

Gewinnung und Trennung von Lanthanoiden



Inhaltsverzeichnis

- **Allgemeines**
 1. Geschichte
 2. Eigenschaften
 3. Vorkommen
- **Gewinnung**
- **Trennung**
- **Quellen**

Allgemeines

1. Geschichte

- 1794 wurde die Yttererde von finnischen Forscher *Johann Gadolin* entdeckt
- 1803 entdeckt der schwedische Chemiker *Johann Gadolin* die Ceriterde
- Aus der Yttererde und der Ceriterde wurden nach und nach alle Lanthanoide entdeckt

Entdeckungen der Lanthanoide

Name des Elements	Jahr der Entdeckung	Entdecker	Nationalität des Entdeckers	Bedeutung des Elementnamens
Lanthan	1839	C. G. Mosander	S	lanthanein (gr.) = verborgen sein
Cer	1803	J. J. Berzelius, W. Hisinger, M. H. Klaproth	S / S / D	von Klaproth nach dem 1801 entdeckten Planetoiden Ceres benannt
Praseodym	1885	C. Auer von Welsbach	A	praseos (gr.) = lauchgrün, didym (gr.) = Zwilling
Neodym	1885	C. Auer von Welsbach	A	neos (gr.) = neu, didym (gr.) = Zwilling
Promethium	1945	J. A. Marinsky, L. E. Glendenin, C. D. Coryell	USA / USA / USA	nach dem Titanen Prometheus benannt
Samarium	1879	P. Lecoq de Boisbaudran	F	benannt nach dem Mineral Samarskit
Europium	1901	E. A. Demarcay	F	benannt nach dem Kontinent Europa
Gadolinium	1880	J. de Marignac	CH	benannt nach dem finnischen Mineralogen Johann Gadolin
Terbium	1843	C. G. Mosander	S	benannt nach der schwedischen Stadt Ytterby
Dysprosium	1886	P. Lecoq de Boisbaudran	F	dyspros (gr.) = schwierig
Holmium	1878	M. Delafontaine, J. Soret	CH / CH	benannt nach der Stadt Stockholm
Erbium	1843	C. G. Mosander	S	benannt nach der schwedischen Stadt Ytterby
Thulium	1879	P. T. Cleve	S	benannt nach Thule, dem alten Namen für Skandinavien
Ytterbium	1878	J. de Marignac	CH	benannt nach der schwedischen Stadt Ytterby
Lutetium	1907	C. Auer von Welsbach, G. Urbain	A / F	benannt nach Lutetia, dem alten Namen von Paris

Allgemeines

2. Eigenschaften

- Lanthanoide sind im elementaren Zustand silbrigglänzende, weiche Metalle
- Sie sind sehr reaktionsfreudig => Starke Reduktionsmittel
- Reaktionen mit H₂O führen zur Bildung von basischen Hydroxiden
$$2 \text{Ln} + 6 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Ln}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2 \quad \text{Ln=Lanthanoid}$$
- Basen führen ebenfalls zur Bildung der schwerlöslichen Lanthanoidhydroxiden
$$\text{Ln}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Ln}(\text{OH})_3$$
- Bei Kontakt mit Säuren entstehen die dreiwertigen Lanthanoidionen
$$2 \text{Ln} + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Ln}^{3+} + 3 \text{H}_2$$
- Lanthanoide reagieren an der Luft zu Lanthanoidoxiden
$$4 \text{Ln} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{Ln}_2\text{O}_3$$

Allgemeines

3. Vorkommen

- Wie andere Metalle kommen Lanthanoide als Mineralien in der Erdkruste vor
- Liegen häufig als Silicate, Carbonate oder Phosphate vor
- Es gibt 200 verschiedenen Mineralien die Lanthanoide enthalten
- Die wichtigsten allerdings sind Bastnäsit, Monazit und Xenotim

Allgemeines

- Bastnäsit
- LnFCO_3
- Wird hauptsächlich in China, USA und in Brasilien abgebaut
- Eine typische Verteilung des Bastnäsits →

Element	typischer Anteil
Lanthan	33.2 %
Cer	49.1 %
Praseodym	4.3 %
Neodym	12 %
Samarium	0.8 %
Europium	0.12 %
Gadolinium	0.17 %
Terbium	160 ppm
Dysprosium	310 ppm
Holmium	50 ppm
Erbium	35 ppm
Thulium	8 ppm
Ytterbium	6 ppm
Lutetium	1 ppm

Allgemeines

- Monazit
- (Ln,Th)PO₄
- Beim Monazit wird wegen geringer Konzentration Monazitsand genommen
- Enthält hauptsächlich die leichteren Lanthanoide
- Größte Abbaustätten in Westaustralien, Südafrika und Brasilien
- Typische Zusammensetzung des Monazits →

Element	typischer Anteil in %
Lanthan	20
Cer	43
Praseodym	4.5
Neodym	16
Samarium	2.5
Europium	0.1
Gadolinium	1.5
Terbium	0.05
Dysprosium	0.6
Holmium	0.05
Erbium	0.2
Thulium	0.02
Ytterbium	0.1
Lutetium	0.02
Yttrium	2.5
Thorium	9

Allgemeines

- Xenotim
- LnPO_4
- Enthält im gegensatz zum Monazit die schweren Lanthanoide
- Wird in Australien und Brasilien abgebaut
- Typische Zusammensetzung des Xenotims →

Element	typischer Anteil in %
Lanthan	0.5
Cer	5
Praseodym	0.7
Neodym	2.2
Samarium	1.9
Europium	0.2
Gadolinium	4
Terbium	1
Dysprosium	8.7
Holmium	2.1
Erbium	5.4
Thulium	0.9
Ytterbium	6.2
Lutetium	0.4
Yttrium	60.8

Gewinnung

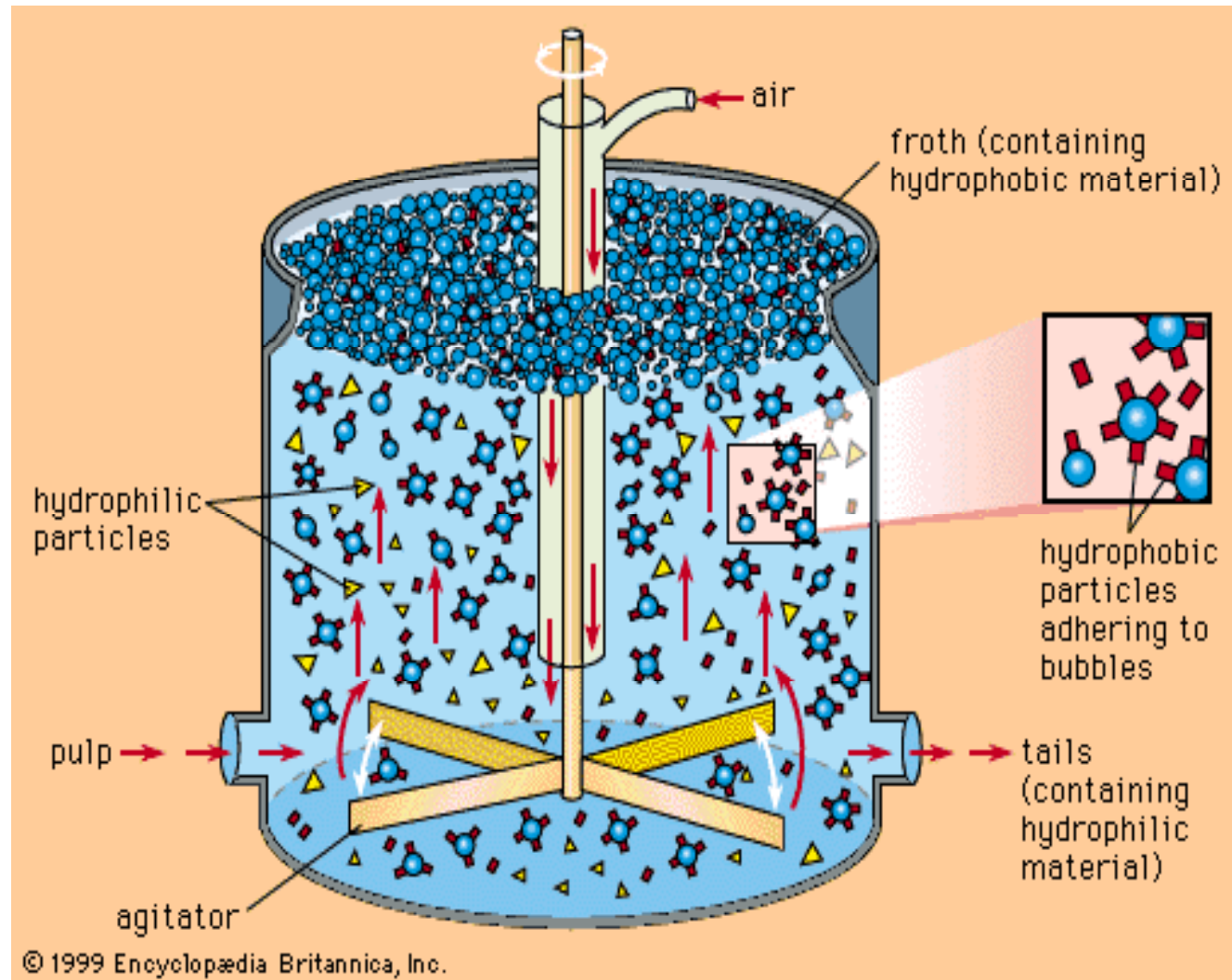
- Mittels physikalischer Trennverfahren von Begleitstein getrennt (aufgrund verschiedener Eigenschaften → Dichte, Verhalten im Elek.feld)
- Zu den wichtigsten Gewinnungsverfahren gehört die Flotation mit anschließendem säure oder basen Aufschluss

Gewinnung

- Flotation
- Zur Flotation wird das Mineral in ein Becken mit H₂O getan
- Von unten wird Luft hineingeblasen
- Hierzu wird ein Flotationsmittel gegeben (Seifen, Ölsäuren oder langkettige Amine)
- Das Flotationsmittel bewirkt eine hydrophobe Oberfläche auf den Erzteilchen
- Die Erzteilchen werden so nach oben befördert und können abgeschöpft werden

Gewinnung

- Flotation



Gewinnung

- säure Aufschluss
- Die Erzteilchen werden in 120-230 °C konz. H₂SO₄ gelöst
- Von schwerlöslichen Salzen wie SiO₂ oder TiO₂ getrennt
- Die Lösung wird in Eiswasser mit Ammoniak versetzt um Thorium als basisches Salz zu fällen
- Anschließend können die Lanthanoide mit Oxalsäure gefällt werden
- Durch Erhitzen werden die Oxalate in Oxide überführt

Trennung

- Lanthanoide kommen in Mineralien stets gemischt vor
- Da diese ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzen erwies sich die Trennung in der Vergangenheit als schwierig
- Zur Trennung von Lanthanoiden werden Fraktionierungen genutzt (wiederholte systematische Phasentrennung)
- Hierbei werden die relevanten unterschiedlichen Eigenschaften genutzt → **Löslichkeit, Basizität, Oxidationszahl, Komplexbildungsverhalten** und **Ionenaustauschverhalten**

Trennung

- Ionenaustausch
- Für die Trennung der Lanthanoide werden Ionenaustauschsäulen benutzt
- In diese wird eine Lösung aus Lanthanidsalzen hineingegeben
- In der Säule befindet sich polymeres Trägermaterial, welches Ionentausch fähige Gruppen enthält → z.B. SO₃H
- Die vorhanden Protonen werden mit den Lanthanoid-Ionen getauscht



Trennung

- Ionenaustausch
- Dabei wird ausgenutzt, dass das Bestreben diese Reaktion einzugehen vom Lutetium zum Lanthan hin wächst (mit steigendem Ionenradius)
- Es wird eine räumliche Aufteilung der Lanthanoid-Ionen erreicht
- Das reicht jedoch für eine vollständige Trennung nicht aus
- Des weiteren wird ausgenutzt, dass die Lanthanoid-Ionen verschieden stark mit anionischen Komplexbildner (HA) reagieren
$$\text{LnR (s)} + 4 \text{ HA (aq)} \longrightarrow \text{HLnA}_4 \text{ (aq)} + 3 \text{ HR (s)}$$
- Anschließend wird die Säule mit einem geeigneten Komplexbildner gewaschen (z.B. EDTA)
- Man erhält die Lanthanoide von Lutetium bis zum Lanthan

Quellen

- <http://www.chemieunterricht.de/dc2/lanthan/trennung.htm>
- <http://www.chemieunterricht.de/dc2/lanthan/geschich.htm>
- <http://www.chemieunterricht.de/dc2/lanthan/vorkomm.htm>
- <http://www.chemieunterricht.de/dc2/lanthan/gewinn.htm>
- <http://de.wikipedia.org/wiki/Lanthanoide>
- <http://media-2.web.britannica.com/eb-media/34/1534-004-5BBDA0CA.gif>