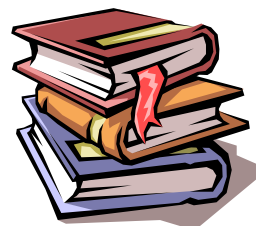


## 第 16 章 $f$ 区元素

## Chapter 16 $f$ Block



### 教学要求

1. 熟悉镧系元素电子结构、名称，镧系收缩概念及其产生原因和影响；
2. 了解镧系元素的存在，制备及用途；
3. 重点掌握镧系元素氧化物，氢氧化物的性质；
4. 了解镧系元素的分离方法，特别注意溶剂萃取法及离子交换法的原理；
5. 简单了解锕系元素电子结构、名称及与镧系元素的相似性。

### 课时分配 (4 学时)

1. 二镧系元素的存在，提取和应用：(2 学时)
2. 镧系元素的相互分离：(1 学时)
3. 锕系元素简介：(1 学时)

有关  $f$  区元素定义的争论仍在继续：

一种意见将镧系和锕系分别界定为 La 之后的 14 种元素和 Ac 之后的 14 种元素，结果是镧系不包括 La 而锕系不包括 Ac；

另一种意见是镧系应包括 La 而锕系应包括 Ac，各有 15 个元素。

“稀土”——别致有趣的名字：

稀土的英文是 Rare Earths，18 世纪得名，“稀”原指稀贵，“土”是指其氧化物难溶于水的“土”性。其实稀土元素在地壳中的含量并不稀少，性质也不象土，而是一组活泼金属，“稀土”之称只是一种历史的习惯。

### 16.1 镧系元素

#### 16.1.1 基本性质概述

周期表元素中基态  $f$  轨道最先在镧系元素出现，镧系元素的某些基本性质可见书里表中所列。

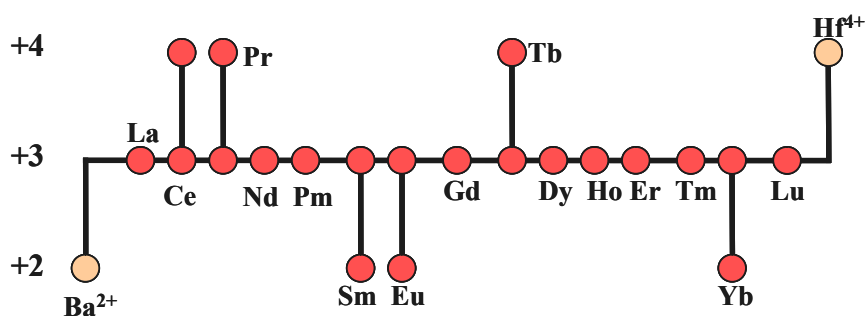
对镧系元素的基本性质着重强调规律性：

##### 1. 镧系元素分组

“二分组”，“三分组”和“四分组”现象及其产生原因。

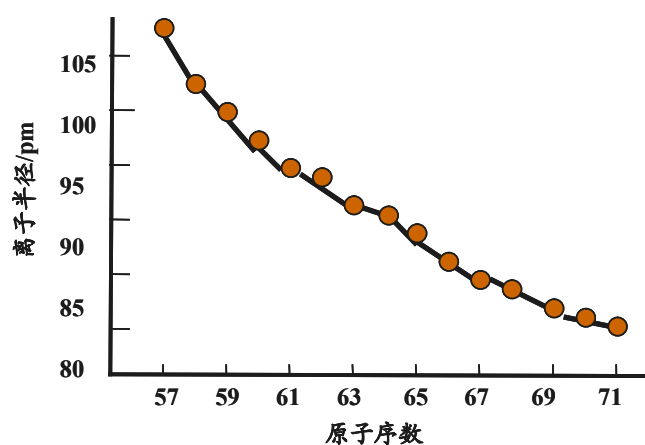
##### 2. 镧系元素的电子构型和性质

##### 3. 氧化态特性

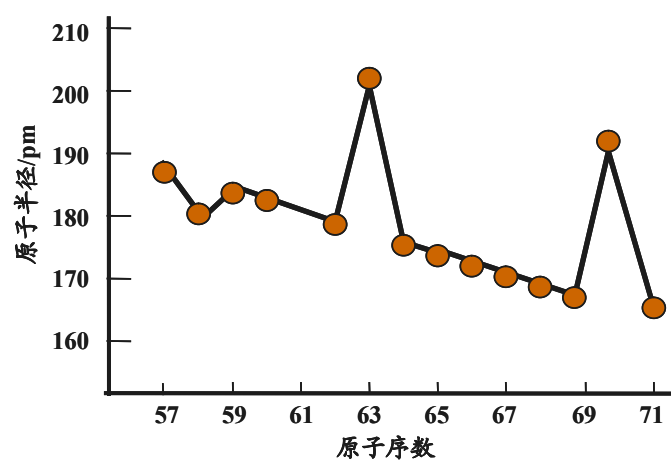


#### 4. 单向变化与离子半径（镧系收缩）

要讲清其概念、产生原因和产生的后果。



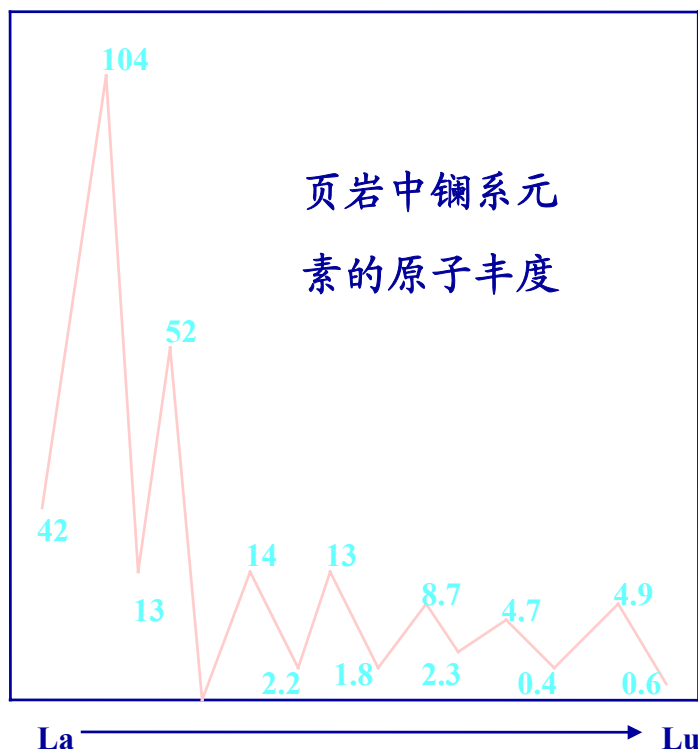
#### 5. 峰谷变化与原子半径



## 5. 周期变化和离子的颜色

$\text{Ln}^{3+}$  离子的颜色在晶体和水溶液中很有规律。可从电子构型上讲。

## 6. 奇偶变化与元素的地壳丰度



### 16.1.2 重要化合物

**1. 氢氧化物和氧化物**  $\text{Ln}^{3+}$  的盐溶液中加入氨水或  $\text{NaOH}$  等得到镧系元素的氢氧化物沉淀  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ，这些氢氧化物的碱性与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  接近，但溶解度却要小得多。 $\text{Ln}(\text{OH})_3$  开始沉淀的 pH 值由  $\text{La}(\text{OH})_3$  至  $\text{Lu}(\text{OH})_3$  依次减小， $\text{Ln}(\text{OH})_3$  的溶度积也按同一方向减小。

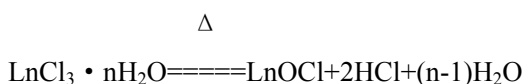
镧系元素的氧化物可由氢氧化物加热脱水或某些含氧酸盐（如草酸盐、碳酸盐、硝酸盐、甚至硫酸盐）加热分解的方法制备，通式通常为  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 。三价镧盐在空气中加热分解生成  $\text{CeO}_2$ （白色或淡黄色），而镨盐和铽盐则得到混合价态氧化物  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}(4\text{PrO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3)$ ，棕黑色) 和  $\text{Tb}_4\text{O}_7(2\text{TbO}_2 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3)$ ，暗棕色)。

镧系元素氧化物属碱性氧化物，不溶于碱而溶于强酸中。高温灼烧过的  $\text{CeO}_2$  难溶于强酸，需加入还原剂如  $\text{H}_2\text{O}_2$  以助溶。

镧系元素氧化物是一种盐转化为另一种盐的重要中间体。

**2.  $\text{Ln}(\text{III})$  的重要盐类化合物** 重要的可溶盐有如氯化物、硫酸盐和硝酸盐，重要的难溶盐有如草酸盐、碳酸盐、氟化物和正磷酸盐。

镧系元素氧化物、氢氧化物、碳酸盐与盐酸反应均可得到氯化物，酸性水溶液通过浓缩可得氯化物结晶  $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=6$  或  $7$ )。直接加热  $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  时发生部分水解：

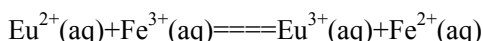




与  $\text{Eu}^{3+}$  相比,  $\text{Eu}^{2+}(\text{aq})$  与  $\text{Ln}^{3+}(\text{aq})$  的分离要容易得多。 $\text{Eu}(\text{OH})_2$  开始沉淀的 pH 值较  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  高得多, 以这种差别为基础的分方法叫**碱度法**。

$\text{Eu}^{2+}$  离子表现出与碱土金属特别是与  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  离子相似的性质, 例如  $\text{EuSO}_4$  和  $\text{BaSO}_4$  的溶解度都很小, 而且属于类质同晶。碱度法分离后得到的  $\text{Eu}^{2+}$  溶液中加  $\text{BaCl}_2$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  可使  $\text{EuSO}_4$  和  $\text{BaSO}_4$  共沉淀, 用稀  $\text{HNO}_3$  洗涤时, 沉淀中的  $\text{Eu}^{2+}$  被氧化至  $\text{Eu}^{3+}$  而进入溶液。

$\text{Eu}^{2+}(\text{aq})$  亦可被  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  氧化:



该反应可用于  $\text{Eu}^{2+}$  的氧化还原滴定。以  $\text{NH}_4\text{CNS}$  为指示剂, 在过量  $\text{Fe}^{3+}$  存在时出现的红色指示终点到达。

$\text{Eu}^{2+}$  空气中不稳定, 分离和分析操作应在惰性气氛保护下进行。

**4. 配位化合物** 与  $d$  区金属配合物相比较, 镧系元素配合物表现出两个明显的特征:

- ★ 稀土离子的  $4f$  组态受外层全充满  $5s^2 5p^6$  所屏蔽, 故受配位场的影响小, 配位场稳定化能只有  $4.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而  $d$  过渡元素  $> 4.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- ★ 与配体间的化学键主要是离子键。
- ★ 特征配位原子是氧  $>$  氮  $>$  硫, 而  $d$  过渡元素为氮  $>$  硫  $>$  氧, 或硫  $>$  氮  $>$  氧。
- ★ 稀土离子的半径比较大, 对配体的静电引力也较小, 键强也较弱, 并由于镧系收缩, 配合物的稳定常数一般随原子序数的增大而增大。
- ★ 由于离子半径较大, 配位数也较大。
- ★ 由于配位数较大, 故形成配合物的多面体也不同于  $d$  区金属配合物。

### 16.1.3 镧系元素的相互分离

#### (1) 分离方法

稀土元素分离方法的原理和特点

方	法	基本原理	优 点
化学分离	分级结晶法	溶解度不同	操作复杂、分离效果差
	分步沉淀法	溶度积不同	操作复杂、分离效果差
	氧化还原法	价态稳定性不同	无非三价稳定态者不可
离子交换法	与树脂、淋洗剂结合不同	分离效果很好、产品纯度高	周期长、成本高
溶剂萃取法	萃合物稳定性不同度	分离效果良好、纯可满足要求	某些试剂有毒

镧系元素因彼此性质相近而难以分离, 致使单一化合物的价值曾经十分昂贵。溶剂萃取法和离子交换法的出现从根本上改变了这种状况, 这两种方法不但用于许多难分离元素

(如镧系元素分离、钴镍分离、锆铪分离、铈钽分离等)的工业生产,而且是化学分析中重要的分离手段。

**(2) 溶剂萃取法**  $I_2$  分子难溶于水,但却易溶于有机溶剂例如  $CCl_4$  中。将  $CCl_4$  加于含★有  $I_2$  的水溶液中摇荡,静置后  $CCl_4$  层中出现明显的紫色说明  $I_2$  被  $CCl_4$  所萃取。

实验表明,一物质在互不混溶的两个液相中的浓度比为一常数:

$$D = \frac{c(O)}{c(A)}$$

**常数 D 叫分配比**,  $c(O)$  和  $c(A)$  分别表示平衡系统中该物质的各种化学形式在有机相和水相的总浓度。分配比是有机相萃取能力的量度。设体系中含有物质 1 和物质 2, 其分配比  $D_1$  和  $D_2$  分别为

$$D_1 = \frac{c_1(O)}{c_1(A)} \quad D_2 = \frac{c_2(O)}{c_2(A)}$$

$D_1$  和  $D_2$  的比值  $\beta$  叫**分离系数或分离因素**:

$$\beta = \frac{D_1}{D_2}$$

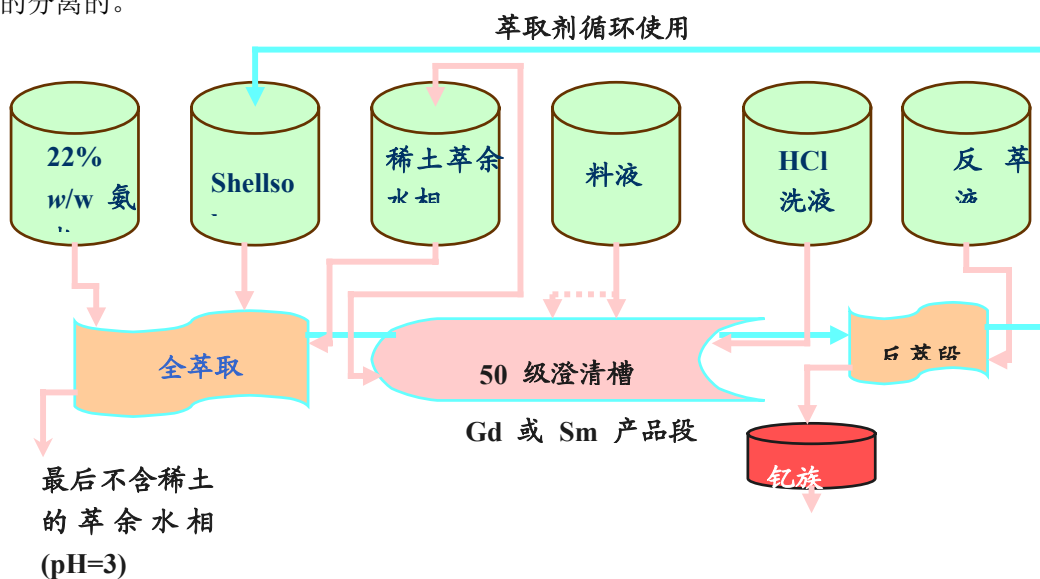
$\beta$  表示萃取体系对两物质进行分离的难易程度,  $\beta=1$  的体系显然达不到分离目的。

萃取体系的有机相 (org) 往往由惰性溶剂 (如煤油等) 和萃取剂组成, 分离镧系元素的萃取剂多为一些螯合试剂, 例如二 (2-乙基己基) 磷酸。HDEHP 在有机相以双聚分子形式存在, 三个双聚分子与  $Ln^{3+}$  离子螯合形成六配位配合物 [ltu (16.3)]: 萃取剂将  $Ln^{3+}$  离子萃入有机相的反应如下:



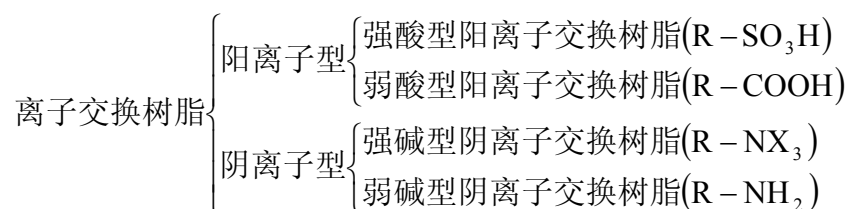
HDEHP 与  $Ln^{3+}$  离子形成螯合物的能力随  $Ln^{3+}$  原子序增大而增大, 两相邻  $Ln^{3+}$  离子的分离因素  $\beta$  值平均约为 2.5。

迄今所有的萃取剂都不能通过单级萃取实现一分离, 工业上是通过多级连续萃取实现对镧系元素的分离的。



**(3) 离子交换分离法** 与萃取法不同, 离子交换分离法以被分离物种在离子交换树脂固体表面与水溶液之间的平衡为基础。离子交换树脂是一种带有能电离极性基团的高分子聚

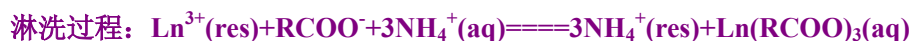
合物，其极性基团能与溶液中的离子起交换作用而称之为活性基。根据不同的活性基团将离子交换树脂分为阳离子型和阴离子型两大类型。阳离子型树脂的活性基为磺酸基时叫做强酸型树脂（R-SO<sub>3</sub>H），若为羧酸基或酚基时则叫做弱酸型树脂（R-COOH）。阴离子树脂的活性基团为碱性基团，为季胺基时称强碱型树脂（R-NX<sub>3</sub>），若为伯、仲、叔胺基时则称为弱碱型树脂（R-NH<sub>2</sub>）



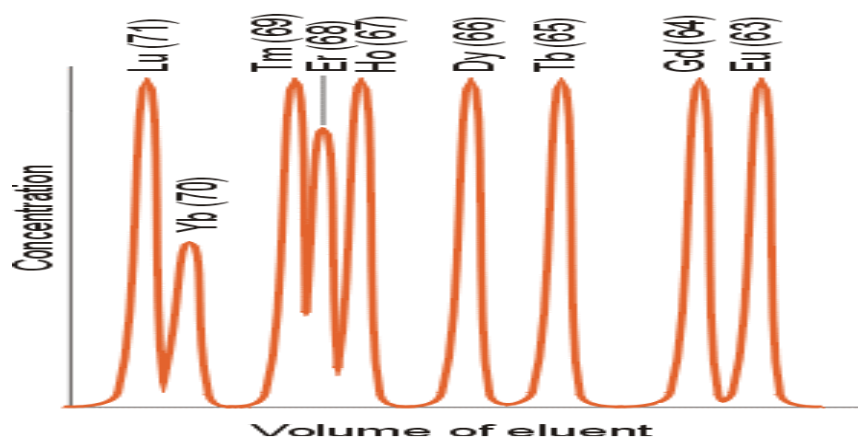
分离镧系元素采用强酸型阳离子交换树脂，通常用 NH<sub>4</sub>Cl 溶液将其转化为铵型使用：



分离操作包括吸附和淋洗两步：先将含有待分离 Ln<sup>3+</sup>（aq）离子的溶液注至离子交换柱顶部并让其缓缓流经柱体，Ln<sup>3+</sup>离子置换树脂相（res）中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>离子，在柱上部形成 Ln<sup>3+</sup>离子吸附带。然后用淋洗剂（含阴离子螯合剂如柠檬酸盐，EDTA 等）缓慢流过柱体，淋洗过程中 Ln<sup>3+</sup>离子与阴离子螯合配体形成电荷较 Ln<sup>3+</sup>离子而进入溶液，树脂表面 Ln<sup>3+</sup>的位置重新被溶液中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>占据。



半径越小的 Ln<sup>3+</sup>离子与配位阴离子形成的螯合物越稳定，因而转入水溶液的趋势也越大。淋洗中交替发生着无数次这种吸附与解吸附过程，导致小半径的 Ln<sup>3+</sup>离子先于大半径的 Ln<sup>3+</sup>离子出现在流出液中。



以 2-羟基异丁酸铵为淋洗剂时重镧系元素的流出顺序

## 16.1.4 存在、提取和应用

★ **存在** 钇在自然界与镧系元素共生。由于  $Y^{3+}$  离子半径处于  $Ho^{3+}$  与  $Er^{3+}$  之间，因而主要与重镧系元素形成共生矿。

镧系元素在地壳中的存在呈奇偶变化规律，符合 **Oddo-Harkins 规则**。

## 有代表性的稀土矿物

名称	主要化学组成	说明
独居石	$(Ln,Th)PO_4$	Ln 主要代表 La,Ce 等轻稀土元素
氟碳铈镧矿	$LnCO_3F$	Ln 主要代表 La,Ce 等轻稀土元素
磷钇矿	$YPO_4$	除 $YPO_4$ 外,还含有重镧系元素磷酸盐

世界上稀土储量的 80% 在我国，有三大矿：**包头、攀枝花、江西**。我国稀土矿有五大特点：1. 储量大；2. 品种全；3. 品位高；4. 多种金属矿物伴生；5. 综合利用价值大。

### ★ 提取

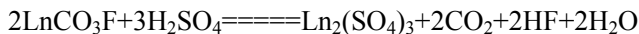
从矿中提取稀土分三个步骤：

1. 分解精矿，有火法和湿法，湿法又有酸法和碱法
2. 分离提纯，稀土与非稀土元素和稀土元素之间
3. 制备金属

酸法分解制取镧系元素氯化物的流程大体如下：

1. 浓  $H_2SO_4$  与精矿高温焙烧使之转化为镧系元素的可溶性硫酸盐：

$\Delta$



2. 于焙烧产物的水浸液中加入  $Na_2SO_4$  使  $Ln^{3+}$  以硫酸复盐形式沉淀，以便与铁等大量非镧系杂质分离（反应见前）。

3. 将复盐转化为氢氧化物，转化过程中部分  $Ce(OH)_3$  被氧化为  $Ce(OH)_4$ ：



4. 盐酸溶解后的氯化物溶液浓缩结晶得产品。

### ★ 应用

镧系元素在许多领域有着广泛的用途。这些领域涉及钢铁工业（例如制造球墨铸铁）、石油工业（分子筛石油裂化催化剂）、玻璃工业（制造这种特种玻璃和光学玻璃，用做抛光材料，脱色剂和着色剂等）、陶瓷工业（如用做陶瓷颜料等）、制造磁性材料（例如钕铁硼永磁体  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ ，钐钴合金  $SmCo_5$ ）、荧光材料（如彩色电机荧光粉）等。镧系元素在诸多领域的应用正在开发研究之中，其中包括在农业和医药上的应用。



## 16.2 镧系元素简介

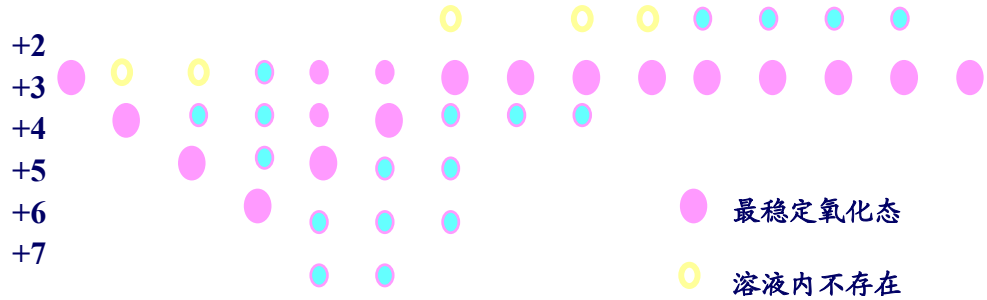
1. 所有镧系元素都具有放射性。

提到放射性，我们会想到**玛丽·居里**(*Marie S. Curie*)，

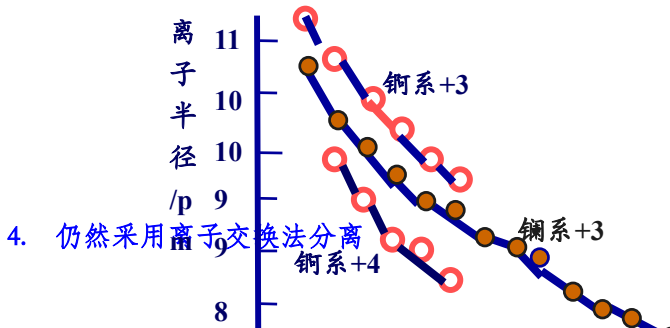


法籍波兰人（1867--1934），是举世闻名的女科学家，两次诺贝尔奖金获得者。

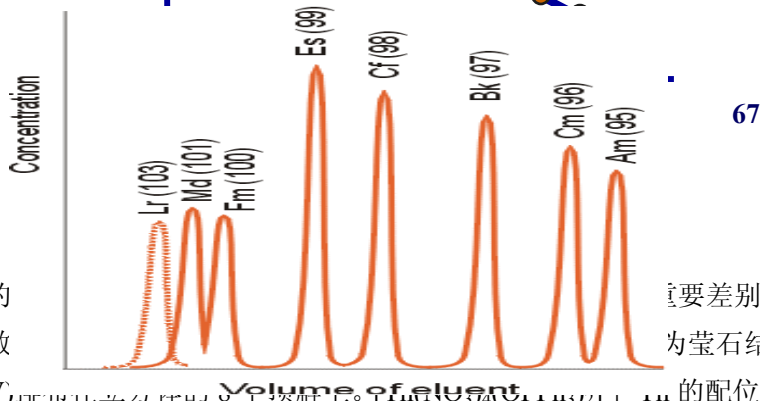
2. 氧化态不再单一。



3. 镧系收缩相似，随着原子序数的递增，镧系元素的离子半径递减；



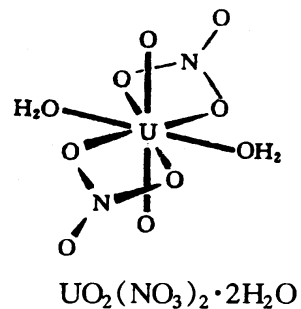
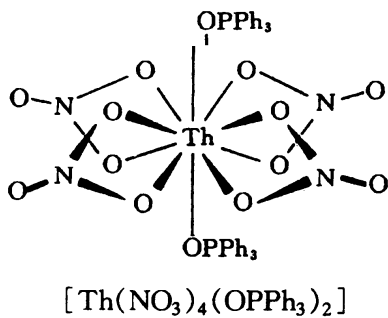
4. 仍然采用离子交换法分离



镧系元素的  
显示出高配位数

重要差别。镧系元素也  
为萤石结构，其中  $O^{2-}$

离子围绕  $Th(IV)$  的配位数为 10，4 个  $NO_3^-$  都是双齿配位体，6 个配位体围绕中心原子并布在八面体顶角。硝酸铀酰二水合物中 8 个氧原子与 U 原子配位，其中两个  $H_2O$  分子的配位氧原子和两个  $NO_3^-$  的四个配位氧原子处于同一平面，OUO 垂直于该平面：



差别主要表现在成键作用上。镧系元素的 f 轨道参与成键的能力很弱，但高氧化态的镧系元素则不同。高氧化态原子形成  $AnO_2^{2+}$  离子 ( $An=U, Np, Pu, Am$ )，两个配位氧原子在所有配合物中均与 An 处在一条直线上[见图 (16.5)]。这一事实是 f 轨道参与成键的强烈暗示，作为这种暗示的另一个事实是，镧系元素配合物的光谱随配位体的不同而发生较大变化。

大多数镧系元素（特别是 Am 之后的元素）具有较强的放射性而且不易得到，有关化学性质的研究是在微量级甚至数百个原子的量级上进行的。铀和钍的放射性相对较低而且可以大量制备，因而可按一般的实验方法进行操作（当然要采取防护措施）。

钍在水溶液中唯一稳定的氧化态是+4。Th(IV)没有氧化性，从这个角度看，它不像镧系元素中位置相对应的 Ce，而更像第 4 族的 Zr 与 Hf。

金属铀表面不形成保护性氧化膜，在空气中长期放置生成多种氧化物的混合物。最重要的氧化物是  $UO_3$ ， $UO_3$  溶于酸生成铀酰离子  $UO_2^{2+}$ 。在水中，这一黄绿色的离子能与许多配体（如  $NO_3^-$ ， $SO_4^{2-}$ ）形成稳定配合物，工业上正是利用电中性的铀酰配合物  $[UO_2(NO_3)_2 \cdot (H_2O)_4]$  在有机溶剂中的可溶性，通过溶剂萃取的方法将铀与其他元素分离的。溶剂萃取的方法也用于将镧系元素与核废料中的其他裂变产物相分离。



end