

Chapter 20 镧系元素和锕系元素

The lanthanides and the actinides

f区元素定义

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。

※ 这都与 f 电子的填充有关。

3B
21 Sc [Ar]4s ² 3d ¹ scandium 44.96
39 Y [Kr]5s ² 4d ¹ yttrium 88.91
57 La* [Xe]6s ² 5d ¹ lanthanum 138.9
89 Ac~ [Rn]7s ² 6d ¹ actinium (227)

Lanthanide Series*	58 Ce [Xe]6s ² 4f ¹ 5d ¹ cerium 140.1	59 Pr [Xe]6s ² 4f ³ praseodymium 140.9	60 Nd [Xe]6s ² 4f ⁴ neodymium 144.2	61 Pm [Xe]6s ² 4f ⁵ promethium (147)	62 Sm [Xe]6s ² 4f ⁶ samarium (150.4)	63 Eu [Xe]6s ² 4f ⁷ europium 152.0	64 Gd [Xe]6s ² 4f ⁷ 5d ¹ gadolinium 157.3	65 Tb [Xe]6s ² 4f ⁹ terbium 158.9	66 Dy [Xe]6s ² 4f ¹⁰ dysprosium 162.5	67 Ho [Xe]6s ² 4f ¹¹ holmium 164.9	68 Er [Xe]6s ² 4f ¹² erbium 167.3	69 Tm [Xe]6s ² 4f ¹³ thulium 168.9	70 Yb [Xe]6s ² 4f ¹⁴ ytterbium 173.0	71 Lu [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹ lutetium 175.0
Actinide Series~	90 Th [Rn]7s ² 6d ² thorium 232.0	91 Pa [Rn]7s ² 5f ² 6d ¹ protactinium (231)	92 U [Rn]7s ² 5f ³ 6d ¹ uranium (238)	93 Np [Rn]7s ² 5f ⁴ 6d ¹ neptunium (237)	94 Pu [Rn]7s ² 5f ⁶ plutonium (242)	95 Am [Rn]7s ² 5f ⁷ americium (243)	96 Cm [Rn]7s ² 5f ⁷ 6d ¹ curium (247)	97 Bk [Rn]7s ² 5f ⁹ berkelium (247)	98 Cf [Rn]7s ² 5f ¹⁰ californium (249)	99 Es [Rn]7s ² 5f ¹¹ einsteinium (254)	100 Fm [Rn]7s ² 5f ¹² fermium (253)	101 Md [Rn]7s ² 5f ¹³ mendelevium (256)	102 No [Rn]7s ² 5f ¹⁴ nobelium (254)	103 Lr [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹ lawrencium (257)

§ 20.1 镧系元素 (the lanthanides)

一、General properties:

1. 稀土元素：钪 (Sc)、钇 (Y) 和镧系元素在性质上都非
常相似并在矿物中共生，离子半径接近，所以Sc、Y成为稀
土元素。在化学上把Sc、Y和镧系元素统称为**稀土元素 (Rare
earth's elements)** 用Re或RE表示。

“稀土” — 别致有趣的名字

稀土的英文是 **Rare Earth**，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。

- 其实，有的稀土元素并不见得“稀少”：17种稀土元素在地壳中占0.0153%，其中丰度最大的是Ce，在地壳中占0.0046%，含量高于Sn；Y、Nd、La 比 Pb 多；极少的 Tm 尚比 Ag 多。
- 稀土元素的分布分散，性质相似，提取与分离困难，因此，系统研究较晚。
- 含量高的稀土矿物有数十种，其中磷酸盐矿物居多。
- 独居石(成分为(Ce, La, Nd, Th) (PO₄) 矿物)是最重要的稀土磷酸盐矿物。
- 我国的稀土储量占世界第一位（占世界储量 80%），总含量高达 1 亿吨。目前只剩 2700万吨。按现有生产速度，中国的中、重类稀土储备仅能维持15至20年。



2014-03-29 第2747期

8221 人跟帖

中国为何会输WTO稀土争端

分享



导语 美国、欧盟、日本诉中国稀土出口管制案初裁结果揭晓，WTO专家组裁定中方败诉。中国提出管制是为了保护环境和可再生资源。堂堂正正的环境理由为何却不被支持？... [详细]

通过QQ

<http://view.news.qq.com/original/intouchtoday/n2747.html>

搜狐公众平台 > 财经

饭店挂5万条“鱼”上墙

在长春市，一家鱼庄正在装修外墙，墙上挂满了“鱼”。

美媒:中国稀土是“印钞机”

南交所稀土交易中心 2015-10-10 09:07:34 稀土 美国 中国 阅读(24482) 评论(6)

声明: 本文由入驻搜狐公众平台的作者撰写, 除搜狐官方账号外, 观点仅代表作者本人, 不代表搜狐立场。

举报



稀土储量位居世界前三的美国, 多年来却鲜少开采本土稀土矿的主意, 主要依赖进口。在中国开始限制稀土出口后, 美国一边拉着欧盟将中国告上世贸组织, 一边终于将目光转向本国。据美国媒体19日报道, 美国唯一的稀土矿业公司莫利矿业公司日前表示, 将重启位于加利福尼亚州的山口稀土矿。

中国稀土储量仅占世界24%

<http://mt.sohu.com/20151010/n422869569.shtml>



稀土 分布情况

美国: 1982年, 美国“战略矿物原料特别工作组”以总统的名义, 向国会提交一份长达33页的报告指出, 必须采取行动, 加强储备, 开拓全球资源。美国的稀土储量居全球第二位, 但从1999年就已停止开采本国资源。

日本: 从1983年起开始建立稀有金属储备制度和基地, 储备制度同样采取官民合作。国家储备量的目标是42天的国内基本消费量; 民间储备量的目标是18天的国内基本消费量。

韩国: 2008年7月, 韩国知识经济部决定增加稀有金属储备, 将采取官方和民间企业合作的方式, 不断提高稀有金属储备规模, 到2012年将稀有金属储备种类增加到22种, 增加到满足国内60日使用量。



<http://ccnews.people.com.cn/GB/87473/199179/>

网易财经 网易首页 > 财经频道 > 宏观新闻 > 正文

万三也能享 顶级服务 | 总

人民日报批美欧日歧视: 本国稀土资源封而不采

2014-03-28 07:10:54 来源: 人民日报海外版(北京) 有11991人参与 分享到

专家指出, 稀土资源尽管重要, 但其开发会对资源环境造成巨大负担。因此很多西方国家采取“封而不采”的保护措施, 向他国购买稀土。中国长期廉价承担世界稀土九成以上的供应。

<http://money.163.com/14/0328/07/9ODINVLO00253B0H.html>

2. 稀土元素的分组

⁵⁷La ⁵⁸Ce ⁵⁹Pr ⁶⁰Nd ⁶¹Pm ⁶²Sm ⁶³Eu ⁶⁴Gd ⁶⁵Tb ⁶⁶Dy ⁶⁷Ho ⁶⁸Er ⁶⁹Tm ⁷⁰Yb ⁷¹Lu ²¹Sc ³⁹Y

镧 铈 镨 钕 钷 钐 铕 钆 铽 镝 钬 铒 铥 镱 镱 镱 镱 镱 镱

轻稀土组

重稀土组

Z	Symbol	Name	Etymology
21	Sc	Scandium	from Latin <i>Scandia</i> (Scandinavia), where the first rare earth ore was discovered.
39	Y	Yttrium	for the village of Ytterby, Sweden , where the first rare earth ore was discovered.
57	La	Lanthanum	from the Greek "lanthanein", meaning <i>to be hidden</i> .
58	Ce	Cerium	for the dwarf planet <i>Ceres</i> , named after the Roman goddess of agriculture.
59	Pr	Praseodymium	from the Greek "prasios", meaning <i>leek-green</i> , and "didymos", meaning <i>twin</i> .
60	Nd	Neodymium	from the Greek "neos", meaning <i>new</i> , and "didymos", meaning <i>twin</i> .
61	Pm	Promethium	for the Titan <i>Prometheus</i> , who brought fire to mortals.
62	Sm	Samarium	for <i>Vasilii Samarsky-Bykhovets</i> , who discovered the rare earth ore samarskite.
63	Eu	Europium	for the continent of <i>Europe</i> .

64	Gd	Gadolinium	for <i>Johan Gadolin</i> (1760–1852), to honor his investigation of rare earths.
65	Tb	Terbium	for the village of <i>Ytterby, Sweden</i> .
66	Dy	Dysprosium	from the Greek "dysprositos", meaning <i>hard to get</i> .
67	Ho	Holmium	for <i>Stockholm</i> (in Latin, "Holmia"), native city of one of its discoverers.
68	Er	Erbium	for the village of <i>Ytterby, Sweden</i> .
69	Tm	Thulium	for the mythological northern land of <i>Thule</i> .
70	Yb	Ytterbium	for the village of <i>Ytterby, Sweden</i> .
71	Lu	Lutetium	for <i>Lutetia</i> , the city which later became <i>Paris</i> .

Chemical element	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Atomic number	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Image															
Density (g/cm ³)	6.162	6.770	6.77	7.01	7.26	7.52	5.244	7.90	8.23	8.540	8.79	9.066	9.32	6.90	9.841
Melting point (°C)	920	795	935	1024	1042	1072	826	1312	1356	1407	1461	1529	1545	824	1652
Atomic electron configuration*	5d¹	4f¹ 5d¹	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f⁷ 5d¹	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴	4f¹⁴ 5d¹
Ln ³⁺ electron configuration*[5]	4f ⁰ [6]	4f ¹	4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁸	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴

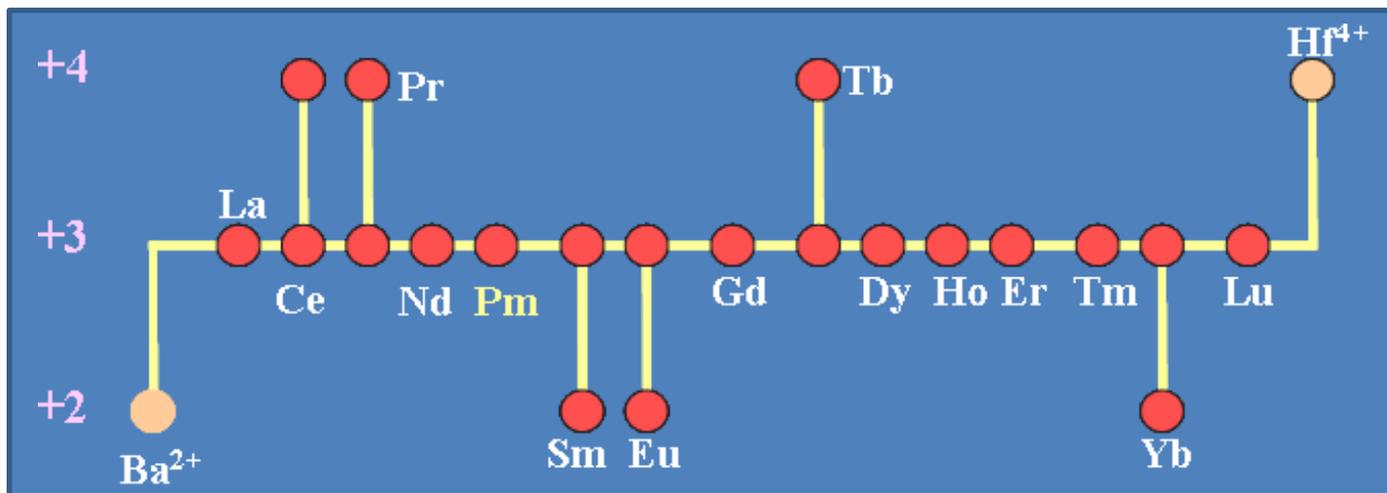
3. 镧系元素的电子构型和性质

元素	Ln电子组态	Ln ³⁺ 电子组态	常见氧化态	原子半径/pm	Ln ³⁺ 半径 /pm	E ⁰ /V
⁵⁷ La	4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	4f ⁰	(3)	187.9	106.1	-2.37
⁵⁸ Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹	(3),4	182.5	103.4	-2.34
⁵⁹ Pr	4f ³ 6s ²	4f ²	(3),4	182.8	101.3	-2.35
⁶⁰ Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ³	(3),2	182.1	99.5	-2.32
⁶¹ Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	(3)	182.0	97.9	-2.29
⁶² Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	(3),2	180.4	96.4	-2.30
⁶³ Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	(3),2	204.2	95.0	-1.99
⁶⁴ Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷	(3)	180.2	93.8	-2.29
⁶⁵ Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	(3),4	178.3	92.3	-2.30
⁶⁶ Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	(3),2	177.4	90.8	-2.29
⁶⁷ Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	(3)	176.6	89.4	-2.33
⁶⁸ Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	(3)	175.7	88.1	-2.31
⁶⁹ Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	(3),2	174.6	86.9	-2.31
⁷⁰ Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	(3),2	194.0	85.8	-2.22
⁷¹ Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴	(3)	173.5	84.8	-2.30

58 Ce [Xe]6s ² 4f ¹ 5d ¹ cerium 140.1	59 Pr [Xe]6s ² 4f ³ praseodymium 140.9	60 Nd [Xe]6s ² 4f ⁴ neodymium 144.2	61 Pm [Xe]6s ² 4f ⁵ promethium (147)	62 Sm [Xe]6s ² 4f ⁶ samarium (150.4)	63 Eu [Xe]6s ² 4f ⁷ europium 152.0	64 Gd [Xe]6s ² 4f ⁷ 5d ¹ gadolinium 157.3	65 Tb [Xe]6s ² 4f ⁹ terbium 158.9	66 Dy [Xe]6s ² 4f ¹⁰ dysprosium 162.5	67 Ho [Xe]6s ² 4f ¹¹ holmium 164.9	68 Er [Xe]6s ² 4f ¹² erbium 167.3	69 Tm [Xe]6s ² 4f ¹³ thulium 168.9	70 Yb [Xe]6s ² 4f ¹⁴ ytterbium 173.0	71 Lu [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹ lutetium 175.0
---	---	--	---	---	---	---	--	--	---	--	---	---	--

4. 氧化态特征

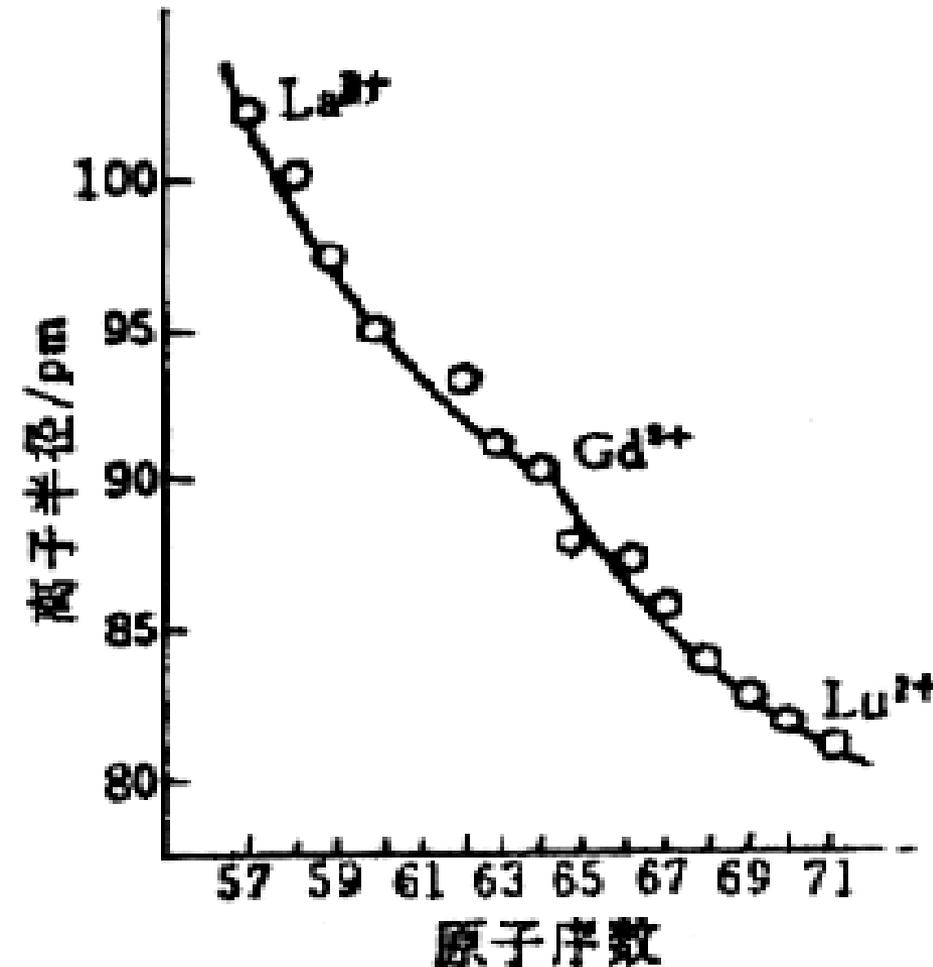
镧系元素全部都能形成稳定的 +3 氧化态。



- $\text{La}^{3+}(4f^0)$, $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$ 和 $\text{Lu}^{3+}(4f^{14})$ 处于稳定结构，获得 +2 和 +4 氧化态是相当困难的；
- $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$ 和 $\text{Tb}^{3+}(4f^8)$ 失去一个电子即达稳定结构，因而出现 +4 氧化态；
- $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$ 和 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 接受一个电子即达稳定结构，因而易出现 +2 氧化态。

5. 镧系收缩

镧系元素的原子半径和离子半径在总的趋势上都是随原子序数的增加而依次减小的现象，称为“**镧系收缩**” (lanthanide contraction)，有人也把这叫做“单向变化”。



➤ **产生原因**：随原子序数增大，电子填入 4f 层，f 电子云较分散，对 5d 和 6s 电子屏蔽不完全， Z^* 增大，对外层电子吸引力增大，使电子云更靠近核，造成了半径逐渐减小。

◆ **相邻两元素原子半径仅略微缩小** ($\Delta r \approx 1 \text{ pm}$);

◆ 但⁵⁷La – ⁷¹Lu 共 15 种元素，**累积的原子半径缩小值** $\sum \Delta r$ 相当大，达 14.2 pm；

◆ 在 Gd 处出现了微小的可以察觉的不连续性，原因是 Gd³⁺ 离子具有半充满的 4f⁷ 电子结构，屏蔽能力略有增加，有效核电荷略有减小，所以 Gd³⁺ **离子半径** 的减小要略微小些，这叫“**钆断效应**”。

镧系收缩的影响:

(1) 第五周期, IIIB族元素钇(Y)成为“稀土”一员;

四	Sc	$^{63}\text{Eu } 4s^7 6s^2$	$^{39}\text{Y } 4d^1 5s^2$	$^{64}\text{Gd } 4f^7 5d^1 6s^2$
五	Y	204.2	180.3	180.1
六	La-Lu	$^{67}\text{Ho}^{3+}$	$^{39}\text{Y}^{3+}$	$^{68}\text{Er}^{3+}$
		89.4	89.3	88.1

(2) 紧随镧系之后的第六周期几种元素Hf (铪), Ta (钽) 和W (钨) 与同族第五周期元素原子半径相近, 性质相似, 难以分离:

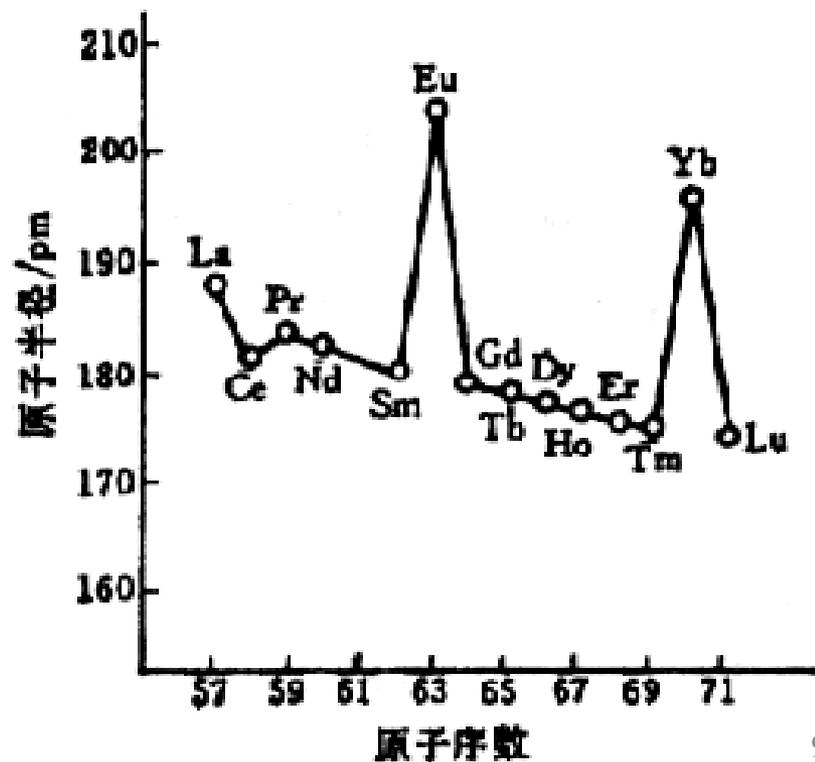
	III	IV	V	VI
五	Y	Zr	Nb	Mo
六	La-Lu	Hf	Ta	W

(3) 同一副族 (VB ~ VIII) 第一电离能 I_1 : 第五周期 < 第六周期
 第五周期 r 相近, 第六周期元素 $Z^* \uparrow$
 第六周期

6. 原子半径:

镧系原子4f 电子受核束缚, 只有 5d 和 6s 电子才能成为自由电子, RE (g) 有 3 个电子 ($5d^1 6s^2$) 参与形成金属键, 而 Eu(g) 和 Yb (g) 只有2个电子 ($6s^2$) 参与, 自然金属键弱些; 在 Eu和Yb的电子层结构中, 分别有半充满的 $4f^7$ 和 $4f^{14}$ 电子, 这种结构比起4f电子层没有充满的其他状态来说对原子核有较大的屏蔽作用。所以其原子半径突出地增大。有人也把这叫做 “双峰效应”。

※ Eu和Yb的密度、熔点比它们各自左右相邻的两个金属都小; 它们的性质同Ca、Sr、Ba相近, 如都能溶于液氨形成深蓝色溶液。



7. 离子的颜色（周期性十分明显!）

Ln^{3+} 离子在晶体或水溶液中的颜色

原子序数	离子	4f电子数	颜色	颜色	4f电子数	离子	4f电子数
57	La^{3+}	0	无	无	14	Lu^{3+}	71
58	Ce^{3+}	1	无	无	13	Yb^{3+}	70
59	Pr^{3+}	2	黄绿	淡绿	12	Tm^{3+}	69
60	Nd^{3+}	3	红紫	淡红	11	Er^{3+}	68
61	Pm^{3+}	4	粉红	淡黄	10	Ho^{3+}	67
62	Sm^{3+}	5	淡黄	浅黄绿	9	Dy^{3+}	66
63	Eu^{3+}	6	浅粉红	浅粉红	8	Tb^{3+}	65
64	Gd^{3+}	7	无	无	7	Gd^{3+}	64

➤ 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的，难以实现4f电子激发，故是无色的。

∴ La^{3+} ($4f^0$)、 Gd^{3+} ($4f^7$)、 Lu^{3+} ($4f^{14}$) 无色

➤ Ce^{3+} ($4f^1$)、 Eu^{3+} ($4f^6$)、 Tb^{3+} ($4f^8$)、 Yb^{3+} ($4f^{13}$) 接近稳定组态，吸收峰在紫外区或红外区，因而显示无色或浅色；

➤ 具有 $4f^x$ 和 $4f^{14-x}$ 的+3价离子显示的颜色相同或相近；

➤ f电子相同，离子电荷不同的离子，其颜色不同。

Ce^{4+} ($4f^0$) 橙红 Sm^{2+} ($4f^6$) 浅红

Eu^{2+} ($4f^7$) 草黄 Yb^{2+} ($4f^{14}$) 绿

8. 标准电极电势:

➤ $\varphi_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}}$ 很负, 而且与pH无关, 所以不管在 H^+ 或 OH^- 介质中, 镧系元素都是较强的还原剂。

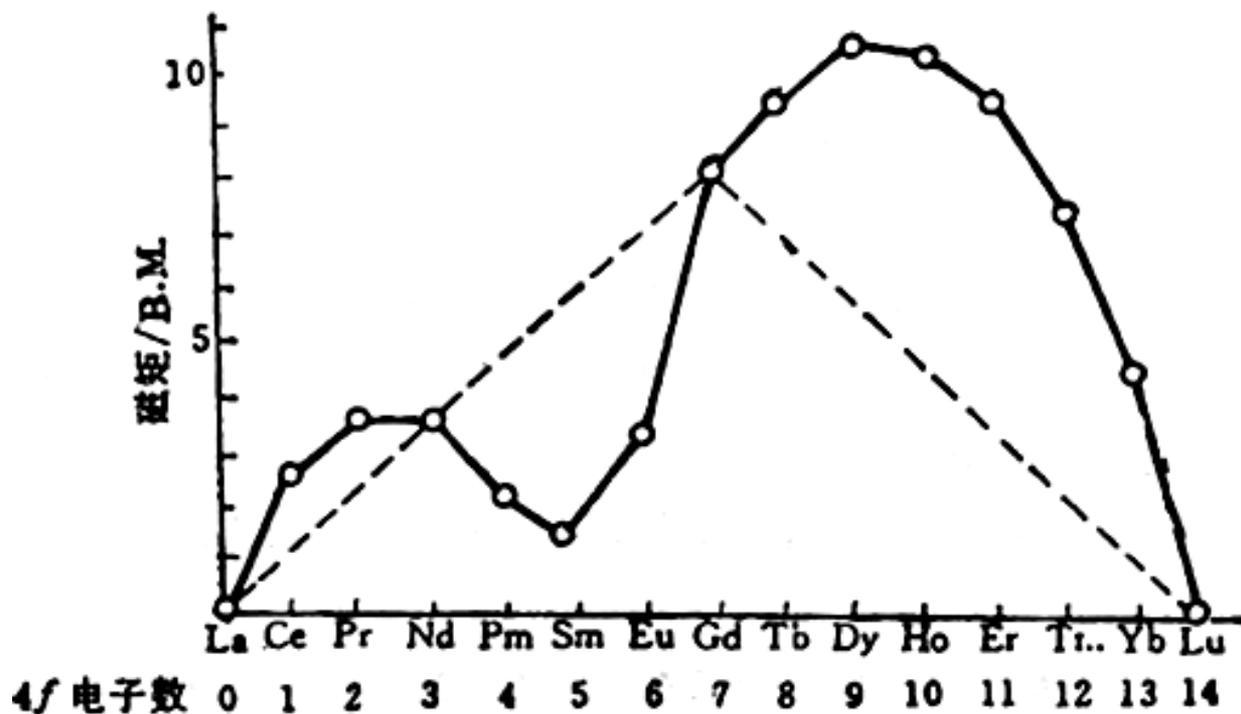
➤

$$\varphi_{\text{Ce}^{(\text{IV})}/\text{Ce}^{3+}} = \begin{cases} +1.70 \text{ V (在1M HClO}_4\text{中),} & +1.61 \text{ V (在1M HNO}_3\text{中)} \\ +1.44 \text{ V (在1M H}_2\text{SO}_4\text{中),} & +1.28 \text{ V (在2M HCl中)} \end{cases}$$

⇒ $\text{Ce}^{(\text{IV})}$ 在 HClO_4 中不形成配离子, 而在 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HCl 中都不同程度地形成配离子。

9. 镧系元素的离子和化合物的磁性

- $4f^0$ 构型的离子 La^{3+} 和 Ce^{4+} 以及 $4f^{14}$ 构型的离子 Yb^{2+} 和 Lu^{3+} :
没有未成对电子 \rightarrow 反磁性 \rightarrow 磁矩 = 0
- f^{1-13} 构型的原子或离子:
有未成对电子 \rightarrow 顺磁性 \rightarrow 磁矩 $\neq 0$



+3 价镧系元素离子在 300K 时的顺磁磁矩

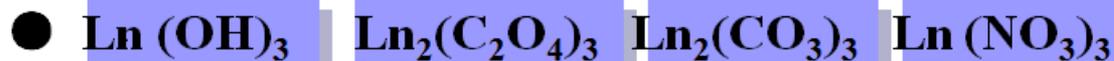
10. Other properties

- ✓ 镧系元素的密度、熔点除Eu和Yb外，基本上都随着原子序数的增加而增加(见前面Eu和Yb的反常性)。
- ✓ 镧系金属一般较软，随原子序数的增加而逐渐变硬；除Yb外，所有镧系金属的磁性都相当强，Gd在298K以下具有顺磁性。
- ✓ 从 $\Delta_f G_m^\ominus$ 来看，镧系金属的还原性同金属镁相近。
其金属活泼性：Sc、Y、La递增，由La→Lu递减。
- ✓ 稀土金属在空气中慢慢被氧化，与冷水缓慢作用，与热水作用较快，可置换氢。所以稀土金属需要保存在煤油中。
- ✓ 稀土金属易溶于稀酸，与酸反应强烈，但与碱不作用。
- ✓ 轻稀土金属的燃点很低。如铈的合金可用做引火材料。

二、镧系元素的重要化合物

1. 氧化物和氢氧化物

➤ 制备：氧化物



加热



白色 深蓝 浅蓝 粉红 淡黄



棕黑 暗棕

✓ 氧化物是碱性氧化物，不溶于碱而溶于酸；高温灼烧过的 CeO_2 也难溶于强酸，需要加入还原剂加以助溶；

✓ 氧化物盐转化的重要中间体；

✓ Ln_2O_3 用于制造光学玻璃， CeO_2 是制造高级光学仪器的抛光粉， Eu_2O_3 用于制造彩色荧光粉等

➤ 氢氧化物

◆ 镧系元素的氢氧化物的碱性接近碱土金属的氢氧化物，但溶解度较之小。

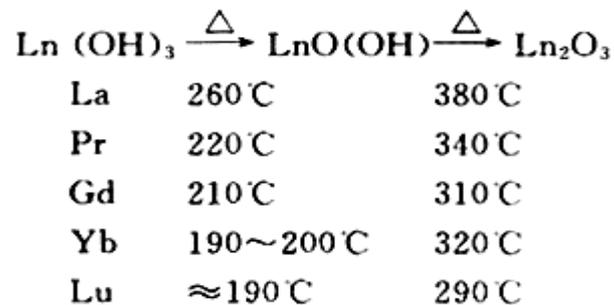
◆ $\text{Ln}(\text{OH})_3$ 的碱性随离子半径的递减而有规律的减小。

∴ 由 $\phi = Z / r$ 可知，从 $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Lu}^{3+}$ 的离子半径减小， ϕ 增大，

∴ M—O键增强，因此，镧系元素氢氧化物的碱式电离从 $\text{La}(\text{OH})_3$ 到 $\text{Lu}(\text{OH})_3$ 是减小的。

$\text{Ln}(\text{OH})_3$ 的溶度积和开始沉淀的 pH

$\text{Ln}(\text{OH})_3$	颜色	开始沉淀的 pH			K_{sp}
		硝酸盐	氯化物	硫酸盐	
$\text{La}(\text{OH})_3$		7.82	8.03	7.41	1.0×10^{-19}
$\text{Ce}(\text{OH})_3$		7.60	7.41	7.35	1.5×10^{-20}
$\text{Pr}(\text{OH})_3$		7.35	7.05	7.17	2.7×10^{-22}
$\text{Nd}(\text{OH})_3$		7.31	7.02	6.95	1.9×10^{-21}
$\text{Sm}(\text{OH})_3$		6.92	6.83	6.70	6.8×10^{-22}
$\text{Eu}(\text{OH})_3$		6.91	—	6.68	3.4×10^{-22}
$\text{Gd}(\text{OH})_3$		6.84	—	6.75	2.1×10^{-22}
$\text{Tb}(\text{OH})_3$		—	—	—	2.0×10^{-22}
$\text{Dy}(\text{OH})_3$		—	—	—	1.4×10^{-22}
$\text{Ho}(\text{OH})_3$		—	—	—	5.0×10^{-23}
$\text{Er}(\text{OH})_3$		6.76	—	6.50	1.3×10^{-23}
$\text{Tm}(\text{OH})_3$		6.40	—	6.21	3.3×10^{-24}
$\text{Yb}(\text{OH})_3$		6.30	—	6.18	2.9×10^{-24}
$\text{Lu}(\text{OH})_3$		6.30	—	6.18	2.5×10^{-24}
$\text{Y}(\text{OH})_3$		6.95	6.78	6.83	—



2. Ln (III) 的重要盐类化合物

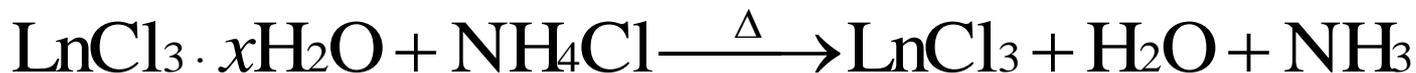
- **可溶盐**: $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- 镧系盐的水合数是不同的: 硫酸盐可达8, 硝酸盐为6, 卤化物则不同

$\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

- $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 易溶、易潮解 ($x=6$ 或 7 的结晶较为常见)
- 不能加热水合氯化物来制备无水氯化物: 因其发生水解而生成氯氧化物 LnOCl 。



- 无水 LnCl_3 熔点高, 在熔融状态易导电。制备无水 LnCl_3 的最好方法是加热 $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 的混合物 \rightarrow 制备无水 $\text{LnCl}_3 \rightarrow$ 电解制单质 Ln 。



$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$

- $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: 轻镧系元素硝酸盐 $x=6$, 重镧系元素硝酸盐以 $x=6$ 较为常见。
- $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 易溶于水, 也能溶于有机溶剂, 如醇、酮、醚中。
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ 能和 NH_4NO_3 形成较稳定的配合物 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, 易溶于水, 也能溶于有机溶剂, 可用与水不混溶的有机溶剂将其从水溶液中萃取出来。

$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

- 镧系元素硫酸盐和硫酸铝相似, 易溶于水, 含结晶水 $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。
- $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ 的溶解度从 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 到 $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3$ 逐渐增大。
- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 是常用的氧化剂, 其电极电势值因介质而异(定量分析铈量法)

● 难溶盐: $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$, LnPO_4 , LnF_3

$\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

某些镧系元素草酸盐的溶解度和溶积度

$\text{M}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	La	Ce	Pr	Nd	Yb
溶解度/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.62	0.41	0.74	0.74	3.34
溶度积(25℃)	2.0×10^{-28}	2.0×10^{-29}	5.0×10^{-28}	6.3×10^{-29}	5.0×10^{-25}

$\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$

某些镧系元素碳酸盐的溶解度和溶度积(25℃)

$\text{M}_2(\text{CO}_3)_3$	La	Nd	Gd	Dy	Yb
溶解度/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	1.1×10^{-4}	5.0×10^{-4}	3.7×10^{-3}	3.0×10^{-3}	2.6×10^{-3}
溶度积	4.0×10^{-34}	1.0×10^{-33}	6.3×10^{-33}	3.2×10^{-32}	8.0×10^{-32}

✓ $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ 受热分解为碱式盐, 最终产物为氧化物。

✓ 碳酸镧和碳酸钠作用形成溶解度较小的复盐。工业上有碳酸铈钠复盐产品。

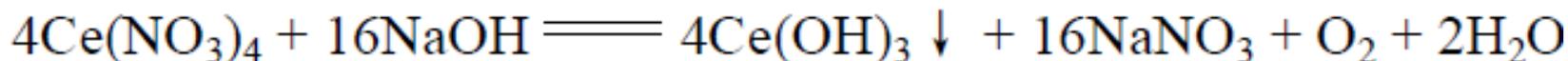
LnPO_4

La, Ce, Gd, Yb 磷酸盐的溶解度和溶度积

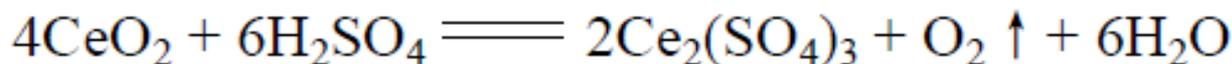
LnPO_4	La	Ce	Gd	Yb
溶解度/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.017	—	0.0092	—
溶度积	3.7×10^{-23}	1.13×10^{-24}	5.8×10^{-23}	8.2×10^{-23}

3. [+4] O.S.

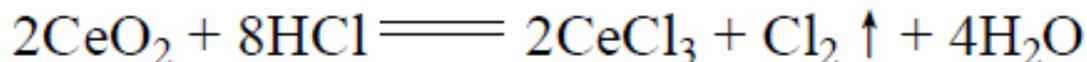
- 只有Ce(IV)在水溶液中是最稳定的，由于Ce³⁺是铈的特征氧化态，所以Ce(IV)是强氧化剂。
- Ce(IV)与NaOH反应，生成Ce(OH)₃↓（黄色）并放出O₂



CeO₂与H₂SO₄反应，同样放出氧气



CeO₂与盐酸反应，放出氯气



4. [+2] O.S.

➤ 镧系金属的+2价离子 Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 同碱土金属的+2价离子 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 特别是 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 在某些性质上较为相似。如： EuSO_4 和 BaSO_4 的溶解度都很小。

➤ 由下图中看出：

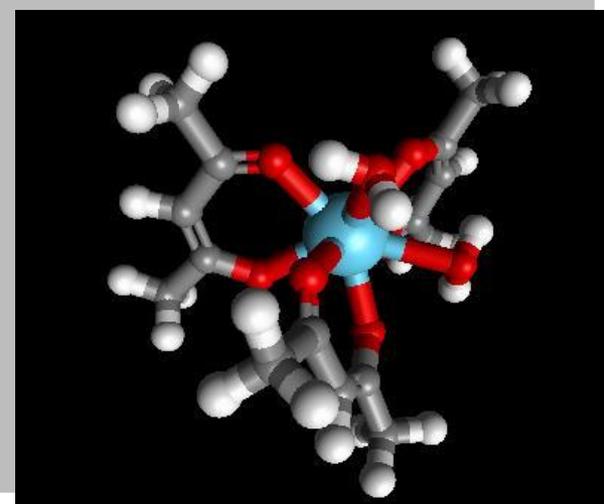
Zn能将 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} ，却不能将 Sm^{3+} 、 Yb^{3+} 还原为 Sm^{2+} 、 Yb^{2+}
⇒ 可将Eu同Sm、Yb分离。

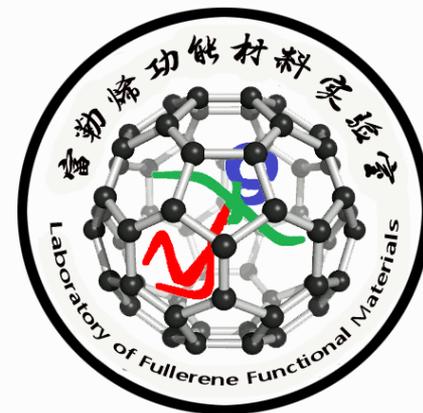
电极反应	$E^\circ(\text{V})$
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76
$\text{Eu}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	-0.43
$\text{Sm}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Sm}^{2+}$	-1.55
$\text{Yb}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Yb}^{2+}$	-1.15

5. 配位化合物

稀土配合物与 d 过渡金属配合物的比较:

- Ln^{3+} 因屏蔽效应, 稳定化能只有 $4.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, d 区配合物的稳定化能 $\geq 418 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- 4f 轨道被屏蔽, 难以发生导致 d 轨道分裂的那种金属与配体轨道间的强相互作用, 配位时贡献小, 与 L 之间以离子键为主;
- 配位原子的配位能力顺序为 $\text{O} > \text{N} > \text{S}$, 而 d 区配合物的顺序为 $\text{N} > \text{S} > \text{O}$ 或 $\text{S} > \text{N} > \text{O}$;
- 因半径大, 对 L 的静电引力小, 键强较弱;
- C.N. 大, 可是 6~12 (常见为 8, 9), 而 d 区的 C.N. 常为 4 或 6。



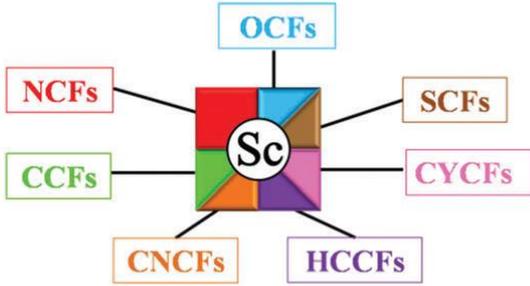


When metal clusters meet carbon cages: endohedral clusterfullerenes

 Shangfeng Yang, * Tao Wei and Fei Jin

 Cite this: *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, 5005

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H																He	
2	Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	**															
	*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
	**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		



§ 20.2 锕系元素(the Actinides)

90 Th [Rn]7s ² 6d ² thorium 232.0	91 Pa [Rn]7s ² 5f ² 6d ¹ protactinium (231)	92 U [Rn]7s ² 5f ³ 6d ¹ uranium (238)	93 Np [Rn]7s ² 5f ⁴ 6d ¹ neptunium (237)	94 Pu [Rn]7s ² 5f ⁶ plutonium (242)	95 Am [Rn]7s ² 5f ⁷ americium (243)	96 Cm [Rn]7s ² 5f ⁷ 6d ¹ curium (247)	97 Bk [Rn]7s ² 5f ⁹ berkelium (247)	98 Cf [Rn]7s ² 5f ¹⁰ californium (249)	99 Es [Rn]7s ² 5f ¹¹ einsteinium (254)	100 Fm [Rn]7s ² 5f ¹² fermium (257)	101 Md [Rn]7s ² 5f ¹³ mendelevium (258)	102 No [Rn]7s ² 5f ¹⁴ nobelium (259)	103 Lr [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹ lawrencium (262)
---	--	--	---	---	---	--	---	--	--	---	---	--	--

➤ 锕系元素都具有放射性

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
锕	钍	镤	铀	镎	钚	镅	锔
Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
锫	锿	镄	镆	镈	镉	铷	

➤ 钍和铀发现最早，地壳中储量较多。

➤ 超铀元素均由人工核反应合成。

玛丽·居里(*Marie S. Curie, 1867–1934*), 两次诺贝尔奖金获得者。她在科学上的巨大成就和她那崇高的思想品质赢得了世界人民的普遍赞誉。玛丽·居里顽强地战斗, 决心“不虚度一生。”她写了许多著名论文, 完成了由镭盐分离出金属镭的精细实验。1907年, 她提炼出纯氯化镭, 精确地测定了它的原子量。1910年, 她提炼出纯镭元素, 完成了她的名著《论放射性》一书。

 Marie Skłodowska-Curie



Marie Curie, ca. 1920

Born	7 November 1867 Warsaw, Kingdom of Poland
Died	4 July 1934 (aged 66) Passy, Haute-Savoie, France
Citizenship	Russian, later French
Nationality	Polish
Fields	Physics, chemistry
Institutions	University of Paris

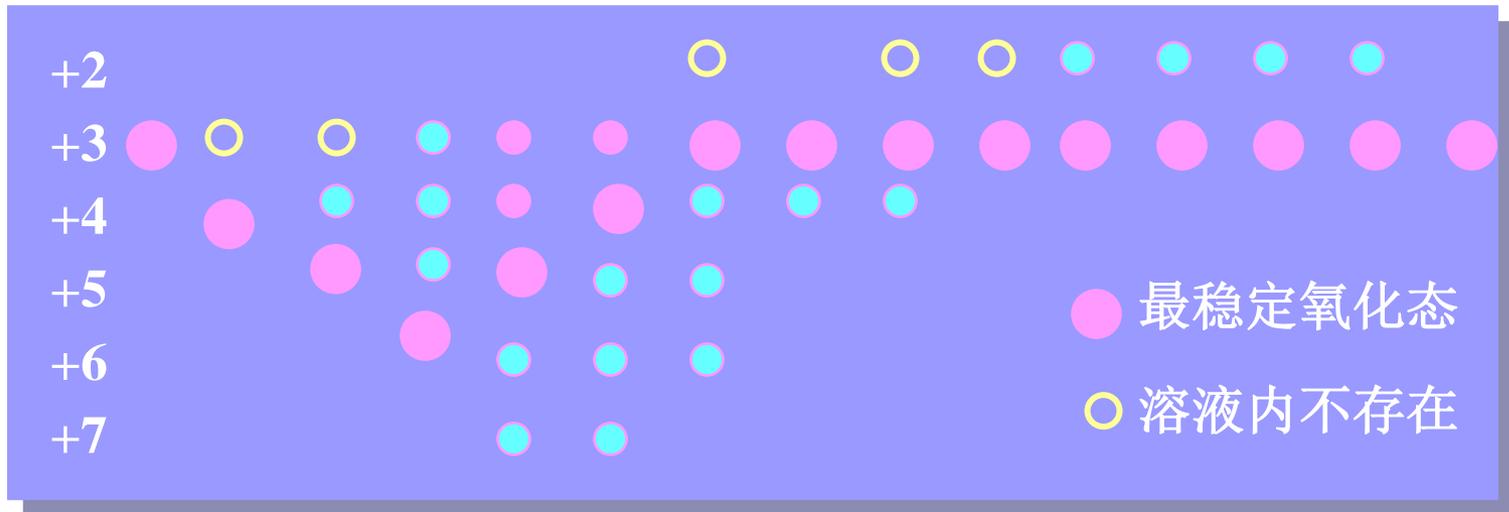
1. 锕系元素的基本性质

名称	元素符号	质量数	半衰期	An ³⁺ 离子半径/pm	氧化态
锕	Ac	227	21.8a	111	(3)
钍	Th	232	1.41 × 10 ¹⁰ a	108	(4)
镤	Pa	231	3.28 × 10 ⁴ a	105	(5),4
铀	U	238	4.47 × 10 ⁹ a	103	(6),3,4,5
镎	Np	237	2.41 × 10 ⁶ a	100	(5),3,4,6,7
钚	Pu	244	8.1 × 10 ⁷ a	99	(4),3,5,6
镅	Am	243	7.38 × 10 ³ a	98.5	(3),4,5,6
锔	Cm	247	1.6 × 10 ⁷ a	98	(3),4
锫	Bk	247	1.38 × 10 ³ a	97.7	(3),4
锿	Cf	249	350a		(3),4
镱	Es	254	277d		(3),4
镱	Fm	257	100d		(3),4
钆	Md	258	55d		(3),3
镨	No	259	1h		(3),3
铹	Lr	260	3min		3

2. 氧化态不再单一

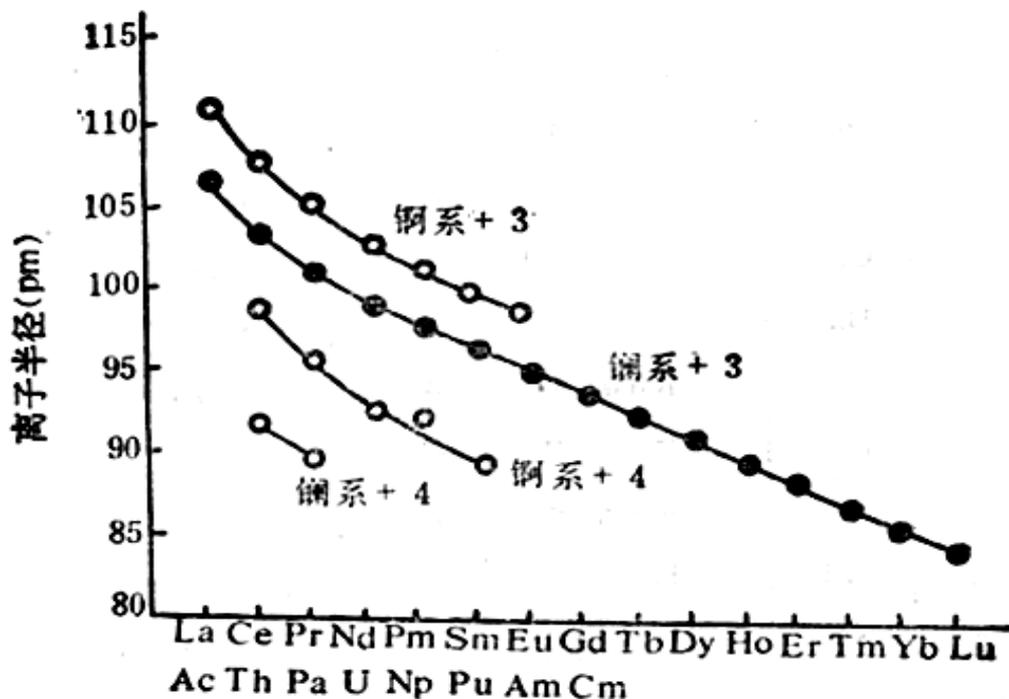
同作为 f 区的元素，镧系与镧系有许多相似之处：

- ★ 虽然镧系元素的前一半容易显示高氧化态，但 +3 价离子的稳定性随着原子序数的增加而增加，而 +3 价是镧系元素的特征氧化态；



- ★ 镧系元素的三氯化物，二氧化物以及许多盐与相应的镧系元素化合物类质同晶；

★与镧系收缩相似，随着原子序数的递增，锕系元素的离子半径递减；



锕系元素和镧系元素的离子半径

★与镧系元素的吸收光谱相似，表现出f-f吸收的特征。

※ 但是，锕系元素的5f轨道相对于6s轨道和6p轨道在空间伸长得较多，因而在配位化合物中锕系元素显示出某种比镧系元素较大的共价性。

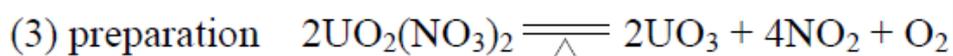
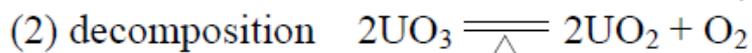
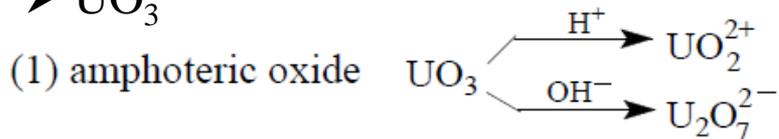
➤ 锕系同镧系的不同:

- ✓ 锕系元素形成配位化合物的倾向比镧系元素大
- ✓ 锕系氧化态的多样性
- ✓ 钷具有独特的氧化还原性(在水溶液中可以四种价态存在)
- ✓ 锕系离子的磁性比较复杂, 且难以解释
- ✓ 皆为放射性元素⇒应用(镧系只有Pm)

铀的重要化合物:

◆ 铀的氧化物: UO_2 (暗棕色)

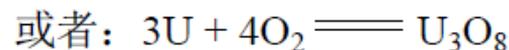
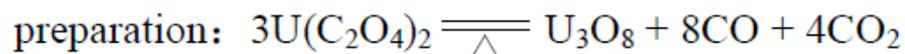
➤ UO_3



U_3O_8 (墨绿色)

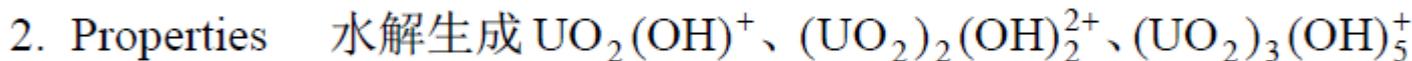
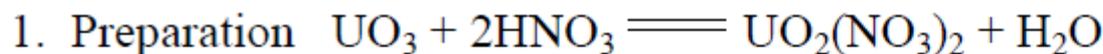
UO_3 (橙黄色)

➤ U_3O_8

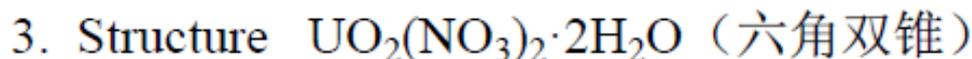


U_3O_8 不溶于水, 但溶于酸, 生成 UO_2^{2+} 。

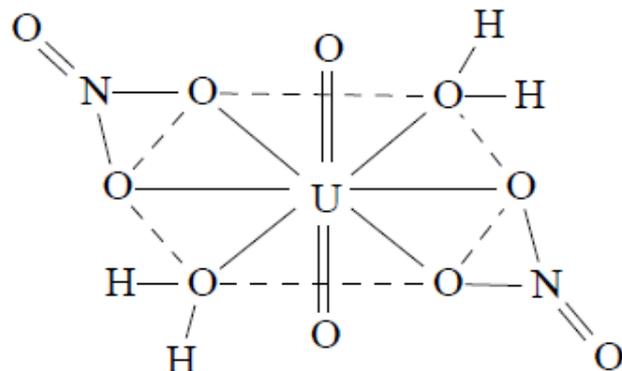
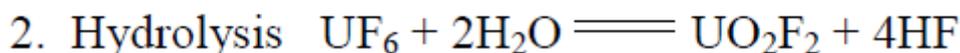
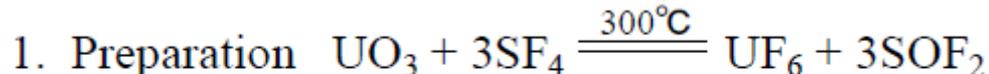
◆ 硝酸铀酰 [$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$]



加碱生成 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (黄色), 加热脱水, 生成无水 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, 俗称铀黄。



◆ UF_6 (八面体): 强氧化剂, 易挥发, 利用 $^{238}\text{UF}_6$ 和 $^{235}\text{UF}_6$ 蒸气扩散速率的差别, 可达到分离、富集核燃料 ^{235}U 的目的



ARTICLE

DOI: 10.1038/s41467-018-05210-8

OPEN

A diuranium carbide cluster stabilized inside a C₈₀ fullerene cage

Xingxing Zhang¹, Wanlu Li², Lai Feng³, Xin Chen², Andreas Hansen⁴, Stefan Grimme⁴, Skye Fortier⁵, Dumitru-Claudiu Sergentu⁶, Thomas J. Duignan⁶, Jochen Autschbach⁶, Shuao Wang⁷, Yaofeng Wang¹, Giorgios Velkos⁸, Alexey A. Popov⁸, Nabi Aghdassi⁹, Steffen Duhm⁹, Xiaohong Li¹, Jun Li², Luis Echegoyen⁴, W.H.Eugen Schwarz^{2,10} & Ning Chen¹

J | A | C | S
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

Cite This: *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 3907–3915

Article

pubs.acs.org/JACS

U₂@I_h(7)-C₈₀: Crystallographic Characterization of a Long-Sought Dimetallic Actinide Endohedral Fullerene

Xingxing Zhang,[†] Yaofeng Wang,[†] Roser Morales-Martínez,[§] Jun Zhong,[‡] Coen de Graaf,^{§, #, ¶} Antonio Rodríguez-Fortea,^{§, ¶} Josep M. Poblet,^{*, §, ¶} Luis Echegoyen,^{*, ||, ¶} Lai Feng,^{*, ⊥, ¶} and Ning Chen^{*, †, ¶}

J | A | C | S
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

pubs.acs.org/JACS

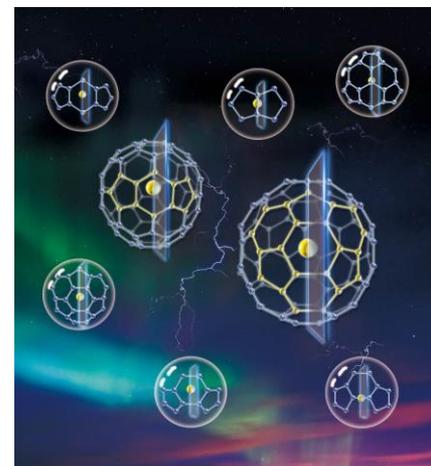
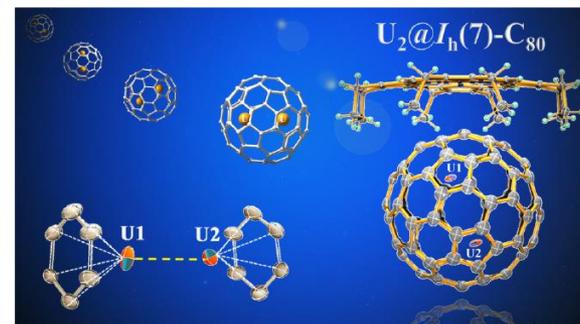
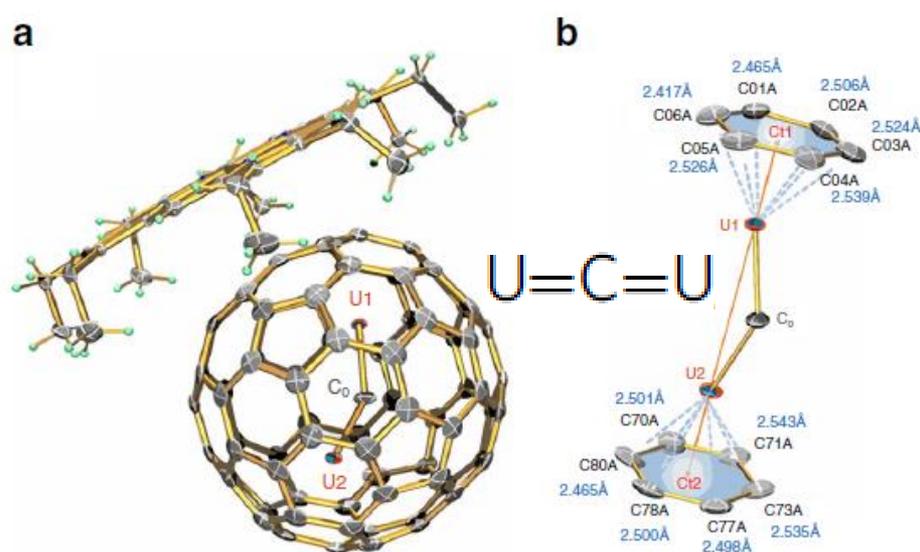
Article

Crystallographic Characterization of U@C_{2n} (2n = 82–86): Insights about Metal–Cage Interactions for Mono-metallofullerenes

Yang-Rong Yao,[§] Yannick Roselló,[§] Lei Ma, Alain Rafael Puente Santiago, Alejandro Metta-Magaña, Ning Chen, Antonio Rodríguez-Fortea, Josep M. Poblet,^{*} and Luis Echegoyen^{*}

Cite This: *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 15309–15318

Read Online



本次作业
(张祖德编著<无机化学习题>
2011.6版)

Chapter 20. 镧系、锕系元素
(P90)

1、2、5、9

END OF COURSE

Thank you for your attention!