

第21章

镧系元素和锕系元素

基本要求:

了解La系和Ac系元素的通性

f区元素在周期表中的位置。

Diagram illustrating the periodic table structure and the placement of f-block elements (lanthanides and actinides) outside the main body to maintain the 18-column rule.

The main body of the periodic table is divided into regions:

- s区** (s-block): Groups 1 and 2.
- 主族元素** (Main group elements): Groups 1, 2, and 13-18.
- 过渡元素** (Transition elements): Groups 3-10.
- d区** (d-block): Groups 3-10.
- p区** (p-block): Groups 13-18.

The f-block elements are shown in two rows below the main body, enclosed in a red box:

- 镧系元素** (Lanthanide series): 14 elements.
- 锕系元素** (Actinide series): 14 elements.
- 内过渡元素** (Inner transition elements): The collective name for the lanthanide and actinide series.
- f区** (f-block): The collective name for the lanthanide and actinide series.

把镧系和锕系放在周期表的外面是为了不让他们破坏周期表一格一元素的规律。

镧系元素: $_{57}\text{La}$ — $_{71}\text{Lu}$ 的15个元素, 以 Ln 表示。 $4f^{1-14}5d^{0-1}6s^2$

锕系元素: $_{89}\text{Ac}$ — $_{103}\text{Lr}$ 的15个元素, 记作 An 。 $5f^{1-14}6d^{0-1}7s^2$

f-区元素, 也称为内过渡元素 (inner transition elements)

§ 21.1 镧系元素

21.1.1 镧系元素的通性

21.1.2 镧系金属

21.1.3 镧系的重要化合物

自学内容

20.1.4 稀土元素资源的分布

20.1.5 稀土元素的应用

镧系元素的通性

1. 镧系与稀土

镧系元素: ${}_{57}\text{La}$ — ${}_{71}\text{Lu}$, 15个元素, 以**Ln**表示。

稀土元素: Sc、Y、Ln, 17个元素, 以**RE**表示。

Y与Ln矿共生, 由于镧系收缩的影响, 使得Y的原子半径(181pm)、与元素Nd、Sm(182、180pm)及离子半径 Y^{3+} (89pm)与 Ho^{3+} 、 Er^{3+} (89.4、88.1pm)接近, 物理性质和化学性质非常相似。

Sc, 同其余16个元素相比, 由于其离子半径小, 性质差别大, 在性质上与Al更为接近, 有不共生矿。

“**轻稀土**”或**铈组稀土**: $\text{La} \rightarrow \text{Eu}$ 7个元素

“**重稀土**”或**铒组稀土**: $\text{Gd} \rightarrow \text{Lu}$ (包括Sc、Y) 10个元素

镧系	${}_{57}\text{La}$ 镧	${}_{58}\text{Ce}$ 铈	${}_{59}\text{Pr}$ 镨	${}_{60}\text{Nd}$ 钕	${}_{61}\text{Pm}$ 钷	${}_{62}\text{Sm}$ 钐	${}_{63}\text{Eu}$ 铕	${}_{64}\text{Gd}$ 钆	${}_{65}\text{Tb}$ 铽	${}_{66}\text{Dy}$ 镝	${}_{67}\text{Ho}$ 钬	${}_{68}\text{Er}$ 铒	${}_{69}\text{Tm}$ 铥	${}_{70}\text{Yb}$ 镱	${}_{71}\text{Lu}$ 镥
锕系	${}_{89}\text{Ac}$ 锕	${}_{90}\text{Th}$ 钍	${}_{91}\text{Pa}$ 镤	${}_{92}\text{U}$ 铀	${}_{93}\text{Np}$ 镎	${}_{94}\text{Pu}$ 钚	${}_{95}\text{Am}$ 镅	${}_{96}\text{Cm}$ 锔	${}_{97}\text{Bk}$ 锫	${}_{98}\text{Cf}$ 锿	${}_{99}\text{Es}$ 镱	${}_{100}\text{Fm}$ 镭	${}_{101}\text{Md}$ 钔	${}_{102}\text{No}$ 镎	${}_{103}\text{Lr}$ 铹

稀土不“稀”

“稀土”这是历史上遗留下来的名词，其实**稀土并不“稀”**，

地壳中的总丰度：0.0153% > Cu 0.01%

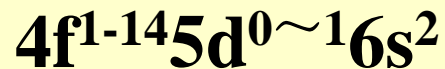
Pb 0.0016%

Zn 0.004%

... ..

由于这些元素矿在地壳中分布分散，提取、分离都较困难，18~19世纪发现，历时153年认识Ln全部。

2. 价层电子构型P673



有d电子的元素？



从 $\text{Ce}(4f^1 5d^1 6s^2)$ 电子
开始填入4f轨道



57	镧	La	[Xe]	$5d^1 6s^2$
58	铈	Ce	[Xe]	$4f^1 5d^1 6s^2$
59	镨	Pr	[Xe]	$4f^3 6s^2$
60	钕	Nd	[Xe]	$4f^4 6s^2$
61	钐	Pm	[Xe]	$4f^5 6s^2$
62	铕	Sm	[Xe]	$4f^6 6s^2$
63	钆	Eu	[Xe]	$4f^7 6s^2$
64	铈	Gd	[Xe]	$4f^7 5d^1 6s^2$
65	铽	Tb	[Xe]	$4f^9 6s^2$
66	镝	Dy	[Xe]	$4f^{10} 6s^2$
67	钬	Ho	[Xe]	$4f^{11} 6s^2$
68	铒	Er	[Xe]	$4f^{12} 6s^2$
69	铥	Tm	[Xe]	$4f^{13} 6s^2$
70	镱	Yb	[Xe]	$4f^{14} 6s^2$
71	镱	Lu	[Xe]	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

注：Eu，Yb的4f电子能量低，不参与成键，只有2个电子成键（其余有三个电子成键），因此它们的金属键弱、原子半径显得较大、熔沸点较低

3. 氧化态



氧化数的变化分为两个周期 $\text{La} \rightarrow \text{Gd}$ 、 $\text{Gd} \rightarrow \text{Lu}$

- ▣ **特征氧化数：**属IIIB的+3；非正常氧化数：+4及+2
- ▣ 少数的有+2价，但在溶液中有较强的还原性，如 Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} ；少数的有+4价，但在溶液中有较强的氧化性，如 Ce^{4+} 、 Pr^{4+} 、 Tb^{4+}

为什么有少数的例外价态？与该离子的水合热等多种因素有关、另一主要原因是离子的f亚层**全满、半满、全空**最稳定有关： $\text{Eu}^{2+} (4f^7)$ 、 $\text{Yb}^{2+} (4f^{14})$ 、 $\text{Ce}^{4+} (4f^0)$ 、 $\text{Tb}^{4+} (4f^7)$

4. 原子、离子半径

原子半径：La→Lu 169pm→158pm 减少11pm。

不是单调变化：两峰(Eu $4f^7 6s^2$ 和Yb $4f^{14} 6s^2$)—谷(Ce)。

离子半径：减少16.4pm

镧系收缩：随着原子序数依次增加，15个镧系元素的原子半径和离子半径总趋势是减小的现象。An收缩？

镧系收缩原因：依次填充的(n-2)f电子对核电荷的屏蔽不够完全，有效核电荷 Z^* 递增，核对电子的引力增大

原子序数↑----有效核电荷 Z^* ↑----半径↓

镧系收缩的后果：

- 使第二、三过渡系的Zr和Hf、Nb与Ta、Mo与W三对元素的原子、离子半径相近——化学性质相似——分离困难
- Y半径接近重稀土——自然界共生

5.离子的颜色

□ 电子构型**全空，半满和全满，或接近全空，半满和全满**的4f电子的离子是稳定的或比较稳定，难以实现4f电子激发，故是无色的： La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Yb^{3+}

□ 其余 Ln^{3+} 在晶体和水溶液中均有颜色具有 $4f^x$ 和 $4f^{14-x}$ 的+3 价离子显示的颜色相近

□ Ac系元素在离子的颜色上表现得相似。

离子	未成对电子数	颜色	未成对电子数	离子
La^{3+}	0($4f^0$)	无色	0($4f^{14}$)	Lu^{3+}
Ce^{3+}	1($4f^1$)	无色	1($4f^{13}$)	Yb^{3+}
Pr^{3+}	2($4f^2$)	绿	2($4f^{12}$)	Tm^{3+}
Nd^{3+}	3($4f^3$)	淡紫	3($4f^{11}$)	Er^{3+}
Pm^{3+}	4($4f^4$)	粉红、黄	4($4f^{10}$)	Ho^{3+}
Sm^{3+}	5($4f^5$)	黄	5($4f^9$)	Dy^{3+}
Eu^{3+}	6($4f^6$)	无色	6($4f^8$)	Tb^{3+}
Gd^{3+}	7($4f^7$)	无色	7($4f^7$)	Gd^{3+}

丰富的能级跃迁——
优秀的发光材料

6. 标准电极电势

$$\varphi^{\ominus}(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}) = -2.52 \sim -2.26$$

▣在 H^+ 或 OH^- 介质中，镧系元素都是较强的还原剂。

▣稀土金属有很强的还原性，仅次于碱土金属，其性质也类似于碱土金属；

$$\varphi^{\ominus}(\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}) = -1.55 \text{ V} \quad \varphi^{\ominus}(\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}) = -1.21$$

$$\varphi^{\ominus}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = +1.70 \text{ V} \quad \varphi^{\ominus}(\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}) = +2.86 \text{ V}$$

7. 镧系元素离子和化合物的磁性

镧系元素的磁性较复杂，镧系元素由于4f电子能被5s和5p电子很好的屏蔽掉，受外电场的作用较小，轨道运动对磁矩的贡献并没有对周围配位原子的电场作用所抑制，所以在计算其**磁矩**时必须同时考虑**电子自旋和轨道运动**两方面对磁矩的影响。

镧系元素及化合物中未成对电子数多，加上电子轨道运动对磁矩所作的贡献，使得它们具有很好的磁性，可做良好的**磁性材料**，稀土合金还可做永磁材料。

21.1.2 镧系金属

银白色 较软 有延展性

金属活泼性：

La系单质均为活泼金属，活泼性仅次于碱金属而与Mg接近，强还原剂， $Z\uparrow$ ，还原能力 \downarrow

- ①不太高的温度下，可与 O_2 、S、 Cl_2 、 N_2 等反应，所以冶金工业中常用作脱硫剂，脱氧剂，在无线电真空技术中用吸气剂。
- ②与水作用，可置换出氢气。
- ③与酸反应更激烈。

保存：应隔绝空气保存，一般保存在煤油中

制取方法：只能用电解其熔融盐，或高温下用活泼金属（如Ca）还原其卤化物的方法。

21.1.3 镧系的重要化合物

1、**氧化物**: 高熔点, 偏离子型晶体;

从氢氧化物、各种含氧酸盐灼烧可得, 或金属单质灼烧直接氧化也可得。其通式: Ln_2O_3

最常见的方法 $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{\geq 800^\circ\text{C}} \text{Ln}_2\text{O}_3$ (**倍半氧化物**)

Ln_2O_3 难溶于水或碱; 易溶于强酸

2、**镧系元素氢氧化物** $\text{Ln}(\text{OH})_3$

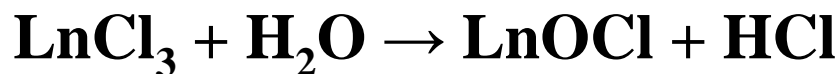
碱性接近碱土金属氢氧化物, 但溶解度很小, K_{sp} : $10^{-19} \sim 10^{-24}$; **碱性** 从 $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Lu}^{3+}$ 减小

($\phi = Z/r$ 离子半径减小, ϕ 增大, $\text{M}-\text{O}$ 键增强。碱度的微小差别, 可以对镧系离子进行分离 $\phi^{1/2} < 0.22$ 碱性, $\phi^{1/2} > 0.32$ 酸性; $0.22 < \phi^{1/2} < 0.32$ 显两性)

在 NH_4Cl 存在下加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 可沉淀, 借此可与 Mg^{2+} 等碱土离子分离。

3、 卤化物

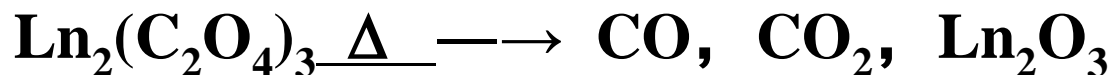
F^- : LnF_3 在 $3\text{mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ 中仍沉淀(鉴定方法), 其它卤化物易溶; Ln^{3+} 也易水解, $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 欲脱水要加条件①低温抽真空; ②通HCl或③加 NH_4Cl 一起加热。



4、 草酸盐 $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ——最重要的镧系盐类之一

$\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 难溶于水又难溶于酸, 以此可与其它金属离子分离——提炼稀土有重要的意义。

硝酸盐或氯化物中加 $6\text{mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 得到 $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 。



灼烧草酸盐时, 经过脱水, 生成碱式碳酸盐, 最后生成氧化物。一般来说, 将草酸盐分解为氧化物, 需在 1073K 加热 $30\text{-}40\text{m}$ 。在重量法测定样品中镧系元素的含量和与其它金属离子分离时, 总是使之先转化为草酸盐, 经过灼烧而得氧化物。

5、配合物

镧系离子配合物具有以下特点：

- ① 由于4f轨道居于内层， $5s^2 5p^6$ 电子层为封闭壳层，所以 Ln^{3+} 实际上具有稀有气体结构。这样形成的配合物，其配位场稳定化能很小(约 4kJ mol^{-1})。因此 Ln^{3+} 与配位体之间的轨道重叠很弱，它们之间主要是静电作用。
- ② 由于 Ln^{3+} 为硬酸，所以它们易跟含氧、氮等配位原子的硬碱配位体，如 β -二酮、乙二胺、EDTA等形成稳定的配合物；而难与 CO 、 CN^- 、 PR_3 等软碱形成稳定的配合物。
- ③ 配位数较大是特点之一。由于 Ln^{3+} 半径比较大，所以 Ln^{3+} 离子的配位数一般都在6或6以上，有8、9、10、12等。因此，配合物的几何构型也更为复杂。

稀土金属配合物（自学）

- 1.含氧配体的稀土金属配合物
- 2.含氮配体的配合物
- 3.稀土与同时含氮和氧原子配体生成的配合物
- 4.稀土与大环配体生成的配合物
- 5.稀土与碳 σ 键金属有机配合物

稀土元素及其化合物的应用 工业味精（自学）

- 1.在石油化工中的应用
- 2.在冶金工业上的应用
- 3.在玻璃、陶瓷工业中的应用
- 4.稀土发光材料
- 5.稀土磁材料
- 6.在其它领域中的应用

§ 21.2 铜系元素 (自学)