甚至在金属熔点以下也能与容器相互扩散，使金属锭料被污染。所以有时采用水冷铜制容器，使金属锭料本身形成一个壳体保护被净化的金属。为了避免坩埚材料对被提纯金属的污染，又发展了一种所谓悬浮区域熔炼。此法是将金属锭料垂直放置，不用容器盛装，将

其两端固定不动,熔区沿锭长自下而上移动,靠金属表面张力保持一个狭窄的熔区通过锭料,使锭料得以净化提纯。熔区可采用感应加热或电子轰击加热。

在区熔提纯过程中,熔区温度、熔区通过锭料的次数、熔区的宽度和移动速度、以及真空度等因素对产品质量和收率影响很大。在选择工艺制度时对各因素必须进行综合考虑,充分发挥区域熔炼的特点。

区域熔炼长期没能用于稀土金属的提纯,其原因是稀土金属性质活泼,在水平区熔时缺少合适的容器盛装金属锭料;另外操作气氛不适宜,锭料易于吸收气体杂质。所以在区熔过程中金属被污染,一些间隙金属杂质也不能完全除去,提纯效果不佳。近年来在水平区熔中采用水冷铜容器以及悬浮区熔,并且应用超高真空技术,给区熔提纯应用到稀土金属提纯创造了有利条件,使提纯能够达到较好的效果。

1. 金属镧的区熔提纯

使用工业纯金属镧做原料,水冷铜舟盛装镧锭,感应加热。将区熔系统抽真空至 $< 1.33 \times 10^{-7} \text{Pa}$, 镧锭先在熔化状态下加热脱气,然后进行区熔提纯。锭长 120mm, 熔区以 180mm/h 的速度移动,熔区长约 15mm。在熔区通过 33 次后切去两端,分析杂质含量,余下的 100mm 锭料再通过 30 次提纯,平均熔区速度 150 mm/h, 真空 $< 1.33 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 。

2. 金属铈的区熔提纯

铈锭料在 $6.67 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 真空下熔炼成锭后,在净化的氩气氛下 (10^{-5}Pa) 进行区熔提纯。熔区通过次数 15 次,熔区速度 11.5 cm/h, 熔区宽约 3cm, 最终棒长为 15.9cm。在提纯的试棒上于五处(始端, 6.35, 12.7, 19.05cm 及末端处)取样分析 O, H, N 的含量。

3. 金属钪和铽的区熔提纯

金属样品在 $1.33 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 真空下脱气熔锭后,在静止的高纯 Ar 气中进行区熔,熔区速度 250mm/h, 熔区宽 15mm, 通过

表 22.200 金属镧、铈、钕、钐在区域提纯后的杂质含量^[(1a),(1)]

元 素	样品位置	杂质含量 (ppm)											
		H	O	N	La	Tb	Y	Cu	Ni	Fe	Ti	Si	Al
镧	始端	900	11829	690		15	30		75				
	中部	759	7450	776									31
	末端	526	5248	204		3	10		160				100
铈	始端	1680	1225	360									
	中部	1120	820	230									
	末端	140	340	60									
钕	始端	17	933	39	6	10		4	2	40	1.5	32	15
	中部	17	593	24	7.5	23		6.5	3	49	3	49	95
	末端	17	341	14	20	60		65	30	190	8	65	450
钐	始端	13	1999	140				6.5	0.5	6.5	5		6
	中部	10	640	69				7	2.5	27	3		50
	末端	13	348	29				32	4.5	75	4		170

次数 25 次。

金属区熔提纯后,杂质含量列入表 22.200 中。其中气体杂质 H, O, N 采用真空熔融法分析,金属杂质采用质谱分析。杂质在试棒的始端、中部和末端的含量经区域熔炼后有了变化。O, N 向着熔区运动相反的方向移动,在样品的始端 O, N 的含量有明显的增加。金属杂质则大部分集中在样品的末端,即金属杂质移动的方向与熔区运动的方向一致。总之,区熔提纯稀土金属可以以较大规模处理样品,显示出其高效、高收率等优点。

5.3.4 固态电传输提纯法

溶解在固体导体中的原子在直流电场的作用下能够有顺序地迁移,特别是在金属熔点附近更具有较高的移动性。对于金属和非金属原子皆可观察到这一现象,但是对于非金属原子更为明显。原子的这一迁移性已被应用到钍、钒、铈、铈、钽等金属的提纯上。近年来由于对高纯稀土金属的需求以及对电传输理论的进一步了解,在电传输法提纯稀土金属方面做了许多研究工作,已成功地将此法应用于除去稀土金属中的 O, C, N, H 等杂质和部分金属杂质。

稀土金属与 O, C, N, H 等元素的亲和力较大,所以制备含这些杂质较低的金属比较困难。但是这些杂质能在稀土金属晶格间迁移,因而采用电传输提纯稀土金属是大有前途的。电传输法提纯稀土金属对于除去微量 O, N, H, C 效果明显,所用设备也比较简单;此法不足之处是提纯周期长,产率低。

固态电传输法又称固态电解法或离子迁移法。

1. 电传输基本原理

溶解在固体或液体中的原子,由于组成梯度、温度梯度或电场梯度的作用而能够迁移。

D.T. Peterson^[27] 提出了衡量电传输提纯的方程,经简化为下式:

$$\ln \frac{C(x, \infty)}{C_0} = \ln \frac{UE!}{D} - \frac{UE}{D} x$$

式中, C_0 ——杂质的初始浓度;

$C(x, \infty)$ ——在时间 $t \rightarrow \infty$ 时沿棒长 x 处的杂质浓度;

U ——电传输率; E ——电场强度; D ——扩散系数; l ——试棒长度; x —— x 点距试棒端点的距离。

由该方程可知, 试棒上 x 处的杂质浓度与 x 成直线关系, $-UE/D$ 是直线的斜率。在某一温度下对于一定的 $U, E, l, UE/D$ 是一个常数, 试棒 x 处的杂质浓度不变。因此在非污染的体系中, 为了提高提纯程度, 可尽量增长试棒长度, 增强电场以及合理选择提纯比 U/D 。还必须指出有两个因素影响提纯过程: 即周围环境气氛的污染以及电传输试棒的冷端夹头可能有杂质渗入试棒。实践证明, 在压力大于 $1.33 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 时, 由于环境气氛或者容器内壁对试棒所造成的污染限制着固态电传输的提纯效果。当系统中的压力小于 $1.33 \times 10^{-10} \text{Pa}$ 时, 环境的污染作用明显降低。但在这样低的压力下, 在电传输要求的温度下, 许多金属的蒸气压较高, 因此要向系统中引进惰性气体以减少金属的蒸发, 但惰性气体中的杂质 $\text{O}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ 以及其它可能污染金属的杂质的分压应低于 $1.33 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 。此外, 在试棒末端与电极接触时可能造成杂质的扩散或由于电传输而使试棒被污染。因此, 应合理设计电极夹头结构, 以防止杂质污染。

电传输所用设备示于图 22.156, 图 22.157, 电极夹头示于图 22.158。在固态电传输时, 将稀土金属试棒固定在正负电极之间, 在高真空或惰性气氛下通过直流电将试棒加热到一定温度并保持一定时间, 使杂质向试棒两端移动, 而金属得以净化。在试棒进行电传输处理后, 将两端杂质含量高的部分切除, 再进行第二次固态电传输处理, 如此再做第三次处理。这样可明显降低金属中杂质含量。表 22.201 中列出了金属钇、钆、铽、镱、铈的固态电传输净化研究的结果^[27]。

2. 钇的电传输提纯

最早研究稀土金属的电传输法提纯的是在钇棒上进行的, 所用钇棒的直径为 9.5mm 和 19.1mm。提纯是在静止的氩气气氛下

利用电弧熔炼炉的炉体,水冷铜电极夹头,通直流电 300—700A,

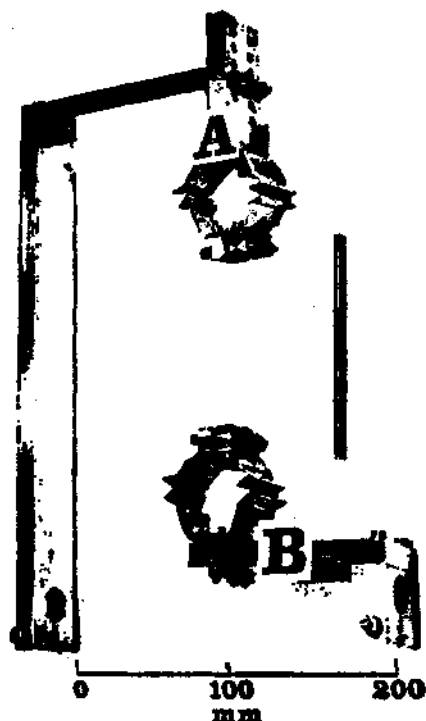


图 22.156 电传输提纯设备的电极结构照片

A. 阳极端; B. 阴极端; 图右侧为试棒。

在 1370℃ 下电传输提纯 200h, 结果使钇棒中的 O、C 含量得到明显降低, 而 Fe, Ni, Ti 等也降低了 3—5 倍。O.N. Carlson 等人使用更纯的钇试棒 ($\phi 0.25\text{cm} \times 12\text{cm}$) 在压力为 $2.67 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 1175℃ 下电传输提纯 90 小时后, 将阳极与阴极端切除, 剩余部分在 1175℃ 下进行第二次电传输提纯 100h, 使钇中的氧、氮含量得到进一步降低。提纯后得到的试棒切割成六段, 从阴极到阳极编成 1—6 号, 分析各段杂质的含量, 其结果列入表 22.202 中。在电传输过程中, O, N 明显地移向阳极端。

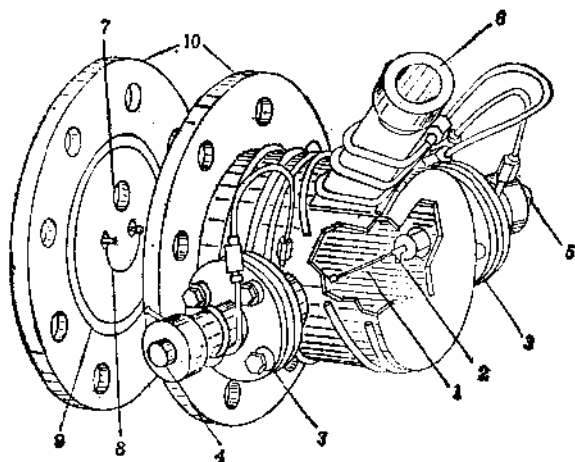


图 22.157 固态电传输设备示意图

1. 钇试样; 2. 钼夹头; 3. 绝缘圈; 4. 不锈钢阴极; 5. 不锈钢阳极; 6. 观察孔; 7. 真空系统; 8. 丝状“吸气剂”; 9. 密封圈; 10. 连接法兰。

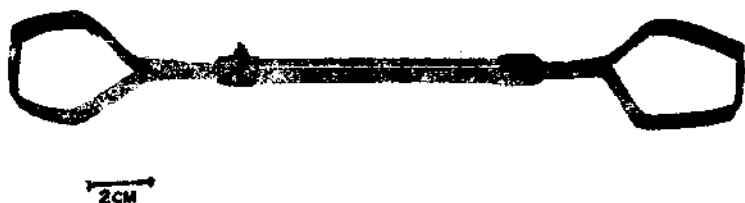


图 22.158 固态电传输用电极夹头

3. 钆的电传输提纯

D.T. Peterson 和 F. A. Schmidt 在净化了的氯气中, 1245°C 下用电传输法提纯得到了电阻率比值 $R_{300\text{K}}/R_{4.2\text{K}}$ 为 405 的金属钆。R.G. Jordan 和 D.W. Jones 在较低的温度下, 超高真空中得到了电阻率比值为 175 的金属钆。

4. 铯的电传输提纯

表 22.201 电传输提纯钇、钆、铽、镱、铒的研究结果

稀土元素	操作气氛	温度 (°C)	时间 (h)	原试样杂质含量 (ppm)			原试样 $\frac{R_{300K}}{R_{4.2K}}$	提纯后试样杂质含量 (ppm)			提纯后 试样 $\frac{R_{300K}}{R_{4.2K}}$
				C	N	O		C	N	O	
Y	氦气 1.3×10^{-4} Pa	1370	200	NA ¹⁾	510	3330	NA	NA	75	340	
		1175	190	100	10	25	12	120	8	60	45
Gd	氦气	1245	150	23	28	81	40	2	0.5	6	405
	超高真空	1100	310	1000	4	500	NA	8		11	175
Tb	超高真空	1050	350	NA	30	380	17.5	NA	15	25	60
	超高真空	1050	550							15 ¹⁾	90
Lu	超高真空	1150	168	70	15	475	21	60	6	42	150
Nd	超高真空	860	1237	13	54	45	NA	NA	1	16	116

1) NA 未得到数据; 2) 根据电阻率确定的 N + O 含量。

R.G. Jordan 和 D.W. Jones 将蒸馏提纯过的金属铽用电子束悬浮熔炼制成直径为 5mm, 长 85 mm 的试棒 TbB1, TbB2, TbB3, 试棒杂质含量列入表 22.203 中。有关固态电传输提纯过程的详细工艺条件列入表 22.204 中。提纯温度为 1050°C, 这一

表 22.202 电传输提纯后的钇棒的电阻率比值和杂质含量 (ppm)

样品	电传输 1 175°C, 90h				电传输 1 175°C, 100h			
	$\frac{R_{300K}}{R_{4K}}$	C	O	N	$\frac{R_{300K}}{R_{4K}}$	C	O	N
1	37	9	230	8	—	—	—	—
2	33	—	—	—	45	120	90	8
3	22	—	—	—	46	115	125	8
4	18	—	—	—	34	85	170	14
5	15	—	—	—	25	130	725	21
6	9	85	1475	9	—	—	—	—

温度是真空下提纯所能采用的最高温度。因为温度再高，铽的蒸气压明显增大，试棒升华损失过多，同时这一温度是在铽的 α - β 相转变温度(1 289℃)以下，可以保持铽的单一晶型。升温阶段放出氢、甲烷、二氧化碳、水蒸气、一氧化碳及其它碳氢化物(主要是 C_2H_4 型化合物)，但不放出氧。在几十小时后，挥发物的分压可降到 $1.33 \times 10^{-3} Pa$ 以下。试棒 TbB1 电传输处理 150 h；试棒 TbB2 做两次提纯处理，即在 150 h 处理后，从试棒阴极和阳极端相应切去 5mm 和 11 mm，剩余部分再在 1 050℃ 下提纯处理 200 h；TbB3 进行三次提纯处理，即在两次处理后从阴极和阳极分别切去 5mm 和 6mm，剩余部分再在 1 050℃ 下提纯处理 200 h。

表 22.203 金属铽在电传输提纯前后杂质含量

杂质	试棒杂质含量 [ppm(原子)]	
	TbB1, TbB2, TbB3, 提纯前	TbB2, 经二次提纯
H	445—730	350
N	60—350	180
O	3710—3840	260
Mg	1—6	<3
Al	10—25	20—100
Si	3—7	8—30
Sc	210—550	20—40
Fe	10—100	10
Cu	20	1—7(Ni)
Y	55—60	100
La	10—20	5—30
Ce	2—6	2—10
Pr	6	3—5
Nd	1—2	3—10
Gd	1	1—2
总计	99.43—99.54at%	99.89—99.91at%

从固态电传输提纯处理的数据可以看出，在固态电传输提纯

表 22.204 铋试棒提纯的工艺条件

试样	条件	提纯次数	有效长度 (mm)	压力 (Pa)	时间 (h)	温度 (°C)	电流密度 (A/cm ²)	电场 (V/cm)
TbB1(I)		一次处理	66	1.33×10^{-4}	150	1050	610—760	0.17—0.20
TbB2(I)		一次处理	66	6.67×10^{-4}	150	1050	610—760	0.17—0.20
TbB2(II)		二次处理	50	2.67×10^{-4}	200	1050	610—760	
TbB3(I)		一次处理	66	5.33×10^{-4}	150	1050	610—760	0.17—0.20
TbB3(II)		二次处理	50	6.67×10^{-4}	200	1050	610—760	0.17—0.20
TbB3(III)		三次处理	39	2.67×10^{-4}	200	1050	610—760	0.17—0.20

过程中,氧和氮向阳极迁移,即与电子流动的方向一致。在二次处理后,在样品最纯部分氧含量减少到 260ppm (原子),有 30mm 长的试棒氧含量低于 0.05at%。在超高真空下进行固态电传输提纯铋,可以得到 >99.9at% 的金属铋。尽管主要的作用是间隙杂质,特别是氧的重新分布,但是总的说来净化的可能程度是由所使用的原始试棒中所含杂质的量来决定。

5. 铈的固态电传输提纯

D. T. Peterson 和 F. A. Schmidt 在压力为 2.67×10^{-4} Pa, 1150°C 下提纯处理铈棒 168 h, 使铈棒的电阻率比值由 21 提高到 150, 氧含量降低 10 倍。

6. 钕的固态电传输提纯

D.W. Jones 和 K.A. Gschneidner 合作用固态电传输法得到了含氧 16ppm, 氮 1ppm, 电阻率比值为 116 的金属钕。金属铈、铈等都可进行固态电传输处理制取高纯金属。

稀土金属提纯的方法有若干种, 其中每种提纯方法都只能对金属中的某些杂质有较显著的提纯效果。在生产实践中, 为了尽可能有效地去除金属中的杂质制取高纯金属, 除了用纯度尽可能高的金属做原料外, 可将几种提纯方法结合起来, 发挥各种方法的特点, 达到最佳的综合提纯效果。

5.4 稀土中间合金

5.4.1 概述

稀土金属在黑色、有色及稀有金属冶金过程中做为脱氧剂,脱硫剂、变质剂、调质剂以及合金化元素等得到广泛应用。它可改善材料的韧性、加工性能、抗氧化性能、耐腐蚀性能以及其他机械性能、高温性能等。稀土金属常常与其他金属冶炼成合金在冶金过程中应用。这种稀土合金通常称谓稀土中间合金。

稀土中间合金种类繁多,有稀土硅铁合金、稀土硅铁镁合金、稀土硅钙合金、稀土铝合金、钇组重稀土硅铁合金等等。目前大量生产和使用的是轻稀土硅铁中间合金。这种中间合金在球墨铸铁中应用得最为广泛。稀土球墨铸铁、稀土镁球墨铸铁、钇组重稀土球墨铸铁、稀土高硅耐酸铸铁等广泛用于各工业部门。

近年来国外已开始大量应用轻稀土硅铁合金。表 22.205 中列出了国外应用的几种轻稀土硅铁合金、稀土铝合金。

表 22.205 稀土硅铁、稀土铝中间合金

牌号	含量 (wt%)				备注
	Ln	Al	Si	Fe	
SiR	20—22	—	40—50	30—40	混合轻稀土合金
SiRAI	18—20	10—15	40—50	20—25	混合轻稀土硅铝合金
AlR	25—28	70—78	—	—	混合轻稀土铝合金

我国的稀土硅铁、稀土硅铁镁等中间合金已成为若干种定型产品广泛应用在钢铁、机械制造、石油化工、轻工业、军事工业等国民经济部门。我国一些工厂对稀土硅铁中间合金中的稀土、硅、铁、钪、钇、钙等含量都做了规定(见表 22.206)。

表 22.206 稀土中间合金化学成分 (wt%)

牌 号	Ln	Si	Fe	Mn	Ca	Ti	Al	Mg
R24	23—24.95	46	27	6	5	4	1	1
R26	25—26.95	45	27	6	5	4	1	1
R28	27—28.95	44	27	6	5	4	1	1
R30	29—30.95	43	27	6	5	4	1	1
R32	31—32.95	42	27	6	5	4	1	1
R34	33—34.95	40	27	6	5	4	1	1
RMg6—7	6—11	44	30—45	3	4	2	1	7—9
RMg6—9	6—11	44	30—45	3	4	2	1	9—12
RMg14—7	14—17	45	23—30	6	5	4	1	7—9
RMg17—7	17—20	45	21—27	6	5	4	1	7—9

5.4.2 冶炼稀土中间合金的原料

火法冶炼稀土中间合金可采用不同的还原剂。根据还原剂的不同可分为金属热还原法、炭还原法和碳化钙硅铁还原法冶炼稀土中间合金。用于金属热还原法的还原剂主要有硅铁合金、硅钙合金、铝等。因工艺不同还原设备各异,可采用电弧炉、矿热炉、感应炉等进行冶炼。冶炼合金所用的原料主要有:①富稀土中贫铁矿经高炉冶炼除去铁、磷后的稀土高炉渣;②稀土精矿和稀土精矿经冶炼除去铁、磷后的稀土精矿渣;③某些稀土化合物,例如氧化物、氢氧化物等。

1. 稀土高炉渣

某些中贫铁矿中含有稀土、铁、铈、磷、氟等有用元素(见表 22.207)。为了从这种矿物中提取稀土,可将富稀土富铈中贫铁矿在高炉中用焦炭还原。还原过程中稀土以钕钙硅石形态进入渣相,铁、磷、铈等化合物被还原进入铁水,从而使稀土元素与铁、磷、铈等分离,得到稀土高炉渣。用表 22.207 中所列原料冶炼得到的稀土高炉渣的大致成分列入表 22.208 中。这种高炉渣做为冶炼稀土合金的原料再经电弧炉或矿热炉冶炼得到稀土中间合金。稀土

高炉渣冶炼的工艺流程如下:

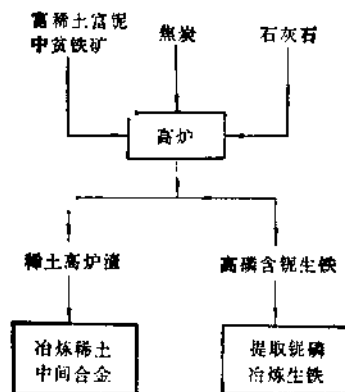


图 22.159 稀土高炉渣冶炼工艺流程简图

表 22.207 富稀土富铌中贫铁矿组分

组分	Ln_2O_3	Fe	SiO_2	CaO	MnO	MgO	P	F	Nb_2O_5
含量, wt%	7—11	24—27	11—13	18—19	1—2	2.5—3	~1.5	~10	0.1—0.14

表 22.208 稀土高炉渣组分

组分	Ln_2O_3	SiO_2	CaO	F	MnO	Fe	碱度
含量, wt%	11—13	21—22	38—40	12—13	<2	<1	2

2. 稀土精矿与稀土精矿渣

不同品位的稀土精矿含 Ln_2O_3 为 15—70%。表 22.209 中列出了不同品位稀土精矿的大致成分。在冶炼稀土中间合金时可根据对合金中稀土含量的要求选用稀土含量不同的稀土精矿做原料。稀土精矿可直接用于冶炼合金,但是由于稀土精矿中含有大量的铁、磷等,直接冶炼出的稀土中间合金中含杂质较多,易于粉

表 22.209 稀土精矿成分 (wt%)

精矿	Ln_2O_3	CaO	F	P_2O_5	Fe	SiO_2	MnO	Nb_2O_5
1	15—25	22—23	14—15	4—5	18—20	3	1.5—2	0.1
2	30—35	12—14	8—9	8—9	10—14	1	0.6—0.8	0.1
3	55—60	5.5—7	7—8	5—7	4.5—6.5	1	0.1—0.2	0.1
4	70—71	0.1—0.15	4—6	10—11	1.5	1	0.1—0.2	0.1

化,而且影响合金中的稀土含量的提高,冶炼过程的电耗较高,生产效率较低。因此,精矿需在高炉或电炉中脱铁得到稀土精矿脱铁渣,再用这种渣做原料冶炼稀土中间合金。稀土精矿脱铁渣的生产工艺流程如下:

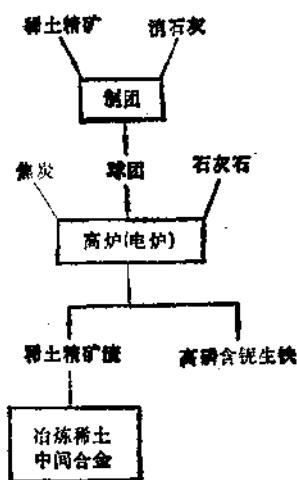


图 22.160 稀土精矿脱铁渣生产工艺流程简图

用表 22.209 中含 Ln_2O_3 为 15—25% 的精矿做原料, 在高炉中冶炼除铁得到的稀土精矿渣, 其成分如表 22.210 所示。精矿脱铁渣中 CaO 含量为 50—60%, 其中有相当多的钙是以 CaF_2 形

式存在,在冶炼过程中应考虑与F结合的这部分钙。

表 22.210 稀土精矿渣成分

成分	La_2O_3	SiO_2	CaO	F	Fe	Nb_2O_5	MnO	ThO_2
含量, wt%	17—18.5	7—9	50—60	12—13	0.1—0.3	0.05—0.07	0.3—0.4	0.12—0.14

3. 某些稀土化合物

某些稀土化合物,例如氧化物、氢氧化物、碳酸盐等均可用来生产稀土中间合金。这些稀土化合物含杂质少,稀土元素的成分可根据要求来控制。在冶炼某些特殊要求的稀土中间合金时常常使用这些化合物,例如冶炼镧硅、钕组重稀土硅铁中间合金等。但这种原料较上述两种原料价格高。

5.4.3 金属热还原法冶炼稀土中间合金

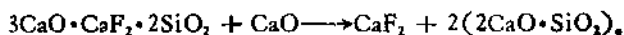
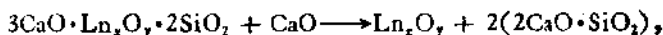
稀土中间合金可在高温下用硅铁、硅钙、铝等还原稀土高炉渣、稀土精矿或稀土精矿渣或稀土各种化合物来制取。

1. 还原机理

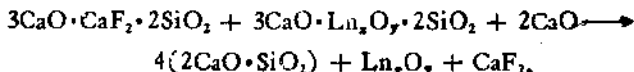
稀土炉渣一般是由枪晶石 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ 、铈钙硅石 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Ln}_2\text{O}_3$ 、萤石 CaF_2 和硫化钙 CaS 组成。稀土元素在渣中是以较为复杂的化合物形态存在。下面以硅铁还原稀土炉渣生产稀土硅铁合金为例概述金属热还原法制取稀土中间合金的机理。稀土炉渣的还原过程可分为三个阶段:

a. 炉渣熔化

稀土炉渣与石灰相混合加入炉内熔化。当温度达到 1240—1300℃时,炉渣中的铈钙硅石和枪晶石与石灰反应生成铈针石(稀土氧化物)、萤石以及硅酸二钙,而原来炉渣中之萤石和硫化钙仍保留不变。其反应式为:

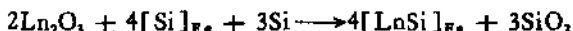


总的反应为:

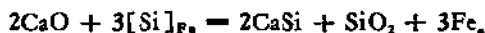
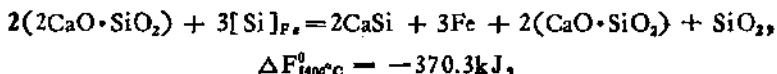


b. 硅铁还原

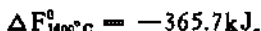
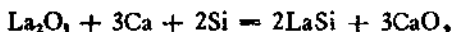
炉料大部分熔化并发生反应后, 加入硅铁还原, 继续升温至 1350—1370℃。此时硅铁熔化, 与炉料中的萤石 Ln_xO_y 反应生成稀土硅化物, 形成稀土硅铁合金。



炉渣中的 CaO 和 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 与硅铁作用生成硅钙合金。一部分硅钙合金还原 Ln_xO_y 生成稀土硅化物, 与其余的硅钙、硅铁形成较稳定的多元合金。



在高温下硅钙解离为 $\text{Ca} + \text{Si}$, 与稀土氧化物作用:



生成的 LaSi 溶于硅铁合金更有利于反应的进行, 生成稀土硅铁合金。随着温度的升高, 炉料中的石灰继续与硅酸二钙作用生成硅酸三钙:



渣中的 CaF_2 在高温下与 SiO_2 作用生成 SiF_4 , 其反应如下:



稀土炉渣中的铁以 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 形式存在, 锰以 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 形式存在。在有 CaO 存在时,



生成的 FeO 和 MnO 再被还原成为金属进入合金。

c. 合金与渣分离

反应末期提高温度, 使反应继续进行, 同时使反应得到的合金

能够有充分的时间得以凝聚沉降与渣分离得到稀土硅铁合金。

2. 稀土硅铁合金的物理化学特性

目前生产的稀土硅铁中间合金一般含稀土金属 4—35%，硅 35—46% 以及铁、钛等杂质。由于各稀土元素与氧的亲合力不同，所以在冶炼过程中，原料中的各稀土成分并不完全按原料中的比例被还原进入合金。稀土合金中的各稀土组分与原料中的稀土组分相比有所变化，钕的含量明显降低，而铈的含量却有提高。例如用稀土炉渣做原料还原得到的稀土中间合金含稀土金属 4—35%，其中各稀土组分为(%)：

La10—15, Ce37—42, Pr4—6, Nd21—25,

Sm1.7—2.5, Gd0.3—0.45, Y0.08,

Eu, Dy, Tb, Yb 微量。

然而，稀土炉渣中的各稀土组分按氧化物计为：La₂O₃22—25%，CeO₂45—55%，Nd₂O₃15—17%。

稀土中间合金呈灰白色，带有金属光泽，坚硬而性脆。合金含稀土金属 17—25%，Si37—41% 时，其熔点为 1072—1089℃，假比重 4.57—4.8g/cm³。

3. 冶炼工艺条件和操作

以硅铁还原为例简述合金的冶炼工艺条件和操作要求。

工业上金属热还原法冶炼稀土硅铁合金一般使用电弧炉、感应炉等设备。

影响稀土硅铁中间合金冶炼过程的主要因素。

a. 炉渣碱度

为冶炼出合于要求的稀土硅铁合金，提高稀土收率，在生产过程中要严格控制炉料中 CaO 和 SiO₂ 的重量比——碱度。碱度过高则石灰用量与电耗增加，炉料中的稀土含量降低，炉渣粘度增加，合金与渣难以分离，稀土收率降低。碱度过低则降低了硅铁还原稀土氧化物的能力，稀土硅铁合金中的稀土含量降低，稀土收率降低。由于原料中含有 CaF₂，因此在计算碱度时应从炉渣的 CaO 总含量中扣除由 CaF₂ 折成的 CaO 量，这样计算得到的碱度称

为自由碱度。一般配料的自由碱度以 3.0—3.5 为好。

配料的自由碱度可按下式计算：

$$\text{配料自由碱度} = \frac{A(\text{CaO} - 1.473\text{Fe}) + B\text{CaO}'}{A\text{SiO}_2 + B\text{SiO}_2'}$$

式中， A ——稀土富渣量，kg；

B ——石灰量，kg；

$\text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{Fe}$ 分别为渣中 $\text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{Fe}$ 的含量(%)；

$\text{CaO}', \text{SiO}_2'$ 分别为石灰中 CaO, SiO_2 的含量(%)；

1.473 为 Fe 换算成相应的 CaO 量的换算系数。

配料自由碱度不包括硅铁还原稀土氧化物后产出的 SiO_2 量。所以冶炼后产出的二次渣的自由碱度一般为 2.6—3.0 左右。在冶炼过程中应分析二次渣中的成分来校对配料的自由碱度。

b. 渣铁比

稀土合金冶炼过程中加入炉内的稀土高炉渣与硅铁的重量比称谓渣铁比。渣铁比的大小影响冶炼过程的稀土收率和合金中的稀土含量。在适当的碱度下，渣铁比增加，合金中的稀土含量增高，但稀土收率降低，冶炼后的炉渣中稀土含量增加；渣铁比减小，则稀土收率增加，冶炼后炉渣中的稀土含量降低，但稀土合金中的稀土含量降低。因此，渣铁比应按拟生产的稀土合金的品种来计算，选择合理的数值。渣铁比按下式计算：

$$\text{渣铁比} = \frac{A}{C}$$

式中 A 是冶炼过程中稀土高炉渣的用量； C 是硅铁用量。

稀土高炉渣和合金中的稀土含量间的关系可用下式表示：

$$A \cdot (\text{Ln}) = \frac{c \cdot g \cdot [\text{Ln}]}{f}; \quad \frac{A}{C} = \frac{[\text{Ln}] \cdot g}{(\text{Ln}) \cdot f}$$

式中， g ——合金率，即制得的稀土合金量与硅铁用量之比；

(Ln) ——稀土高炉渣中稀土氧化物的含量(%)；

$[\text{Ln}]$ ——合金中的稀土按氧化物计量(%)；

f ——稀土收率(%)。

由稀土高炉渣冶炼含稀土金属 25% 的稀土合金,稀土收率为 60—70%, 合金率为 1.1—1.2。冶炼时根据对合金品位的要求计算出渣铁比,再根据炉子的容量计算出各成分的加入量。

c. 温度

还原温度是硅铁还原稀土精矿或富渣冶炼稀土合金的重要因素。高碱度低温冶炼对还原有利,在适宜的碱度下冶炼稀土合金,若温度过高,稀土在渣中的损失增加,稀土收率降低;而温度过低,则还原速度减慢,渣的粘度增加,影响合金的凝聚以及与渣的分离,稀土收率降低。生产过程中一般还原温度 1300—1350℃,合金出炉温度 1350—1400℃ 为好。

d. 搅拌

炉料各成分的比重相差很大。例如:稀土高炉渣的比重为 2.6 g/cm³,硅铁的比重为 3.3g/cm³,而且随着硅铁中稀土量的增加,比重逐渐增加,稀土硅铁合金的比重达 4.6g/cm³。为使还原剂与炉渣充分接触,加快反应,必须进行搅拌。采用机械搅拌或压缩空气搅拌均可。

金属热还原法生产稀土中间合金国内外已进行了多方面的研究,并且已大量生产这种中间合金。目前多采用硅铁、硅钙或铝做还原剂进行还原。

4. 硅铁、硅钙还原冶炼稀土中间合金

以硅铁合金(含 Si75% 左右)做还原剂;并在炉料中配以适量的石灰等助熔剂可冶炼出高品位、低品位稀土硅铁合金,稀土硅铁镁合金,低钛稀土硅铁合金等。以硅钙合金做还原剂则可冶炼出各种稀土硅钙合金。

例如, E. Pfluger 在碳衬里的低频感应炉中加热熔化硅钙合金后再将稀土原料加到其中,在 1300—1400℃ 下反应 25 分钟得到稀土合金。炉料配比:硅钙合金(含 42%Ca, 52%Si, 5%Fe)110 份;稀土精矿(钕碳铈镧矿浮选产品,含 Ln₂O₃90%,低 P,粒度 <0.15mm)60 份;石英砂(粒度 <1mm)10 份。稀土金属收率 86.8%,稀土合金含 Ln33.8%,Ca15.6%,Si45.6%,Fe30%, R.B

Herchenroeder 在电渣炉中用硅钙合金还原氧化镧制得了含 La 52.89%, Ca 5.37%, Si 32.70% 的镧硅中间合金。C.H. Sump 用硅钙合金还原稀土氧化物制取稀土中间合金。在此过程中添加了锰铁, 制得了含 Ln 34%, Mn 16%, Ca 6%, Fe 5%, C 0.16%, Si 余量的合金。这种合金熔点较低, 加到钢水和铁水中易于被吸收。W. Bungardt 等人用含磷的稀土精矿做原料, 以硅钙合金做还原剂, 冶炼得到的产品(含 Ln 35%, Si 47%, Ca 1%), 置于空气中粉化成为颗粒状合金。I.S. Hirschhorn 在冶炼过程中加入了适量的钢屑, 制得了不粉化的稀土合金(含 Ln 30.2%, Si 28.9%, Fe 40.2%, Ca 0.9%)。

5. 铝还原制取稀土中间合金

以铝做还原剂可生产含稀土金属 40—60% 的中间合金。这种稀土中间合金含杂质较少, 可用于钢、铝合金、镁合金及其他合金中。稀土铝合金可以在电炉中用铝还原稀土炉渣、稀土精矿或其他稀土化合物而制得。由于铝的比重较小, 在炉料熔化后铝易于浮在炉料表面, 因此应将铝压到炉料下面, 使其与炉料接触, 避免烧损。随着还原的进行, 铝中的稀土含量逐渐增加, 合金比重逐渐增大而慢慢下沉。例如含稀土金属 40—50%、铝 42—53% 的稀土铝合金, 其熔点大约为 800—850°C, 合金比重 3.5—3.9 g/cm³。

以稀土氧化物、氢氧化物、精矿脱铁渣等做原料冶炼稀土铝合金可根据原料的特性配入适量的石灰与萤石, 降低渣的粘度和比重、增加熔体的流动性, 改善渣与合金的分离。用稀土氧化物冶炼得到的稀土铝合金大致成分(%): Ln 50—60, Si < 2.5, Fe < 3, C < 0.3, Al 余量^[9]。

为了增加合金的比重, 促进还原反应的进行, 在还原过程中除了铝外还可添加部分硅铁。E. Morrice 和 J.D. Marchant 用铝和硅铁在 1600°C 下还原稀土氧化物制得了稀土铝中间合金(含 Ln 46%, Si 46%, Fe 8.9%, Al 3.2%)。

5.4.4 碳还原冶炼稀土中间合金

碳还原冶炼稀土中间合金是将稀土精矿渣、稀土高炉渣或其他稀土化合物等与硅石、石灰、钢屑相混合，配以焦炭、木炭等做还原剂在矿热炉或电弧炉中高温下还原制取稀土中间合金。此法工艺流程较短，可连续操作，适于冶炼低品位稀土中间合金。

1. 还原机理

碳还原冶炼稀土合金发生如下反应。

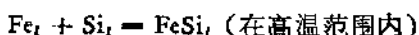
a. 生成硅铁

硅石与固体碳反应生成硅



该反应的 $\Delta F_T^\circ = 686887 - 379.45T^{(29)}$

由此计算得到反应的开始温度为 1537°C 。当有铁存在时，由于生成硅铁合金，反应就容易进行得多。



其自由能变化 $\Delta F_T^\circ = -119244 - 2.68T$

由于炉料中有过剩的铁，二氧化硅与铁和碳作用：



b. 生成硅钙

原料中的 CaO 被还原生成硅钙合金



其反应的自由能变化 $\Delta F_T^\circ = 2039972 - 1032.7T^{(29)}$ ，

反应开始温度为 1702°C 。由于有硅钙合金生成，所以开始反应温度要低一些。

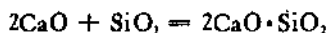


$$\Delta F_T^\circ = 1889243 - 1020.0T,$$

按上式反应计算得到的反应开始温度为 1580°C 。

c. 生成稀土硅化物

稀土化合物被硅铁、硅钙还原生成稀土硅化物，与铁作用生成稀土硅铁合金。 SiO_2 与 CaO 作用生成炉渣：



$\Delta F^\circ = -144348 - 13.8T$, 反应开始温度为 1018°C 。

d. 其他反应

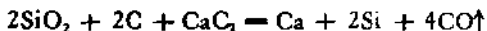
冶炼过程中, 特别当还原剂过量时, 有可能产生碳化硅、碳化钙、碳化稀土。这种高熔点碳化物有时堆积在炉底使炉底结瘤, 影响炉子正常操作。例如:



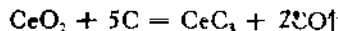
但在操作的温度下, SiC 会被铁破坏生成硅铁合金:



石灰与碳作用生成碳化钙, 在炉料中添加硅石可除去碳化物:



稀土化合物与碳作用生成稀土碳化物, 例如:



2. 碳还原冶炼稀土中间合金的工艺条件与操作

将稀土高炉渣或稀土精矿等稀土原料与硅石、石灰、焦炭以及钢屑按一定量混匀后加入矿热炉内进行冶炼。冶炼过程中要注意炉子工作电压、电流, 加料量要准确, 要做到少加勤加, 保持一定厚度的料层, 保持料层有良好的透气性。当炉内冶炼出一定量合金后, 从炉下部出料口将合金与炉渣放入合金罐, 炉渣从合金罐上部溢流出, 合金留在罐内。扒去罐上部少量渣得到稀土硅铁合金。用稀土含量不同的原料可冶炼出稀土含量不同的稀土硅铁合金。例如, 用含 Ln_2O_3 12.94% 的稀土高炉渣冶炼出含稀土金属 17.93% 的合金。

例如 J.O. Stagers 将 1000 磅的氟碳铈镧精矿(含 Ln_2O_3 88%, 碱土金属氧化物 12%), 100 磅 BaCO_3 和 50 磅 SrCO_3 混匀制成团块, 在 125V, 8000—8500kW 的电炉中进行还原。炉料配比(以磅计): 精矿团块 480, 石英砂 500, 石灰石 100, 钢屑 50, 低灰份煤 390, 木屑 400。制得的合金含(%): Ln31.2, Si39.7, Ba2.3, Ca4.5, Sr2, Fe18.8。

在合金出炉时, 炉外配镁可制得稀土硅铁镁合金。如果在冶

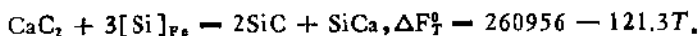
炼合金的配料中增加石灰的加入量,可冶炼出稀土硅钙铁合金,制得的合金中钙含量可达 16—18%。

5.4.5 碳化钙-硅铁还原冶炼稀土中间合金

1. 还原机理

含稀土的原料可以用碳化钙、硅铁还原冶炼出稀土硅铁合金。将稀土原料、工业电石、硅铁(含 Si75%)和硅石按一定比例配料混匀后,在电弧炉中 1700—1800℃ 下还原制得稀土中间合金。在电弧炉条件下还原过程中发生如下的反应:

碳化钙与硅铁作用生成硅钙合金:



当 $\Delta F_T^\circ = 0$ 时,开始反应温度为 1616℃。反应生成的 SiC 与 SiO_2 作用生成硅铁合金:



当 $\Delta F_T^\circ = 0$ 时,开始反应温度为 1573℃。

生成 SiCa 合金的最终反应是



$\Delta F_T^\circ = 0$ 时,反应开始温度为 1644℃。

稀土氧化物与硅铁、硅钙反应生成稀土硅化物。稀土硅化物与铁钙结合形成稳定的多元化合物。还原产生的 SiO_2 和 CaO 作用生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。

2. 冶炼工艺条件与操作

(1) 碳化钙-硅热还原法制取钇组稀土合金

钇组稀土硅铁钙合金是一种新型球化剂,它在大断面球铁铸件,例如轧辊、曲轴以及在球铁焊接等方面应用效果较好。

冶炼钇组稀土合金的原料是混合钇组稀土氧化物,其中含 $\text{Ln}_2\text{O}_3 > 80\%$, Y_2O_3 占 Ln_2O_3 中的 45% 以上。还原剂用工业碳化钙及含硅 75% 的硅铁合金。助熔剂用硅石及少量石灰和萤石。冶炼合金的炉料配比可根据对合金成分的要求,选择合理的 $\text{Ca} + \text{Si}/\text{Ln}_2\text{O}_3$ 和 Ca/Si 比来进行计算。这里的 Ln_2O_3 为原料中的稀

土氧化物含量;Si 为硅石中的硅含量;Ca 为碳化钙中的钙含量.在电弧炉中此法还原钇组稀土氧化物可制得含 $\text{Ln}15-40\%$, $\text{Si}26-45\%$, $\text{Ca}2-10\%$, 其余为铁的钇组稀土硅铁钙合金.冶炼过程的稀土一次收率为 $65-75\%$.

(2) 碳化钙-硅热法还原稀土精矿冶炼高品位轻稀土硅铁合金

将稀土精矿制成团块与电石混合加入炉内,待熔化完毕后添加硅铁还原可制得轻稀土硅铁合金.此法还原含 Ln_2O_3 $30-40\%$ 的稀土精矿可冶炼出含稀土 $30-35\%$ 的稀土硅铁合金,稀土一次收率 $66-81\%$. R. Kallenbach 用稀土氧化物或相应成分的稀土盐类(占炉料的 $20-45\%$),硅或相应硅含量的硅铁(占炉料的 $15-65\%$,硅铁中 $\text{Si} > 30\%$)和碳化钙(占炉料的 $15-40\%$)做炉料,配以适量的碱土金属氧化物或氟化物做助熔剂,在电弧炉中加热到 $1200-1800^\circ\text{C}$ 还原得到成分均匀的合金.制得的合金含 $\text{Si}25-35\%$, $\text{Ln} + \text{Fe}45-65\%$, Ca 的最高含量达 10% .

总之,稀土中间合金种类多,用途广,生产方法也各不相同.生产实践中可根据对稀土中间合金的要求,选用不同的原料、合理的工艺流程,生产出廉价的稀土中间合金.

稀土中间合金除了可采用上述熔盐电解法和热还原法制备外,还可采用对掺法来生产.对掺法是将合金组元与稀土金属按要求配比,在炉子内按一定的工艺条件加热熔化形成中间合金.此法比较简单,且生产的中间合金量较少,这里不再赘述.

参 考 文 献

- [1] W.Hamer, M.Malmberg, B.Rubin, *J.Electrochem. Soc.*, 103, 8(1956).
- [2] A.J.Bard (Ed), *Encyclopedia of Electrochemistry of the Element* Vol. 4, chapter 2(1976), Marcel Dekker, INC, New York and Basel.
- [3] 稀土编辑组,稀土,下册,冶金工业出版社(1978).
- [4] 中山大学金属系,稀土物理化学常数,冶金工业出版社(1978).
- [5] Ю.В.Байжаков, М.М. Вемюков, "Электролиз расплавленных солей", изд. металлургияшн 163(1966).
- [6] A.S.Dworkin, *J.Phy.Chem* 67,1145(1963).
- [7] K.Reinhardt, C. Herget, *Chemischmetall und Cereisen from Humanns*

- Encyklopädis der Technischen Chemie 4. Neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Bandg. Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim (1975).
- [8] D.Dobos, *Electrochemical Data*, Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam-Oxford-New York, 65—68(1975).
- [9] 盐川二郎, 栗田隆夫等, *電気化学*, **36**, 142(1968).
- [10] T.A.Henrice, E.Morrice, *J.Metals*, **9**, 1207 (1966).
- [11] LeRoy Eyring(ed) *Progress in the Science and Technology of the Rare Earth*, Vol.2, Pergamon Press (1966).
- [12] E.Morrice, E.S.Shedd, M.M.Wong, T.A.Henric, *J. Metals*, **1**, 36(1969).
- [13] E.Morrice, E.S.Shedd, T.A.Henric, *Direct Electrolysis of Rare Earth Oxide to Metals and Alloys in Fluorides Melts*, Bureau of Mines Rept. of Inv. 7146(1968).
- [14] А. Н. Зешкман, *металлургия редкоземельных металлов тория и урана* Госхимиздат(1960).
- [15] Robert C. Weast (Ed), *Handbook of Chemistry and Physics*, 58 CRC Press(1978).
- [16] Morianty., John L. Jr, *J. Metals*, **20**, 41(1968).
- [17] J.J. Croat, Report IS-T-346 from Ames Lab.-ERDA, Iowa State University.
- [18] C.E. Habermann, A.H. Daane, P.E.Palmer, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **233**(6), 1039(1965).
- [19] Г.Г. Гвелесиани, Д.И.Багдавадзе, *Сообщ. АН ГССР*, **41**(2)(1966).
- [20] Г. Г. Гвелесиани, А. А. Надирадзе, *Изв. АН ЕССР, Металлы*, **1967**, (1).
- [21] В. И. Михеева, М. Е. Кост, *Успехи химии* **29**, 155—71(1960).
- [22] E.J. Wheelwright, Preparation of Pm^{147} Metal and Determination of density and Melting point, in *Proceeding of the 8th Rare Earth Research Conference* Vol. II, 557—567, (1970). Ed. by Thomas A, R.E. Henric.
- [23] U.Berndt, B.Erdmann, C. Keller: *Platinum Metals Review*, **18**(1), 29—34,(1974).
- [24] A.J.Martin, *Vacuum*, **VII** and **VIII**, 33—45(1959).
- [25] Dushman, Saul, Scientific Foundation of Vacuum Technique, John Wiley and Sons, Inc. New York, **20**, 98—99(1955).
- [26] T.R.A.Davey, *Trans.AIME*, **197**, 991—997(1953).
- [27] O.N.Carison, F. A. Schmidt, D.T. Peterson, *Proceedings of the 10th Rare Earth Research Conference*, 2, 701—709 (1973).
- [28] O. N. Carlson, F. A. Schmidt, *Proceedings of the 12th Rare Earth Research Conference*, **1**, 460—469(1976).
- [29] В.Л. Елютин и т.д., *Ферросплавы*, металлургиздат, (1951).

内 容 索 引

一 画	
一级胺 522	
二 画	
二级胺 522	
二组分钕无机化合物的某些性质 32	
三 画	
三级胺 522	
三苄基酮系四氢呋喃络合物 341	
PZL-TBP 与稀土的多元络合物 337	
四 画	
双双效应 563	
开始沉淀的 pH 值 220, 278	
内界配位 352, 353	
丰度 4, 6, 154	
反相色谱 422	
反磁性 174	
分配色谱计算公式 425	
五 画	
电化当量 583	
电负性 7, 16, 186	
电导率 585	
电流效率 585	
四分组成效应 562, 474	
四级胺盐(季胺盐) 522	
立体角系数 547	
半萃取 $pH_{1/2}$ 值 480, 508, 509	
外界配位 352, 353	
甲酸盐 85	
穴醚 475	
六 画	
共晶体 29	
自由碱度 717	

有效正电荷 183	
有效离子半径 16, 181	
吸收光谱 142, 163, 271, 277, 344, 352, 353, 354	
光谱选律 166, 168	
交换作用 178	
似盐型稀土二氯化物的性质 195	
七 画	
协同效应 92, 121, 122, 539	
协萃体系 121, 92, 540	
克拉克值 6, 154	
卤素含氧酸盐 39, 45, 50	
含 N—O 键的配位体 83, 272, 299, 300, 304	
含 P—O 键的配位体 82, 300	
含 S—O 键的配位体 82, 307, 316	
含 As—O 键的配位体 82, 313, 318	
含硫配位体 103, 333	
含氧配位体 94, 98, 273, 325, 326, 329	
含 N—O 配位体与稀土的络合物 301	
含 P—O 配位体与稀土的络合物 308	
含 S—O 配位体与稀土的络合物 314	
含 As—O 配位体与稀土的络合物 318	

八 画	
空间位阻效应 360	
屈服强度 23	
固熔体 26	
丧失亲水性原理 549	
法拉第定律 583	
拉晶法 128	
金属间化合物 26, 28	

九 画	
面缩率 23	
钕的同位素 18	
络合度 545	
络合常数 353	

络合滴定法测定钪的指示剂 136

冠醚 93,94,475

冠醚萃合物 94,479

冠醚类配位体 291

冠醚类与稀土络合物 290

亲核机理 526

复合氧化物 72

荧光发射 141,169,299

独居石 232,362

临界极矩 616

诱导效应常数 522

柠檬酸 89,243

草酸盐 87,88,228

顺磁体 173

十 画

离子势 7,186,278,285

离子半径 7,16,176,285,322,326,
344,354,355,360

离子置换系数 7

离子交换机理 526

配位数 7,277,282,284,286,298,299,
306,307,

原子半径 24,28,179,313,325,326

倍半氧化物 215,331,334,343

倍半硫酸化合物 225,344,345,347

胺盐的加合反应 349,350,355

酒石酸 89,243,284

铁磁体 26,178

容限因数 218,219

朗德因子 174

氨羧配位体 98,317,319,322,324

氨羧配位体与稀土的络合物 323

高配位数的理想多面体 347

十 一 画

旋光分光滴定法 146

常用络合剂色谱分离性能比较 416

草淋树脂 422

斜W效应 565

堆积饱和原理 546

基态光谱项 161,565

基态外围电子构型(镧系元素) 157

萤石结构 216,249,67,250,253

十 二 画

超导性 22,29,67,69,265

晶格参数 34,39,42,199,200,202,
212,213,217,222,245

晶格能系数 7

超共轭效应(Baker-Nathan 效应)
457

等效理论塔板高度 419

硫酸盐 58,203,204,278

硫酸复盐 59

硫酸化合物 56,194,201

硝酸盐 61,233,278,286,298,300,
306,307,313,317

硝酸复盐 62,235,377

氯酸盐 50,238,239

稀土水合盐 276

稀土氧化物 215,275

稀土-醋酸铍体系的稳定常数 415

稀土与多元胺的络合物 328

稀土与弱碱性含N配位体的络合物
327

稀土离子与含C—O键配位体的混合络
合物 335

稀土离子与含P—O键配位体的混合络
合物 336

十 三 画

溶度积 221,230

溶解度 209,221,228,229,230,231,
233,239,241

溴酸盐 50,239

碘酸盐 50,239

羧酸类配位体 84—89,241,287

羧酸类与稀土络合物 287

酰胺类配位体 95,295,322

酰胺类与稀土络合物 292

十 四 画

稳定常数 84,280,284,319,320,322,
336,337,345,353,354,355

磁化率 17,21,34,49,173

磁导率 13,173

磁矩 13,19,173,195,203,246,338,340

磁畴 178

碱度 24,286,716

碳酸盐 68,227

醇、醚类与稀土络合物 290,298

十五画及以上

磷酸盐 65,232

铜系收缩 179

铜系三环戊二烯络合物 338, 339

铜系环戊二烯卤化物 339

摩尔磁化率 17,21,34,49,173

Arrhenius 型方程 52

Bohr 量子 174

Clapeyron-Clausius 方程 606

Curie 定律 177

Curie 常数 177

Curie 温度 T_c , 13,23,29,75,76

Curie-Weiss 定律 57,179

Langmuir 方程 690

Richardson 方程 52

Nernst 方程 579

Nernst 分配定律 432

Peterson 方程 703

Rayleigh 定律 606

Vant Hoff 方程 656

化学式索引

A

- AgScF₆, 43
 Ag₂MScF₇, 43
 Ag₃ScF₆, 43
 Al₂O₃, 266
 (antH)[Sc(ant)₂(NCS)₄] · 5H₂O
 101
 (antH)₃[Sc(NCS)₆] 101

B

- Ba(BrO₃)₂ · H₂O 239
 BaCeO₃, 253
 BaPrF₆, 246
 BaPrO₃, 253, 254
 Ba(Sc_{0.5}Ir_{1.5})O₇, 76
 Ba(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O₃, 75
 Ba(Sc_{0.5}Os_{0.5})O₃, 76
 Ba(Sc_{0.5}Re_{0.5})O₃, 75
 Ba(Sc_{0.5}Sb_{0.5})O₃, 67
 Ba(Sc_{0.5}Ta_{0.5})O₃, 75
 Ba(Sc_{0.5}W_{0.5})O₃, 75
 BaTbO₃, 253
 Ba₃[Sc(OH)₆]₂, 55
 BeO 364
 Be₃(Sc₂Al)₂Si₄O₁₈, 9
 Be₃Sc₂Si₄O₁₈, 9

C

- C(CH₃)₂Sc(THF)₂, 105
 [(CH₃)₂COH]₂Sc 105
 (CH₃NH₂H)₂[Sc(C₂O₄)(SO₄)
 (H₂O)₂]₂, 89
 (CH₃)₂C—COOH 512
 [(CH₃)₂N(C₂H₅)₂]₂Nd(NO₃)₃, 351
 [(CH₃)₂SiCH₃]₂Sc 105
 (CH₃N₂H)₂[Sc₂(CO₃)(C₂O₄)₂] · 3H₂O
 89
 (CH₃N₂H)₄[Sc₂(CO₃)₂(C₂O₄)₂] · H₂O
 89

- (CH₃N₂H)₂[Sc(CO₃)₂] · 5H₂O 39
 (C₂H₅)₂Sc(C₂H₅)₂O 103
 [(C₂H₅)₂ScCl]₂, 104
 (C₂H₅)₂SiCl 105
 [(C₂H₅)₂N]₂CeBr₄, 247
 [(C₂H₅)₂N]₂CeCl₄, 247
 [(C₂H₅)₂N]₂Er(NO₃)₃, 528, 529
 [(C₂H₅)₂N]₂Nd(NO₃)₃, 528, 530
 [(C₂H₅)₂Ln(YbCl)₂]₂, 440
 (C₂H₅)₂Ln(C₂H₅)₂, 341
 (C₂H₅)₂ScC≡CC₂H₅, 106
 (C₂H₅)₂Sc(π-C₂H₅)₂, 106
 C₂H₅HgCl 105
 (C₂H₅)₂COH 105
 (C₂H₅)₂Nd 339
 C₂H₅ScC₂H₅, 106
 C₂H₅ScCl · THF 106
 CaScAlSiO₄, 70
 Ca[Sc(OH)₆]₂ · 2H₂O 55
 Ca(Sc_{0.5}Re_{0.5})O₃, 75
 Ca₃(ScFeSi₂)O₈, 76
 Ca₃ScO₈, 56
 Ca₂[Sc(OH)₆]₂, 55
 {Ce[(C₂H₅O)₂POO]₂}, 501
 CeCl₃ · KCl 214
 CeF₄, 244 594
 CeF₃ · H₂O 244
 CeFe₃, 594
 Ce(IO₄)₄, 255
 Ce(NO₃)₃ · Mg(NO₃)₂, 256
 Ce(NO₃)₃ · 2NH₄NO₃, 256
 CeOF₂, 244
 Ce(OH)₃, 224, 389
 CeO₂, 249, 250, 252, 253, 381
 Ce(SO₄)₂ · 4H₂O 256
 Ce(SO₄)₂ · 2(NH₄)₂SO₄ · 2H₂O 256
 CeScSi 67
 CeSi₃, 593
 Ce(TPPO)₂(NO₃)₄, 349

Ce_2O_3 219
 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 377
 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{Si}_4$ 69
 Ce_2ScCl 104
 CeRbKTbF 246
 CeScCl 48
 $\text{CeSc}(\text{trop})_4$ 93
 CeSc_2Cl 48
 $\text{CeSc}_2\text{O}(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 59
 Ce_2RbCeF 246
 Ce_2RbDyF 246
 Ce_2RbNdF 246
 $\text{Ce}_2\text{LaCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 246, 247
 Ce_2LnF 246
 $\text{Ce}_2\text{PrCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 215, 246
 $\text{Ce}_2\text{SmCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 215, 246

D

DyCl_2 199
 DyF_3 212
 $\text{Dy}_{1.2}\text{Mo}_4\text{S}_8$ 265

E

ErCl_3 212
 $[\text{Er}(\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 242
 ErH_x 576
 $[\text{Er}_2(\text{MeCO}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 241
 $[\text{Et}_2\text{N}][\text{Ln}(\text{dte})_4]$ 332
 EuCO_3 204
 $\text{EuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 205
 EuCl_3 195, 198, 199
 $\text{EuCl}_3 \cdot 2\text{HCl}$ 200
 EuCl_3 212
 $\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{RCO}_2)_2$ 334
 EuF_2 199
 EuO 200
 $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 205
 $[\text{Eu}(\text{o-phenNO})_2(\text{NO}_2)](\text{NO}_3)_2$ 300
 EuS 201, 202
 EuSO_4 204
 EuSc_2S_4 57
 EuSc_2Se 57
 EuSe 201, 202
 EuTe 201, 202
 $\text{Eu}(4\text{-MePyO})_2\text{Cl}$ 299

$\text{Eu}(4\text{-MePyO})_2(\text{ClO}_4)_2$ 299
 $\text{Eu}_2(\text{Mal})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 350
 Eu_2O_3 217

G

$\text{Gd}(\text{Bul})_3(\text{NO}_3)_2$ 298
 GdCo 254
 GdFe 264
 $\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$ 277
 $\text{Gd}_2\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ 264, 269
 $\text{Gd}_2(\text{ScGa})_2\text{O}_{12}$ 70

H

HIMDA 323
 $\text{H}[\text{Ln}(\text{EDTA})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 320, 323
 $\text{H}[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 89
 $\text{H}[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 58
 $\text{HSc}(\text{trop})_4$ 92
 $\text{H}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ 256
 H_2Se 56
 $\text{H}_2[\text{Ln}(\text{SO}_4)_2]$ 280
 $\text{H}_2[\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHOHCOO})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 89
 $\text{H}_2[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]$ 58
 $\text{H}_2[\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 66
 $\text{Ho}[\text{Al}(\text{OPr}^t)_2(\text{acac})_2]$ 338
 $\text{Ho}[\text{Al}(\text{OPr}^t)_2]$ 338
 $\text{Ho}[\text{Al}(\text{OPr}^t)_2(\text{acac})_2]$ 338
 $\text{Ho}_2\text{ScNbO}_7$ 75

I

IMDA 323
 IQNO 299

K

$\text{KSc}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 106
 $\text{K}[\text{Sc}(\text{ida})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 99
 $\text{KSc}(\text{SO}_4)_2$ 58
 $\text{K}_{0.1}\text{H}_{0.4}[\text{Sc}_2(\text{OH})_4\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 84
 K_2CeCl_4 589, 600
 $\text{K}_2[\text{Ce}(\text{MeCO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 242
 $\text{K}[\text{Sc}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 55
 K_2CeCl_4 589
 K_2LaCl_4 600
 $\text{K}_2[\text{Sc}(\text{SCN})_6]$ 64
 $\text{K}_4\text{Sc}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 70
 $\text{K}_4\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$ 74

L

$\text{La}(\text{BuI})_3(\text{NO}_2)_2$ 298
 LaB_3 266
 $[\text{La}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 350
 $\text{La}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{TPPO}$ 469, 470
 $\text{La}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{TPPO} \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 468
 $\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_2)_2\}_3 \cdot \text{OPPh}_3$ 331
 $\text{La}[\text{PO}_2(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 449
 $\text{La}(\text{PyO})_3(\text{ClO}_4)_3$ 299
 La_3Al 593
 La_2O_3 217
 La_2Pb 593
 LiF 638
 LiSeS_2 57
 LiSeSiO_3 70
 Li_2PrF_6 246
 $\text{Ln}(\text{AP})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_3$ 337
 $[\text{Ln}(\text{DMSO})_4\text{Br}_2]\text{Br}$ 312
 LnBr_3 199
 LnC_2 226
 $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 243
 $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 243
 $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 243
 $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 338
 $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 340
 $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{THF}$ 341
 LnCl_3 196, 198, 199
 LnCl_3 211, 276, 397
 $\text{LnCl}_3(\text{CH}_3\text{NH}_2)_3$ 273, 326
 $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 272
 $\text{LnCl}_3(\text{NH}_3)_3$ 273, 326
 $\text{Ln}(\text{DMA})_3(\text{ClO}_4)_3$ 292
 $\text{Ln}(\text{DMA})_3(\text{ClO}_4)_3$ 292
 $\text{Ln}(\text{DMF})(\text{Ac})_3$ 292, 298
 $\text{Ln}(\text{DMF})_2\text{Cl}$ 292, 298
 $\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{NO}_3)_3$ 286, 292
 $\text{Ln}(\text{DMF})_3(\text{ClO}_4)_3$ 286
 $\text{Ln}(\text{DMF})_3\text{I}$ 286, 292
 $[\text{Ln}(\text{DMSO})_4\text{I}]_2$ 312
 $\text{Ln}(\text{DMeSeO})_3(\text{ClO}_4)_3$ 292, 317
 $\text{Ln}(\text{DTMSO})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 316
 $\text{Ln}(\text{DTMSO})_3(\text{ClO}_4)_3$ 315
 LnF_3 211, 397
 $\text{LnF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 211
 $\text{Ln}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 233

$\text{Ln}(\text{HSO}_4)_3$ 237
 LnH_2 195, 196, 209
 LnH_3 210
 $\text{LnIO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 240
 LnI_3 199, 200
 $\text{Ln}(\text{MeCO}_2)_3\text{dipy}$ 242
 $\text{Ln}(\text{MeCO}_2)_3\text{dma}$ 242
 $\text{Ln}(\text{MeCO}_2)_3\text{tu}$ 242
 $\text{Ln}(\text{MeCO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 241
 LnMg 678
 $\text{Ln}[\text{M}(\text{OPr}^i)_4]_3$ 337
 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 272
 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 208
 LnOBr 214, 215
 LnOCl 215
 $\text{LnOCl}(\text{QNO})_3$ 299
 LnOF 215
 $\text{Ln}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}))_2$ 243
 $\text{Ln}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2$ 242
 $\text{Ln}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2$ 242
 $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 392
 $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ 392
 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ 220, 221, 222
 $\text{LnO}(\text{OH})$ 222, 223
 $\text{Ln}(\text{O}_2\text{P})_3$ 273
 $\text{LnPO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 232
 $\text{Ln}(\text{PyO})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_3$ 299
 $\text{Ln}(\text{QNO})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 299
 $\text{Ln}(\text{QNO})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 299
 $\text{Ln}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}_3 \cdot (\text{TPPO})_3$ 333
 $\text{Ln}(\text{S}_2\text{PR}_2)_3$ 333
 $\text{Ln}(\text{TBP})_3(\text{NO}_3)_3$ 308
 $\text{Ln}(\text{TBPO})_3(\text{ClO}_4)_3$ 306, 308
 $\text{Ln}(\text{TPP})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 300, 308
 $\text{Ln}(\text{TPP})_3(\text{NO}_3)_3$ 300, 308
 Ln_2C_2 226
 $\text{Ln}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4)_3$ 243
 $\text{Ln}_2(\text{DPrSO})_3(\text{ClO}_4)_3$ 314
 Ln_2OCl_4 590
 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{S}$ 225
 Ln_2O_3 215, 216, 397
 Ln_2C 226
 $\text{Ln}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ 266
 $\text{Ln}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 232
 $\text{Ln}_2(\text{P}_2\text{O}_{10})_3$ 232
 LnF_3 211, 212, 386

M

MePyO 299
 MgCe(NO₃)₆ 256
 MgCu₂ 28
 MgNi₂ 34
 MgScCl₃ 48
 MgSc₂Cl₄ 48
 MgZn₂ 28

N

NH₄[Sc(C₂O₄)(SO₄)(H₂O)] 89
 NH₄ScF₆ 38
 NH₄Sc(SeO₄)₂ 60
 (NH₄)₂Cr(NO₃)₆ 256
 (NH₄)₂Pr(C₂O₄)₂·nH₂O 257
 (NH₄)₂ScF₆ 38, 242
 (NH₄)₂[ScF₆] 38
 (NH₄)₂Sc(SeO₄)₂ 60
 (NH₄)₂Sc₂(SO₄)₃ 59
 (NH₄)₂Sc₂(SO₄)₃ 59
 N₂H₄[Sc(N₂H₄COO)₄]·3H₂O 98
 Na[Nd(C₂H₃O₂)₃] 242
 Na[Sc(C₂O₄)(SO₄)(H₂O)] 89
 Na[Sc(OH)₄] 55
 NaScO₂ 55
 NaScSnO₄ 70
 Na₆ScH₆(SeO₄)₂·1.9H₂O 59
 Na₂TbO₃ 254
 Na₂ScF₆ 38
 Na₂Sc₂(PO₄)₃ 66
 Na₂[Sc(CO₃)₂]·2H₂O 68
 Na₂[Sc(OH)₄]·2H₂O 55
 NaScSi₂O₆ 70
 NaScS₂ 57
 NaScZrO₄ 70
 NaScHfO₄ 70
 Na₂YbSc(Si₃O₈)₂ 70
 Na₂Pr₂F₁₁ 193
 Na₂[Sc₂(CO₃)₂(C₂O₄)₂]·8H₂O 89
 Nd(AlF₄)(NO₃)₂ 348
 NdCl₃ 199
 NdCl₃ 212
 NdCl₃(Gl)₃·3H₂O 319, 323
 Nd(ClO₄)₃ 463
 [Nd³⁺, Cr³⁺, Gd₃(Sc, Ga)₃O₁₁] 12
 [Nd(Gl)(H₂O)₄]Cl₂·H₂O 319, 323

[Nd(Gl)₃]·3H₂O 319, 323
 Nd(NCS)₃ 463
 Nd(NO₃)₃ 234
 Nd(NO₃)₃(DMSO)₂ 314
 Nd₂·DTPA·NO₃·4H₂O 321
 Nd₂O₃ 262
 Nd₂(SO₄)₃ 236
 NTA 123, 323

O

(O—CH₂OC₆H₄Si(CH₃)₂CH₃)₂Sc
 105
 (OEP)Sc—O—Sc(OEP) 98
 O₂La₂(NSiMe₂)₄·(OPPh₃)₂ 331

P

Pb(Sc₂, Tu₂)O₄ 74
 Pb₂Sc₂Ge₂O₉ 70
 PcScCl₃·H₂O 97
 [Ph₄As][Ln{S₂P(OEt)₂}]₃ 333
 PmCl₃ 682
 Pm₂O₃ 217
 {Pr[(C₂H₃O)₂POO]₂}₂ 501
 {Pr[(CH₃O)₂POO]₂}₂ 501
 PrCl₃ 212
 PrCl₃-KCl 214
 PrF₃ 244
 Pr(NO₃)₃ 234
 Pr(NO₃)₃ 256
 PrO₂ 249
 Pr(SO₄)₃·2H₂SO₄ 257
 Pr₂DTPA·NO₃·4H₂O 321
 Pr₂O₃ 249
 Pr₂O₁₁ 249
 PyO 299

R

Rb₂KPrF₆ 246

S

Sc(acac)₃·2CHCl₃ 90
 Sc(acac)₃·2CH₂Br₂ 90
 Sc(acac)₃ 90, 91
 ScAgSe 57
 ScAlO₃ 72
 ScAl₂O₆ 72
 Sc(ant)₃·(NCS)₃·THF 101

$\text{Sc}(\text{ant})_3(\text{NCSe})_3$ 101
 $[\text{Sc}(\text{ant})_3(\text{NCSe})_3]\text{NCS}$ 101
 ScAs 64
 ScAsO_4 24, 64
 $\text{Sc}(\text{AsO}_3)_3$ 66
 $\text{ScAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 66
 ScB_2 71
 ScB_3 12, 71
 ScB_{12} 71
 ScB_2C_2 67
 ScBO_3 72
 $\text{ScBr}_3 \cdot 6(\text{dmso})$ 83
 $\text{Sc}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3$ 106
 ScC_2 67
 $\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{phen}$ 96
 $\text{Sc}(\text{C}_2\text{H}_3)_3$ 103
 $\text{Sc}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 105
 $\text{Sc}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_3(\text{ClO}_4)_3$ 82
 $[\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_3(\text{ClO}_4)_3$ 82
 $\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_3$ 92
 $[\text{Sc}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4)(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ClO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 97
 ScCl_3 46, 48
 $\text{ScCl}_3 \cdot 2\text{bipy} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 96
 $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ 98
 $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ 98
 $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ 82
 $\text{ScCl}_3\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ 82
 $\text{ScCl}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CO}$ 82
 $\text{ScCl}_3(\text{en})_3$ 95
 $\text{ScCl}_3(\text{en})_3$ 95
 $\text{ScCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 63
 $\text{ScCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 63
 $\text{ScCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ 63
 $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6(\text{ON})\text{pO}$ 83
 $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMF}$ 81
 $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMA}$ 81
 $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 50
 $\text{ScCl}_3 \cdot 2\text{phen} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 96
 ScCl_3pip 96
 $\text{ScCl}_3 \cdot n(\text{py})$ ($n = 1-4$) 96
 $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 80
 ScCo_2B 71
 $\text{Sc}(\text{Co}_2)\text{B}$ 71

$\text{Sc}(\text{CrO}_4)\text{OH}$ 75
 $\text{Sc}(\text{CrO}_4)\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 75
 $\text{Sc}(\text{CrO}_4)(\text{OH})_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 75
 ScCrS_3 57
 ScCaF_4 41
 $\text{Sc}(\text{Cu}_{1.5}\text{Si}_{1.5})_2$ 69
 ScCuS_3 57
 ScCuSe_2 57
 ScCu_5Si 96
 ScD_3 14
 $[\text{Sc}(\text{diant})_3] \text{I}$ 101
 $\text{Sc}(\text{diant})_3(\text{NCSe})_3$ 101
 $\text{Sc}(\text{diant})_3(\text{NCSe})_3$ 101
 $[\text{Sc}(\text{dapsac})(\text{OH})_2]_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH})$ 102
 ScFeH_{12} 34
 $\text{ScFepb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 70
 $\text{ScF}_3 \cdot 0.4\text{NH}_3$ 63
 $\text{ScF}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 89
 ScFe_2 28
 ScGe_2 29
 ScH_3 31, 34
 $\text{Sc}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 66
 $\text{ScH}_2\text{IO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 52
 $\text{Sc}(\text{HCOO})_3$ 85
 $\text{Sc}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 65
 $\text{Sc}(\text{H}_3\text{PO}_4)_3$ 65
 $\text{ScH}_2\text{P}_3\text{O}_{16}$ 65
 $\text{Sc}(\text{HP}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 66
 $\text{Sc}(\text{H}_3\text{PO}_4)_3$ 65, 66
 $\text{ScH}(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 60
 $\text{Sc}(\text{HSeO}_4)_3$ 59
 $[\text{Sc}(\text{id}_3)]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99
 $\text{Sc}(\text{IO}_3)_3$ 50
 $\text{ScI}_3(\text{I}_2)_3$ 50
 $\text{Sc}(\text{IO}_3)_3$ 50
 ScI_2 29
 ScK_2F_6 40
 ScLaO_3 73
 ScLiF 39
 $\text{ScMn}_2\text{H}_{12}$ 34
 ScMnO_3 75
 ScN 26, 60
 $\text{ScNa}_2\text{Ca}_2\text{F}_4$ 41
 ScNa_2F_4 40

ScNaK ₂ F ₆	41	ScRe ₂	20,29
ScNdO ₃	73	ScRb ₂ F ₆	41
ScNaF ₄	39	Sc(<i>n</i> -R ₁ Cp) ₃ (<i>n</i> -Cl) ₂ Li(THF) ₂	105
Sc(NCS) ₃	63	ScRu	28
Sc(NCS) ₃ · 3C ₂ H ₅ OH	64	ScRu ₂	28,29
[Sc(NH ₃) ₆] ₂ (C ₂ O ₄) ₃	63,89	ScS	56
[Sc(NH ₃) ₆] · (C ₂ O ₄) · 12H ₂ O	63,89	ScSbO ₄	66
Sc(NH ₃)(P ₂ O ₇)	65,66	ScSi	68
Sc(NH ₃)F ₄	41	Sc(SiF ₆) ₃	50
Sc(NH ₃) ₂ F ₄	41	ScSe	56
Sc(NH ₃) ₄ F ₃	41	ScT ₂	13,14
ScNi ₂ Si ₂	69	ScTe	56
Sc[N(<i>i</i> -C ₂ H ₅) ₂] ₃	95	Sc(TcO ₄) ₃	75
Sc(NO ₃) ₃ · 2N ₂ O ₄	62	Sc _{1-x} Tb _x P ₂ O ₇ (<i>x</i> = 0.2—1.0)	12
Sc(NO ₃) ₃ · 4H ₂ O	61	ScTiO ₃	74
Sc[N(Si(CH ₃) ₃) ₃] ₃	95	Sc(ttac) ₃ · phen	90
ScO	4,53	Sc(ttac) ₃ · TBP	90
ScO ₂	29	Sc(ttac) ₃ · 3H ₂ O	90
ScOF	24,39,45,89	Sc(ttac) ₃	90
ScOCl	45,50	Sc(ttac) ₃ · <i>m</i> TBP	90
ScOBr	45	Sc(trop) ₃	92
ScO(OH)	25,54,67	Sc(Urt) ₂ (NCS) ₃ · 2C ₂ H ₅ OH	96
ScO ₂	29	Sc(Urt) ₂ (NCS) ₃ · 2(CH ₃) ₂ CO	96
Sc(OH) ₃	25,53	ScU ₂ S ₃	57
Sc(OH) ₂ Cl	47	ScVO ₃	12,74
Sc(OH)CO ₃ · <i>n</i> H ₂ O	68	ScVO ₄	12,24
Sc(OH)(ClO ₄) ₂	50	ScY	12
Sc(OH)(ClO ₄) ₃	50	ScYS ₃	57
Sc(OH) ₂ F · 0.5H ₂ O	45	ScZr ₂ C	67
Sc(OH)(HCOO) ₂	84	(Sc _{0.3} Pa _{0.3})O ₂	73
Sc(OH) ₂ · 5H ₂ O	50	Sc _{0.15} Cr _{0.15} B _{0.15}	29
Sc(OH) ₂ · H ₂ O	55	Sc _{0.12} Sr _{1.22} F ₃	42
Sc(O ₂ H)(OH) ₂ · <i>n</i> H ₂ O	53	(Sc _{1.15} Fe _{0.15})Be ₂ Si ₄ O ₁₈	70
Sc(OH)(NH ₂ CH ₂ COO) ₂	98	Sc _{1.12} S ₂	56
Sc(OH)(SO ₃) ₂ · 2H ₂ O	58	Sc ₂ Na ₂ (AsO ₄) ₃	66
Sc(OH)SeO ₄ · 2H ₂ O	60	Sc ₂ Na ₂ H(AsO ₄) ₃	66
Sc(OH)(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	62	Sc ₂ Be ₃ Si ₄ O ₁₈	70
ScPd	28	Sc ₄ Ba ₃ O ₉	72
Sc(PO ₄) ₃ · 2H ₂ O	9,65	Sc ₂ CaO ₄	79
ScPO ₄	24,65	Sc ₂ Co ₂ B ₄	71
ScP	64	Sc ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · <i>x</i> H ₂ O	87
Sc(PO ₃) ₃	65	Sc ₂ Cr ₄ Si ₃	69
ScRe ₂ Si ₃	69	Sc ₂ Cu ₂ Si ₃	69
Sc(ReO ₄) ₃ · <i>n</i> H ₂ O	75	Sc ₂ Ge ₂ O ₇	67

$\text{Sc}_2(\text{HPO}_4)_2$ 65
 Sc_2InC 67
 Sc_2MS_4 ($M = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}$) 50
 $\text{Sc}_2\text{Ni}_2\text{B}_4$ 71
 $\text{Sc}_2\text{O}(\text{NO}_3)_2$ 62
 Sc_2O_3 53
 $\text{Sc}_2\text{O}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 59
 Sc_2O_3 11, 12, 13, 50
 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{S}$ 12, 58
 $\text{Sc}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ 58
 $\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{SeO}_4)_2$ 59
 $\text{Sc}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ 58
 $\text{Sc}_2\text{Pb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 70
 Sc_2Po_3 28
 $\text{Sc}_2\text{Re}_2\text{Si}_4$ 69
 Sc_2S_3 12
 $\text{Sc}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 58
 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ 53, 58
 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ 58
 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 58
 $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3$ 59
 $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 5, 8, 10$)
 60
 Sc_2Se_3 12
 $\text{Sc}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ 67
 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 69
 Sc_2SiO_5 69
 Sc_2SrO_4 72
 Sc_2Te_3 12
 Sc_2TiO_7 74
 $\text{Sc}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 74
 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 75
 Sc_2As_3 65
 Sc_2C 67
 $\text{Sc}_2\text{Co}_2\text{Si}_3$ 69
 Sc_2In 26
 $\text{Sc}_2\text{NiSi}_{11}$ 69
 $\text{Sc}_2\text{Ni}_{11}\text{Si}_4$ 69
 $\text{Sc}_2\text{Ni}_{22}\text{B}_4$ 70
 Sc_2OF_2 45
 $\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{OH})_2\text{SO}_4 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 59
 Sc_2P_2 65
 $\text{Sc}_2\text{Re}_2\text{Si}_3$ 69
 Sc_2Rh 29

Sc_2S_4 56
 Sc_2Si_4 68
 $\text{Sc}_2\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 69
 $\text{Sc}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$ 75
 $\text{Sc}_2(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 59
 $\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{NO}_3)_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 62
 $\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{NO}_3)_2$ 62
 $\text{Sc}_2(\text{NCS})_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 64
 $\text{Sc}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 65, 66
 $\text{Sc}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ 65, 66
 $\text{Sc}_2(\text{P}_2\text{O}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 66
 $\text{Sc}_2\text{Ti}_2\text{O}_{12}$ 74
 Sc_2US 57
 Sc_2Pb_3 28
 $\text{Sc}_2\text{Re}_{14}$ 26, 28, 29
 Sc_2Sn_3 28
 Sc_2Cl_3 47
 Sc_2Si_3 68
 $\text{Sc}_2\text{O}_2(\text{OH})_3\text{V}_{11}\text{O}_{24} \cdot 25.5\text{H}_2\text{O}$ 74
 $\text{Sc}_2\text{Cu}_4\text{Si}_2$ 69
 $\text{Sc}_2\text{O}_4(\text{OH})_4\text{V}_{11}\text{O}_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 74
 $\text{Sc}_2\text{Cl}_{10}$ 46
 $\text{Sc}_2\text{Cl}_{12}$ 47
 $\text{Sc}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 59
 $\text{Sc}_{12}\text{Ga}_{10}\text{O}_{33}$ 72
 $\text{Sc}_{12}\text{M}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) 74
 $\text{SmCl}(\text{BH}_4)_2$
 SmCl_2
 SmCO_3
 SmS
 SmSe
 $\text{Sm}_2\text{C}_{8.19}$
 Sm_2O_3
 $\text{Sm}_2\text{ScTaO}_7$ 75
 SrTbF_4
 SrCeO_3
 $\text{Sr}[\text{Sc}(\text{OH})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 55
 $\text{Sr}(\text{Sc}_{0.8}\text{Re}_{0.2})\text{O}_7$ 75
 $\text{Sr}_3\text{FeSe}(\text{OH})_{11}$
 $\text{Sr}[\text{Sc}(\text{OH})_6]_2$ 55
 $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_8$ 55
 $\text{SrSc}_2(\text{SiO}_4)_{0.11}(\text{OH})_{11}$ 70

T

TbF₃ 244
 TbO₂ 250
 Tb₂O₃ 249
 ThO₂ 257,363
 Ti(OOH)(OH)₂ 111
 TiO₂ 115
 TlSeF₆ 45
 TmCl₂ 199,200
 TmHx 674
 TmI₂ 195,200
 TmSe 201
 TmTe 201
 TPA₂O 313,318

U

U₂O₃ 364

Y

Y-Al 652

Y(C₂H₅)₃ 341
 YF₃ 45
 Y-Mg 657
 Y₂[C₆H₄(COO)₂]₃·3H₂O 243
 Y₂M₂Si₂O₁₀ 364
 Y₂O₃ 217
 Y₃Fe₂O₁₁ 266
 YbCl₂ 199
 YbH₂ 209
 YbHx 676
 YbO 200,202
 YbS 201
 YbSO₄ 204
 Yb₂O₃ 217

Z

ZnS 263
 ZrO(NO₃)₂ 11
 ZrO₂ 9,262,364