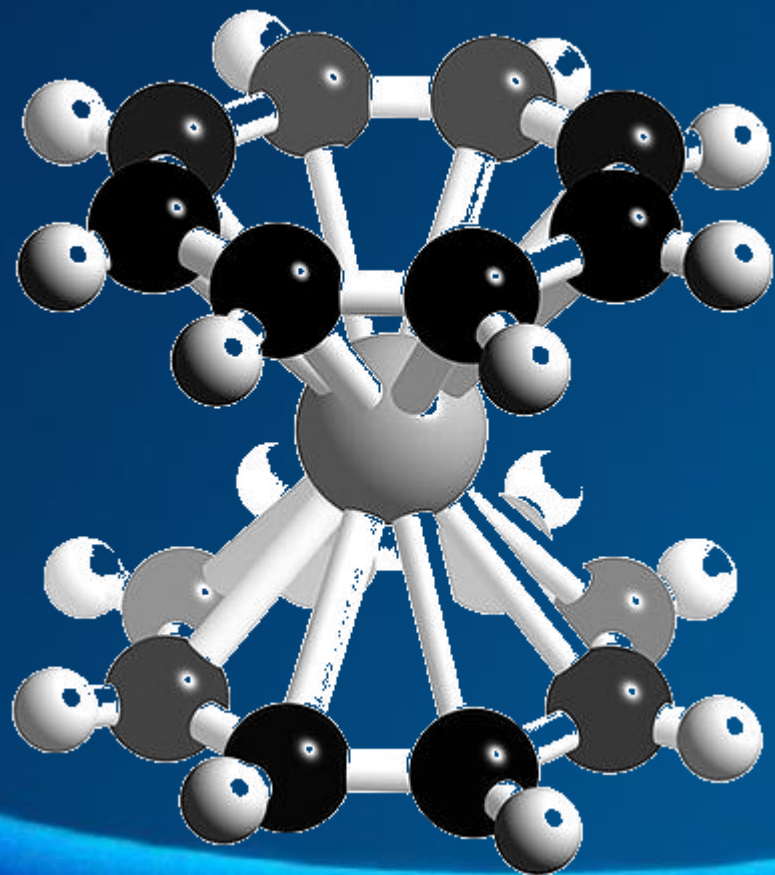


# 第十一章

## 镧系和锕系元素



无机化学

# 第十一章 镧系和锕系元素

✿ 11.1 镧系元素

✿ 11.2 稀土元素

✿ 11.3 锕系元素的基本性质

无机化学

BACK

# 11.2 稀土元素

★ 11.2.1 稀土元素的定义

★ 11.2.2 稀土材料及其应用

## 11.2.1 稀土元素的定义

21世纪高等院校教材

把15种镧系元素和Sc, Y共17种元素称为稀土元素, 用符号RE表示. 把钪及以前的镧系元素叫做轻稀土或钪组元素, 钪以后的镧系元素和Sc, Y叫做重稀土元素或钇组元素.

钪: 是一种银白色金属, 质软, 易溶于酸. 主要存在于极稀少的钪钇石中. 钪是非常活泼的金属, 易与氧, 二氧化碳, 水, 卤素等发生反应. 在空气中, 钪的表面会生成氧化膜.



金属Sc



金属Y



$Y_2O_3$



$YVO_4$ 单晶

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 肖声亮 关立彬

钇：为一种灰色稀土元素，其化学性质非常活泼，在空气中容易氧化失去金属光泽，能与热水发生反应，易溶于稀酸。

Y在化合物呈+3价态，其氧化物 $Y_2O_3$ 是彩电显像管中的红粉原料。其 $YVO_4$ 单晶是很好的激光材料。

## 11.2.2 稀土元素的分离

方法有化学分离法(包括分级结晶, 分级沉淀和氧化还原法, 适合于初级分离或分组);

(2) 溶剂萃取法(适合于高纯稀土的分离)

(3) 离子交换法(适合于高纯稀土的分离)

轻稀土元素和重稀土元素的很多盐类在溶解度上存在很大差别, 因而提供了镧系元素分组(钪组和钇组)方法.

下表是某些盐类在水中的溶解情况:

阴离子	铈组 (Z大约57-62)	钇组 (Z=39和大约62-71*)
<b>F<sup>-</sup></b>	不溶	不溶
<b>Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ac<sup>-</sup></b>	易溶	易溶
<b>OH<sup>-</sup></b>	不溶	不溶
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(M<sup>I</sup>复盐)</b>	不溶于M <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	溶于M <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(碱式)</b>	中等溶解	微溶
<b>PO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	不溶	不溶
<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	不溶;不溶于过 量CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	不溶;溶于过量 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 溶液
<b>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	不溶;不溶于过量 C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	不溶;溶于过量 C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 溶液

从上表中可以看出钇组与铈组的区别是：

钇组具有：

- (1) 复硫酸盐溶于 $M_2SO_4$ 溶液；
- (2) 草酸盐溶于过量 $C_2O_4^{2-}$ 溶液；
- (3) 碳酸盐溶于过量 $CO_3^{2-}$ 溶液；
- (4) 碱式硝酸盐微溶。

铈组则相反. 根据溶解度的差别可将混合的镧系化合物很快地分离为两组——铈组和钇组.



## 11.2.3 稀土配合物

稀土离子与无机配体形成的配合物一般都不稳定,但与有机配体如羧酸,羟基羧酸, $\beta$ -二酮等螯合剂可形成很稳定的螯合物.

问题

11-2:为什么稀土离子 $RE^{3+}$ 的配位能力较低?

解:因 $RE^{3+}$ 半径大,又是稀有气体的电子层构型,与碱土金属离子相似,与配体的作用主要是静电引力,而这种力较小.同时 $RE^{3+}$ 因无d电子,其配位场稳定化能远远低于过渡系元素.另外,水是一种较强配体,只有比其强的螯合剂才可以与 $RE^{3+}$ 形成稳定螯合物,所以稀土离子 $RE^{3+}$ 的配位能力较低.

## 11.2.2 稀土材料及其应用

21世纪高等院校教材

### 1. 稀土发光材料

无机化学

稀土的发光和激光性能主要是由稀土的4f电子不同能级间跃出而产生的。稀土元素的原子具有未充满的受到外界屏蔽的4f、5d电子组态，具有丰富的电子能级和长寿命激发态，能级跃迁通道多达二十余万个，可以产生多种多样的辐射吸收和发射，构成了广泛的发光和激光材料。

主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影  
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

稀土发光材料早期主要用于阴极射线管中，  
又称CRT荧光粉。现在主要用做等离子平板  
显示荧光粉，而用于白光发射的LED灯中的稀  
土荧光粉是现在正在大力发展的方向，估计很  
快将取代节能荧光灯而成为第四代高效、节  
能、绿色环保、长寿命的家用照明光源。

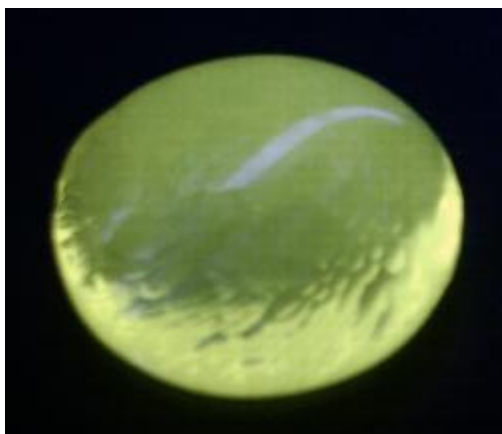


发各种颜色荧光的稀土荧光粉



白光LED灯

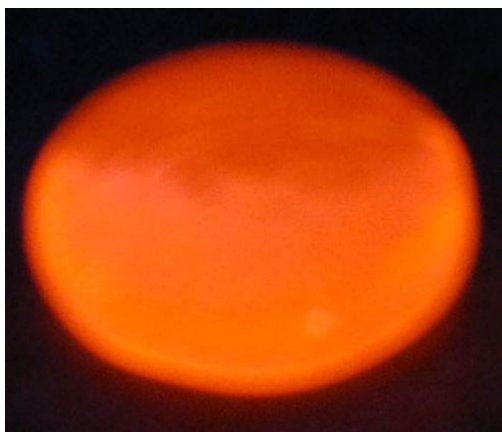
# 我实验室同学制备的发光玻璃



含Dy<sup>3+</sup>玻璃



含Tb<sup>3+</sup>玻璃



含Eu<sup>3+</sup>玻璃



含Tm<sup>3+</sup>玻璃

## 2. 稀土永磁材料

21世纪高等院校教材

硬磁材料经充磁至饱和，去掉外磁场后，仍然能保留其磁性，所以又称永磁材料或恒磁材料。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

稀土永磁材料是将钐、钕混合稀土金属与过渡金属(如钴、铁等)组成的合金，用粉末冶金方法压型烧结，经磁场充磁后制得的一种磁性材料。它的永磁性来源于稀土与3d过渡族金属形成的某些特殊金属间化合物。



钕铁硼稀土永磁材料

21世纪高等院校教材

# 无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影



TYWZ系列稀土  
永磁直流无刷电机

### 3. 稀土催化材料

21世纪高等院校教材

稀土元素是具有高的氧化能和高电荷的大离子，能与碳形成强键，很容易获得和失去电子，化学活性高。

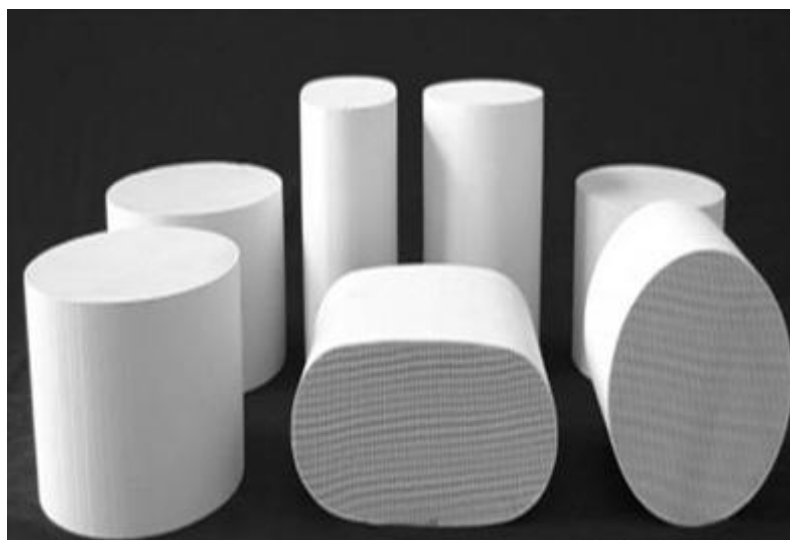
主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

稀土催化材料具有较高的催化活性，几乎涉及所有的催化反应，无论是氧化-还原型的，还是酸-碱型的，均相还是多相。相对于传统催化材料，稀土催化材料具有催化活性高、比表面积大、稳定性好、选择性高、加工周期短等特点。广泛应用于石油化工、机动车尾气净化、催化燃烧、燃料电池、室内空气净化、合成高分子及水处理等领域。

科学出版社





用于机动车尾气净  
化的稀土催化材料

21世纪高等院校教材

# 无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影



用于石油化工的  
蜂窝陶瓷催化剂

## 4. 稀土储氢材料

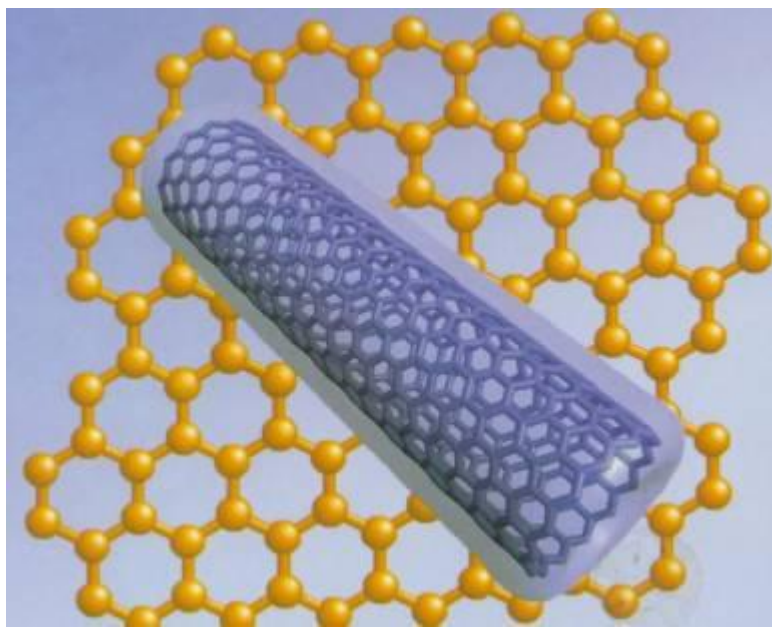
21世纪高等院校教材

稀土元素与过渡金属元素可形成各类金属间化合物，其中某些金属间化合物具有很强的吸氢能力。

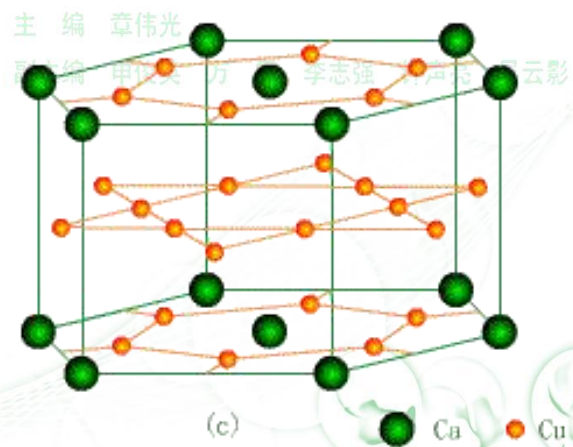
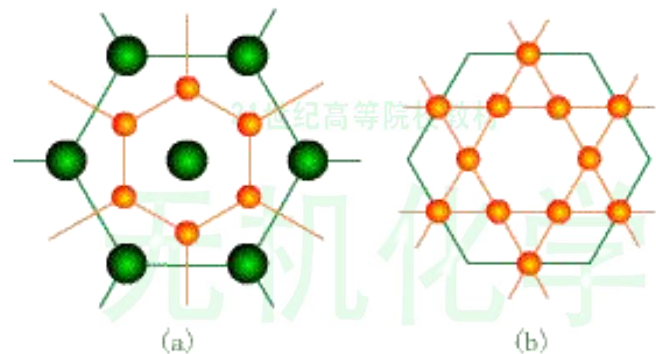
主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

目前研究和投入应用的金属氢化物储氢材料主要有四大类： $AB_5$ 型稀土-镍系储氢材料、 $AB_2$ 型Laves相储氢材料、AB型钛系储氢材料、 $AB_2$ 型镁系储氢材料和钒基固溶体型储氢材料。



用于氢-空气燃料电池中的稀土储氢材料



## CaCu<sub>5</sub>的结构

储氢合金LaNi<sub>5</sub>,  
LaCo<sub>5</sub>, CeCo<sub>5</sub>等的  
结构和CaCu<sub>5</sub>相同

## 5. 稀土金属与合金材料

21世纪高等院校教材

稀土金属在钢铁中最重要的应用是作为钢的添加剂和作为铸铁的球化剂。在钢中加入适量的稀土，有利于脱氧、脱硫、除去气体、减少有害元素的影响，显著提高钢的韧性、耐磨性、抗蚀性、改善钢的焊接性能和低温性能。



稀土钢缆



稀土钢芯铝绞线

## 11.3 锕系元素的基本性质

世纪高等院校教材

锕系元素包括锕(Ac)、钍(Th)、镤(Pa)、铀(U)、镎(Np)、钚(Pu)、镅(Am)、锔(Cm)、锇(Bk)、锎(Cf)、锿(Es)、镆(Fm)、钷(Md)、锎(No)、镱(Lr), 它们都是放射性元素. 铀以后的原子序数为93-109的17种元素称为超铀元素.

### 1. 价电子构型

具有 $5f^{0-14}6d^{0-1}7s^2$ 的电子构型

2. 单质性质: 锕系元素单质通常呈现银白色, 金属性较强, 易与水或氧作用, 保存时应避免与氧接触.

3.氧化态:最稳定氧化态由Ac为+3价变为U的+6价,随后又依次下降到Am的+3价.而Cm以后的稳定氧化值为+3,只有No在水溶液中最稳定的氧化态为+2价.

4.锕系收缩:锕系元素的原子半径随原子序数的增加而逐渐减小(但收缩并不明显)的现象称为锕系收缩.由Ac到Np半径的收缩还比较明显,从Pu开始各元素离子半径的收缩就很小.

5.离子颜色: 锕系元素的离子除少数为无色外, 其余都有颜色. 在溶液中+3和+4的离子显示的是 $M^{3+}$ 和 $M^{4+}$ 水合离子的颜色, 氧化态为+5,+6或+7时, 表现出的是 $MO_2^+$ ,  $MO_2^{2+}$ 离子的颜色.

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

### 锕系元素不同氧化态时离子的颜色

	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
$M^{3+}$	无	—	—	红	蓝-紫	蓝-蓝紫	粉红	无
$M^{4+}$	—	无	无	绿	黄绿	黄褐	粉红	—
$MO_2^+$	—	—	(无)	—	绿	(红紫)	黄	—
$MO_2^{2+}$	—	—	—	黄	粉红	黄橙	浅棕	—