



Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Insegnamento di **Chimica Generale**
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



Elementi di Transizione f - Lantanidi ed Attinidi

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons>



Tabella Periodica (secondo NIST)

PERIODIC TABLE
Atomic Properties of the Elements

NIST
National Institute of Standards and Technology
Technology Administration, U.S. Department of Commerce

Frequently used fundamental physical constants

For the most accurate values of these and other constants, visit physics.nist.gov/constants
1 second = 9 192 631 770 periods of radiation corresponding to the transition between the two hyperfine levels of the ground state of ¹³³Cs

speed of light in vacuum	c	299 792 458	m s^{-1}	(exact)
Planck constant	h	6.6261×10^{-34}	J s	($h = h/2\pi$)
elementary charge	e	1.6022×10^{-19}	C	
electron mass	m_e	9.1094×10^{-31}	kg	
	$m_e c^2$	0.5110	MeV	
proton mass	m_p	1.6726×10^{-27}	kg	
fine-structure constant	α	1/137.036		
Rydberg constant	R_∞	$10\,973\,732$	m^{-1}	
	$R_\infty c$	$3.289\,842 \times 10^{15}$	Hz	
	$R_\infty hc$	13.6057	eV	
Boltzmann constant	k	1.3807×10^{-23}	J K ⁻¹	

- Solids
- Liquids
- Gases
- Artificially Prepared

Group	Periodic Table																National Institute of Standards and Technology		18
	1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
1	IA	IIA		IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H Hydrogen 1.00794 1s 13.5984		He Helium 4.002602 1s ² 24.5874																
2	Li Lithium 6.941 1s ² 2s 5.3917	Be Beryllium 9.012182 1s ² 2s ² 9.3227												B Boron 10.811 1s ² 2s ² 2p 8.2980	C Carbon 12.0107 1s ² 2s ² 2p ² 11.2603	N Nitrogen 14.0067 1s ² 2s ² 2p ³ 14.5341	O Oxygen 15.9994 1s ² 2s ² 2p ⁴ 13.6181	F Fluorine 18.9984032 1s ² 2s ² 2p ⁵ 17.4228	Ne Neon 20.1797 1s ² 2s ² 2p ⁶ 21.5645
3	Na Sodium 22.989770 [Ne]3s 5.1391	Mg Magnesium 24.3050 [Ne]3s ² 7.6462												Al Aluminum 26.981538 [Ne]3s ² 3p 5.9858	Si Silicon 28.0855 [Ne]3s ² 3p ² 8.1517	P Phosphorus 30.973761 [Ne]3s ² 3p ³ 10.4867	S Sulfur 32.065 [Ne]3s ² 3p ⁴ 10.3600	Cl Chlorine 35.453 [Ne]3s ² 3p ⁵ 12.9676	Ar Argon 39.948 [Ne]3s ² 3p ⁶ 15.7596
4	K Potassium 39.0983 [Ar]4s 4.3407	Ca Calcium 40.078 [Ar]4s 6.1132	Sc Scandium 44.955910 [Ar]3d ¹ 4s ² 6.8201	Ti Titanium 47.867 [Ar]3d ² 4s ² 6.7462	V Vanadium 50.9415 [Ar]3d ³ 4s ² 6.7085	Cr Chromium 51.9961 54.936049 [Ar]3d ⁵ 4s 7.4340	Mn Manganese 54.938049 55.845 [Ar]3d ⁵ 4s 7.8100	Fe Iron 55.845 58.933200 [Ar]3d ⁶ 4s 7.8100	Co Cobalt 58.933200 58.9934 [Ar]3d ⁷ 4s 7.8100	Ni Nickel 58.9934 58.933200 [Ar]3d ⁸ 4s 7.8100	Cu Copper 63.546 65.409 [Ar]3d ¹⁰ 4s 9.3942	Zn Zinc 65.409 68.723 [Ar]3d ¹⁰ 4s 9.3942	Ga Gallium 69.723 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p 5.9993	Ge Germanium 72.64 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ² 7.6994	As Arsenic 74.92160 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ 9.7896	Se Selenium 78.96 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ 9.7524	Br Bromine 79.904 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ 11.6130	Kr Krypton 83.798 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 12.9996	
5	Rb Rubidium 85.4678 [Kr]5s 4.1771	Sr Strontium 87.62 [Kr]5s 5.6949	Y Yttrium 88.90585 [Kr]4d ⁵ 5s ² 6.2173	Zr Zirconium 91.224 [Kr]4d ⁵ 5s ² 6.8339	Nb Niobium 92.90638 [Kr]4d ⁵ 5s 7.0824	Mo Molybdenum 95.94 [Kr]4d ⁵ 5s 7.28	Tc Technetium (98) [Kr]4d ⁵ 5s 7.3605	Ru Ruthenium 101.07 [Kr]4d ⁷ 5s 7.3605	Rh Rhodium 102.90550 [Kr]4d ⁸ 5s 7.4589	Pd Palladium 106.42 [Kr]4d ¹⁰ 8.3369	Ag Silver 107.8682 [Kr]4d ¹⁰ 5s 5.7652	Cd Cadmium 112.411 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5.7652	In Indium 114.818 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p 5.7652	Sn Tin 118.710 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ² 7.3439	Sb Antimony 121.760 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ 8.6084	Te Tellurium 127.60 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ 9.0096	I Iodine 126.90447 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵ 10.4513	Xe Xenon 131.293 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ 12.1298	
6	Cs Cesium 132.90545 [Xe]6s 3.8939	Ba Barium 137.327 [Xe]6s 5.2117		Hf Hafnium 178.49 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ² 6.8251	Ta Tantalum 180.9479 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ² 7.5496	W Tungsten 183.84 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ² 7.8640	Re Rhenium 186.207 7.8335 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ² 8.4382	Os Osmium 195.23 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁸ 6s ² 8.9670	Ir Iridium 192.217 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ² 8.9588	Pt Platinum 195.078 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s 8.9588	Au Gold 196.96655 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 9.2255	Hg Mercury 200.59 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 10.4375	Tl Thallium 204.3833 [Hg]6p 6.1082	Pb Lead 207.2 [Hg]6p ² 7.4167	Bi Bismuth 208.98038 [Hg]6p ³ 7.2855	Po Polonium (209) [Hg]6p ⁴ 8.414	At Astatine (210) [Hg]6p ⁵	Rn Radon (222) [Hg]6p ⁶ 10.7485	
7	Fr Francium (223) [Rn]7s 4.0727	Ra Radium (226) [Rn]7s 5.2784		Rf Rutherfordium (261) [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ² 6.0 ?	Db Dubnium (262) [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ²	Sg Seaborgium (266) [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁶ 7s ²	Bh Bohrium (264) [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ²	Hs Hassium (277) [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁸ 7s ²	Mt Meitnerium (268) [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁹ 7s ²	Uun Ununnilium (281) [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ²	Uuu Ununnilium (272) [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ²	Uub Ununnilium (285) [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ²		Uuq Ununquadium (289) [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ²		Uuh Ununhexium (292) [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ²			
				La Lanthanum 138.9055 [Xe]5d ¹ 6s ² 5.5769	Ce Cerium 140.116 [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ² 5.473	Pr Praseodymium 140.90765 [Xe]4f ³ 6s ² 5.473	Nd Neodymium 144.24 [Xe]4f ⁴ 6s ² 5.5250	Pm Promethium (145) [Xe]4f ⁵ 6s ² 5.582	Sm Samarium 151.964 [Xe]4f ⁶ 6s ² 5.6437	Eu Europium 151.964 [Xe]4f ⁷ 6s ² 6.1498	Gd Gadolinium 157.25 [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 6.1498	Tb Terbium 158.92534 [Xe]4f ⁹ 6s ² 5.9389	Dy Dysprosium 162.500 [Xe]4f ¹⁰ 6s ² 6.0215	Ho Holmium 164.93032 [Xe]4f ¹¹ 6s ² 6.1843	Er Erbium 167.259 [Xe]4f ¹² 6s ² 6.1077	Tm Thulium 168.93421 [Xe]4f ¹³ 6s ² 6.2542	Yb Ytterbium 173.04 [Xe]4f ¹⁴ 6s ² 6.2542	Lu Lutetium 174.967 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² 6.2542	
				Ac Actinium (227) [Rn]6d ¹ 7s ² 5.17	Th Thorium 232.0381 [Rn]6d ² 7s ² 6.3067	Pa Protactinium 231.03688 [Rn]5f ² 6d ¹ 7s ² 5.89	U Uranium 238.02891 [Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ² 6.1941	Np Neptunium (237) [Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ² 6.2657	Pu Plutonium (244) [Rn]5f ⁶ 7s ² 6.0260	Am Americium (243) [Rn]5f ⁷ 7s ² 5.9738	Cm Curium (247) [Rn]5f ⁸ 7s ² 5.9914	Bk Berkelium (247) [Rn]5f ⁹ 7s ² 6.1979	Cf Californium (251) [Rn]5f ¹⁰ 7s ² 6.2817	Es Einsteinium (252) [Rn]5f ¹¹ 7s ² 6.42	Fm Fermium (257) [Rn]5f ¹² 7s ² 6.50	Md Mendelevium (258) [Rn]5f ¹³ 7s ² 6.58	No Nobelium (259) [Rn]5f ¹⁴ 7s ² 6.65	Lr Lawrencium (262) [Rn]5f ¹⁴ 7s ² 7p ¹ 4.9 ?	

Atomic Properties of Cerium (Ce):

- Atomic Number: 58
- Ground-state Level: ¹G₄
- Symbol: Ce
- Name: Cerium
- Atomic Weight: 140.116
- Ground-state Configuration: [Xe]4f¹5d¹6s²
- Ionization Energy (eV): 5.5387

†Based upon ¹²C. () indicates the mass number of the most stable isotope.

For a description of the data, visit physics.nist.gov/data

NIST SP 966 (September 2003)



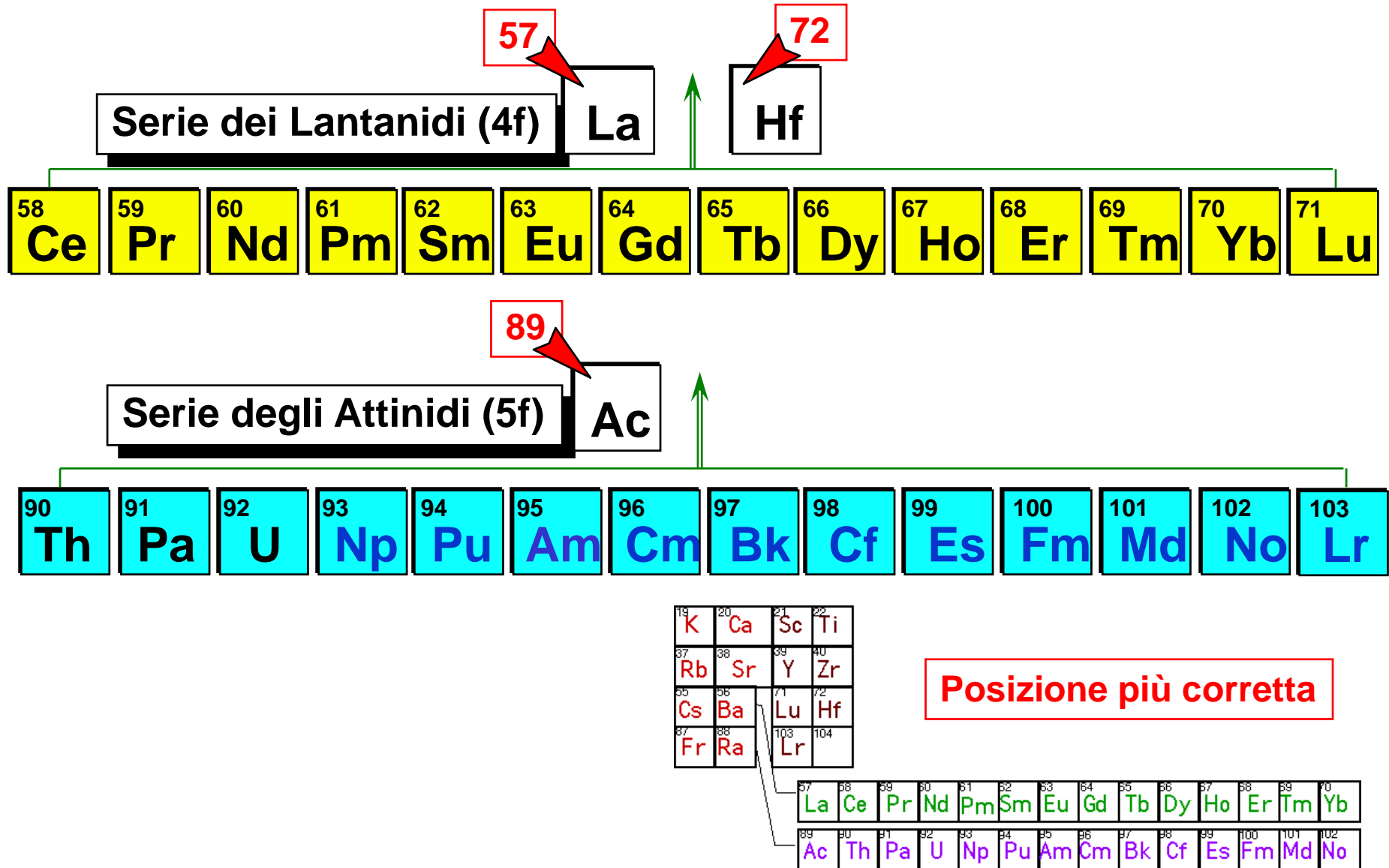
Elementi di Transizione (blocco *d*) e Elementi di Transizione Interna (blocco *f*) nella Tabella Periodica.

	1A (1)														8A (18)		
1		2A (2)										3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	
2			ELEMENTI DI TRANSIZIONE Blocco <i>d</i>														
3			3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)					
4			21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn					
5			39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd					
6			57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg					
7			89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112					

ELEMENTI DI TRANSIZIONE INTERNA Blocco <i>f</i>													
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr



Elementi di Transizione f (Lantanidi e Attinidi)





 POLITECNICO DI MILANO



Lantanidi

Configurazioni e Proprietà dei Lantanidi

Z	Nome	Simbolo	Conf. El. Atomo	E°/V M^{3+}	R (M^{3+}) \AA	Abb. ppm	
57	Lantanio	La	$5d6s^2$	[Xe]	-2.37	1.061	35
58	Cerio	Ce	$4f^5d6s^2$	$4f^1$	-2.34	1.034	66
59	Praseodimio	Pr	$4f^36s^2$	$4f^2$	-2.35	1.013	9.1
60	Neodimio	Nd	$4f^46s^2$	$4f^3$	-2.32	0.994	40
61	Promezio	Pm	$4f^56s^2$	$4f^4$	-2.29	0.979	10^{-20}
62	Samarico	Sm	$4f^66s^2$	$4f^5$	-2.30	0.964	7.0
63	Europio	Eu	$4f^76s^2$	$4f^6$	-1.99	0.950	2.1
64	Gadolinio	Gd	$4f^75d6s^2$	$4f^7$	-2.29	0.938	6.1
65	Terbio	Tb	$4f^96s^2$	$4f^8$	-2.30	0.923	1.2
66	Disprosio	Dy	$4f^{10}6s^2$	$4f^9$	-2.29	0.908	4.5
67	Olmio	Ho	$4f^{11}6s^2$	$4f^{10}$	-2.33	0.894	1.4
68	Erbio	Er	$4f^{12}6s^2$	$4f^{11}$	-2.31	0.881	3.5
69	Tullio	Tm	$4f^{13}6s^2$	$4f^{12}$	-2.31	0.869	0.5
70	Itterbio	Yb	$4f^{14}6s^2$	$4f^{13}$	-2.22	0.858	3.1
71	Lutezio	Lu	$4f^{14}5d6s^2$	$4f^{14}$	-2.30	0.848	0.8

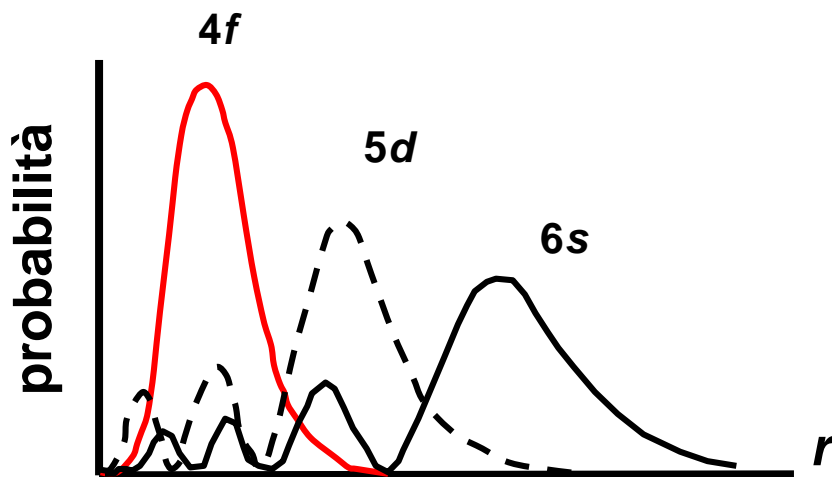
Contrazione lantanidica



Spiegazione di Thomas-Fermi, basata sul Potenziale Elettronico Effettivo:

$$V_{eff} = -\frac{Z_{eff}}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \quad (\text{in a.u.})$$

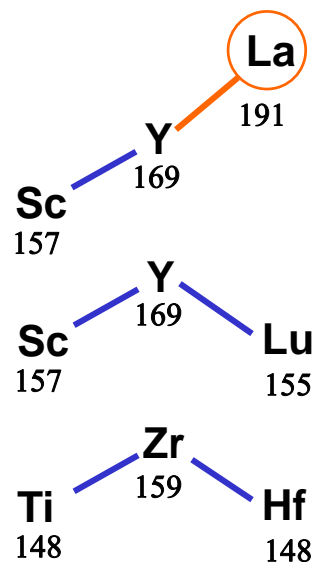
(aumenta con Z) ← **Potenziale coulombiano** **Potenziale centrifugo** → (aumenta con l)



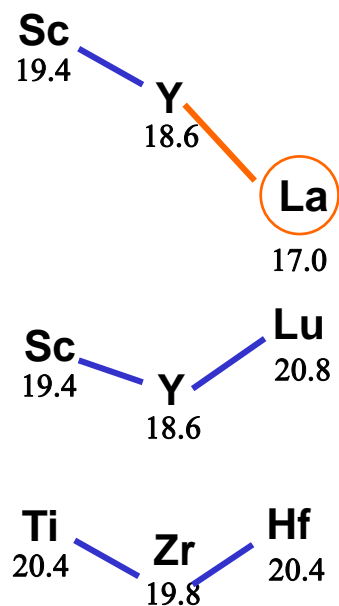
Funzioni Radiali $P_{n,l}^2$ per orbitali 4f, 5d, 6s in Ce (circa isoenergetiche)

Differenze tra Lu (*d*) e La (*f*)

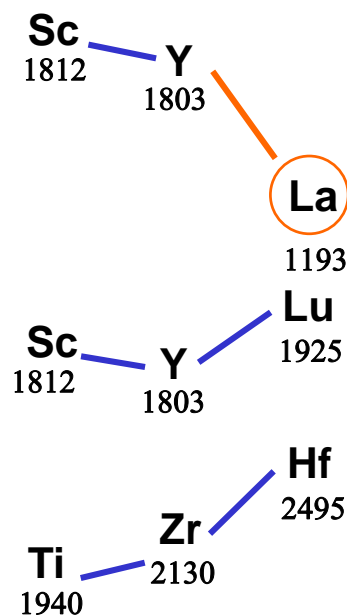
Raggio at. (*pm*)



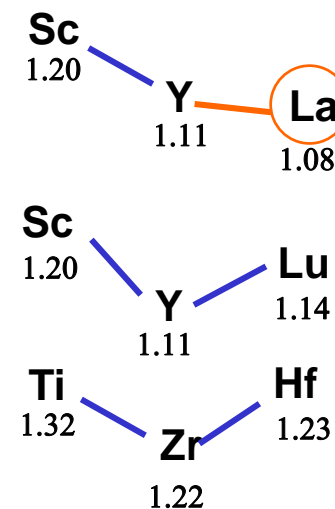
$PI_1 + PI_2$ (eV)



p.f. /K



elettronegatività (χ)





1 - Si trovano tutti assieme in minerali naturali

p.es. la manazite è un fosfato di terre rare miste.

2 - Proprietà chimiche molto simili

- si trovano combinati con non-metalli in N.O. +3
- scarsa tendenza a variare la valenza

3 - Piccole differenze di solubilità, formazione di complessi, ecc. di M^{3+} sono dovuti a:

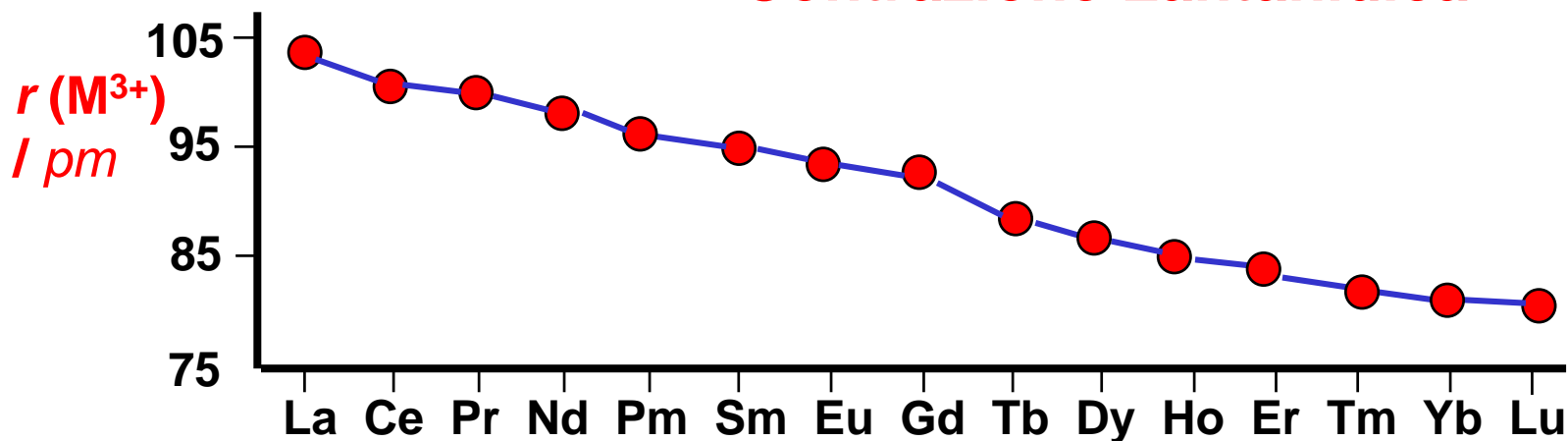
- nella serie il raggio $r(M^{3+})$ diminuisce progressivamente (contrazione lantanidica)
- difficili da separare e differenziare.
 - Per es. nel 1911 C. James effettuò 15000 cristallizzazioni per recuperare $Tm(BrO_3)_3$ puro!

Proprietà dei Lantanidi

Tutti i lantanidi sono molto elettropositivi (basso IP e $E^\circ < -2.0$ V).
Formano ioni +3 sia in solidi che in soluzioni acquose $[M(H_2O)_n]^{3+}$,
tuttavia N.O. = 4 esiste nel Cerio e N.O. = 2 in Sm, Eu e Yb .

Gli elettroni $4f$ sono efficientemente schermati dagli orbitali esterni $5s^2$ e $5p^6$, l'intorno chimico influenza poco uno ione a configurazione $4f^n$ e vari composti dello stesso ione presentano stati energetici molto simili.

Contrazione Lantanidica

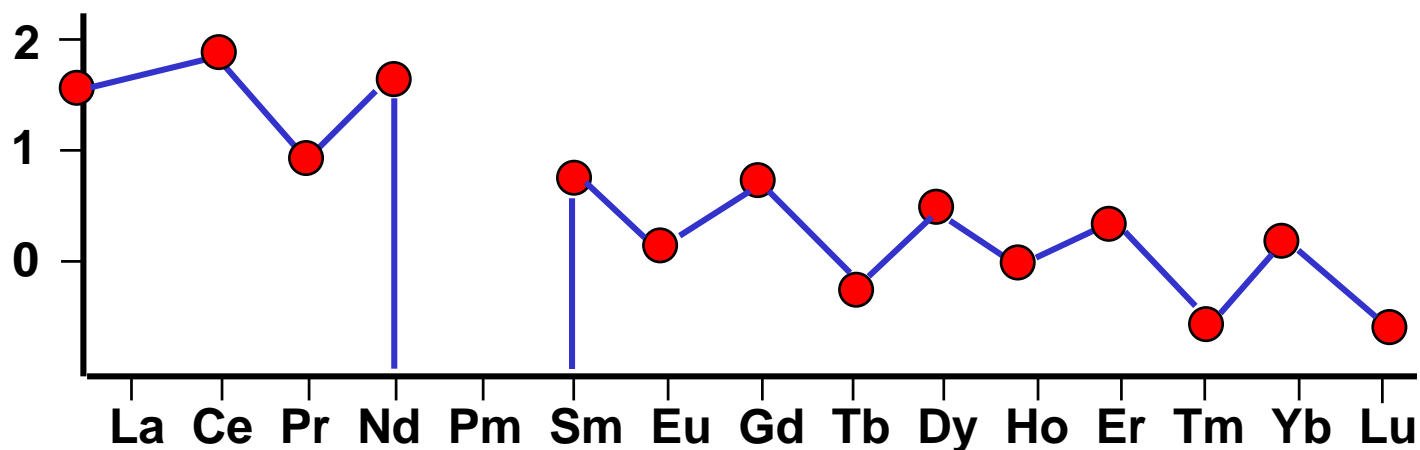




Abbondanza e Distribuzione delle Terre Rare

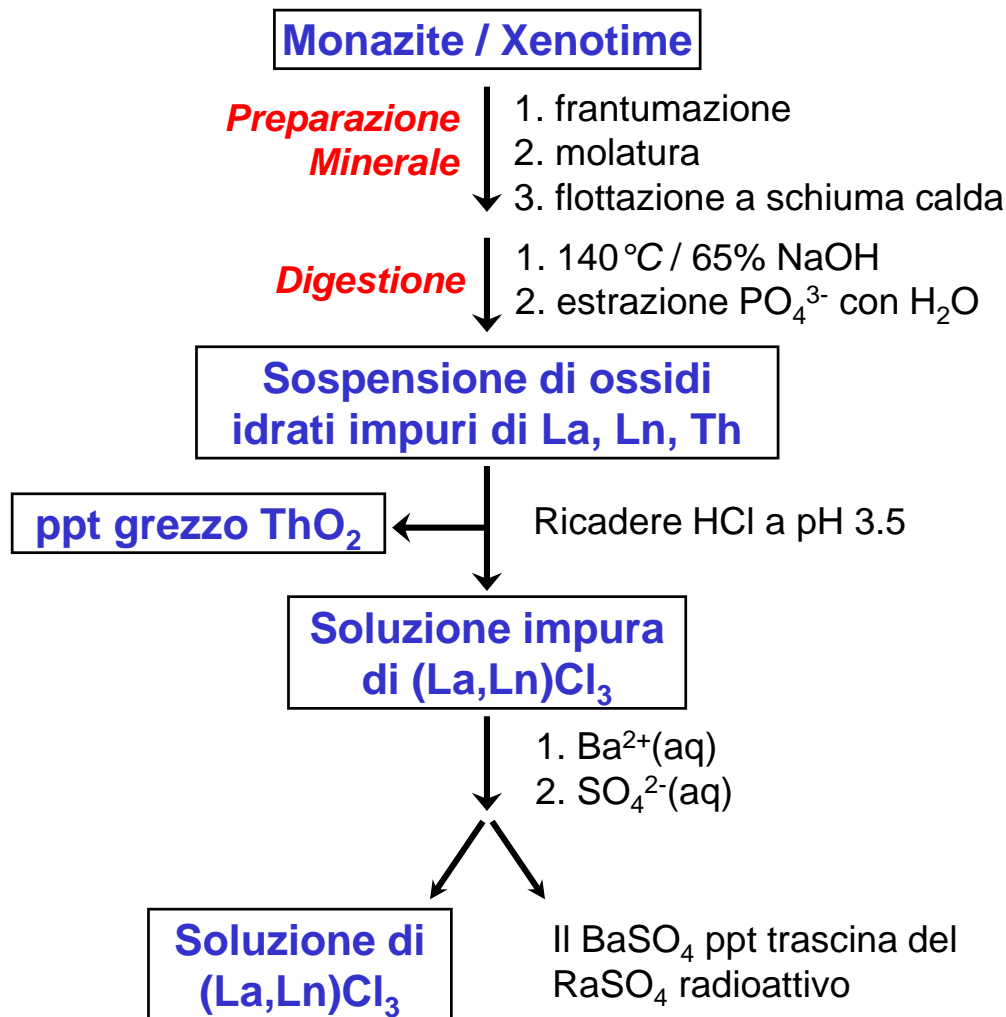
% di Ln :	Th	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<i>monazite</i>	~ 6	3	22	45	5	17	4	0.1	2	0.2	1	0.1	0.4	-	0.2	-
xenotime	~ 5	61	0.5	5	0.7	2.2	1.9	0.2	4	1	8.6	2	5.4	0.9	6.2	0.4
basnaesite	0.05	0.1	32	49	4.4	13.5	0.5	0.1	0.3	-	-	-	0.1	-	-	-

Log (abbondanza)





Preparazione dei Lantanidi

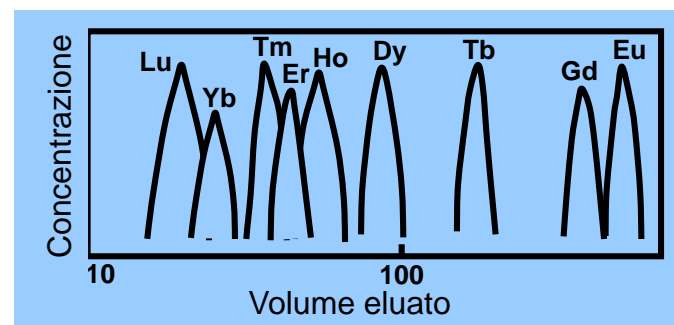
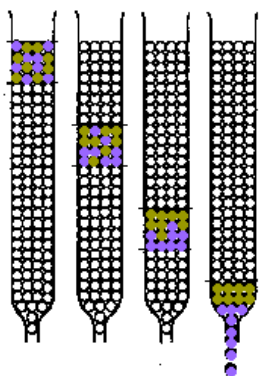


1. Cerio e Europio si possono separare chimicamente:

- Si ossida solo il Ce a Ce^{4+} con $HClO$ o $KMnO_4$, e si precipita come CeO_2 o $Ce(IO_3)_4$
- Si riduce con Zn/Hg e il solo Eu forma uno ione M^{2+} stabile che non riduce H_2O , e si isola per precipitazione come $EuSO_4$

2. Separazione per Frazionamento:

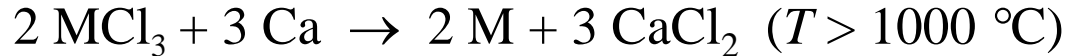
- Cristallizzazione Frazionata
- Decomposizione Termica Frazionata (es. $Ln(NO_3)$)
- Estrazione con solventi
- Colonne a spostamento per scambio ionico (resine cationiche)





Produzione e Struttura dei Metalli

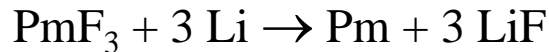
La, Ce, Pr, Nd, Gd:



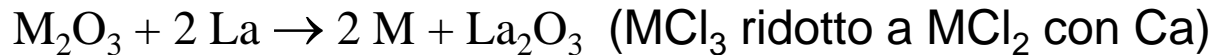
Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y:



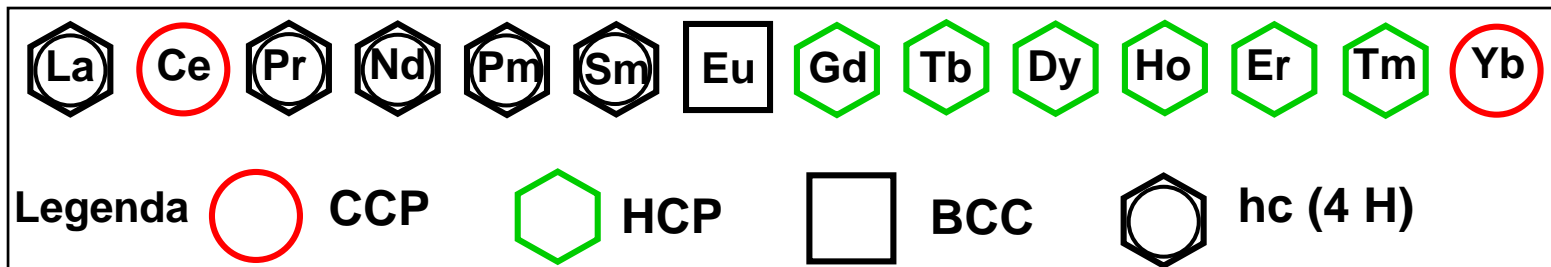
Pm:



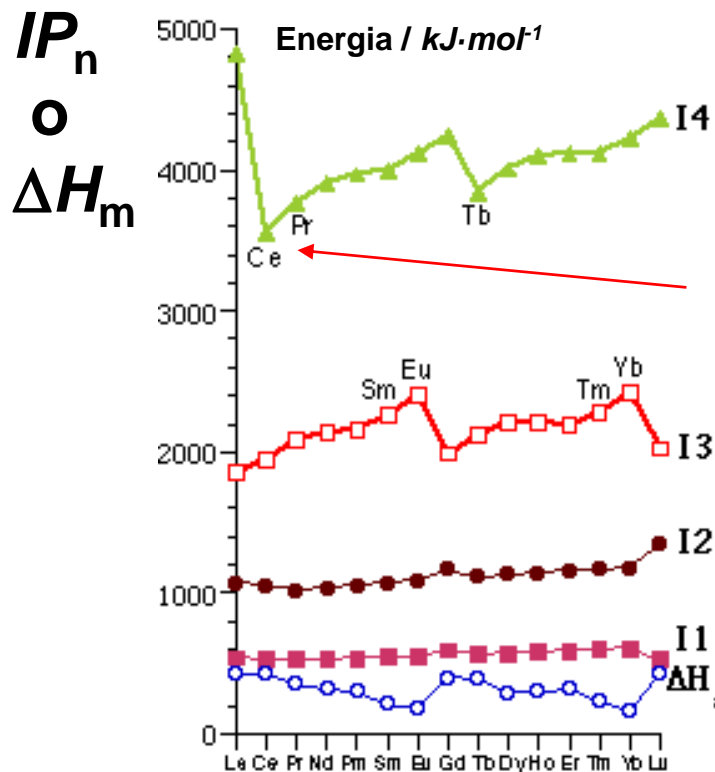
Eu, Sm, Yb:



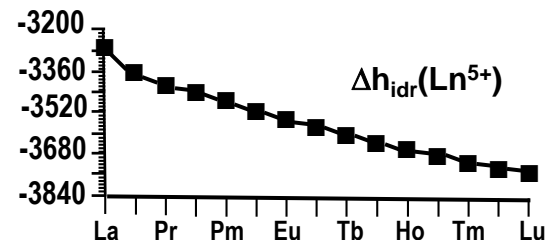
Reticoli dei metalli lantanidi:



Parametri Termodinamici Importanti

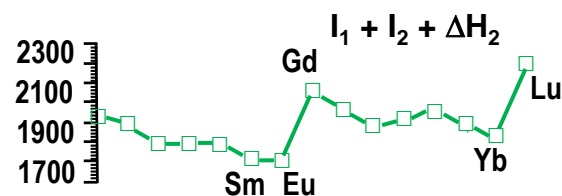


Energia di idratazione M^{3+}



Esistenza N.O. + 4

Esistenza N.O. + 2



$$\Rightarrow IP_4 > (IP_1 + IP_2 + IP_3)$$

\Rightarrow il legame metallico (ΔH_m) è correlato alla facilità di ionizzazione allo stato Ln^{3+}

Proprietà Magnetiche e Ottiche

Dato il numero di orbitali degeneri e situazioni di alto spin con molti leganti, i complessi dei lantanidi presentano momenti magnetici elevati:

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0	2.6	3.2	3.1	2.0	1.6	3.2	7.6	9.4	10.5	10.2	9.3	7.1	-	4.4

Utili in NMR (**Imaging**). Alcuni lantanidi e loro leghe sono ferromagnetici.

L'accoppiamento spin-orbita è rilevante (costante $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$) e tutti gli ioni lantanidici hanno momento angolare J ad un solo valore a RT. I campi magnetici provocano solo piccole variazioni ($\approx 100 \text{ cm}^{-1}$) e le transizioni $f-f$ danno **assorbimenti molto ristretti**, simili a quelli degli atomi liberi (diversi da quelli mostrati dai metalli d).

- Assorbimenti nel visibile deboli
- Transizioni $f-f$ proibite
- Scarsi effetti del campo dei leganti
- Geometrie variabili e alti numeri di coordinazione
- Cationi duri

- Incolore (La, Ce, Gd, Yb, Lu)
- Verde (Pr, Tm)
- Lilla (Nd, Er)
- Giallo Rosa (Pm, Ho)
- Giallo (Sm, Dy)
- Rosa chiaro (Eu, Tb)

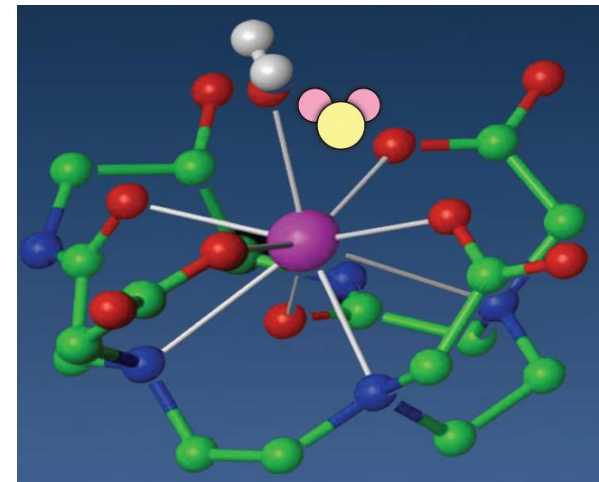
Proprietà Magnetiche e Usi

Gli ioni lantanoidi esclusi quelli di tipo f^0 (La^{3+} e Ce^{3+}) e quelli di tipo f^{14} (Yb^{2+} e Lu^{3+}) sono tutti paramagnetici. Il paramagnetismo cresce e raggiunge il massimo nell'elemento neodimio.

I lantanidi hanno suscettibilità magnetiche molto alte a seguito dell'elevato numero di elettroni- f spaiati.

I più intensi magneti noti contengono dei lantanidi (per es. Nd-Fe-B, Sm-Fe-N, e Sm-Co).

I complessi dei Lantanidi si usano nell'MRI (medical resonance imaging), per es. $[\text{Gd(III)(dtpa)}]^{2-}$ (per essere attivi devono scambiare con molecole libere di acqua



$[\text{Gd(III)(dtpa)}]^{2-}$

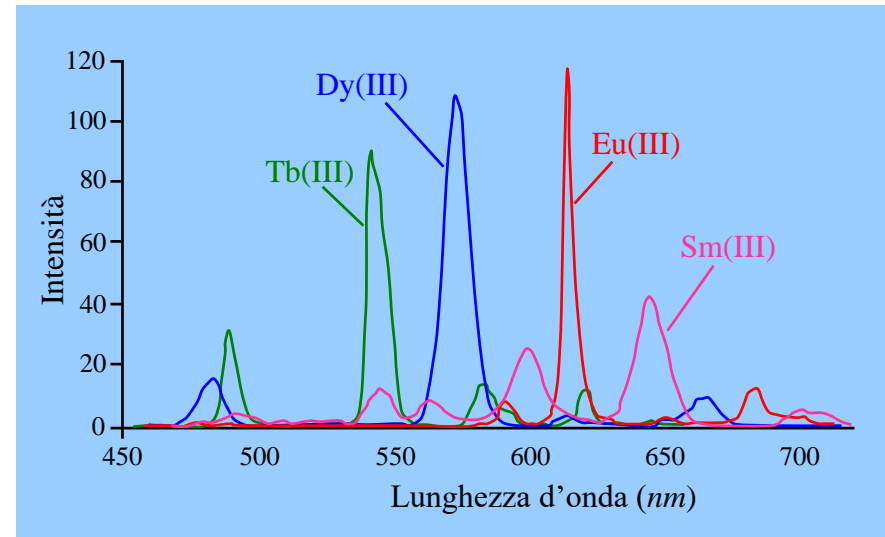


I cationi(+3) dei lantanidi hanno proprietà fotoluminescenti adatte per molti tipi di applicazioni.

In optoelettronica i complessi dei lantanidi offrono vari vantaggi:

- colori puri (senza filtri)
- Cambiando il legante si hanno differenti colori di emissione (anche NIR)
- nessuna sensibilità all'ossigeno né alla foto-disattivazione
- chimica di coordinazione facile
- gli stati eccitati non si possono popolare direttamente

A destra alcune emissioni indotte da ioni eccitati da antenna a 337 nm.



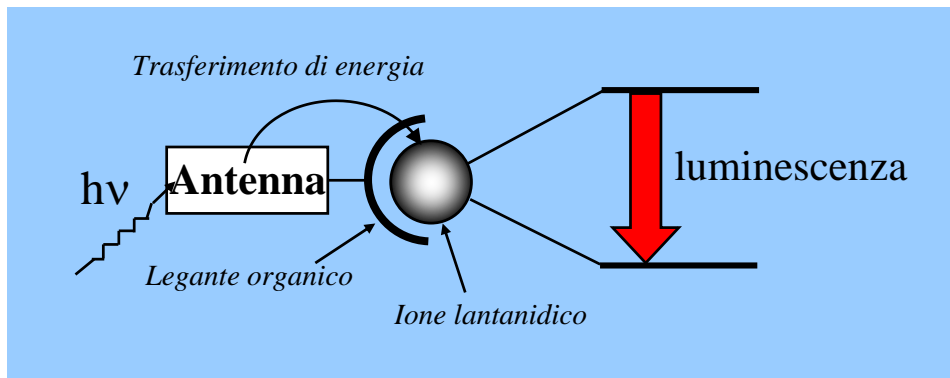
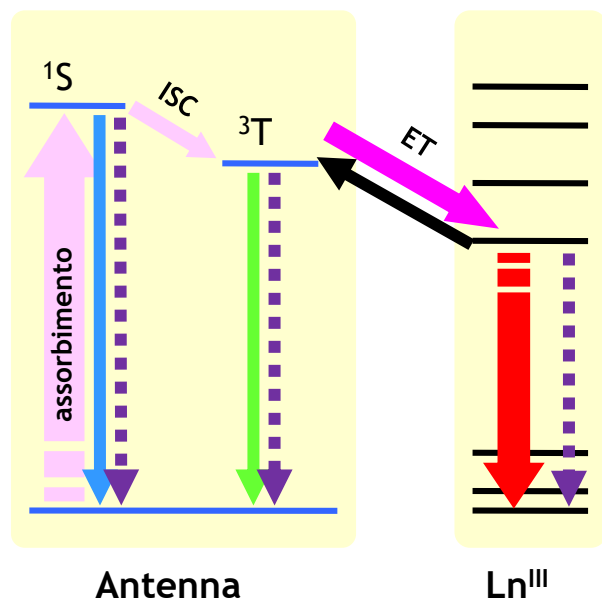
La generazione della luminescenza per eccitazione diretta è difficile per la bassa capacità ad assorbire luce. Il fenomeno è favorito da cromofori organici, che agendo da 'antenna', trasferiscono l'energia assorbita allo ione, che così è in grado di emettere la sua caratteristica luminescenza.

Sensitizzazione degli Ioni Lantanidici

Eccitazione indiretta per trasferimento di energia da una adatta antenna allo ione lantanidico.

Requisiti dell'antenna:

- eccellente nel catturare energia
- efficiente "inter-system crossing"
- compatibilità nei livelli elettronici



Disattivazione:

- processi radiativi (**fluorescenza**, **fosforescenza**)
- processi non-radiativi (indotti da **vibrazioni**)
- processi elettronici (**retro transfer. d'energia**)

OLED

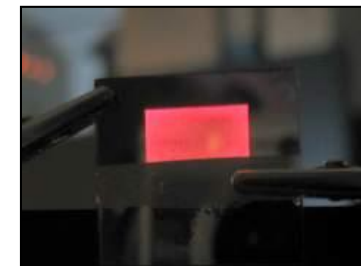
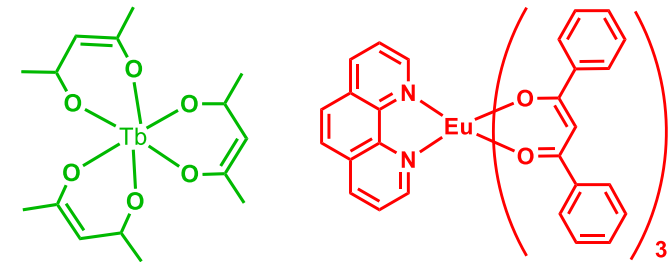
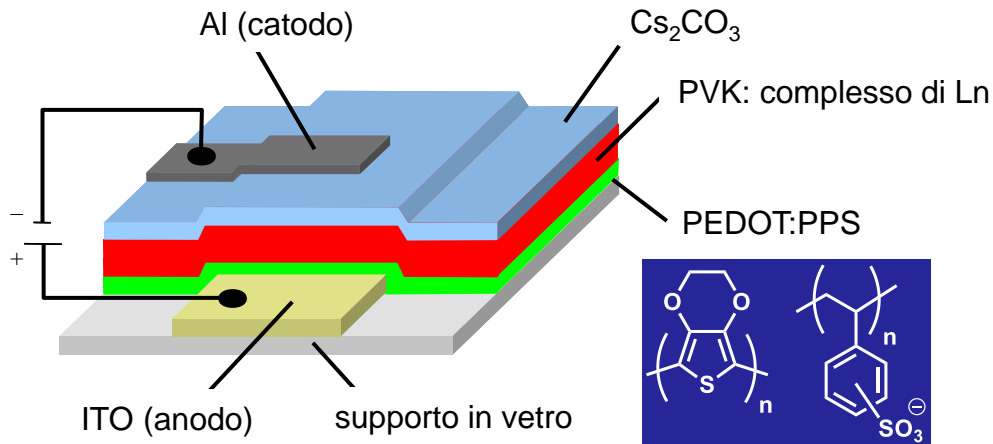
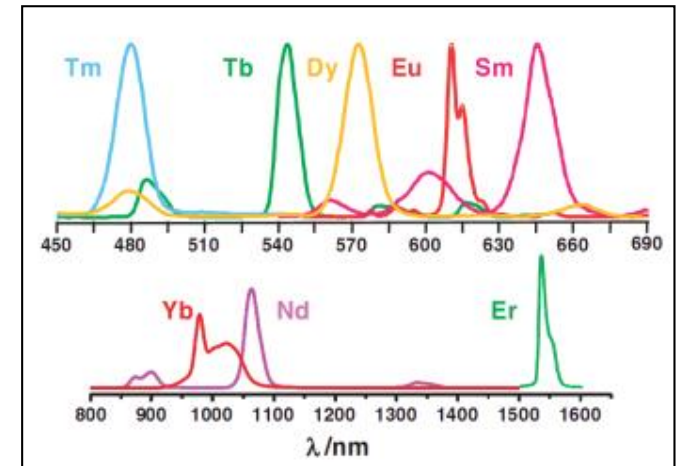




Dispositivi OLED

Affascinanti proprietà ottiche:

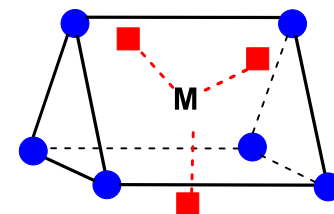
- luminescenza da transizioni $f-f$
- caratteristiche emissioni per ogni ione
- strette bande di emissione
- lunghi tempi di vita degli stati eccitati



Complessi dei Lantanidi

N° molecole di H₂O nella prima sfera di idratazione: 8, 9

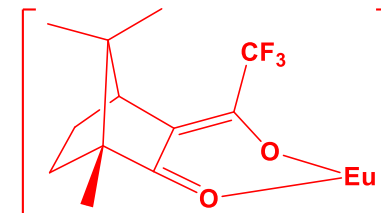
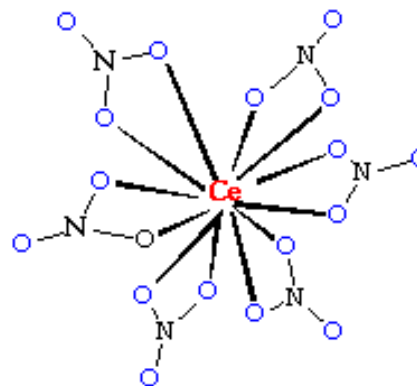
- **Esempio:** Ln(H₂O)₉³⁺ con geometria trigonale prismatica tri-cappata (ttp)



Gli acquo ioni idrolizzano progressivamente dal La al Lu in quanto diventano più piccoli e quindi più acidi:



Formano complessi stabili con leganti polidentati (i leganti ossigenati sono preferiti). Tipici sono i reagenti di shift per NMR.





Il Cerio è il solo catione (4+) con una chimica acquosa o di coordinazione significativa. E' un forte ossidante in mezzo acido.

$$E^\circ (\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}) = 1.72 \text{ V (gli altri } > 2.9 \text{ V)}$$

- **Viene preparato con forti ossidanti, p.es. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, sul $\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}$**
- **Molto usato come ossidante in analisi quantitative (auto-viraggio giallo-incolore) e in chimica organica.**
- **$E^\circ (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})$ è molto dipendente dalla complessazione e idrolisi**
- **Comune è l'uso di $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ come sale di ammonio (CAN).**
- **All'aumentare del pH:**
 1. **prima si osserva idrolisi a $[\text{Ce}(\text{OH})]^{3+}$**
 2. **quindi polimerizzazione**
 3. **infine precipitazione di $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ giallo gelatinoso.**

Stato di Ossidazione (II) [Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+}]

Preparazione:

- Riduzione elettrolitica del catione lantanidico $\text{Ln}^{3+}_{(\text{aq})}$
- Eu^{2+} (la specie più stabile) si prepara per riduzione di $\text{Eu}^{3+}_{(\text{aq})}$ con Zn/Hg

Proprietà:

- Colori acquo-ioni Ln^{2+}

- **Sm^{2+} rosso-sangue**
- **Eu^{2+} incolore**
- **Yb^{2+} giallo**

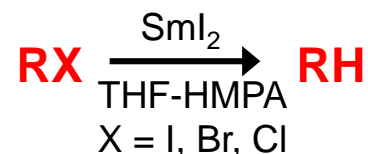
- $\text{Ln}^{2+}_{(\text{aq})}$ si ossidano facilmente all'aria (ma con $\text{Eu}^{2+}_{(\text{aq})}$ si lavora bene)
- $\text{Sm}^{2+}_{(\text{aq})}$ e $\text{Yb}^{2+}_{(\text{aq})}$ riducono l'acqua (anche i sali idrati sono instabili)
- I cationi $\text{Ln}^{2+}_{(\text{aq})}$ sono simili ai cationi dei metalli alcalino-terrosi (solubilità dei sali e chimica di coordinazione simili) con $\text{Eu}^{2+} \approx \text{Ba}^{2+}$.
- Eu e Yb si sciolgono in NH_3 liquida per dare soluzioni blu scure, altamente conduttrici (contengono $[\text{Ln}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ ed elettroni solvatati).



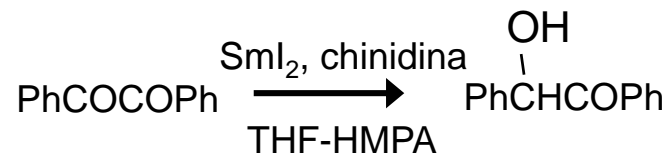
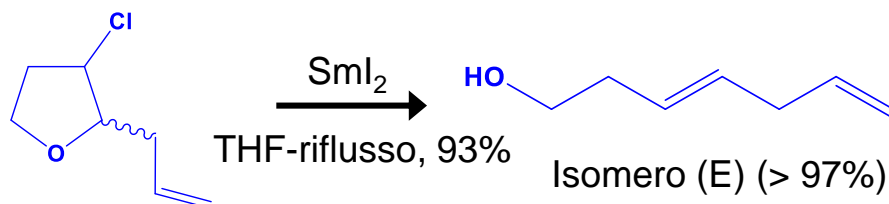
Usi del Samario in Chimica Organica

Sml₂: Reagente versatile in Chimica Organica

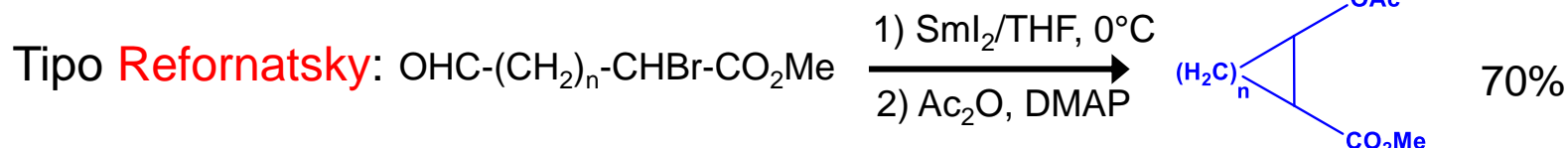
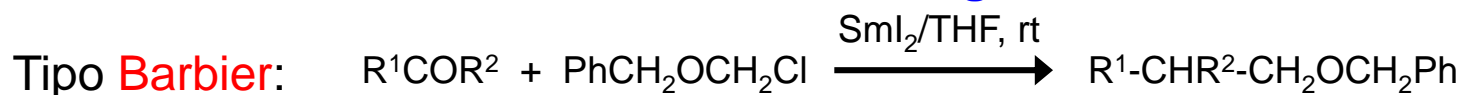
- Riduzione di Gruppi Funzionali Organici:**



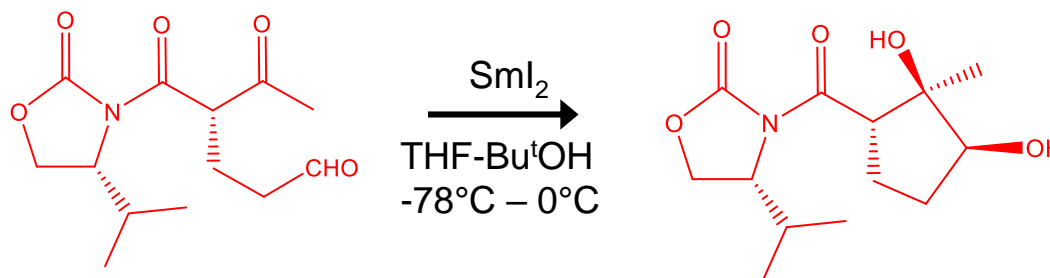
p.es. Sintesi stereoselettiva di idrossoalcheni :



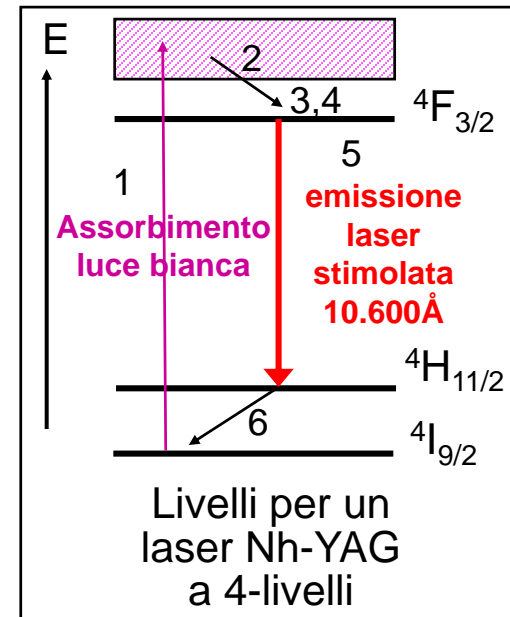
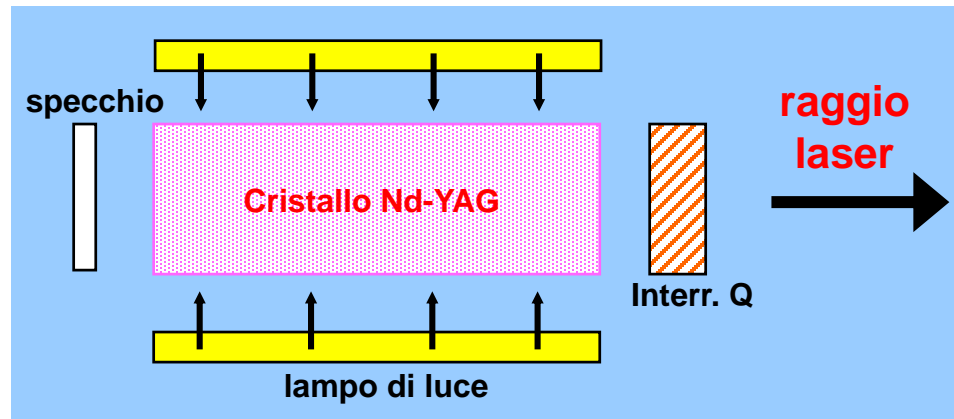
- Promozione di reazioni di formazione di legami C-C:**



Accoppiamento
Pinacolico:



Un tipico laser ad alta potenza è il laser a Neodimio YAG.
 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, drogato con Nd^{3+} .



Schema di un Laser al Neodimio-YAG

1. Assorbimento di luce bianca a vari livelli
2. Tutti decadono al livello $4F_{3/2}$ non radiativo
3. Lo stato $4F_{3/2}$ vive a lungo, $\sim 10^{-4}$ s
4. Cresce l'inversione di popolazione
5. Transizione stimolata al livello $4H_{11/2}$: intensa radiazione laser coerente altamente monocromatica a seguito della stretta ampiezza di riga
6. Il rapido decadimento del livello $4H_{11/2}$ a $4I_{9/2}$ mantiene l'inversione di popolazione



Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Insegnamento di **Chimica Generale**
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



Attinidi

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://ISCaMaP.chem.polimi.it/citterio/>

<http://chimicaverde.vosi.org/citterio/education/course-topics/>



Solo l'Attinio, il Torio, il Protoattinio e l'Uranio di trovano in natura (cioè da 89 a 92)

- L'Attinio e il Protoattinio si trovano solo in tracce
- Il Nettunio e il Plutonio si trovano nei minerali di uranio in piccole quantità (non evidenziate prima della loro sintesi artificiale, ma poi ci si accorse che esisteva una via di sintesi naturale!)

Tutti gli isotopi di tutti gli attinidi sono radioattivi

- La maggior parte degli isotopi a vita media lunga decadono per emissione α .
- Decadimenti β^- . Solo una certa quantità di ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U {e possibilmente ^{244}Pu } sono sopravvissuti dalla formazione del sistema solare
- Sia il Torio che l'Uranio sono ben lungi dall'essere rari.

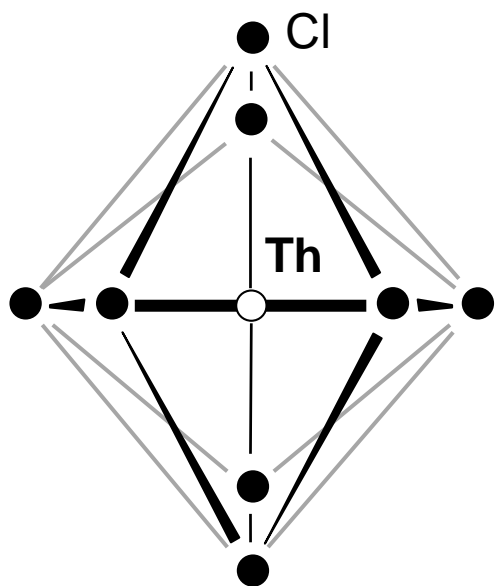


- I lantanidi e gli attinidi implicano il riempimento di orbitali f e perciò sono simili sotto molti aspetti.
- Lo stato di ossidazione più comune è il +3 sia per i lantanidi che per gli attinidi.
- Entrambi sono elementi decisamente elettropositivi e perciò molto reattivi.
- Molto importanti per entrambi le classi di elementi sono le proprietà magnetiche e spettrali.
- Gli attinidi mostrano la contrazione attinica (diminuzione progressiva delle dimensioni atomiche) proprio come i lantanidi.

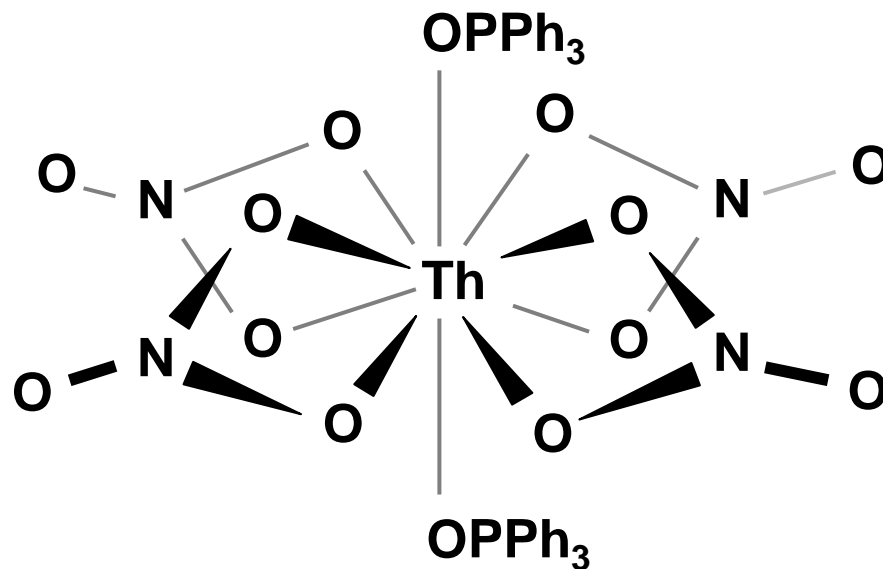


- Oltre al +3, i lantanidi presentano gli stati di ossidazione +2 e +4, mentre per gli attinidi sono noti anche gli stati più alti +4, +5, +6 e +7.
- Gli ioni dei lantanidi sono incolori mentre quelli degli attinidi sono per lo più colorati.
- Gli attinidi hanno una maggiore tendenza a formare complessi rispetto ai lantanidi.
- I composti dei lantanidi sono poco basici, mentre quelli degli attinidi mostrano un'apprezzabile basicità
- Gli attinidi formano pochi importanti ossocazioni, quali UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , ecc., che non si riscontrano nei lantanidi.
- Quasi tutti gli attinidi sono radioattivi mentre i lantanidi, eccetto il promezio, non sono radioattivi.
- Le proprietà magnetiche degli attinidi sono facili da spiegare, mentre la situazione è assai più complessa nel caso dei lantanidi.

- Th^{4+} stabile all'ossidazione
- Numeri di Coordinazione elevati:



ThCl_4
C.N. = 8



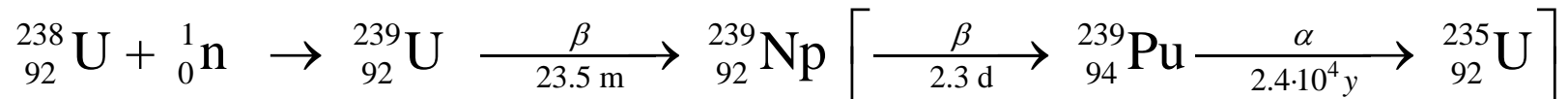
$[\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{OPPh}_3)_3]$
C.N. = 10



Sintesi di Elementi Transuranici

1932 Chadwick scopre il neutrone

1933 Fermi evidenzia che la cattura neutronica di un elemento pesante è seguita da emissioni β (e produzione di raggi γ) formando l'elemento a (Z+1), ma con U-238 si formano principalmente prodotti di fissione.



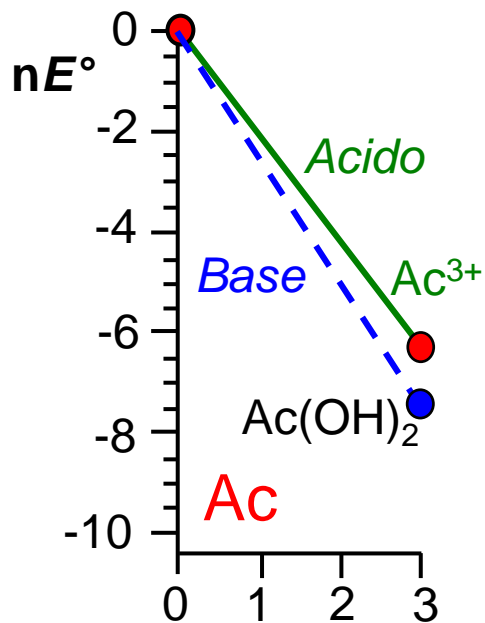
1940 McMillan & Abelson identificano piccole quantità di un isotopo a vita breve dell'elemento 93.

1940-60 L'epoca d'oro della Sintesi degli Elementi con varie tecniche di "bombardamento" (neutroni, deuteroni, particelle α , nuclei di C)

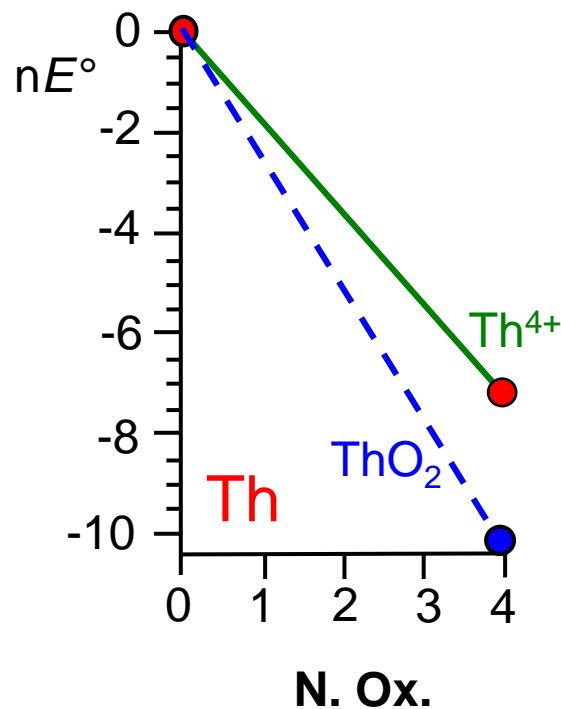
- Principali ricercatori: G.T. Seaborg e A. Ghiorso
- La produzione di elementi dopo il Pu richiede catture neutroniche successive (rese ragionevoli richiedono alti flussi neutronici)
- Gli elementi più pesanti sono ottenuti (più convenientemente!) per bombardamento con ioni pesanti.



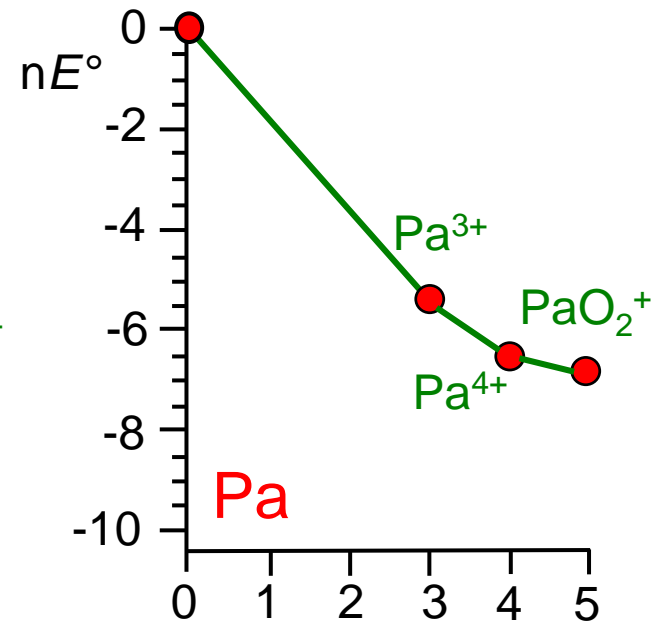
Attinio



Torio

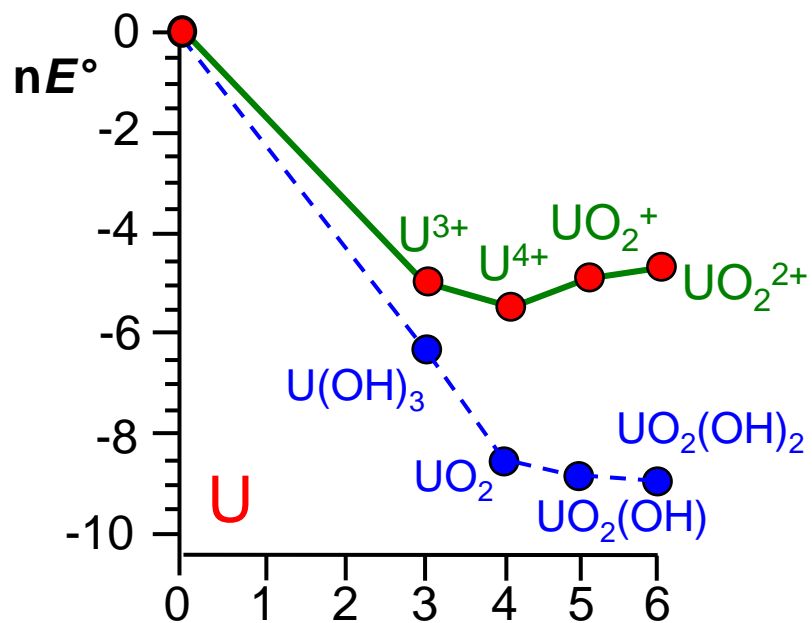


Proattinio

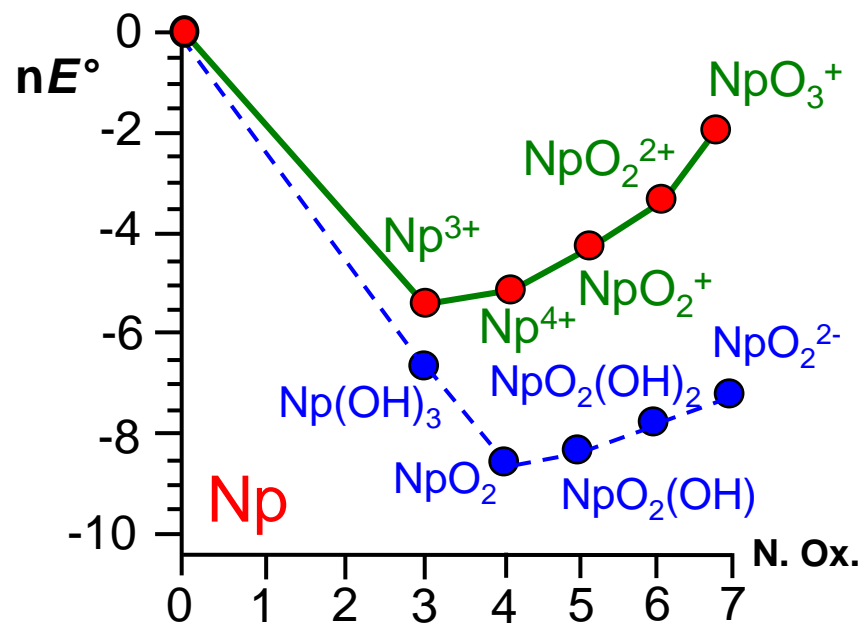




Uranio

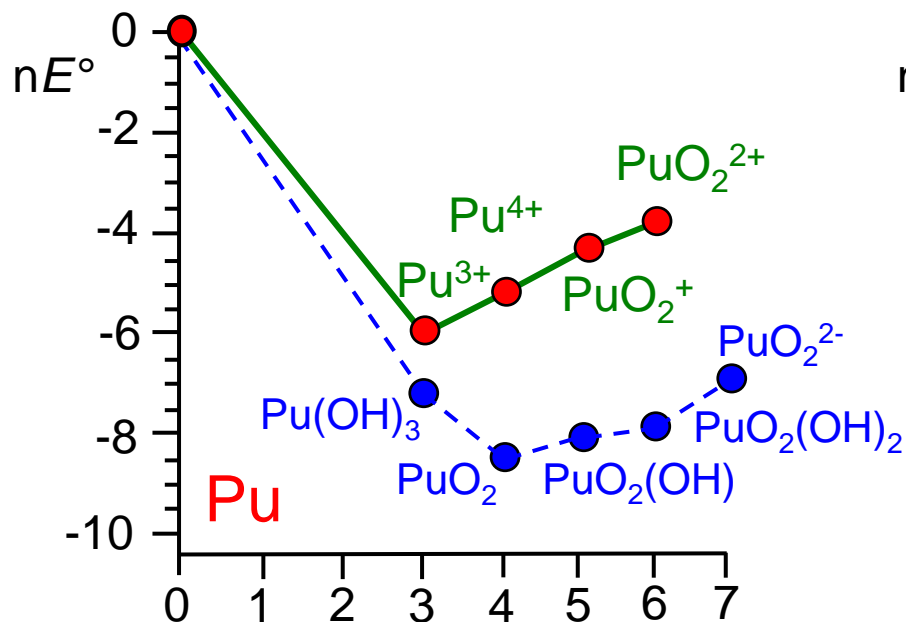


Neptunio

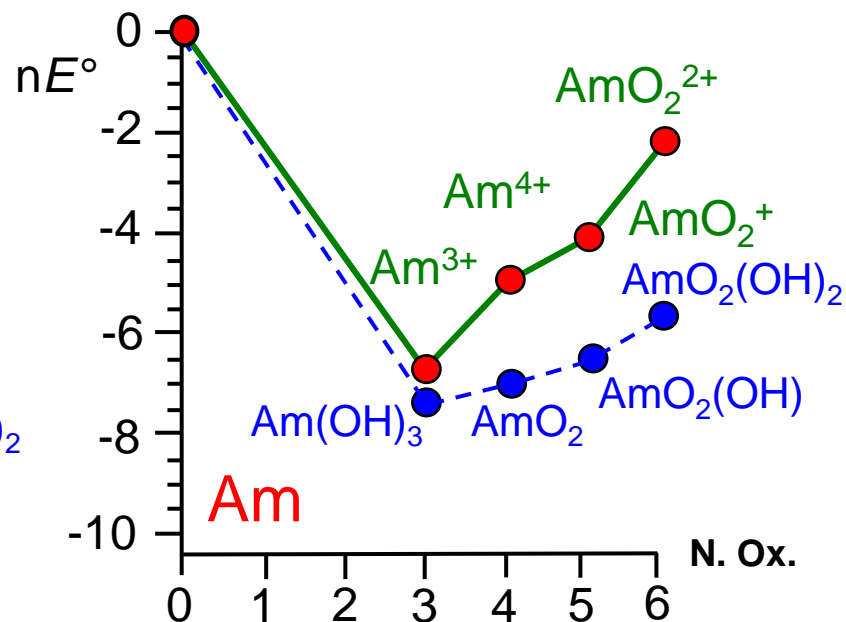




Plutonio

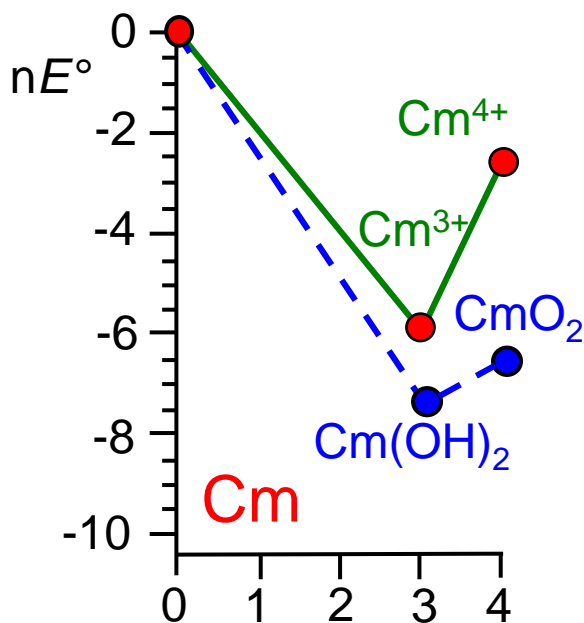


Americio

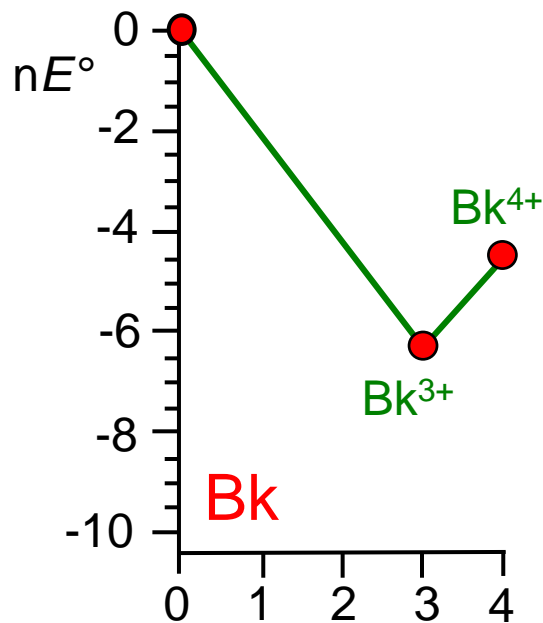




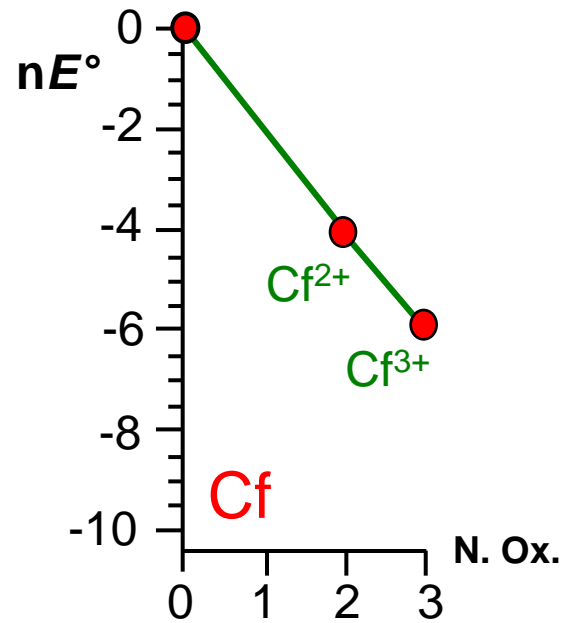
Curio

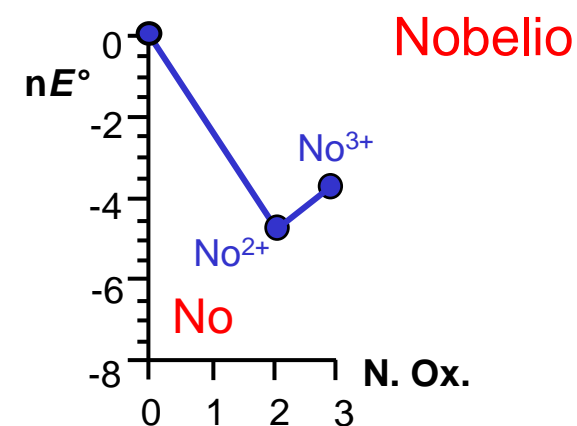
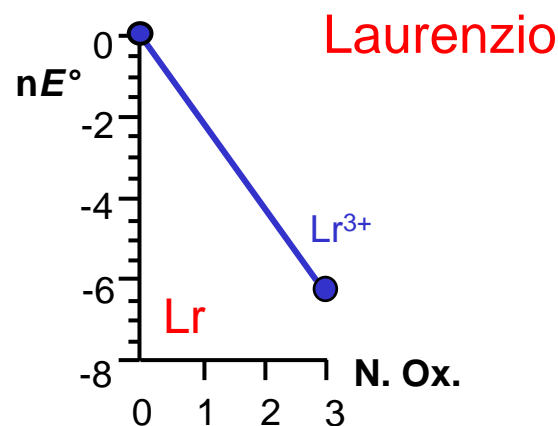
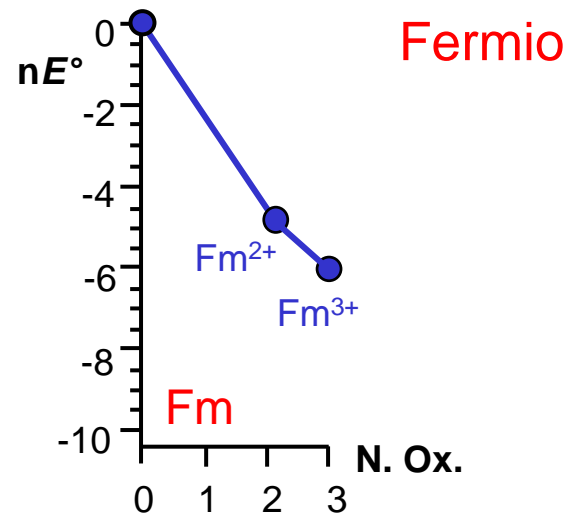
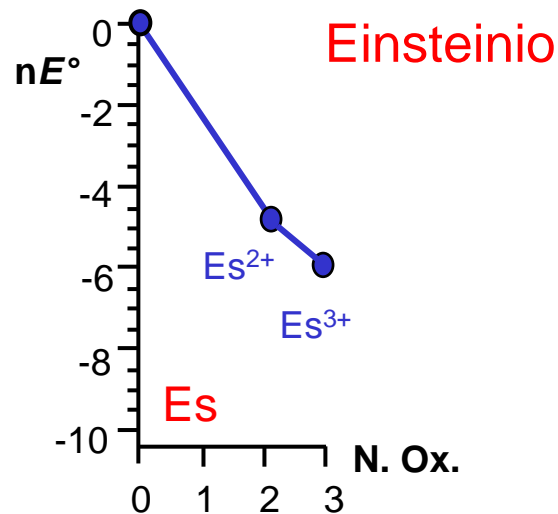


Berkelio



Californio







Uranio (Z = 92)

Proprietà generali

- 51° elemento per abbondanza sulla crosta terrestre [$\sim 2.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]
- Scoperto nel 1789 da M. Klaproth, un chimico tedesco, che isolò un ossido dell'uranio mentre analizzava dei campioni di pechblenda (Il nome fu attribuito dopo la scoperta del pianeta Urano nel 1791).
- Elemento metallico, argenteo, debolmente radioattivo:
 - È malleabile, duttile, fortemente paramagnetico.
 - Molto elettropositivo e scarso conduttore di elettricità.
 - Possiede una elevata densità ($19.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).
- 4 isotopi in natura ; 230, 234(0.0058%), 235(0.71%), 238(99.28%)
 - L'Uranio-235 fu il primo isotopo trovato essere fissile.
 - L'Uranio-235 si può usare per assemblare una bomba atomica. La prima bomba nucleare usata in Guerra si basava sulla fissione dell'uranio.



Minerali dell'Uranio

In Natura l'Uranio si trova in vari minerali in diversi stati di ossidazione (2, 4 e 6) in funzione del mezzo:

➤ **Riducente**

- a) pechblenda/uraninite — UO_2 e U_3O_8
- b) coffinite — USiO_4

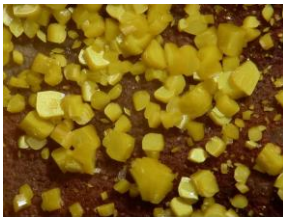
➤ **Ossidante**

- a) carnotite — $\text{K}_2(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- b) tiuamunite — $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- c) autinite — $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- d) rutherfordine — UO_2CO_3

UO_2 (uraninite)



USiO_4 (coffinite)



carnotite — $\text{K}_2(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



autinite — $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



rutherfordine — UO_2CO_3



Gli stati di valenza tetravalente (4+) ed esavalente (6+) sono i soli stati importanti per i giacimenti di uranio. La facilità del passaggio tra i due stati spiega perché entrambe le forme 4+ e 6+ si trovano in natura.

- *Potenziale redox della coppia U(VI)/U(IV):*



In ambienti riducenti la pechblenda (UO_2) è estremamente stabile. La solubilità di U^{4+} è corrispondentemente molto bassa, anche in soluzioni molto acide.

$$K_{sp} = 10^{-55} \quad \text{concentrazione di } U^{4+} < 10^{-10} M$$

Lo ione uranile (6+) è considerevolmente più solubile (UO_2^{2+}):

- a pH neutro $[H^+] = 10^{-7} M$ (7) = $10^{-4} M$;
- a pH acido (4) = $10^{-2.5} M$;
- a pH alcalino (9) = $10^{-6} M$ (dati ottenuti su $Na[UO_2(SiO_3OH)](H_2O)_{1.5}$)

Lo ione uranile forma complessi molto solubili con gli ioni CO_3^{2-} :

a pH = 7 in $CO_3^{2-} 0.01 M$ $[UO_2^{2+}]$ come $UO_2(CO_3)_2^{2-} = 10^{-4} M$ ed aumenta aumentando il pH.

Alogenuri e Ossidi dell'Uranio

- In soluzione esistono gli ioni U^{4+} e UO_2^{2+} (uranile)

- Alogenuri**

▪ UCl_3	U(III)	C.N. = 9
▪ UCl_4	U(IV)	C.N. = 8
▪ U_2Cl_{10}	U(V)	C.N. = 6
▪ $UCl_6 (UF_6)$	U(VI)	C.N. = 6

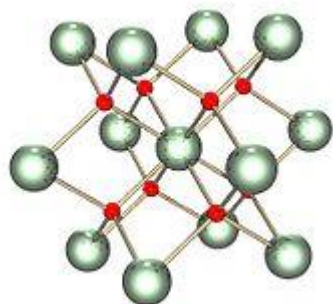
Al crescere del N.Ox



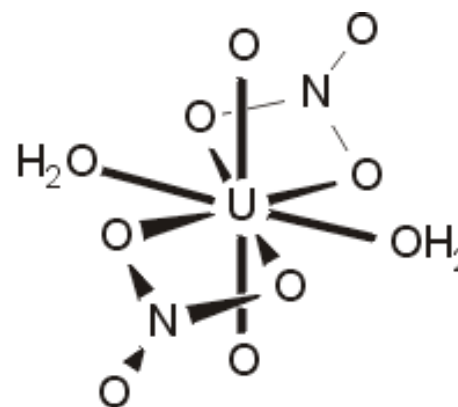
C.N. diminuisce

- Ossidi (basici)**

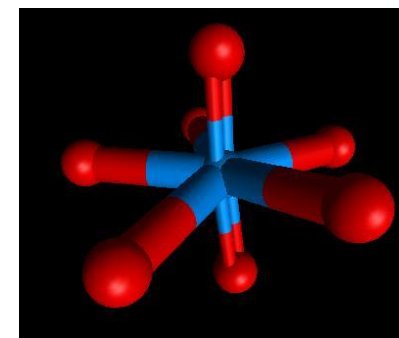
▪ UO_2	U(IV)
▪ U_3O_8	U(V)/U(VI)
▪ UO_3	U(VI)



UO_2

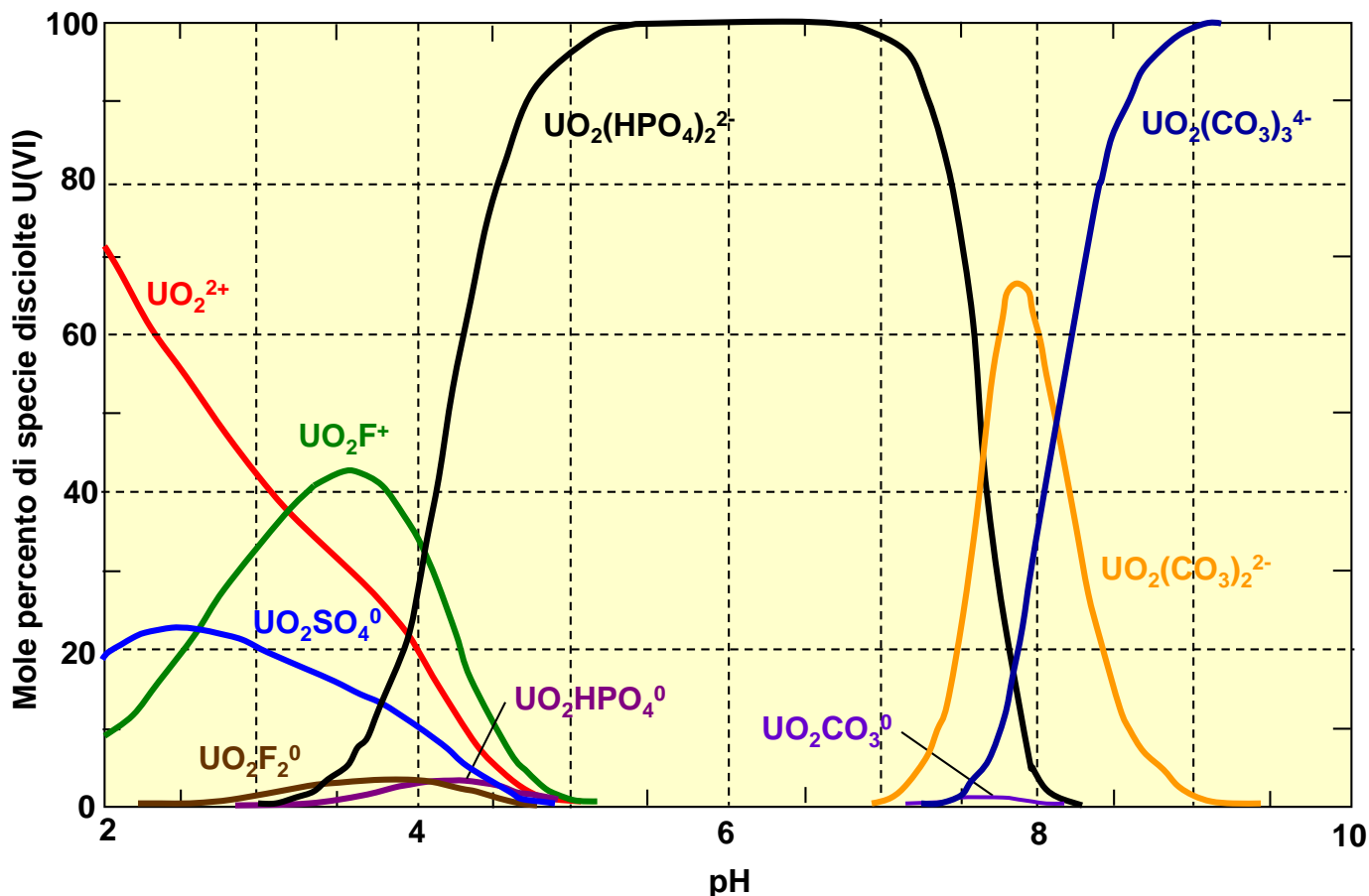


40 $[UO_2(NO_3)_2(OH_2)_2]$

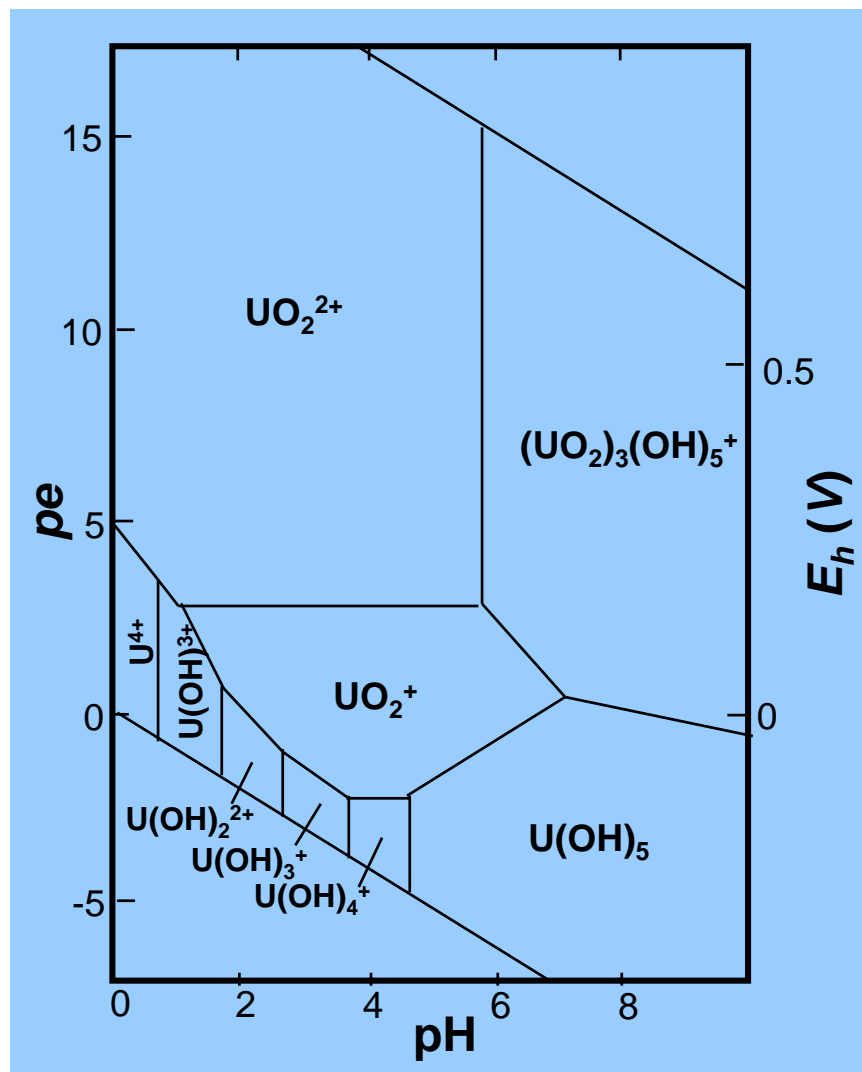




Speciazione dell'Uranio



Distribuzione dei complessi uranile (UO_2^{2+}) in funzione del pH per alcune tipiche concentrazioni di comuni leganti nelle acque sotterranee. $P_{CO_2} = 10^{-2.5}$, totale $F^- = 0.3 \text{ ppm}$; $Cl^- = 10 \text{ ppm}$, $SO_4^{2-} = 100 \text{ ppm}$, $PO_4^{3-} = 0.1 \text{ ppm}$, $SiO_2 = 30 \text{ ppm}$.



Langmuir 1978



Solubilità e Proprietà Redox dell'Uranio (Sistema U-O-H₂O-CO₂ a 25° C e p_{CO_2} 10⁻² atm)

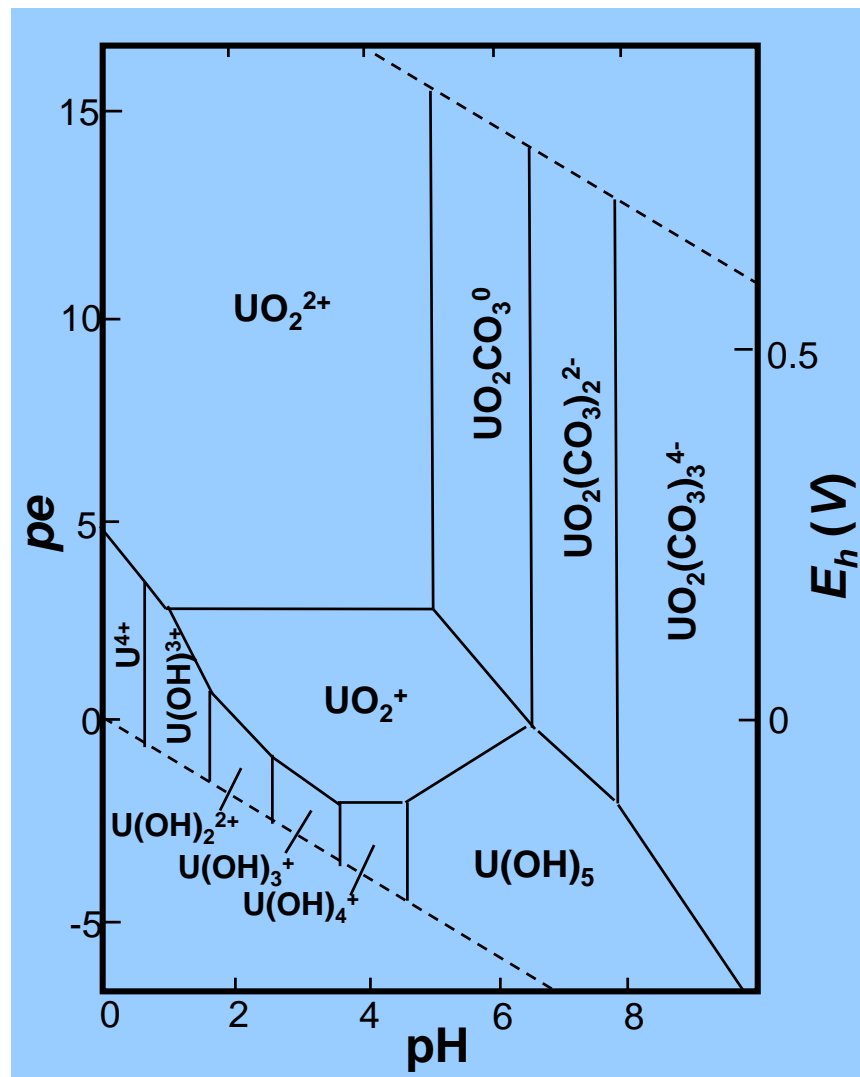
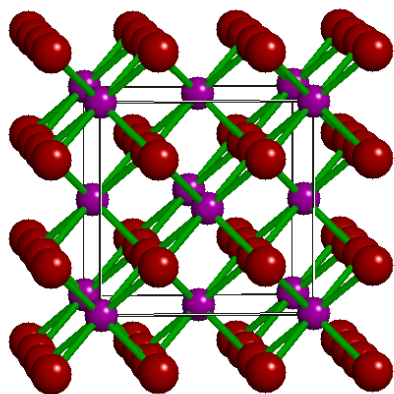




Diagramma semplificato pe-pH per il Sistema U-O-H₂O-CO₂ a 25° C e p_{CO₂} 10⁻² atm

Contorni di solubilità tracciati a 10⁻⁶ M per le specie disciolte di Uranio in presenza di biossido di carbonio.



Struttura di UO₂
(uraninite)

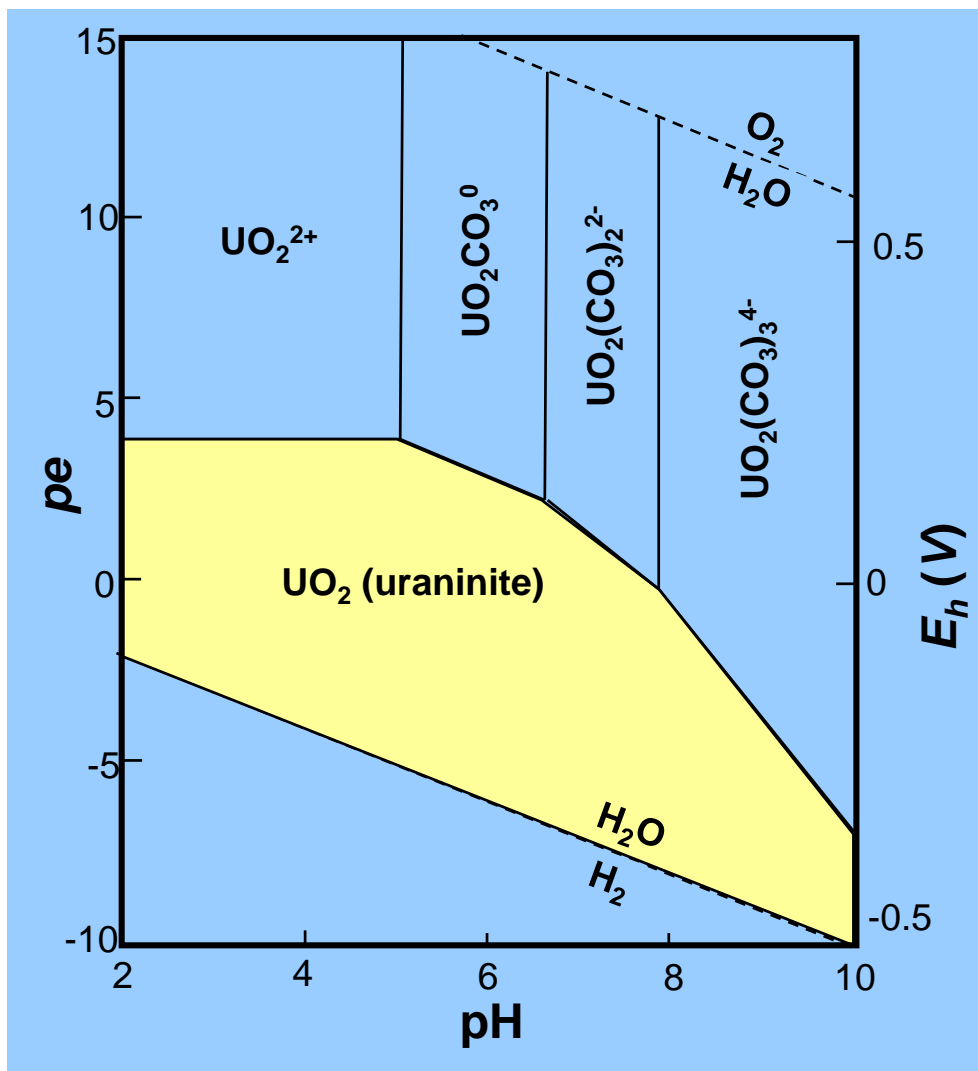




Diagramma del Sistema U-O-H₂O-CO₂

(25° C, $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2} \text{ atm}$, $K^+ = 10^{-3} \text{ M}$, $V = 10^{-6} \text{ M}$)

1. Nella formazione di depositi naturali in presenza di V in mezzo riducente, i minerali primari sono pechblenda (uraninite) o montroseite.
2. In mezzi meno riducenti, si formano ruterfordite (con CO_3^{2-}) e vanadinite.
3. In condizioni molto ossidanti si forma solo carnotite.

