

1 Einleitung

1.1 Die Lanthanoide

Die Lanthanoide (Ln) sind die vierzehn *4f*-Elemente, die dem Lanthan (Ordnungszahl 57) folgen, von Cer (Ordnungszahl 58) bis zum Lutetium (Ordnungszahl 71). Zu den Lanthanoiden („dem Lanthan ähnlich“) gehören Cer (Ce), Praseodymium (Pr), Neodymium (Nd), Promethium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb) und Lutetium (Lu). Yttrium (Y, Ordnungszahl 39) und Scandium (Sc, Ordnungszahl 21) werden oft im Zusammenhang mit der Lanthanoid-Gruppe genannt, man spricht in diesem Fall von Seltenerdmetallen.^[1] Obwohl ihr Name es vermuten lässt, sind die Lanthanoide keine seltenen Elemente. Mit einem Massenanteil in der Erdkruste von 0,01% kommen sie im Vergleich zu Palladium, Rhodium oder auch Gold häufig vor (Ce: 60 ppm, Pd: 0,0004 ppm, Rh: 0,00006 ppm, Au: 0,0025 ppm).^[2] Die Lanthanoide mit gerader Ordnungszahl sind häufiger als die mit ungerader Ordnungszahl und folgen somit der Oddo-Harkins'schen Regel. Das häufigste *f*-Element ist Cer (Ordnungszahl 58), das ein höheres Vorkommen als Blei, Quecksilber oder Cadmium aufweist.^[3] Zusammen mit den Actinoiden, den *5f*-Elementen (An, Ordnungszahl 89-103), bilden die Lanthanoide den *f*-Block im Periodensystem der Elemente.

Die Lanthanoide sind in der Erdkruste zu finden und kommen in der Natur in Form von Salzen vor. Alle Seltenerdmetalle besitzen ähnliche Ionenradien und kommen in Mineralien oft verschwistert vor.^[4] Die Abtrennung und Isolierung der verschiedenen Lanthanoide ist sehr anspruchsvoll, da sie ähnliche strukturelle und elektronische Eigenschaften besitzen. Diese erfolgt aber meistens durch flüssig-flüssig Extraktion oder durch Ionenaustausch.^[3]

Einleitung

1.1.1 Elektronische Eigenschaften der Lanthanoide

Die Lanthanoide (und Actinoide) sind die Elemente, für welche die $4f$ (und $5f$) Orbitale schrittweise gefüllt werden. Beim Element Lanthan sind die $4f$ -Orbitale unbesetzt; das Elektron besetzt ein $5d$ -Orbital, da dieses niedriger in der Energie ist. Ab Cer werden die $4f$ -Orbitale gefüllt. Je mehr die $4f$ -Orbitalen gefüllt werden, desto kleiner wird der Ionenradius. Die Abnahme des Atoms- bzw. Ionenradius von Lanthan zu Lutetium wird als Lanthanoidenkontraktion bezeichnet. Die Lanthanoidenkontraktion lässt sich durch die Elektronenstruktur der Lanthanoide erklären. Je mehr die $4f$ -Orbitale mit Elektronen gefüllt werden, desto mehr steigt die Kernladung. Allerdings führt die diffuse Gestalt und die radiale Ausdehnung der $4f$ -Orbitale dazu, dass die Kernladung schlecht abgeschirmt wird. Bei steigender Kernladungszahl steigt auch die effektive Kernladung für die äußeren Elektronen, wodurch die Elektronenhülle kontrahiert wird.

Tabelle 1: Elektronenkonfiguration der Lanthanoide in der Oxidationsstufe 0, +III, +IV und +III, sowie Ionenradien in pm.^[5-6]

Ln	Atom	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺	Ln ²⁺	Ionenradius Ln ³⁺ (pm)
La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]		[Xe]5d ¹	103,2
Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹	[Xe]	[Xe]4f ² /4f ¹ 5d ¹	101,0
Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²	[Xe]4f ¹	[Xe]4f ² 5d ¹	99,0
Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³	[Xe]4f ²	[Xe]4f ⁴ /4f ³ 5d ¹	98,3
Pm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁴			97,0
Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵		[Xe]4f ⁶	95,8
Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶		[Xe]4f ⁷	94,7
Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷		[Xe]4f ⁷ 5d ¹	93,8
Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸	[Xe]4f ⁷	[Xe]4f ⁹ /4f ⁸ 5d ¹	92,3
Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹	[Xe]4f ⁸	[Xe]4f ¹⁰ /4f ⁹ 5d ¹	91,2
Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰		[Xe]4f ¹⁰ 5d ¹	90,1
Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹		[Xe]4f ¹¹ 5d ¹	89,0
Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²		[Xe]4f ¹³	88,0
Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³		[Xe]4f ¹⁴	86,8
Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴		[Xe]4f ¹⁴ /4f ¹³ 5d ¹	86,1
Y	[Kr]4d ¹ 5s ²	[Kr]		[Kr]4d ¹	90,0

Einleitung

Die $6s$ - und $5p$ -Orbitalen sind weiter ausgedehnt als die $4f$ -Orbitale, die somit nicht an den Bindungen teilnehmen können.^[5,7]

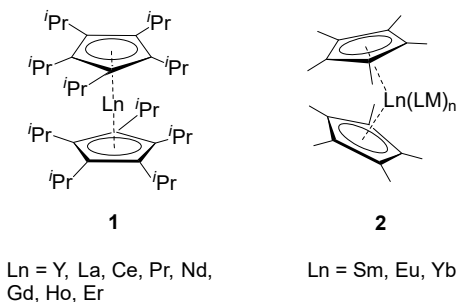
Die Elektronenkonfiguration der Lanthanoide (Ln^0) ist allgemein $[\text{Xe}]4f^n 5d^0 6s^2$. Ausnahmen bilden Lanthan und Cer, bei denen sich das erste Elektron im $5d$ -Orbital, das energetisch niedriger liegt als die $4f$ -Orbitalen, befindet. Für Gadolinium, dominiert der Effekt der halbgefüllten Schale und es befindet sich auch ein Elektron im $5d$ -Orbital. Bei Ionisierung werden erst die Elektronen der $6s$ - und $5d$ -Orbitale entfernt, so dass die Ln^{x+} -Ionen immer die Konfiguration $[\text{Xe}]f^n$ besitzen (Tabelle 1).^[5] Die Lanthanoide liegen bevorzugt in der Oxidationsstufe +III vor. Jedoch bilden sich bei den Leichtereren (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy) auch vierwertige Lanthanoid-Kationen Ln^{4+} . Da die Kernladung bei den früheren Lanthanoiden noch vergleichsweise klein ist, kann ein weiteres Elektron entfernt werden. Ebenso kann das vierte Elektron entfernt werden, wenn dann eine nicht- oder halbbesetzte f -Schale verbleibt (Ce, Tb) oder wenn durch Komplexbildung das Ln^{4+} -Ion stabilisiert wird (Nd, Dy).^[8-12] Vierwertige Kationen von Pr, Nd, Tb, und Dy werden nur im Festkörper beobachtet. Lediglich Ce^{4+} kommt in wässriger Lösung vor. Pr^{4+} , Nd^{4+} , Tb^{4+} und Dy^{4+} besitzen viel zu hohe Oxidationspotentiale und zersetzen sich im wässrigen Milieu unter Entwicklung von Sauerstoff.

Tabelle 2: Geschätzte Redoxpotentiale von Lanthanoidionen (V) vs. SHE, basierend auf experimentellen, spektroskopischen und thermodynamischen Daten (SHE = Standardwasserstoffelektrode).^[5-6]

Ln	$\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$	$\text{Ln}^{4+}/\text{Ln}^{3+}$
La	-3,1	
Ce	-3,2	1,7
Pr	-2,9	3,4
Nd	-2,6	4,6
Pm	-2,7	4,9
Sm	-1,55	5,2
Eu	-0,35	6,4
Gd	-3,9	7,9
Tb	-3,7	3,3
Dy	-2,5	5,0
Ho	-2,9	6,2
Er	-3,1	6,1
Tm	-2,3	6,1
Yb	-1,15	7,1
Lu	-2,7	8,5
Y	-2,8	

Einleitung

Divalente Lanthanoidhalogenide sind im Festkörper seit mehreren Jahren bekannt.^[13-15] In Lösung wurden aber zunächst nur die Komplexe von Nd^{2+} , Sm^{2+} , Eu^{2+} , Dy^{2+} , Tm^{2+} und Yb^{2+} isoliert.^[16-20] Es wurde lang vermutet, dass die weiteren Ln^{2+} -Verbindungen nicht isolierbar sind, da die bereits bekannten Tm^{2+} , Dy^{2+} und Nd^{2+} -Verbindungen sehr starke Reduktionsmittel und in etherischen Lösungsmitteln instabil sind.^[21-23] In den letzten Jahren wurden jedoch durch Reduktion von dreiwertigen Lanthanoidkomplexen weitere Ln^{2+} -Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Liganden isoliert (Schema 1).^[6,24-25]

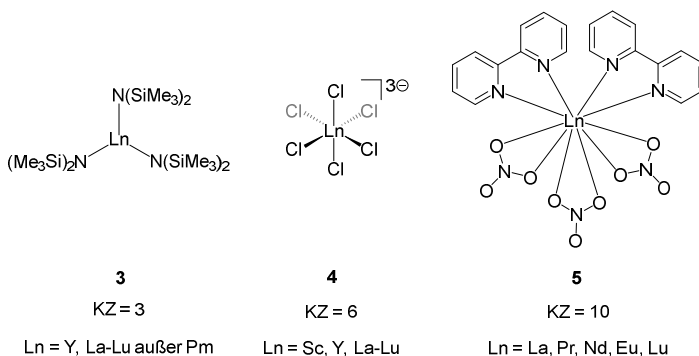


Schema 1: Zweiwertige organometallische Lanthanoid-Verbindungen. LM = etherische Lösungsmittel.

1.1.2 Koordinationschemie der Lanthanoide

Die Koordinationschemie der Lanthanoide ähnelt der der Gruppe 1 und 2, sowie der des *d*-Blocks.^[5,26] Bei den Lanthanoiden können die *4f*-Orbitale aufgrund ihrer geringen räumlichen Ausdehnung nur begrenzt mit Ligandenorbitalen wechselwirken, was den Einfluss der Ligandenfeld-Effekte stark einschränkt.^[7] Zusätzlich sind Lanthanoide im Gegensatz zu Übergangsmetallen nicht in der Lage, π -Bindungen zu bilden, weshalb Verbindungen mit $\text{M}=\text{O}$,

$M=N$ oder $M\equiv N$ Mehrfachbindungen nicht vorkommen.^[27] Es wird in der Literatur von Lanthanoiden mit Mehrfachbindung zu Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder auch Bor berichtet.^[28-30] Jedoch bilden Lanthanoide eher ionische als kovalente Bindungen aus und die Bestimmung einer Bindungsordnung ist daher schwierig. Die Lanthanoidkationen sind vergleichsweise groß und hohe Koordinationszahlen werden bei der Bildung von Komplexen erreicht ($KZ = 6-12$ oder höher).^[31] Die Koordinationszahl der Lanthanoide wird durch den sterischen Anspruch der Liganden bestimmt. Bei den kleineren und weniger sterisch anspruchsvollen Liganden wird die Koordinationssphäre der Lanthanoidkationen durch die maximale Anzahl an Bindungen abgesättigt (hohe Koordinationszahl). Beispiele für solche Liganden sind Halogenid- oder Hydroxidionen, Wasser, Thiocyanat aber auch mehrzählige Liganden mit einer großen Anzahl an Donoratomen sowie bei Terpyridin (terpy) oder auch Acetylacetonat (acac). Die voluminöseren Liganden sättigen die Koordinationssphäre der Lanthanoidkationen schon bei geringer Koordinationszahl ab und verhindern die Koordination weiterer Liganden. Beispiele für diese Liganden sind $-N(SiMe_3)_2$, $-CH(SiMe_3)_2$, $-C(SiMe_3)_3$ sowie sterisch anspruchsvolle Alkoxide und Aryloxide (Schema 2).^[27,31-34]



Schema 2: Ausgewählte Lanthanoid-Verbindungen der Koordinationszahl 3, 6 und 10.^[31,35]

Einleitung

Wie zuvor erwähnt, besitzen die Lanthanoide große Ionenradien, kommen aber bevorzugt in der Oxidationsstufe +III vor und sind deshalb, basierend auf der HSAB-Theorie (harte/weiche Lewis-Säure/Base), als harte Lewis-Säuren klassifiziert.^[36] Deswegen zeigen die Ln^{3+} -Ionen eine hohe Koordinationsaffinität zu harten Elektronendonoren wie Sauerstoff oder Fluor.^[5]

Lange Zeit galten *N*-Donor Liganden als zu weich für die Komplexierung mit Lanthanoid-Kationen. Mittlerweile wurden mehrere Seltenerdelemente mit stickstoffbasierten Liganden wie Aminen,^[37-40] Guanidin,^[41-43] *N*-Heterozyklen^[44-47] oder Schiffbasen^[48-50] isoliert. Dies führte zur Anwendungen in der Katalyse,^[43,51-52] der Medizin,^[53-56] der Leuchtstoffchemie^[57-59] oder der Magnechemie.^[60-61] Drei- und vierzählige, stickstoffbasierte Liganden haben sich auch bei der Auftrennung von nuklearen Abfällen als vielversprechend erwiesen.^[62-65]

1.2 Die nukleare Entsorgung

Die Behandlung nuklearer Abfälle ist von enormer Bedeutung, da 10 000 Tonnen pro Jahr sicher entsorgt werden müssen.^[66] Weniger als 5% des radioaktiven Brennstoffs wird während der Kernreaktion verbraucht, weswegen der nukleare Abfall aus 95,6% Uran besteht. Ursächlich dafür sind einige Zerfallsprodukte, die sehr gute Neutronenabsorber darstellen und damit in der Lage sind Kernreaktion zu stoppen. Neben Uran besteht der nukleare Abfall aus anderen hochradioaktiven Verbindungen wie Plutonium, minoren Actinoiden (MA) Americium, Curium, Neptunium und ihren langlebigen Spaltprodukten (z.B.: ^{99}Tc oder ^{129}I , Abbildung 1).^[67] Radioaktive Abfälle stellen ein langfristig massives Risiko für die Gesundheit von Mensch und Umwelt dar und die ordnungsgemäße Entsorgung der Abfälle ist von entscheidender Bedeutung.^[68]

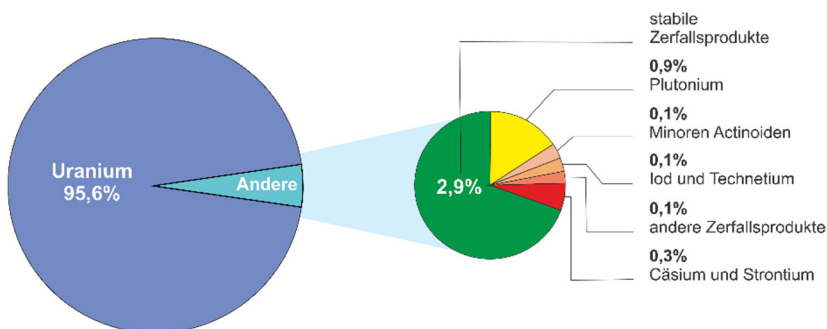


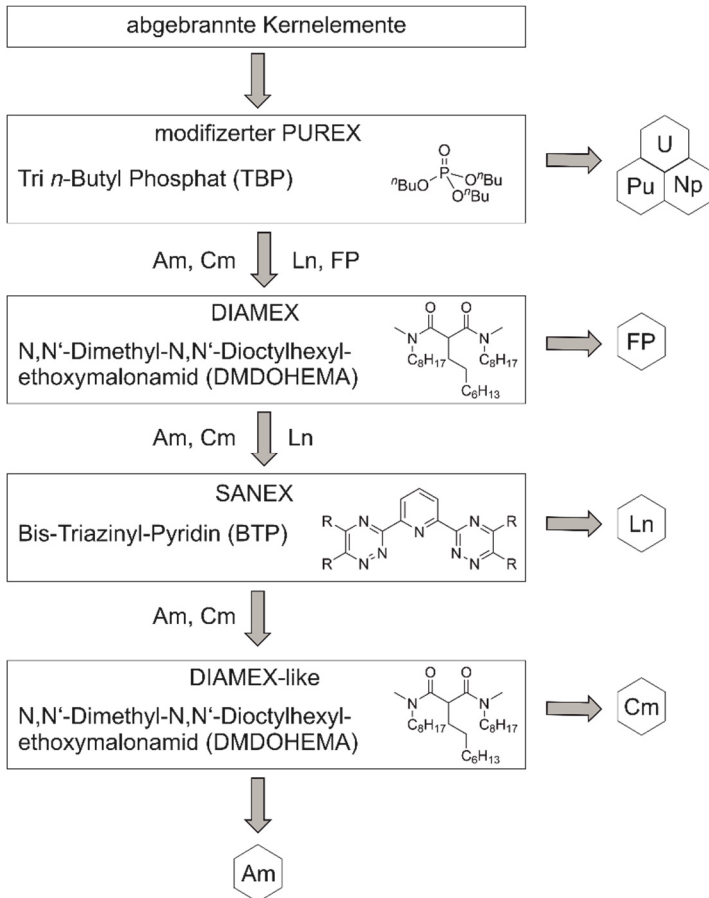
Abbildung 1: Kreisschematische Darstellung der Zusammensetzung von abgebranntem Kernbrennstoff.^[69]

Nach seiner Verwendung in Atomreaktoren muss der bestrahlte Kernbrennstoff zwischengelagert werden, um die Radioaktivität und die Wärmeentwicklung vor der Endlagerung zu reduzieren. Danach wird der Kernbrennstoff entweder eingekapselt und in geologischen Tiefenlagern endgelagert oder recycelt. Recycling erfolgt durch Wiederaufbereitung, um die Wiederverwertung wertvoller Materialien zur Herstellung neuen Kraftstoffs zu ermöglichen.^[70] Wie bereits erwähnt, wird der Kernbrennstoff nur in geringem Maße verbraucht und der Abfall besteht aus 95% nutzbaren ^{238}U und 0,8% an spaltbaren ^{235}U . Ohne Wiederaufarbeitung und Recycling beträgt die Ausbeutung von natürlichem Uran weniger als 0,7%. Das Recycling macht es möglich, die Ressourcennutzung um etwa 1% zu steigern.^[71] Dafür wurde der „Advanced Fuel Cycle“ (AFC), der eine attraktive Lösung darstellt, entwickelt.^[72] Nach dieser Methode werden hochradioaktive Atomabfälle getrennt (Partitionierung) und die kleineren Actinoiden in stabile Spaltprodukte bzw. Nuklide mit kurzer Halbwertszeit umgewandelt (Transmutation).

Im Folgenden wird auf einen dieser Recycling-Prozesse eingegangen, den DIAMEX-SANEX-Prozess (DIAMEX: Diamide Extraction, SANEX: Selective Actinoide Extraction), der in Schema 3 zusammengefasst ist.^[73] In diesem

Einleitung

Prozess werden Uran, Plutonium, Neptunium, die minoren Actinoiden sowie die Zerfalls- und Korrosionsprodukte schrittweise voneinander getrennt, im Allgemeinen durch flüssig-flüssig Extraktion.



Schema 3: Schematische Darstellung des DIAMEX-SANEX-Extraktionsverfahren (FP = Zerfallsprodukte, PUREX = Plutonium and Uranium Recovery by Extraction).