

Gewinnung und Trennung von Lanthanoiden

Von
Sascha Hacker
und
Hendrik Ebbing

Inhalt

- I. Geschichte
- II. Allgemeines
- III. Trennungs-Verfahren
- IV. Anwendungsgebiete
- V. Quellen

I. Geschichte

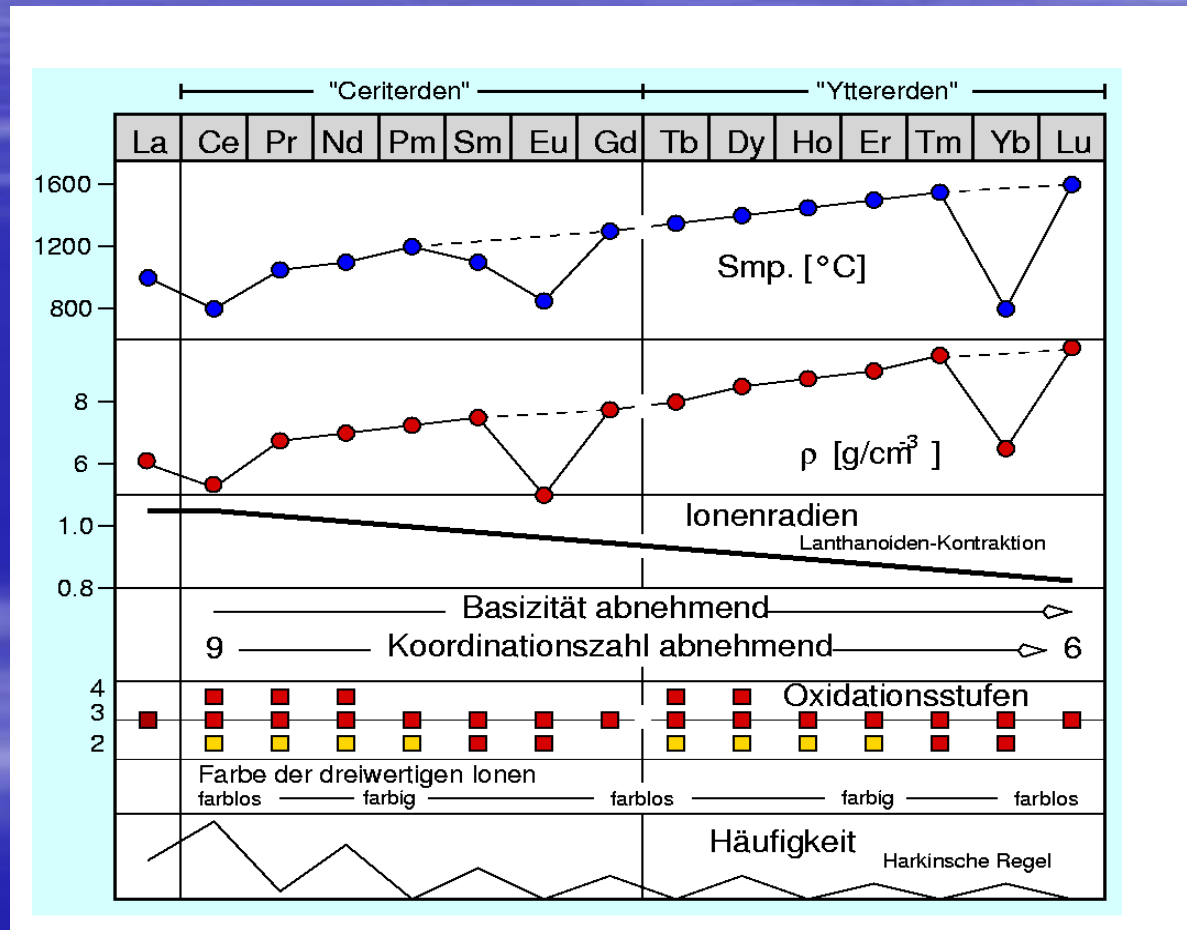
- Yttererde wurde 1794 von JOHAN GADOLIN (Finnland) entdeckt.
- Ceriterde 1803 von JÖNS JACOB BERZELIUS (Schweden) entdeckt.
- 1826 Mosander bemerkt ein zusätzliches Oxid im Cerit. Erst 13 Jahre später isoliert er Lanthan
- 1839 - 1843 Trennung einer Ceriterde in Cer-, Disprosium und Lanthanoxid
- 1839 Entdeckung von Lanthan
- 1840 Entdeckung von Disprosium
- 1843 Entdeckung von Yttrium, Erbium und Terbium aus der von Johan Gadolin 1794 entdeckten Yttererde.

II. Allgemeines

Ceriterden						
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
(Cer)	(Praseodym)	(Neodym)	(Promethium)	(Samarium)	(Europium)	(Gadolinium)
Yttererden						
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
(Terbium)	(Dysprosium)	(Holmium)	(Erbium)	(Thullium)	(Ytterbium)	(Luthetium)

- Die Elemente Lanthangruppe sind aufgrund ihrer Eigenschaften nochmals in zwei Gruppen unterteilt in die Ceriterden und die Yttererden

II. Allgemeines



II. Allgemeines

Kontinuierliche Verläufe

- Lanthanoidenkontraktion, kontinuierliche Abnahme der Ionen- (z.B. für Ln^{3+}) und Atomradien
- Da die f-Niveaus nicht ausgedehnt sind, ist die Zahl der f-Elektronen für die Chemie der Elemente praktisch ohne Bedeutung
- der CN Verbindungen
- Abnehmende Basizität der Oxide und Hydroxide (vgl. z.B. Ba-Ca)

II. Allgemeines

Diskontinuierliche Verläufe

- Zunehmende Stabilität durch verschiedene e-Konfigurationen
 - f^0 (alle f-Orbitale unbesetzt),
 - f^7 (alle f-Orbitale halbbesetzt)
 - f^{14} (vollständig gefüllte f-Orbitale)
 - ⇒ f^0 bis f^7 *Ceriterden*
 - ⇒ f^8 bis f^{14} *Yttererden*
- Schmelzpunkt (und Siedepunkte) zeigen Minima bei Europium und Ytterbium
- Die Dichte hat ebenfalls ihr Minima bei Europium und Ytterbium, die metallischen Radien haben umgekehrt Maxima bei diesen Elementen

II. Allgemeines



- Farbe der Ionen Ln^{3+} : In der Mitte der beider Gruppen sind die Ionen farbig (meist rot-violette, blasser Farben). Folge von f->f-Übergängen (wie d-d bei ÜM -Ionen) (gleich im Detail, für Anwendungen wichtig)
- Vorkommen Die Lanthanoide kommen in zwei wichtigen Mineralklassen vor. Die Häufigkeit folgt (wie bei allen Elementen) der sogenannten Harkinsche Regel, nach der Elemente mit geraden Kernladungszahlen häufiger. Wegen der chemischen Ähnlichkeit ist dieser Gang besonders deutlich zu verfolgen. Das Vorkommen in den beiden Gruppen sehr unterschiedlich:

III. Trennverfahren

Das Hauptproblem bei der Gewinnung der Lanthanoide ist deren Trennung

- Da die Lanthanoiden in Mineralien stets miteinander vermischt vorkommen, mußten **Trennverfahren** entwickelt werden, um die einzelnen Elemente nutzen zu können.
- Früher wurde zur Trennung der Lanthanode deren Unterschiede in sachen:
 - Unterschiede in der Löslichkeit
 - Variation der Basizität
 - unterschiedliche Tendenz zur Komplex- bzw. AdduktbildungZur Trennung ausgenutzt
- Heutzutage findet hauptsächlich der Ionenaustausch zur Trennung der Lanthanoide Anwendung

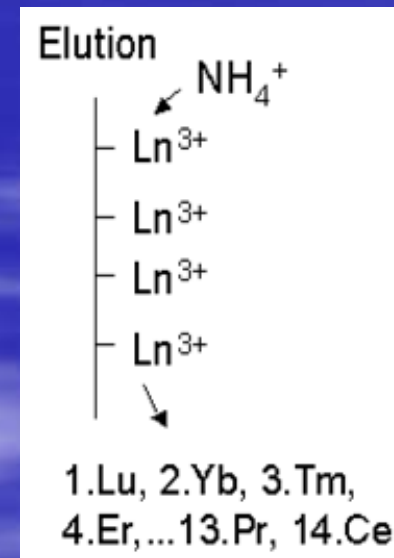
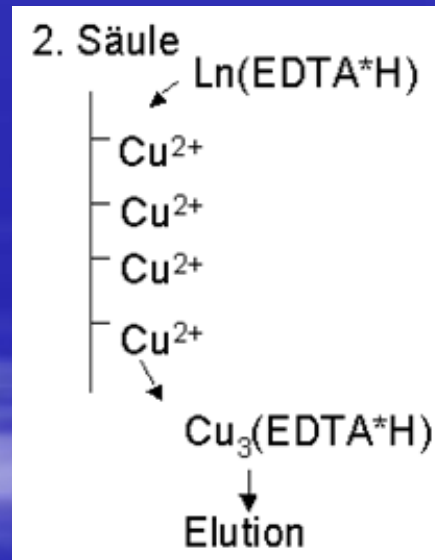
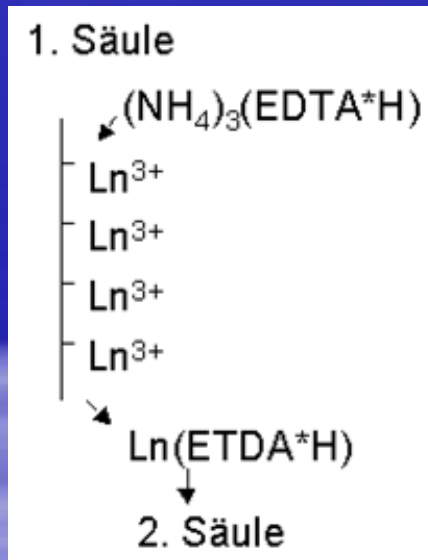
III. Trennverfahren

- Der moderne Gesamtproduktionsprozeß läuft heute über Ionenaustausch Chromatographie etwa nach den folgenden Schritten
 - Mahlen
 - Lösen bei 150°C in 50%iger NaOH ---> Ln(OH)₃ (schwerlöslich)
 - Auflösen der Hydroxide in HNO₃
 - Trennung per Ionenaustausch (kombiniert mit Komplexbildung): Auf organischen Austauschersäulen (z.B. auf Ammonium-Polystyrol-Sulfonat) verbleiben die verschiedenen Lanthanoiden an unterschiedlichen Stellen der Säule. Nach der Elution mit Komplexbildnern wie z.B. EDTA wird bereits eine gute Trennung erreicht.
 - Zur Gewinnung der Elemente werden die Fluoride mit Calcium oder die Chloride elektrolytisch reduziert.
- Die Weltjahresproduktion am Lanthanoiden beträgt insgesamt ca. 50 000 t.



III. Trennverfahren

- Die schwersten Lanthanoide treten beim Ionenaustauschverfahren als erstes aus der Säule aus, die leichteren folgen.



IV. Anwendungen

Verwendung:

Als Verwendung gibt es viele Beispiele, hier sollen nur einige genannt werden, um einen Eindruck zu vermitteln, in welchen Bereichen uns die Lanthanoide, oft unbekannterweise begegnen:

- **Cer:** ist im "Feuerstein" von Feuerzeugen enthalten, ebenso als Oxid in selbstreinigenden Öfen und als Katalysator beim Cracken.
- **Praseodym:** finden wir in gelb gefärbtem Glas, z. B. in Schweißerschutzbrillen
- **Neodym:** ist ebenfalls Bestandteil der Schweißerschutzbrillengläser und wird in Feststofflasern an Stelle von Rubinen eingesetzt sowie im YAG:Nd³⁺-Laser.
- **Promethium:** dient als Wärmequelle in (unbemannten) Satelliten und Raumsonden.
- **Samarium:** findet als Permanentmagnet Anwendung, z.B. in Kopfhörern.

IV. Anwendungen

- **Europium:** dient als Neutronenabsorber in Kernkraftreaktoren, aber auch als Aktivator der roten Leuchtstoffe in der Fernsehröhre und in Leuchtstoffröhren.
- **Gadolinium:** findet man auch in der Fernsehröhre als Co-Aktivator der grünen Leuchtstoffe.
- **Terbium:** wird als Lasermaterial eingesetzt und als grüner Leuchstoff in der Lichttechnik.
- **Dysprosium:** ist als Neutronenabsorber in Kernkraftreaktoren zu finden.
- **Holmium:** ist nur in Legierungen anzutreffen. Allgemein sind die Lanthanoiden häufig in Legierungen anzutreffen, sie machen Stahl leichter verarbeitbar.

IV. Anwendungen

- **Erbium:** ist in fotografischen Filtern enthalten.
- **Thulium:** dient auch in Kernkraftwerken als Neutronenabsorber.
- **Ytterbium:** Einige Isotope erzeugen Röntgenstrahlen ohne Elektrizität, z.B. in tragbaren Röntgenapparaten.
- **Lutetium:** ist ein Katalysator beim Cracken und Polymerisieren.

VI Quellen

- Riedel Anorganische Chemie
- www.ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/metalle_7_1.html
- www.girmet.ru/~unimet/kyrgyz.htm
- www.wikipedia.org/wiki/Lanthan