

Kapitel 3 Die 3. Gruppe Scandium, Yttrium, Lanthan, Actinium, die Lanthaniden, die Actiniden und die superschweren Elemente

Sc (21)			
Y (39)			
La (57)	Ce(58) Lu(71)		
Ac (89)	Th(90) Lr(103)	Rf (104) Ds (110)	

3.1 Historisches

1789	M.H. Klaproth	Uran (U) aus Peckblende isoliert
1790	C. G. Mosander	Lanthanoxid aus Cernitrat abgetrennt
1794	J. Gadolin	neues Mineral (Erde) „Yttria“ (Mischung von Metalloxiden) oder Yttererde
1828	F. Wöhler	stark verunreinigte Probe von Y aus YCl_3
1828	J. J. Berzelius	Thorium (Th) isoliert
1839	C. G. Mosander	Isoliert Cer (Ce) aus Yttererde
1843	C. G. Mosander	isoliert aus „Yttria“ Yttriumoxid
1879	L.F. Nilson	entdeckt ein neues Oxid „Scandia“
1899	A.L. Debiere	Ac in Uranerzen
1907		Lutetium (Lu) wird als letztes stabiles Ln-Element isoliert
1923		Lanthan elektrolytisch dargestellt
1937		Scandium durch Elektrolyse
1947		Erster Nachweis von Promethium (${}_{61}Pm$)
1940-61		Neptunium (Np) bis Lawrencium (Lr) (Transurane), z.B. ${}^{238}U + {}^1_0n = {}^{239}Np$; $Cf + {}^{10}B + {}^{11}B = Lr$

3.2 Häufigkeit /Vorkommen

Häufigkeit (in der Erdkruste):

Sc	Y	La	Ac
25 ppm	31 ppm	35 ppm (vgl. Co 29 ppm)	sehr selten ^a

^a Wichtige Isotope: ${}^{227}Ac$ mit HWZ von 21.77 a, ${}^{226}Ac$ HWZ 1.2 Tage

Lanthaniden: Häufigkeit variiert zwischen 0.2 ppm (Eu) und 31 ppm (Ce), viele liegen bei ca. 7 ppm. Also sind die Elemente nicht sehr selten, sie sind eher weit verstreut und damit schwer auffindbar. ${}^{147}Pm$ ist das stabilste Isotop des Promethiums mit einer HWZ von 2.62 Jahren.

Actiniden: Nur Thorium (Th) mit 8.1 ppm, Protactinium (Pa) (extrem selten), Uran (U) mit 2.3 ppm und Plutonium (extrem selten) kommen natürlich vor.

Vorkommen:

Thorveitit Sc_2SiO_7

aus der Urangewinnung Sc_2O_3

Ytterspat MPO_4 (M = Lanthaniden + Lanthan + Yttrium)

Gadolinit $M_2(III)M_3(II)Si_2O_{10}$ (M = Lanthaniden + Lanthan + Yttrium)

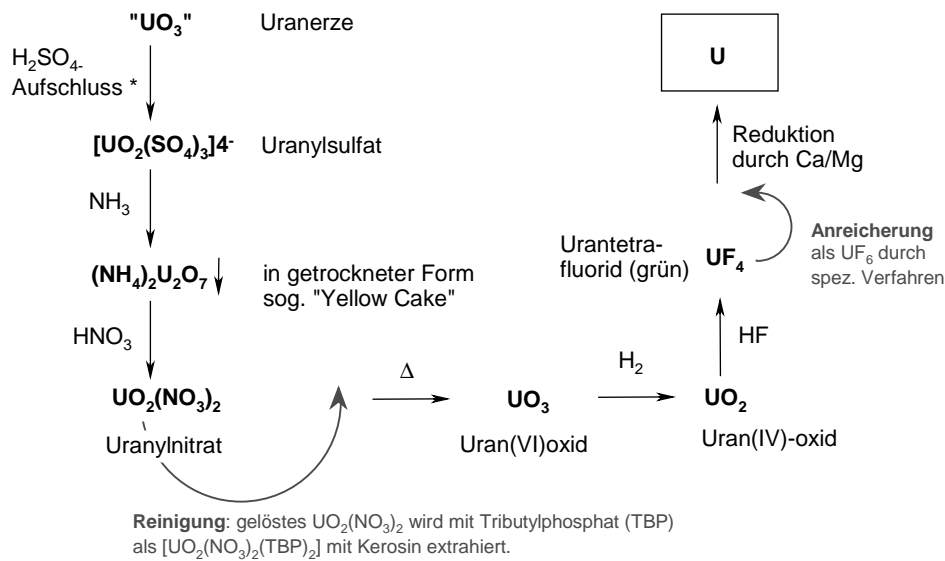
Monazit MPO_4 (M = Lanthaniden + Lanthan + Yttrium + Thorium!)
 Bastnäsit MCO_3F (M = Lanthaniden + Lanthan + Yttrium)
 Peckblende: UO_2 ; Uranitit: $U_3O_8 = UO_2 \cdot 2UO_3$; Uranothorit: Th-, U-Silikat.

3.3 Darstellung und Verwendung

Darstellung:

Scandium wird aus Thorveitit oder Uranerzen gewonnen – keine technische Verwendung
 Yttrium und Lanthan lassen sich aus Lanthanidenmineralien isolieren. Die Auftrennung der Lanthanide und Actinide (sehr ähnlich) erfolgt durch Säulenchromatographie (mittels $(NH_4)_3(EDTA \cdot H)$ und $Cu_3(EDTA \cdot H)_2$ -Lsg.)

Uran:



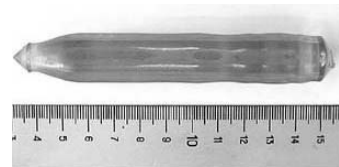
* alternativ Soda-Aufschluss

Schema 3.1 Urangewinnung

Verwendung:

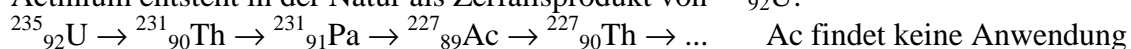
Yttrium + Europium für rote Leuchtstoffe in Bildröhren. Granate wie $Y_3Fe_5O_{12}$ werden als Mikrowellenfilter in Radarsystemen verwendet. $YBaCu_3O_{7-x}$ ist als **Hochtemperatur-Supraleiter** weltberühmt. YVO_4 u.a. Verbindungen als Lasermaterialien (YAG Laser = *Yttrium Aluminium Garnet*). Granat: $A^{II}_3B^{III}_2Si_3O_{12}$; YAG = Yttriumaluminiumgranat: $Y_3Al_5O_{12}$; Nd-YAG: mit Nd dotiert = Y durch Nd ersetzt (unter 1%). YIG = Yttriumeisengranat in der Hochfrequenztechnik

Nd-YAG Kristall



Lanthanoxide als optische Gläser mit hohem Brechungsindex.

Actinium entsteht in der Natur als Zerfallsprodukt von $^{235}_{92}U$:



U und in geringem Maß Pu werden in Kernreaktoren verwendet. Beim U muss dazu das Isotop ^{235}U zu mindestens 3% im entsprechenden Material vorkommen. Natürliches Uran enthält aber (derzeit!) nur ca. 1% ^{235}U (Rest ^{238}U , ca. 99%) und muss angereicht werden. Die **Anreicherung** erfolgt in Form von UF_6 (Gasttrennverfahren und Flüssigextraktion).

Abgereichertes Uran (*depleted uranium*; im Wesentlichen ^{238}U) ist im Prinzip nutzlos (radioaktiv: α -Strahler) und muss endgelagert werden. Verwendung für Munition ergibt sich aus der hohen Dichte von Uran von 18.97 g/cm^3 (vgl. Fe: 7.874 , Pb: 11.342 g/cm^3) und der sich daraus ergebenden Durchschlagskraft.

Halbwertszeiten von Uranisotopen:

$^{235}\text{U} = 700$ Mio. Jahre

$^{238}\text{U} = 4500$ Mio. Jahre

$^{234}\text{U} = 25000$ Jahre

3.4 Eigenschaften der Elemente

In ihren Eigenschaften ähnelt das Yttrium und das Lanthan sehr stark den Lanthaniden, das Actinium erwartungsgemäß den Actiniden. Es sind silberglänzende, unedle, reaktionsfreudige Metalle. Laufen an der Luft an.

Alle Actiniden-Elemente sind **radioaktiv**. Bis auf Th, Pa und U (primordiale Elemente) müssen alle künstlich hergestellt werden.

Strukturen: Sc, Y und La haben hcp-Strukturen.

Die spezifischen Widerstände der drei Elemente (ca. $60 \mu\Omega$) sind deutlich höher als die von Al (ca. $2 \mu\Omega$) was auf die deutlich reduzierte Verfügbarkeit des d-Elektrons hinweist

Strukturen der Lanthanide: kubisch oder hexagonal dichte Kugelpackungen mit Ausnahme von Sm und Eu: kubisch innen zentriert.

3.5 Elektronenkonfiguration /Oxidationstufen /Atom-, Ionenradien, Elektronegativität

Nach dem Edelgas Xenon (dessen „volle“ Elektronenkonfiguration im folgenden als [Xe] bezeichnet wird) erfolgt der sukzessive Einbau von 2 6s-Elektronen (Cäsium und Barium). Die Lanthaniden

Konfiguration	Sc [Ar]3d ¹ 4s ²	Y [Kr]4d ¹ 5s ²	La [Xe]5d ¹ 6s ²	Ac [Rn]6d ¹ 7s ²
Oxidationsstufe(n)	III	III	III	III
Metallradius	162 pm	180 pm	187 pm	-
Ionenradius M(III)	74.5 pm	90 pm	103.2 pm	112 pm
EN	1.3	1.2	1.1	1.1

Elektronenkonfiguration und Oxidationsstufen der Lanthaniden

La III [Xe]5d ¹ 6s ^{2*}	Ce (III), IV [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ^{2*}	Pr III, (IV) [Xe]4f ³ 5d ⁰ 6s ²	Nd III [Xe]4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	Pm III [Xe]4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²
Sm II, III [Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	Eu II, III [Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	Gd III [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ^{2*}	Tb III, IV [Xe]4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	Dy III [Xe]4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²
Ho III [Xe]4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	Er III [Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	Tm II, III [Xe]4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	Yb II, III [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	Lu III [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ^{2*}

Elektronenkonfiguration und Oxidationsstufen der Actiniden

Ac III [Rn]6d ¹ 7s ^{2*}	Th IV [Rn]6d ² 7s ^{2*}	Pa III, IV [Rn]5f ² 6d ¹ 7s ^{2*}	U III, IV, V, VI [Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ^{2*}	Np III, IV [Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²
Pu III, IV [Rn]5f ⁶ 6d ⁰ 7s ²	Am III, IV [Rn]5f ⁷ 6d ⁰ 7s ²	Cm III, IV [Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ^{2*}	Bk III, IV [Rn]5f ⁹ 6d ⁰ 7s ²	Cf III, IV [Rn]5f ¹⁰ 6d ⁰ 7s ²
Es III, IV [Rn]5f ¹¹ 6d ⁰ 7s ²	Fm III, IV [Rn]5f ¹² 6d ⁰ 7s ²	Md III, IV [Rn]5f ¹³ 6d ⁰ 7s ²	No III, IV [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ²	Lr III, IV [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ^{2**}

Anmerkung: Die Elektronenkonfigurationen sind nicht zum Auswendiglernen !!! Erstens ergeben sie sich aus dem Atombau, die Ausnahmen * ergeben sich aus der Bevorzugung voller f⁴, halbvoller f⁷ oder leerer f⁹ Unterschalen und sind natürlich nur möglich wenn der Wechsel von d nach f oder umgekehrt für ein Elektron nicht allzu viel Energie kostet.

3.6 Verbindungen und Reaktionen

- Die Elemente sind recht reaktiv, was ihrem stark elektropositiven Charakter geschuldet ist. Sie reagieren an der Luft – werden matt. Sie reduzieren Wasser unter Bildung von H₂ und sind in verdünnten Säuren löslich. Die Verbindungen der recht elektropositiven Elemente sind als überwiegend ionisch zu beschreiben. Damit unterscheiden sie sich wesentlich von der Chemie der d-Block-Elemente, obwohl sie formal deren erste Vertreter sind.. Das Scandium, als kleinstes Element verhält sich daher eher wie Aluminium.
- Bei den Lanthaniden und Actiniden (incl. La und Ac) fällt dabei auf, dass die f-Elektronen nicht (oder nur sehr wenig) in die Bindung involviert sind. Im Gegensatz etwa zu den d-Blockelementen. Das sieht man auch an der überwiegenden Oxidationsstufe +III
- Sehr deutlich ist das in Absorptionsspektren von Lanthanid-Verbindungen im Vergleich zu Verbindungen der d-Blockelemente zu sehen. Während die Elektronenabsorptionsbanden von d-Blockelementen (**d-d-Übergänge** oder Ligandenfeld-Übergänge) breit sind (mehrere 100 cm⁻¹), was auf die Bindungsbeteiligung der involvierten d-Elektronen (Metall-Ligand-Bindungen), sind die Banden von Lanthaniden (**f-f-Übergänge**) extrem scharf (keine Wechselwirkung)

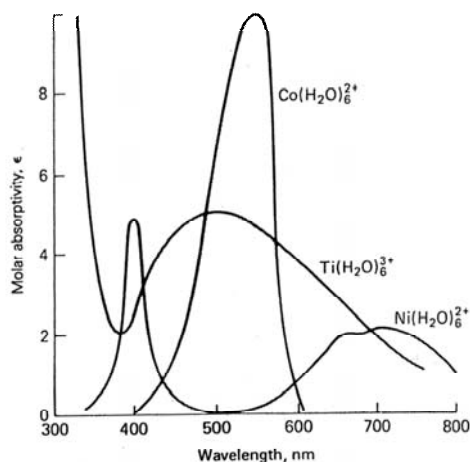


Abb. 2.2 Absorptionsspektren einiger wässriger Lösungen von d-Block-Elementen als Beispiele für Absorptionsbanden die von d-d-Übergängen herrühren.

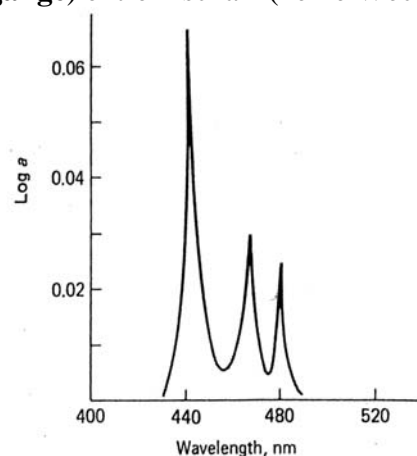


Abb.2.3 Absorptionsspektrum einer 1% wässrigen PrCl₃-Lösung als Beispiel für Absorptionsbanden die von f-f-Übergängen herrühren.

Exkurs: Radioaktivität – War nicht Stoff der Vorlesung, sondern wurde bereits im 1. Semester abgehandelt – Lesen Sie es sich trotzdem mal durch – Ob Sie noch Alles wissen

Radioaktivität – Definitionen - Allgemeines

Als **Radioaktivität** bezeichnet man die **spontane Emission** von Strahlung durch einige Elementisotope = **Radionukleide**. Nicht alle Isotope eines Elementes müssen dabei radioaktiv sein. Als Strahlung werden α -Teilchen (Helium-Kerne), Elektronen (β - oder γ -Strahlung) oder Neutronen emittiert. Zudem geht der Zerfall unter Entstehung eines neuen Isotops mit einem Massenverlust einher. Dieser Verlust entspricht der emittierten Energie nach der Einstein-Beziehung $E = m \cdot c^2$.

Es gibt: natürliche (primordiale oder kosmogene) und künstliche **Radionukleide** (Radioisotope):

primordiale (bei der Entstehung des Universums), z.B. ^{40}K : Halbwertszeit (HWZ) 1280 Mio a, β -Strahler.

kosmogene (durch sekundäre kosmische Phänomene entstanden), z.B. ^3H (Tritium) HWZ 12.3 a, β -Strahler, ^{14}C HWZ 5736 a, β -Strahler.

künstliche (durch Menschen erzeugte Isotope), z.B. ^{60}Co β - und γ -Strahler in der Medizin. ^{134}Cs HWZ 2.04 a, β - + γ -Strahler, ^{137}Cs HWZ 30 a, β - + γ -Strahler (\rightarrow Cernobyl), ^{239}Pu HWZ 24390 a, α -Strahler.

Die **Zerfalls-Aktivität** von solchen Isotopen wird in Becquerel gemessen
= 1 Bq = 1 Aktivität/s

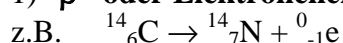
Eine andere (und davon unterschiedliche) Einheit ist die **biologische Strahlenwirkung**:
100 rem (*roentgen equivalent men*) = 1 Sv (Sievert)
= effektive Äquivalentdosis entsprechend der unterschiedlichen Wirkung der verschiedenen Strahlungsarten.

Dabei ist die effektive Strahlenbelastung, die in Deutschland zu erwarten ist, wie folgt:

Strahlungsart	Dosis	Bemerkungen
primordiale Strahlung (Boden)	ca. 0.4 mSv/a	Deutschland im Mittel
primordiale Strahlung (Trinkwasser, Luft)	ca. 1.7 mSv/a	Bestrahlung von innen !
kosmogene Strahlung	ca. 0.3 mSv/a	bei N.N.
	ca. 0.008 mSv/h	im Flugzeug auf 12000 m
künstliche Strahlung	ca. 1.5 mSv/a	
davon 95% Röntgendiagnostik, Rest kerntechnische Anlagen incl. Cernobyl 0.02 mSv/a und Kernwaffenversuche 0.01 mSv/a		Quelle: Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie.

Radioaktive Zerfallsreihen - Reaktionstypen:

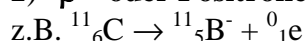
1) **β^- - oder Elektronenemission:**



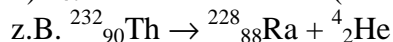
Reaktionspartner: $^{14}_6\text{C} = 14.003242 \text{ u}$, $^{14}_7\text{N} = 14.003074 \text{ u}$ / Massenverlust = 0.000168 u

Energie nach $E = m \cdot c^2$: $931 \text{ MeV/u} \cdot 0.000168 \text{ u} = 0.156 \text{ MeV}$ (kinetische Energie des e^-)

2) **β^+ - oder Positronenemission:**



3) **α -Teilchenemission** (bei schweren Elementen sehr häufig):



4) **γ -Emission während des α -Zerfalls:**

z.B. $^{238}_{92}\text{U} \rightarrow ^{234}_{90}\text{Th} + ^4_2\text{He}$ (sollte 4.18 MeV haben, hat aber 4.13 MeV kinetische Energie) der Rest 0.05 MeV wird als Strahlung der Wellenlänge 25 pm abgestrahlt.

Stabilität und Halbwertszeit - Kinetik

Die Strahlungsemission ist ein spontaner, von Druck und Temperatur unabhängiger Prozess:
Kinetik:

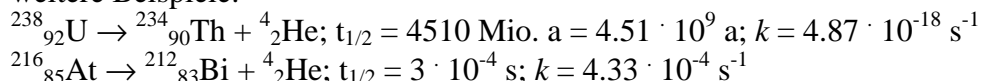
$$\text{Anzahl der Zerfälle / Zeit} = -\Delta n (\text{Anzahl der zerfallenen Kerne}) / \Delta t = k \cdot n$$

Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung: $n = n_0 \cdot e^{-kt_{1/2}}$
 $2 = e^{+kt_{1/2}}$
 $t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.693 / k$

($t_{1/2}$ = Halbwertszeit (HWZ); k = Geschwindigkeitskonstante)

Beispiel: Zerfall von $^{14}_6\text{C}$, $t_{1/2} = 5570$ Jahre (a) (Altersbestimmung)

weitere Beispiele:



Exkurs: Die Superschweren Elemente

Auf die Actiniden folgen die sogenannten superschweren Elemente. Diese sind in der Folge von Lawrencium (Lr) Elemente die die 6d-Schale füllen, also d-Block-Elemente und daher die (bislang) schwersten Homologen von Titan, Vanadium, Chrom etc. Da ihre Darstellung schwierig ist und bisher nur winzige Mengen gewonnen werden konnten spielen sie in der Chemie keine Rolle und werden daher hier abgehandelt.

Z	Kürzel	Name	Bemerkungen
103	Lr	Lawrencium	letztes Actiniden-Element (benannt nach Ernest Lawrence, N.P. 1939)
104	Rf	Rutherfordium	nach Sir Ernest Rutherford (N.P. 1908) vormals Dubnium
105	Db	Dubnium	(vormals Hahnium) nach Dubna, Name für Russland. außerdem Sitz einer Forschungseinrichtung für Schwerionen
106	Sg	Seaborgium	nach G. T. Seaborg (N.P. 1951)
107	Bs	Bohrium	nach N. Bohr (N.P. 1922)
108	Hs	Hassium	1984 entdeckt am GSI, nach Hessen. Darmstadt ist der Sitz des GSI (Gesellschaft für Schwerionenforschung)

			http://www.gsi.de/
109	Mt	Meitnerium	1982 am GSI entdeckt, nach Lise Meitner (Eka-Iridium)
110	Ds	Darmstadtium	1994 entdeckt am GSI – seit 2003 Darmstadtium (Ds) (Eka-Platin)
111	Uuu	Unununium	Eka-Gold
112	Uub	Ununbium	Eka-Quecksilber
113	Uut	Ununtrium	Eka-Thallium
114	Uuq	Ununquatum	Eka-Blei (hier wird eine höhere Stabilität erwartet)

Interessant ist die Frage, wie ein neues Element von seinen Entdeckern nachgewiesen werden muss. Dies ist in einer IUPAC-Richtlinie festgelegt (*IUPAC = Union of Pure and Applied Chemistry*) und kann für die Elemente 110-112 im **IUPAC technical report 2001** nachgelesen werden: *Pure Appl. Chem. Vol. 73, No.6, pp. 959-967, 2001.*

Auf der Suche nach noch schwereren Elementen:

Aus theoretischen Berechnungen kann man herleiten, dass um das Element 114 und auch jenseits davon eine höhere Stabilität zu erwarten ist. Das liegt daran, dass sich auch die Kernteilchen (wie die Elektronen) in Aufenthaltsbereichen (Schalen) aufhalten, die 2 (1. Schale), 6 (2. Schale), 10 (3. Schale) oder 14 (4. Schale) Teilchen enthalten. Daraus entstehen die sogenannten **magischen Zahlen** für die Anzahl von Protonen und Neutronen: **2, 8, 20, 28, 40, 50, 82, 126, 184 ...**

Das Auftreten von magischen Zahlen bei Elementen hat immer eine erhöhte Stabilität bei solchen Kernen zur Folge. So sind die stabilsten Isotope: ^4_2He , $^{16}_8\text{O}$, $^{40}_{20}\text{Ca}$, $^{48}_{20}\text{Ca}$, $^{208}_{82}\text{Pb}$, $^{298}_{114}\text{Eka-Pb}$...

Des weiteren treten bei magischen Zahlen (bei der Ordnungszahl) besonders viele Isotope auf: ^{20}Ca hat 6 Isotope, ^{50}Sn hat 10 Isotope

