

# Elementi del blocco f

<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>	<b>Hf</b>
<b>Ac</b>	<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>Cf</b>	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>Lr</b>	<b>Rf</b>

Lantanide generico = Ln, [Xe]4f<sup>n</sup>6s<sup>2</sup> (exc. Ce, Gd, Lu)

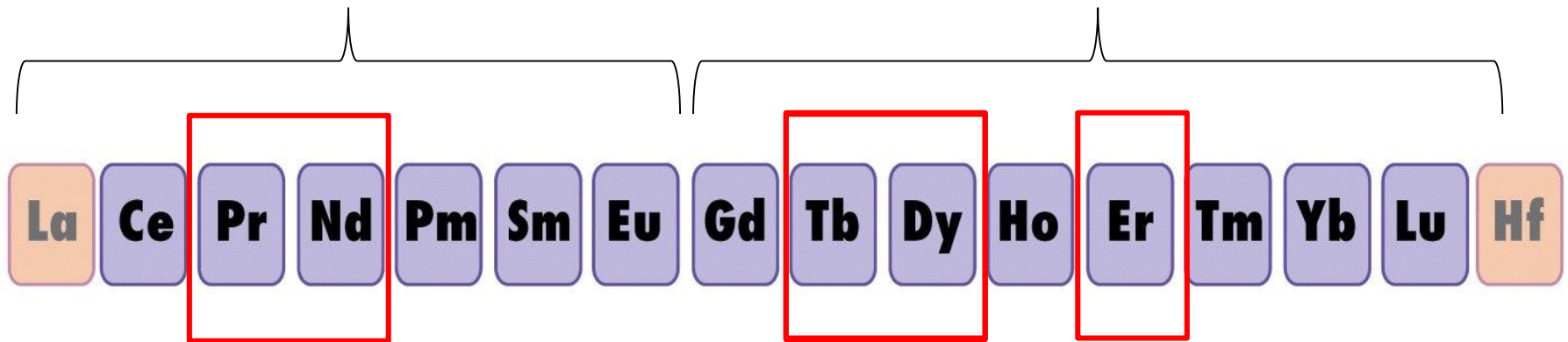
Attinide generico = An, [Rn]5f<sup>n</sup>7s<sup>2</sup>

Z	Nome	Simbolo	Configurazione elettronica	
			M	M <sup>3+</sup>
57	Lantanio	La	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]
58	Cerio	Ce	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>
59	Praseodimio	Pr	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>
60	Neodimio	Nd	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>
61	Promezio	Pm	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>
62	Samario	Sm	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>
63	Europio	Eu	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>
64	Gadolinio	Gd	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>
65	Terbio	Tb	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>
66	Disprosio	Dy	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>
67	Olmio	Ho	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>
68	Erbio	Er	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>
69	Tulio	Tm	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>
70	Itterbio	Yb	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>
71	Lutezio	Lu	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>

# Lantanidi e Terre Rare

*light*

*heavy*

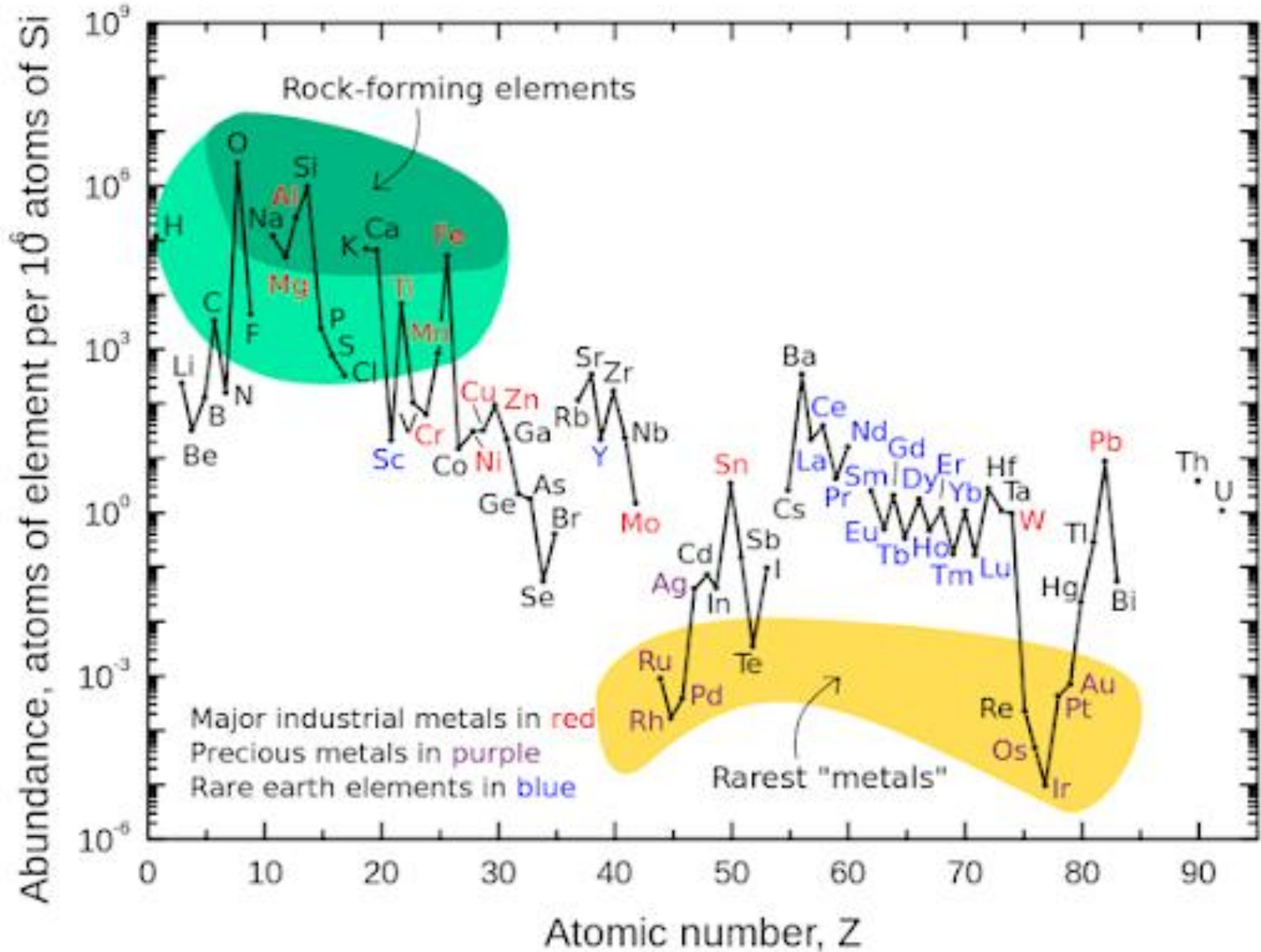


Terre Rare (*rare earth metals*, REM o RE) = 15  
elementi La – Lu ( $Z = 57-71$ ) + Sc ( $Z = 21$ ) + Y ( $Z = 39$ )

<https://www.youtube.com/watch?v=ri7fFbrPPjw>

<https://www.youtube.com/watch?v=lxwF93wnRQo>

# Le Terre Rare non sono (tanto) rare



# Rare Earth – Key Applications



## Magnetics

Nd Tb, Dy Pr

Computer Hard Drives  
 Disk Drive Motors  
 Anti-Lock Brakes  
 Automotive Parts  
 Frictionless Bearings  
 Magnetic Refrigeration  
 Microwave Power Tubes  
 Power Generation  
 Microphones & Speakers  
 Communication Systems  
 MRI

CREOs

HREOs

LREOs



## Phosphors

Nd, Eu, Tb, Y Er, Gd Ce, Pr

Display phosphors - CRT, LPD, LCD  
 Fluorescent Lighting  
 Medical Imaging  
 Lasers  
 Fibre Optics



## Ceramics

Nd, Y, Eu Gd, Lu, Dy La, Ce, Pr

Capacitors  
 Sensors  
 Colorants  
 Scintillators  
 Refractories



## Metal Alloys

Nd, Y La, Ce, Pr

NimH Batteries  
 Fuel Cells  
 Steel  
 Super Alloys  
 Aluminium / Magnesium



## Glass & Polishing

Nd Gd, Er, Ho La, Ce, Pr

Polishing Compounds  
 Pigments & Coatings  
 UV Resistant Glass  
 Photo-Optical Glass  
 X-Ray Imaging



## Catalysts

Nd La, Ce, Pr

Petroleum Refining  
 Catalytic Converter  
 Fuel Additives  
 Chemical Processing  
 Air Pollution Controls



## Defense

Nd, Eu, Tb, Dy, Y Lu, Sm Pr, La

Satellite Communications  
 Guidance Systems  
 Aircraft Structures  
 Fly-by-Wire  
 Smart Missiles

# A BREAKDOWN OF THE CRITICAL METALS IN A SMARTPHONE

Some vital metals used to build these devices are considered at risk due to geological scarcity, geopolitical issues or trade policy.

This infographic details the critical metals that you carry in your pocket.

ALKALI METAL   ALKALINE EARTH   TRANSITION METAL   BASIC METAL   LANTHANOID

## TOUCH SCREEN

It contains a thin layer of **indium tin oxide**, highly conductive and transparent, allowing the screen to function as a touch screen.



## MICROPHONE, SPEAKERS, VIBRATION UNIT

**Nickel** is used in the microphone diaphragm (that vibrates in response to sound waves). Alloys containing **neodymium**, **praseodymium** and **gadolinium** are used in the magnets contained in the speaker and microphone. **Neodymium**, **terbium** and **dysprosium** are used in the vibration unit.



## BATTERY

The majority of smartphones use **lithium-ion** batteries.

## DISPLAY

The display contains several **rare earth elements**. Small quantities are used to produce the colors on the liquid crystal display. Some give the screen its glow.



## ELECTRONICS

**Nickel** is used in electrical connections. **Gallium** is used in semiconductors. **Tantalum** is the major component of micro capacitors, used for filtering and frequency tuning.



## CASING

**Nickel** reduces electromagnetic interference. **Magnesium** alloys are superior at electromagnetic interference (EMI) shielding.



Source: University of Birmingham

# Produzione e riserve (in tonnellate)

**World Mine Production and Reserves:** Reserves for Australia, Russia, the United States, and “Other countries” were revised based on information from Government and industry reports.

	Mine production		Reserves <sup>8</sup>
	2020	2021 <sup>e</sup>	
United States	39,000	43,000	1,800,000
Australia	21,000	22,000	<sup>9</sup> 4,000,000
Brazil	600	500	21,000,000
Burma	31,000	26,000	NA
Burundi	300	100	NA
Canada	—	—	830,000
China	<sup>10</sup> 140,000	<sup>10</sup> 168,000	44,000,000
Greenland	—	—	1,500,000
India	2,900	2,900	6,900,000
Madagascar	2,800	3,200	NA
Russia	2,700	2,700	21,000,000
South Africa	—	—	790,000
Tanzania	—	—	890,000
Thailand	3,600	8,000	NA
Vietnam	700	400	22,000,000
Other countries	100	300	280,000
World total (rounded)	240,000	280,000	120,000,000

**World Resources:**<sup>8</sup> Rare earths are relatively abundant in the Earth’s crust, but minable concentrations are less common than for most other mineral commodities. In North America, measured and indicated resources of rare earths were estimated to include 2.4 million tons in the United States and more than 15 million tons in Canada.

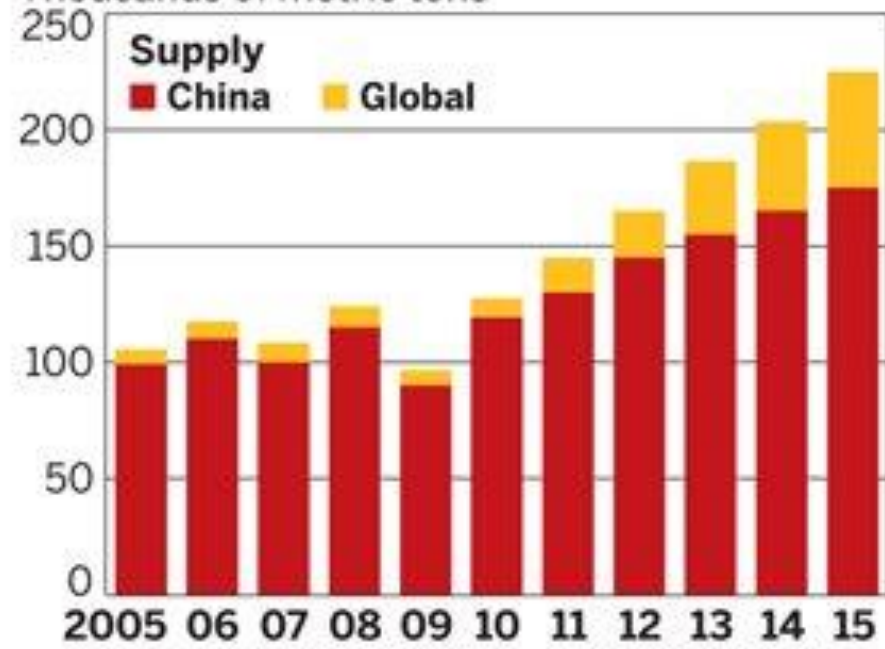
**Substitutes:** Substitutes are available for many applications but generally are less effective.

In 2019 China s responsible for the production of 85% of rare earth oxides and 90% of rare earth metals globally.

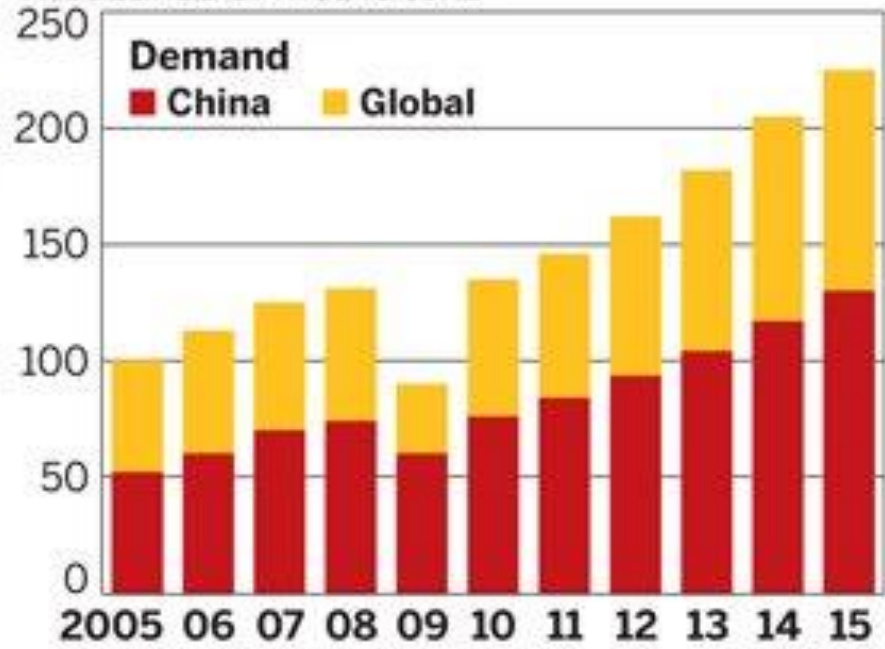
## RARE-EARTH SUPPLY AND DEMAND

China's increasing demand for its own rare-earth materials is predicted to drive production in other countries

Thousands of metric tons



Thousands of metric tons

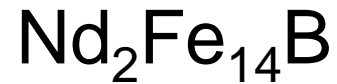


SOURCE: Dudley Kingsnorth/Industrial Minerals Co. of Australia



# Supermagneti

Leghe samario-cobalto



Boruro di neodimio e ferro

In realtà questi magneti contengono anche **Pr**, **Dy** e **Tb** oltre a **Nd**.

Nd e Pr determinano la forza del magnete, mentre Dy e Tb aumentano la resistenza alla demagnetizzazione, in particolare ad alta temperatura.

Un tipico magnete per turbine eoliche contiene 28.5% Nd e 4.4% Dy

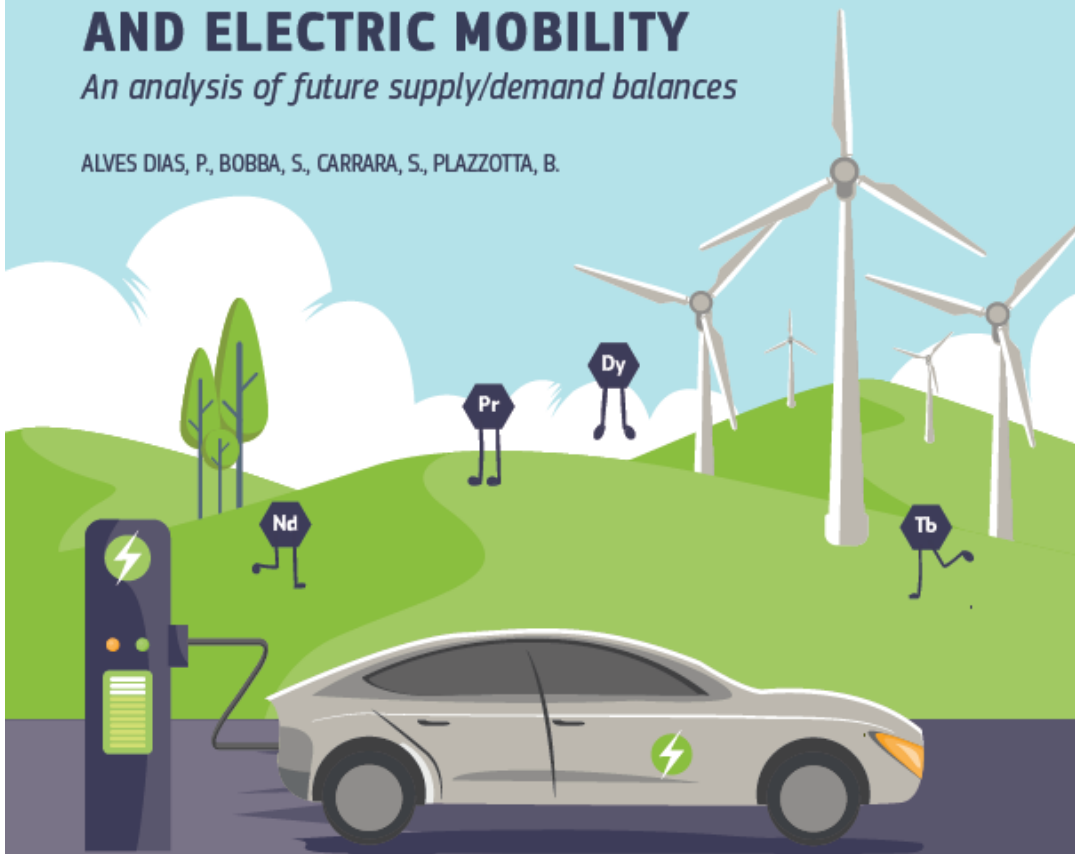


JRC SCIENCE FOR POLICY REPORT

# THE ROLE OF RARE EARTH ELEMENTS IN WIND ENERGY AND ELECTRIC MOBILITY

*An analysis of future supply/demand balances*

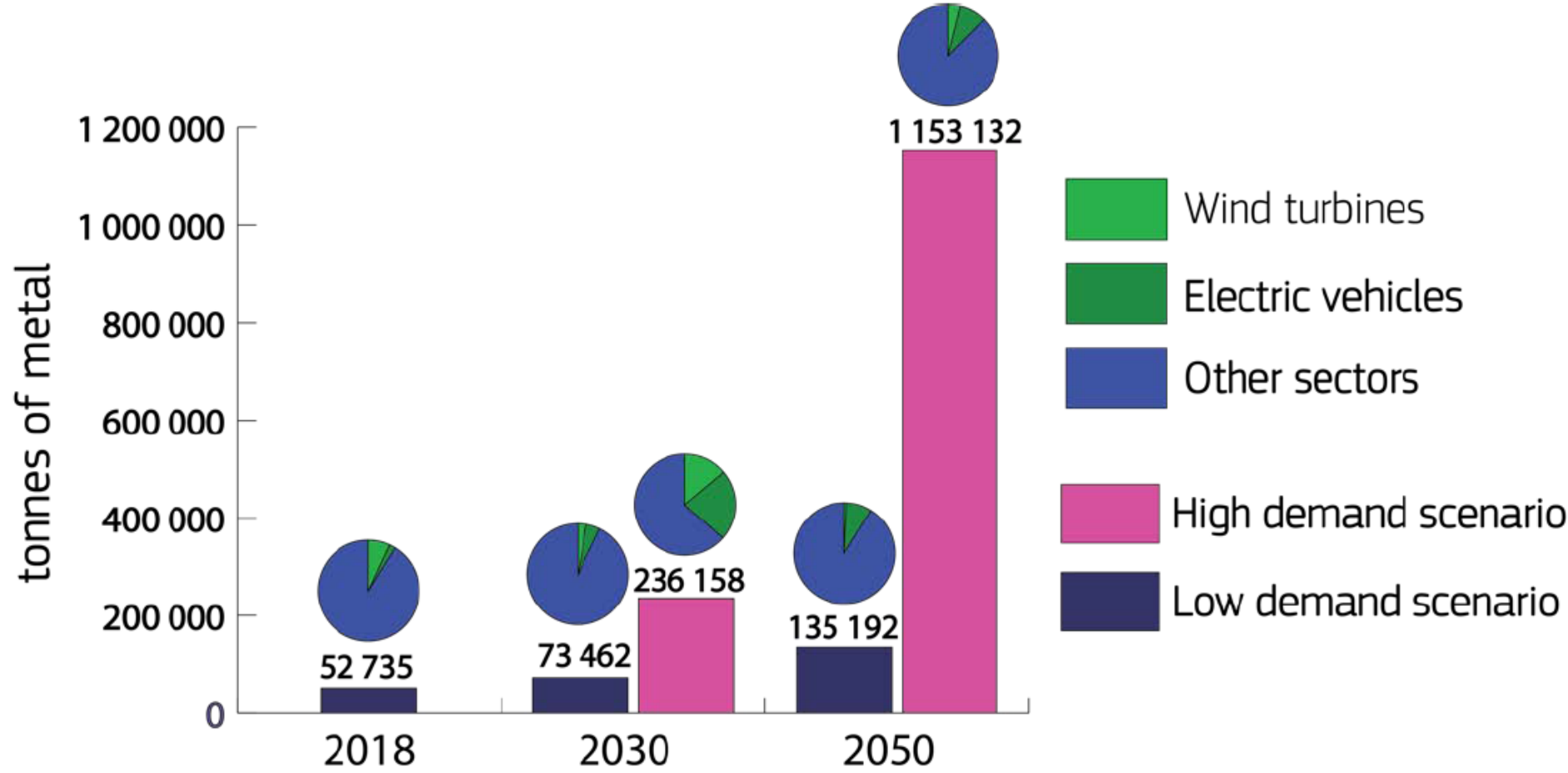
ALVES DIAS, P., BOBBA, S., CARRARA, S., PLAZZOTTA, B.



2020

Critical raw materials

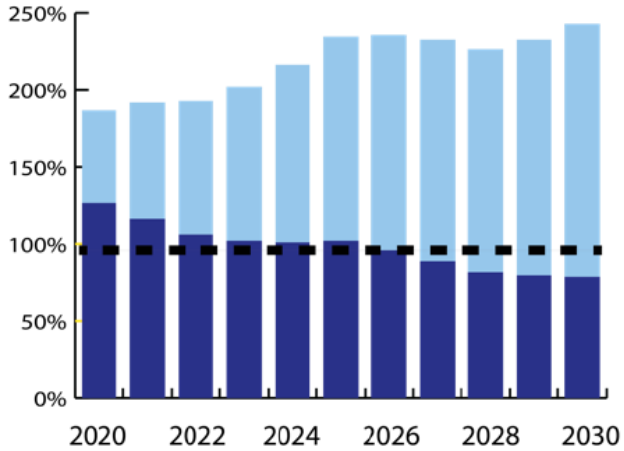
# Estimated global demand for Nd, Pr, Dy, and Tb



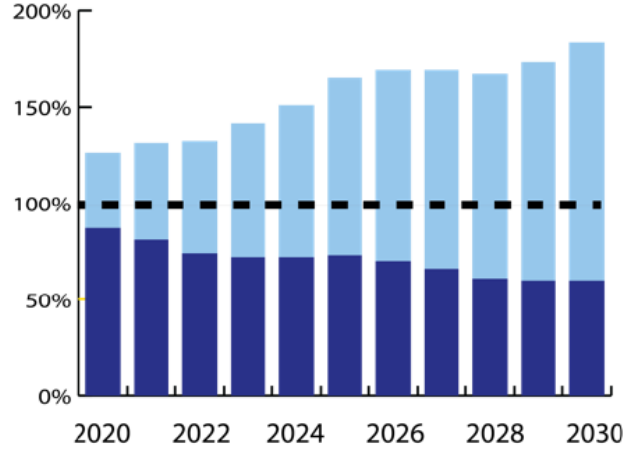
Other sectors = ICT, healthcare and defence

# Demand/supply ratio for Nd, Pr, Dy, and Tb

## Neodymium



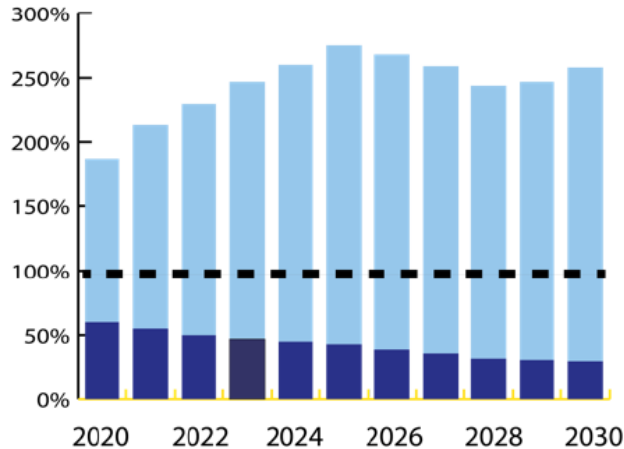
## Praseodymium



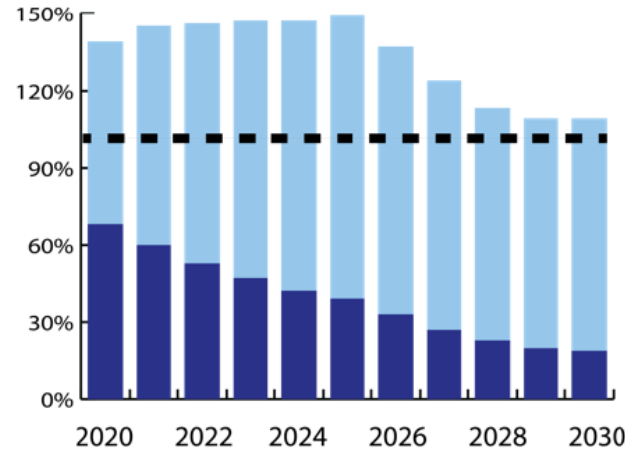
## Demand/Supply ratio (%)

- High demand scenario
- Low demand scenario
- Projected supply

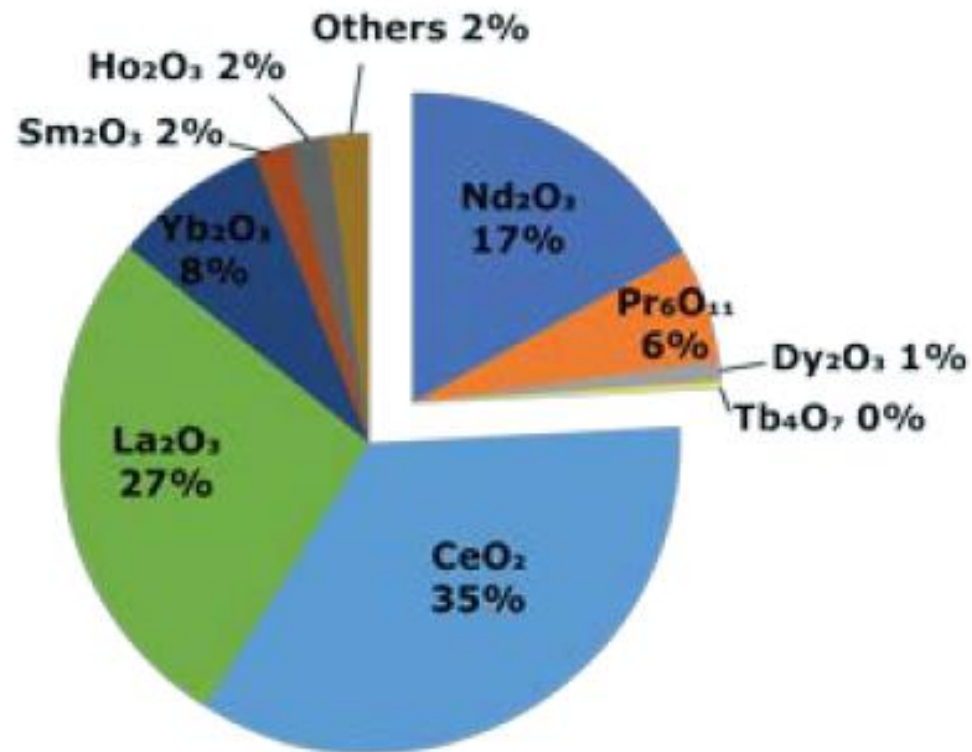
## Dysprosium



## Terbium



## Production shares of rare earth oxides per oxide



# Il Giappone ora è pronto a sfruttare il giacimento di "terre rare". E la Borsa vola

*La scoperta nel 2012 vicino l'isola di Minami Torishima. Ma il deposito naturale finora era considerato troppo profondo per essere sfruttato. Ora la tecnica di estrazione è stata perfezionata. I materiali utili a costruire magneti per veicolo ibridi e laser*



11 Aprile 2018



Minami Torishima

**ROMA** - Il Giappone avrebbe trovato il modo per portare in superficie, poco alla volta, un tesoro di oltre 16 milioni di tonnellate di terre rare. Sono materiali utili a costruire - ad esempio - magneti per veicoli ibridi e laser per diversi secoli. Il Giappone, dunque, sarebbe in grado di strappare alla Cina l'attuale dominio sul settore.

Le analisi fatte hanno rivelato che c'è abbastanza materia per coprire 730 anni di domanda

globale di disprosio, un elemento usato nei magneti per veicoli ibridi, e l'equivalente di 780 anni di applicazioni per l'ittrio, utilizzato nei laser. Inoltre, c'è anche un volume equivalente a 620 anni di fornitura di europio e terbio 420, utilizzati nei composti fluorescenti e nelle celle a idrogeno.

La Repubblica 22 maggio 2019

**BUSINESS INSIDER**  
ITALIA

**Alla Cina sono bastate  
due parole perché gli  
Usa congelassero il  
bando a Huawei: terre  
rare**



**Terre rare: ecco la  
minaccia 'fine di mondo'  
della Cina che ha portato  
all'immediato  
congelamento del bando  
Usa a Huawei**

2023

Gentiloni

«A

Ambiente, finanza e istruzione

Pa

acc

Te

il t

dalla

Fran

## Crowdfunding, i piani della Bicocca

Sono stati selezionati i progetti per la nuova edizione del piano di crowdfunding dell'università Bicocca. È stato scelto il team di **Rare** che punta al recupero delle **terre rare** da apparecchiature elettriche ed elettroniche a fine vita e sarà supportato dal consorzio Eit RawMaterials. Altro programma selezionato è Moovy, che facilita l'apprendimento con un gioco da tavolo e una web app per

logopedisti, idea scelta dalla startup Ntr Biosensors. Un terzo progetto quest'anno sarà sostenuto direttamente dall'Università ed è stato scelto «Finanz Road Tour» che coinvolgerà in attività di educazione finanziaria gli studenti di cento scuole in tre anni. Le campagne iniziano a primavera su Produzioni dal basso, la durata è di 60 giorni, l'obiettivo di raccolta 10mila euro.

© RIPRODUZIONE RISERVATA

nantenga  
ecnologia  
hio dalla  
inese.

рте del pianeta ha  
li vista ambientale,  
, tecnologico e ge-  
o. Una soluzione  
già oggi, secondo  
one, visto il ruolo  
che nel Mediterra-  
ransitare il 20% del  
arittimo mondiale,  
flussi di petrolio, il  
sso energetico ver-  
europea.

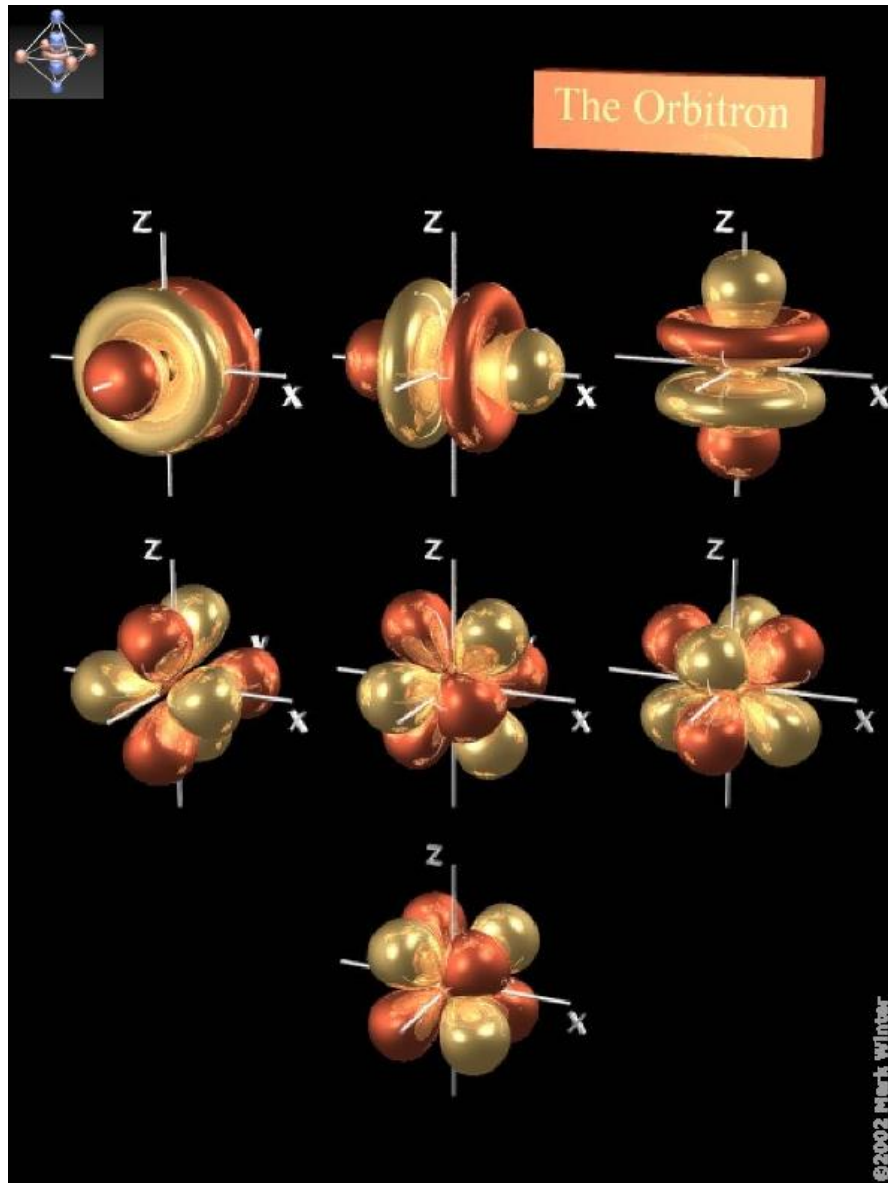
BRUXELLES «SONO INQUETOSO. Il

mio è un auspicio, ma è un  
auspicio fondato». Il  
commissario all'Economia  
Paolo Gentiloni si riferisce  
all'ipotesi che martedì

arr  
re



# Il set cubico di orbitali $f$



3 piani nodali

$4f = 0$  nodi  
radiali

$5f = 1$  nodo  
radiale

$$f_{x^3} \quad f_{y^3} \quad f_{z^3}$$

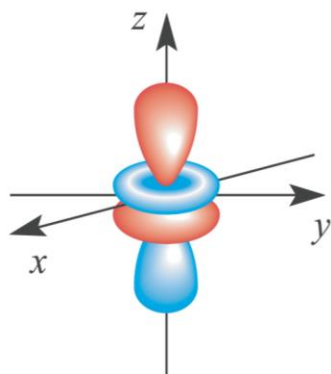
$$f_{x(z^2 - y^2)}$$

$$f_{z(x^2 - y^2)}$$

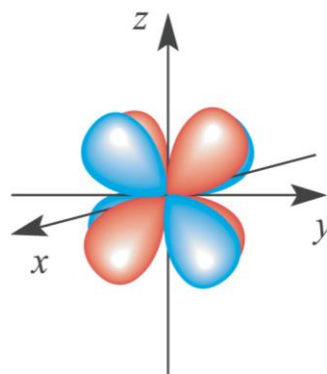
$$f_{y(z^2 - x^2)}$$

$$f_{xyz}$$

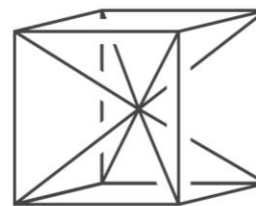
# Il set cubico di orbitali $f$



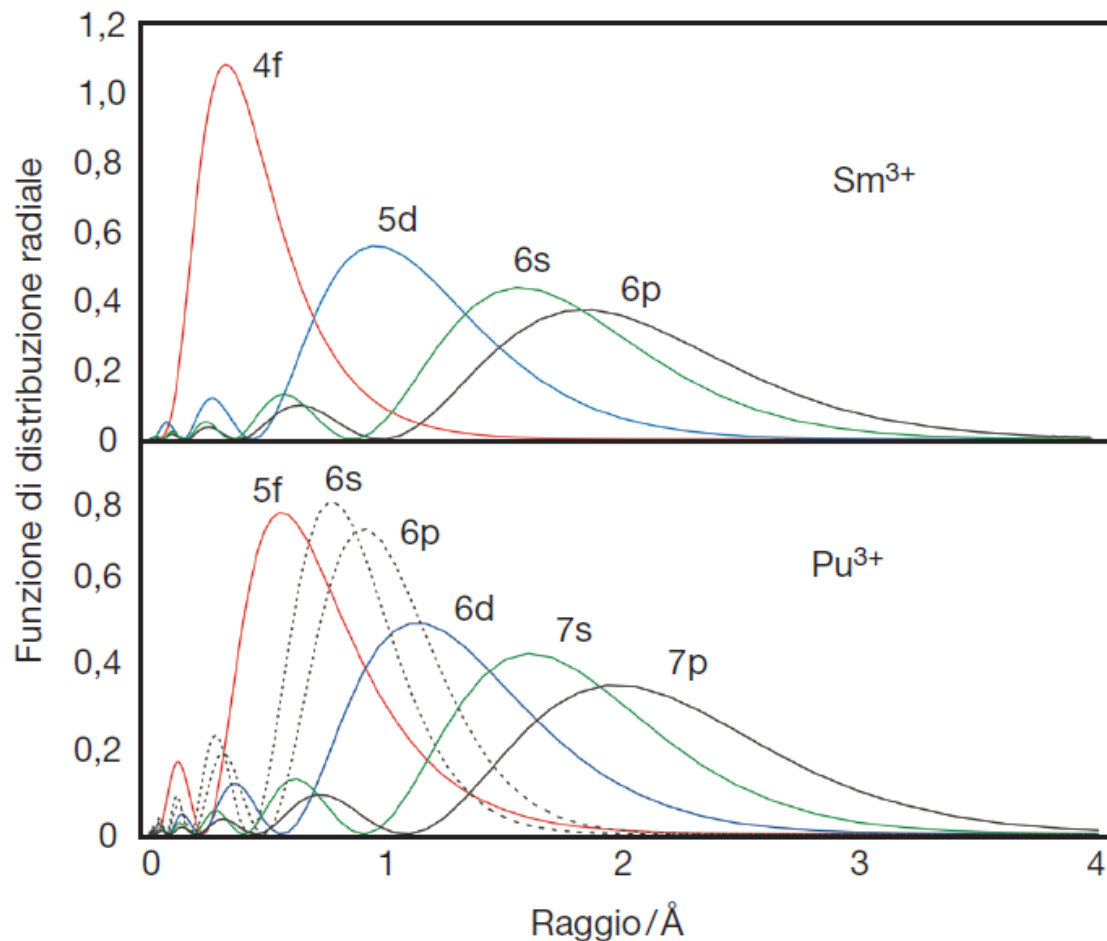
$4f_{z^3}$



$4f_{xyz}$

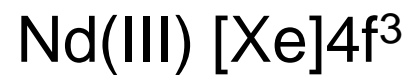
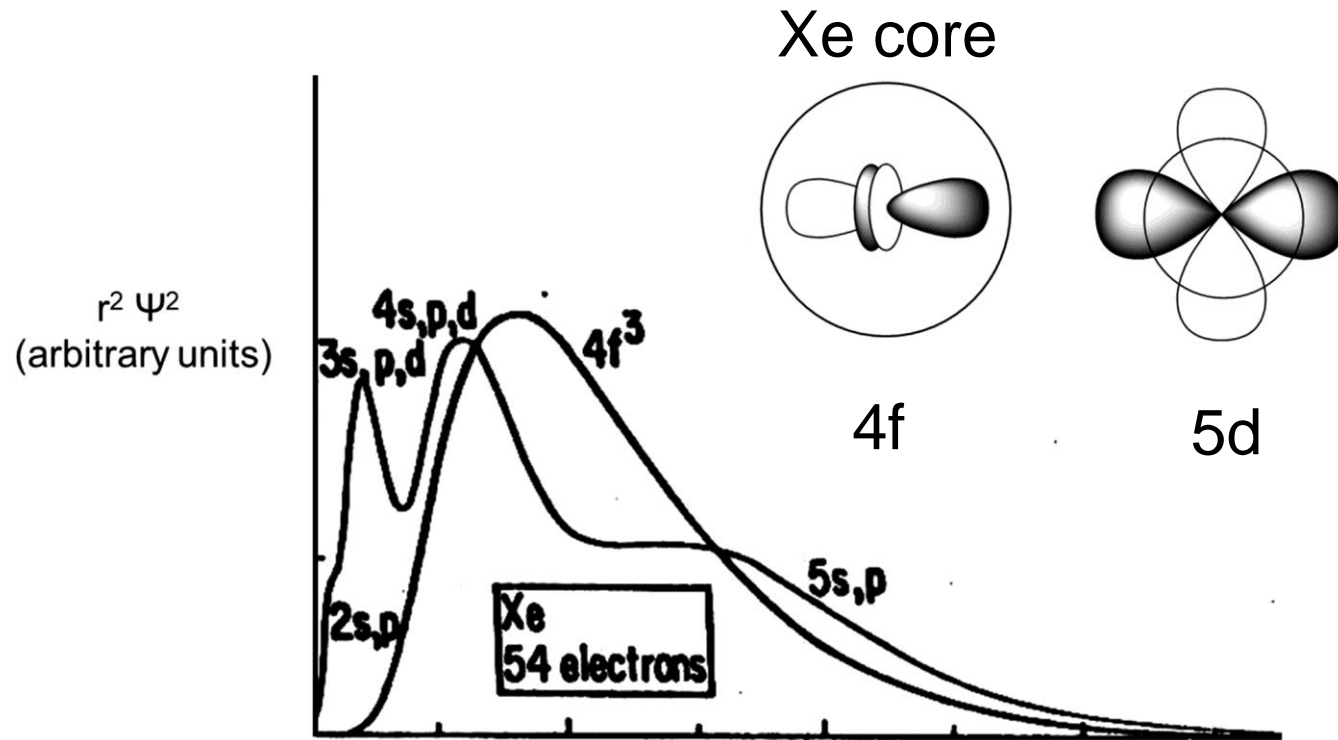


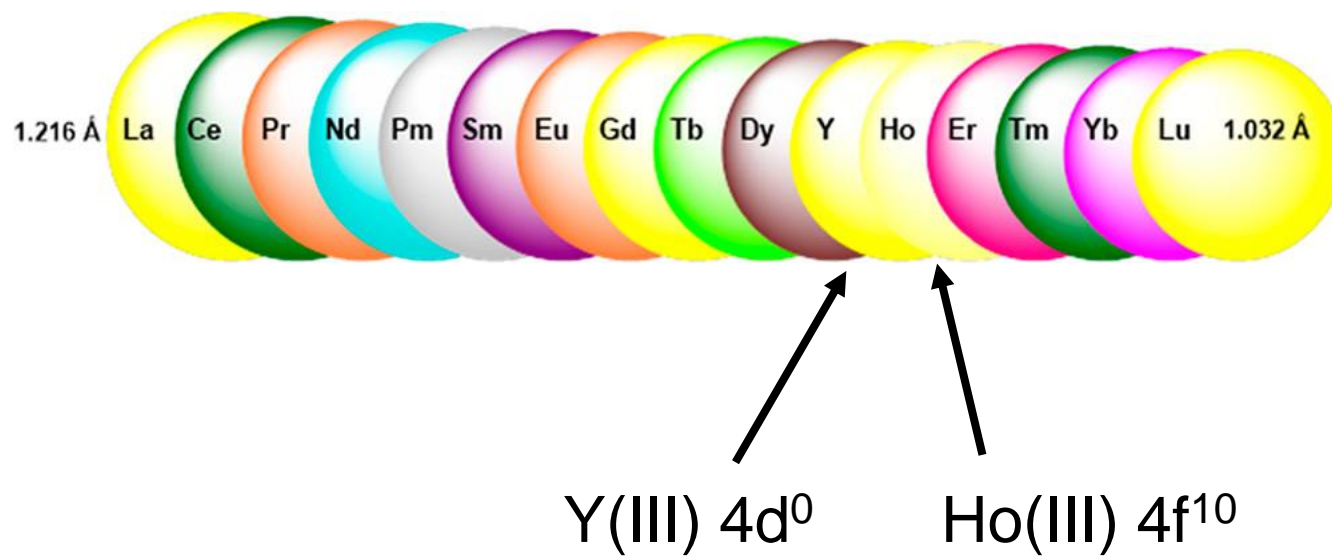
gli orbitali  $nf$  sono molto più contratti degli orbitali  $(n+1)d$



*Questo vale soprattutto per i 4f che non hanno nodi radiali. Nei cationi  $\text{Ln}^{3+}$  la contrazione è ovviamente ancora maggiore.*

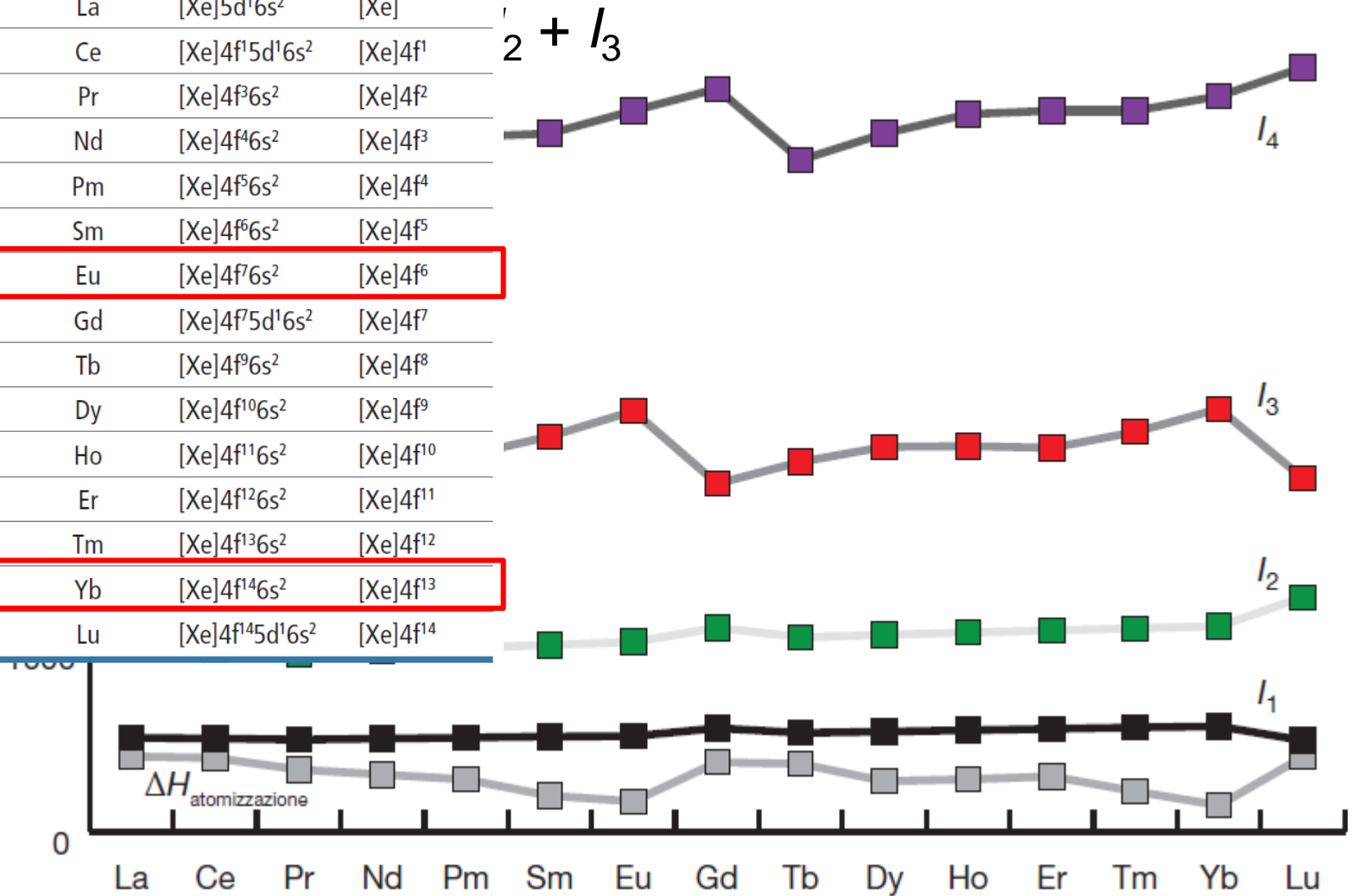
# Estensione radiale degli orbitali atomici di Nd(III)



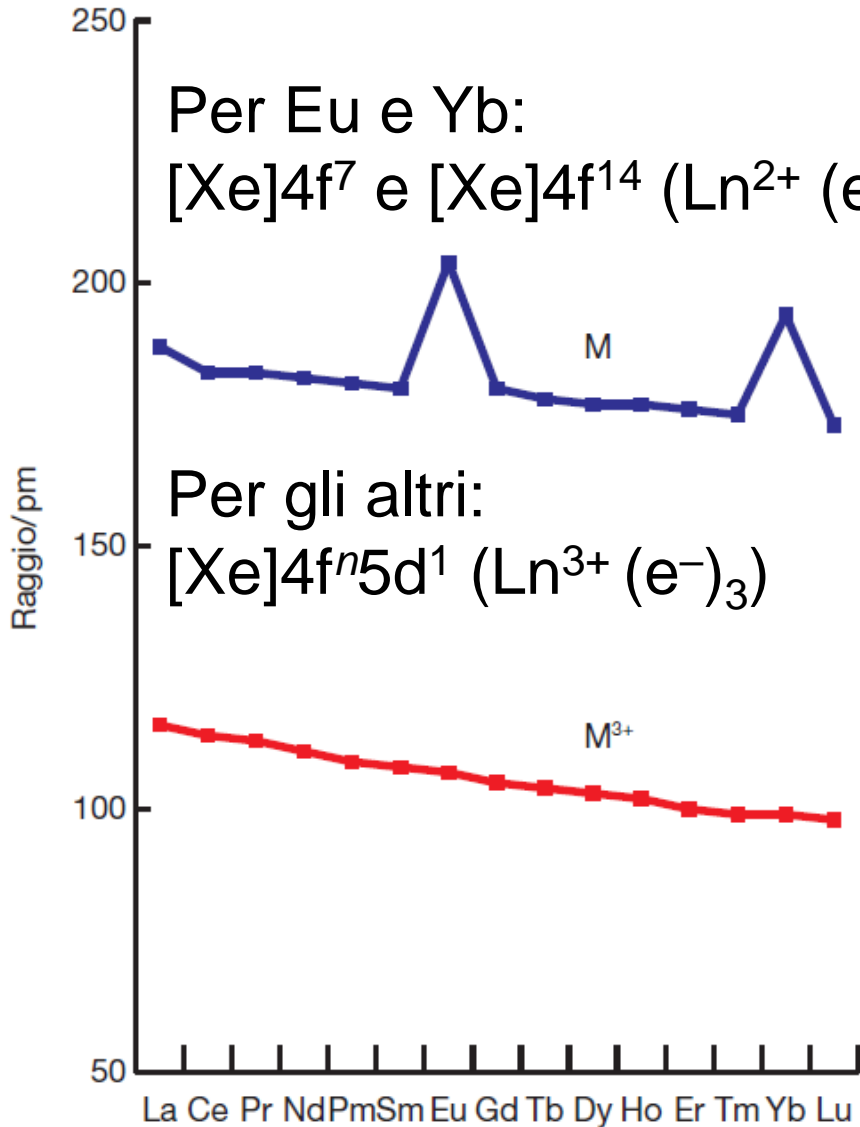


# Energie di ionizzazione e atomizzazione e configurazione elettronica

Z	Nome	Simbolo	Configurazione elettronica	
			M	M <sup>3+</sup>
57	Lantanio	La	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]
58	Cerio	Ce	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>
59	Praseodimio	Pr	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>
60	Neodimio	Nd	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>
61	Promezio	Pm	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>
62	Samario	Sm	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>
63	Europio	Eu	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>
64	Gadolinio	Gd	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>
65	Terbio	Tb	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>
66	Disprosio	Dy	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>
67	Olmio	Ho	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>
68	Erbio	Er	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>
69	Tulio	Tm	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>
70	Itterbio	Yb	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>
71	Lutezio	Lu	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>



# Raggi metallici dei lantanidi



Z	Nome	Simbolo	Configurazione elettronica	
			M	M <sup>3+</sup>
57	Lantanio	La	$[\text{Xe}]5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]$
58	Cerio	Ce	$[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^1$
59	Praseodimio	Pr	$[\text{Xe}]4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^2$
60	Neodimio	Nd	$[\text{Xe}]4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^3$
61	Promezio	Pm	$[\text{Xe}]4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$
62	Samario	Sm	$[\text{Xe}]4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^5$
63	Europio	Eu	$[\text{Xe}]4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$
64	Gadolinio	Gd	$[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$
65	Terbio	Tb	$[\text{Xe}]4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^8$
66	Disprosio	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9$
67	Olmio	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$
68	Erbio	Er	$[\text{Xe}]4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}$
69	Tulio	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}$
70	Itterbio	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$
71	Lutezio	Lu	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$

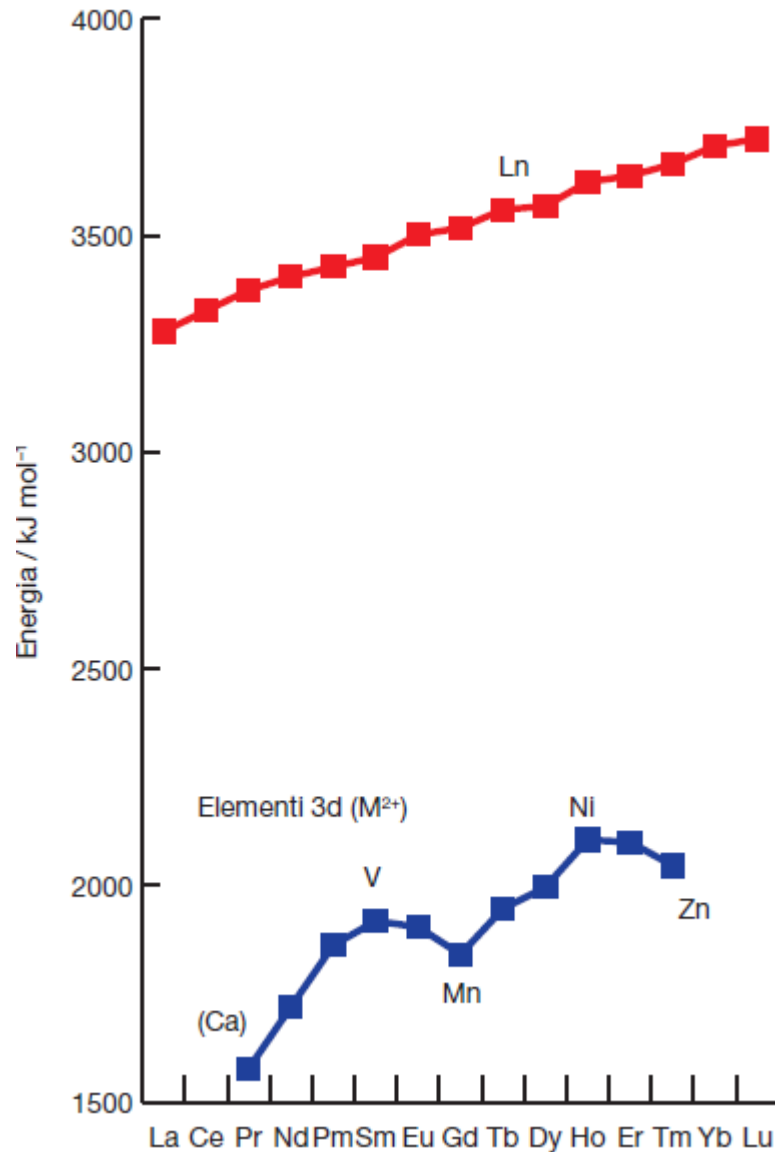
# Potenziali standard e chimica redox

Metal	$\Delta_a H^\circ(\text{Ln}) / \text{kJ mol}^{-1}$	$IE_1 + IE_2 + IE_3 / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Ln}^{3+}, \text{g}) / \text{kJ mol}^{-1}$	$E^\circ_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}} / \text{V}$	$E^\circ_{\text{Ln}^{2+}/\text{Ln}} / \text{V}$
La	431	3455	-3278	-2.38	
Ce	423	3530	-3326	-2.34	
Pr	356	3631	-3373	-2.35	-2.0
Nd	328	3698	-3403	-2.32	-2.1
Pm	348	3741	-3427	-2.30	-2.2
Sm	207	3873	-3449	-2.30	-2.68
Eu	177	4036	-3501	-1.99	-2.81
Gd	398	3750	-3517	-2.28	
Tb	389	3792	-3559	-2.28	
Dy	290	3899	-3567	-2.30	-2.2
Ho	301	3924	-3613	-2.33	-2.1
Er	317	3934	-3637	-2.33	-2.0
Tm	232	4045	-3664	-2.32	-2.4
Yb	152	4195	-3724	-2.19	-2.76
Lu	428	3886	-3722	-2.28	

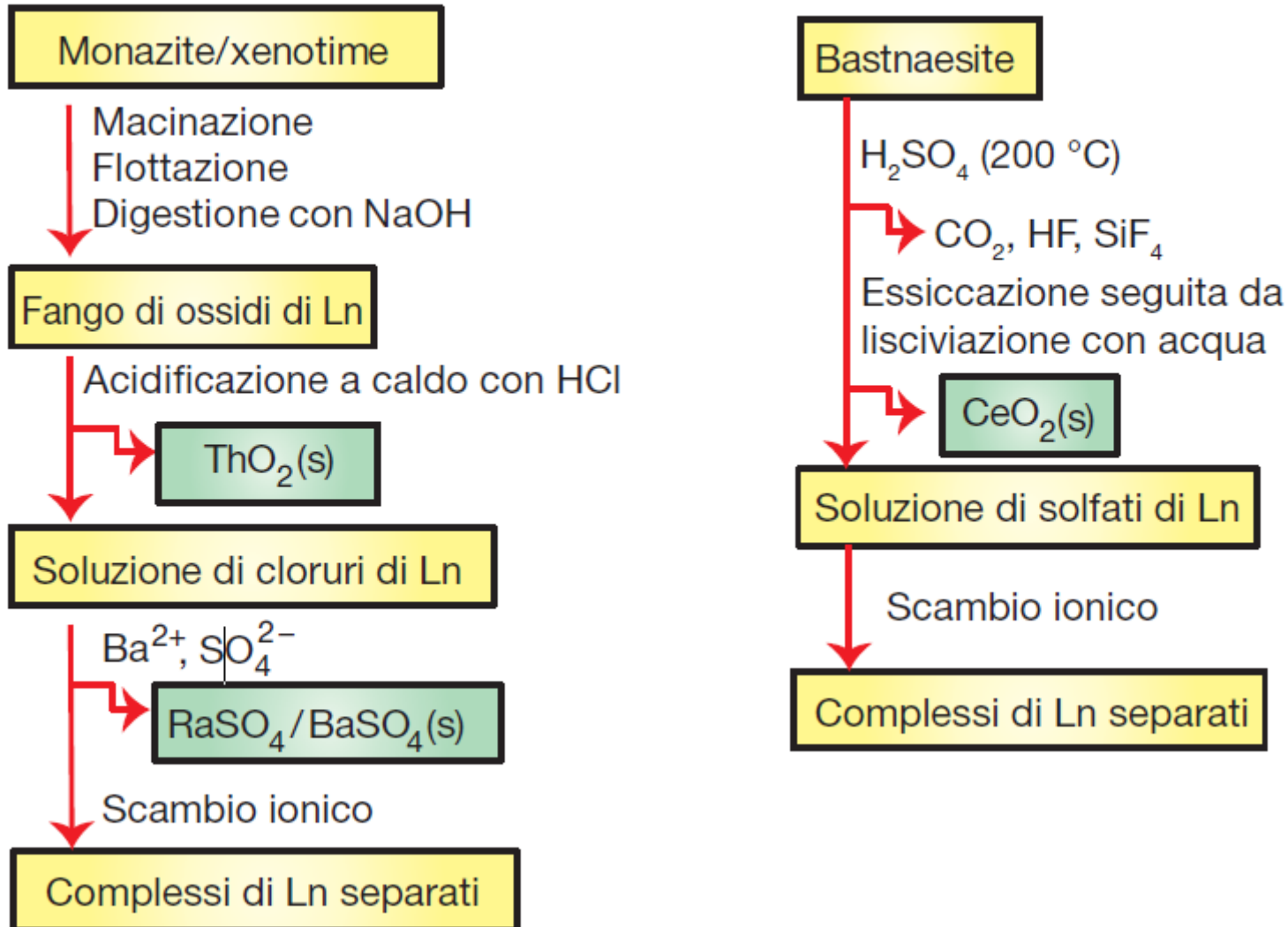
† Values of  $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{M}^{3+}, \text{g})$  are taken from: L.R. Morss (1976) *Chem. Rev.*, vol. 76, p. 827.



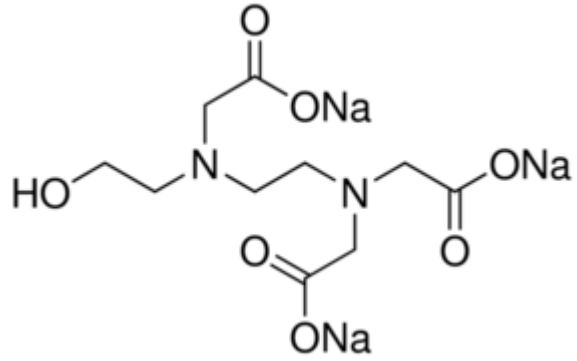
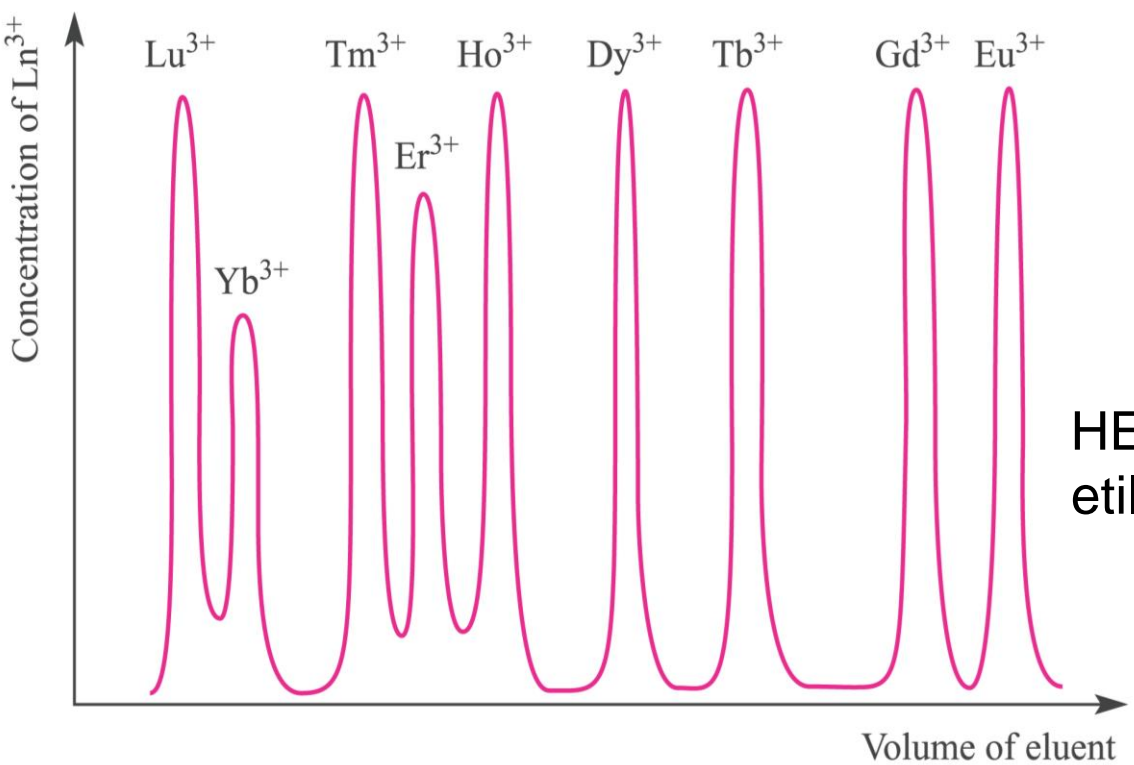
# Energie di idratazione a confronto: LFSE trascurabile nei $\text{Ln}^{3+}$



- **bastnäsite**  $[\text{Ce,La,Nd}](\text{CO}_3)\text{F}$
  - **monazite**  $[\text{Ce,La,Nd,Th}](\text{PO}_4)$
  - **xenotime**  $[\text{Y, Ln,Th}](\text{PO}_4)$
- } Ln leggeri  
} Ln pesanti



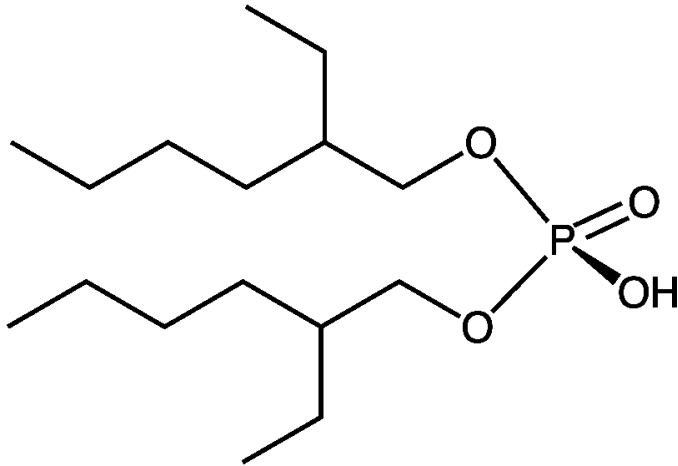
Sequenza di eluizione da una colonna a scambio cationico (fase stazionaria non selettiva, e.g. Dowex) dei complessi dei lantanidi più pesanti eluendo con una soluzione di EDTA<sup>4-</sup>



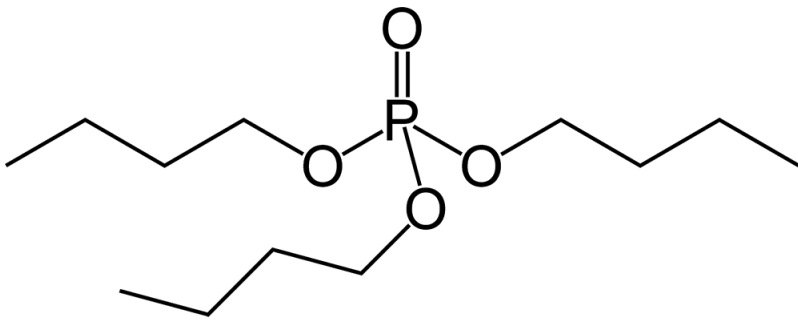
HEDTA = acido N-idrossietil-etilendiaminotriacetico

# SX, Solvent eXtraction

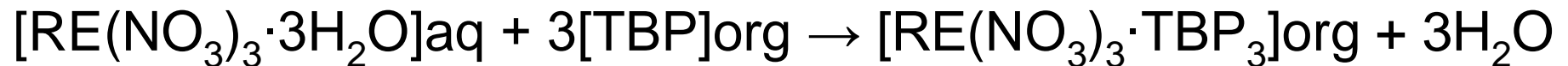
fattore di separazione  $\alpha_B^A = \frac{D_A}{D_B}$



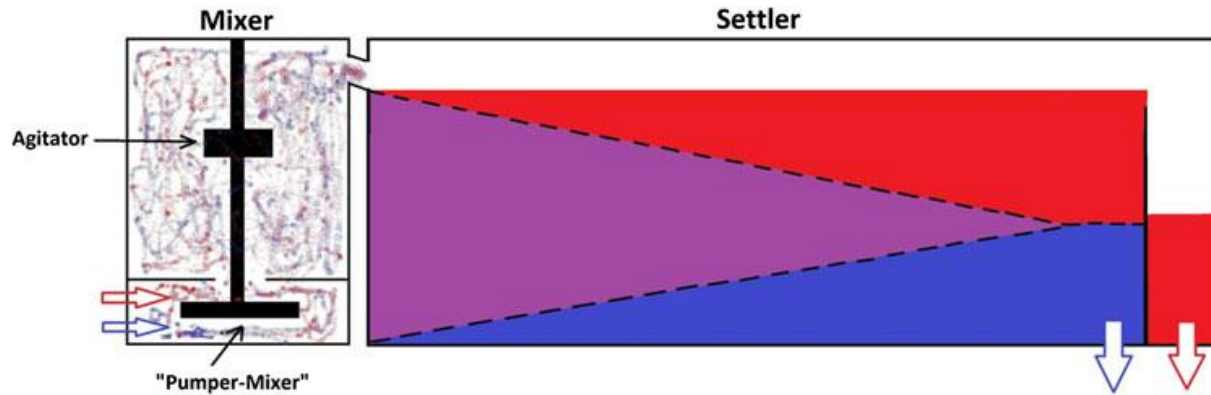
acido di-2-etil-esilfosforico  
(**HDEHP** o DEHPA) per RE  
come cloruri o solfati



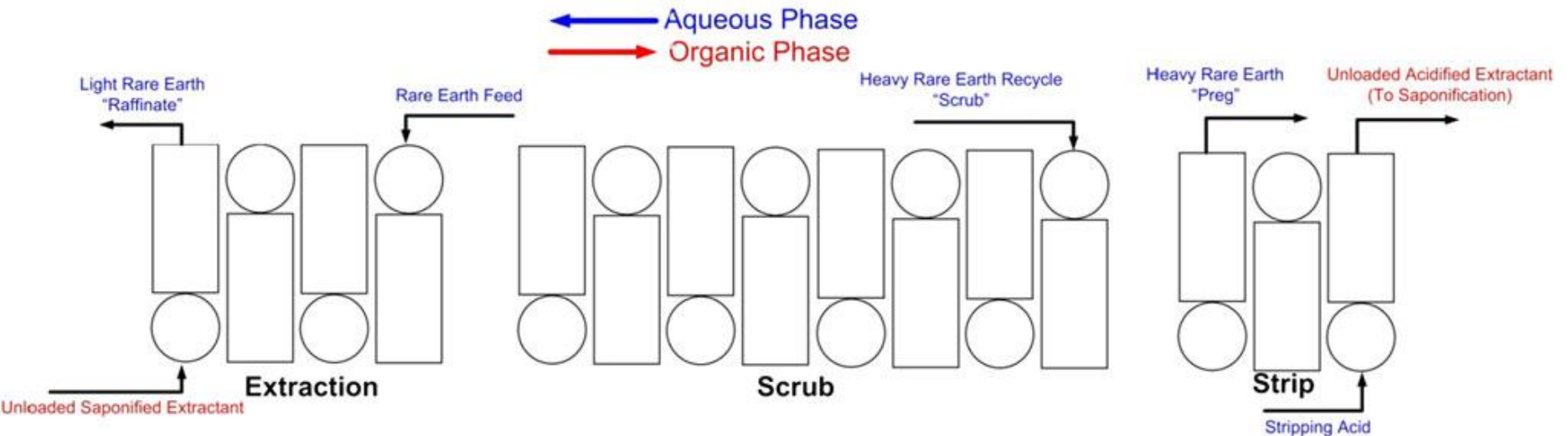
tri-*n*-butil fosfato (**TBP**) per RE  
come nitrati



# Unità *mixer-settler*



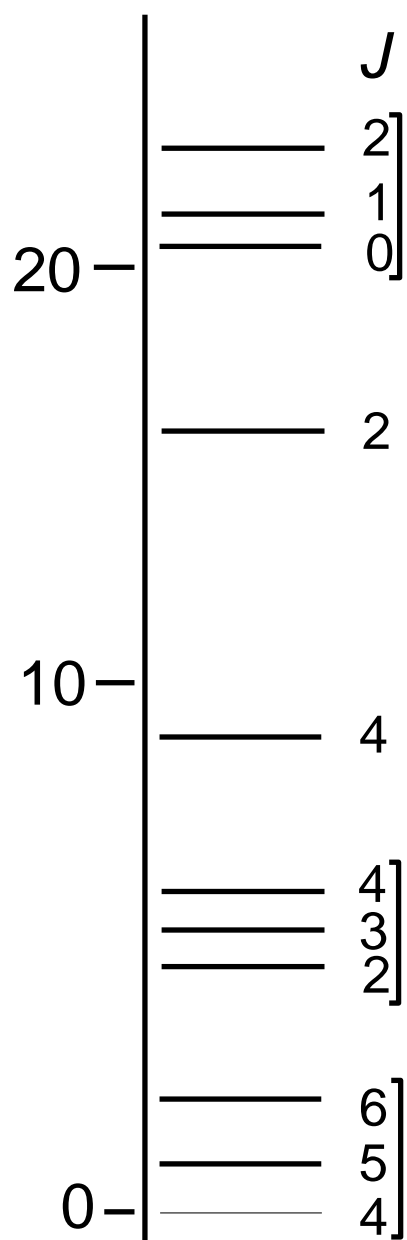
## Schema di impianto SX



# Proprietà ottiche degli ioni dei lantanidi

Metal ion	Colour	Ground state electronic configuration	Ground state term symbol	Magnetic moment, $\mu$ (298 K) / $\mu_B$	
				Calculated from equation 25.1	Observed
La <sup>3+</sup>	Colourless	[Xe]4f <sup>0</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	0	0
Ce <sup>3+</sup>	Colourless	[Xe]4f <sup>1</sup>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	2.54	2.3–2.5
Pr <sup>3+</sup>	Green	[Xe]4f <sup>2</sup>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	3.58	3.4–3.6
Nd <sup>3+</sup>	Lilac	[Xe]4f <sup>3</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	3.62	3.5–3.6
Pm <sup>3+</sup>	Pink	[Xe]4f <sup>4</sup>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	2.68	2.7
Sm <sup>3+</sup>	Yellow	[Xe]4f <sup>5</sup>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	0.84	1.5–1.6
Eu <sup>3+</sup>	Pale pink	[Xe]4f <sup>6</sup>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	0	3.4–3.6
Gd <sup>3+</sup>	Colourless	[Xe]4f <sup>7</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	7.94	7.8–8.0
Tb <sup>3+</sup>	Pale pink	[Xe]4f <sup>8</sup>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	9.72	9.4–9.6
Dy <sup>3+</sup>	Yellow	[Xe]4f <sup>9</sup>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	10.63	10.4–10.5
Ho <sup>3+</sup>	Yellow	[Xe]4f <sup>10</sup>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	10.60	10.3–10.5
Er <sup>3+</sup>	Rose pink	[Xe]4f <sup>11</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	9.58	9.4–9.6
Tm <sup>3+</sup>	Pale green	[Xe]4f <sup>12</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	7.56	7.1–7.4
Yb <sup>3+</sup>	Colourless	[Xe]4f <sup>13</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	4.54	4.4–4.9
Lu <sup>3+</sup>	Colourless	[Xe]4f <sup>14</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	0	0

91 microstati



$\text{Pr}^{3+}, f^2$

$^3P$

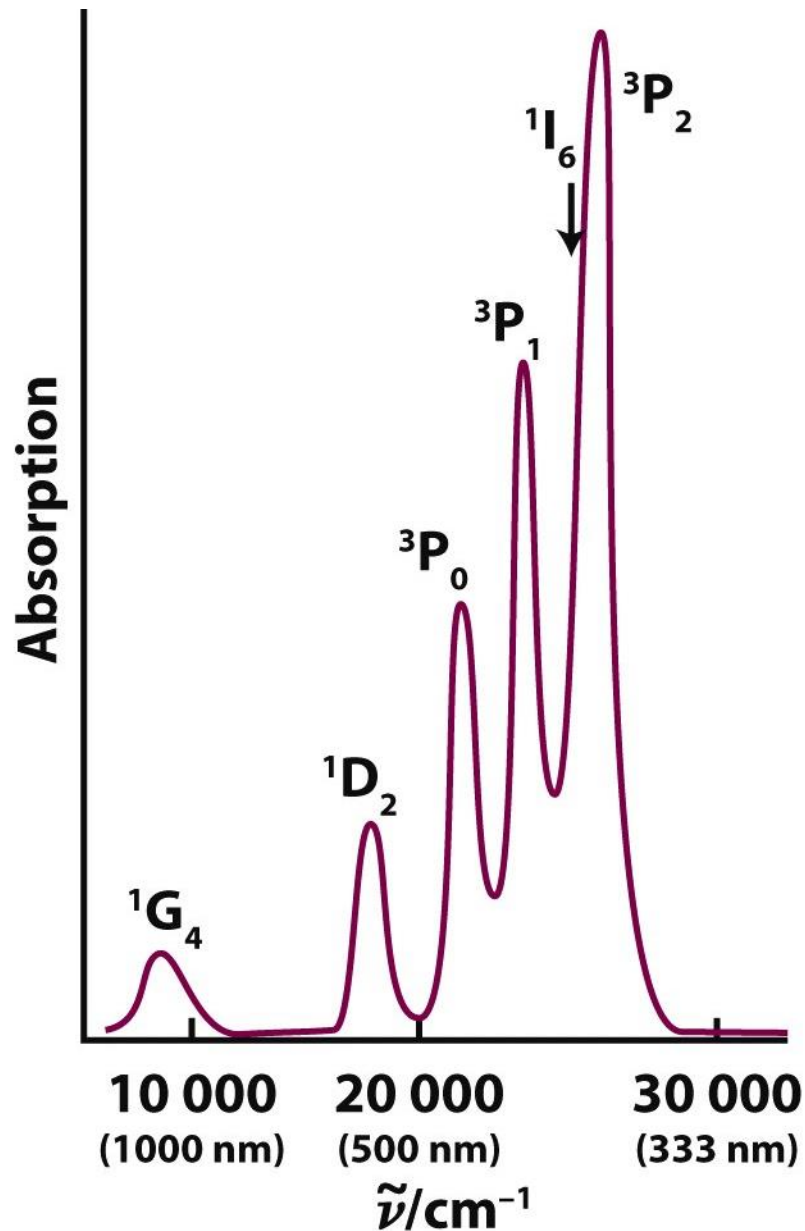
$^1D$

$^1G$

$^3F$

$^3H$

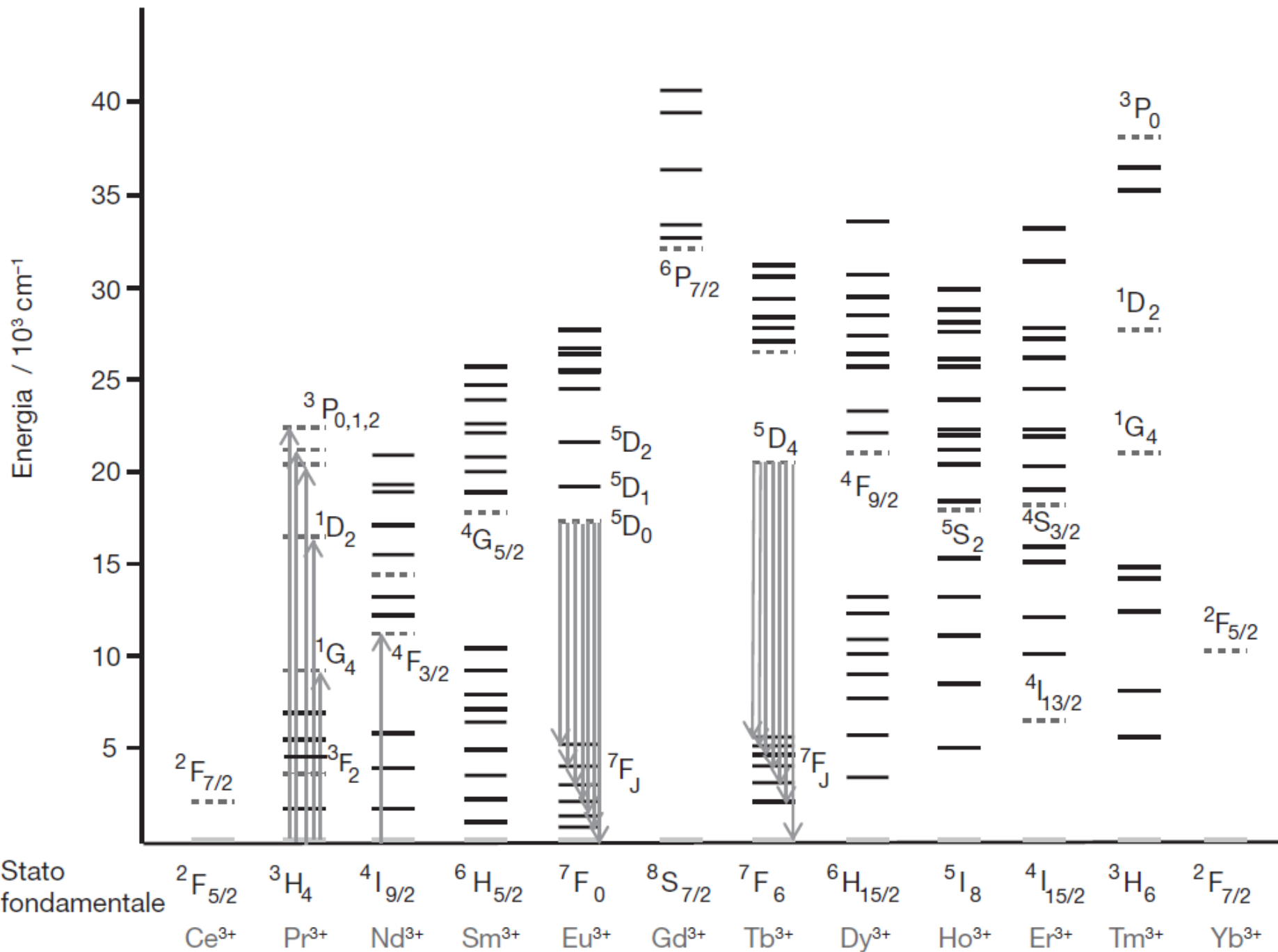
$$\frac{[2(2l + 1)]!}{x! \times [2(2l + 1) - x]!}$$



# Spettri di assorbimento elettronico degli ioni $\text{Ln}^{3+}$

- Numero elevato di assorbimenti a causa del gran numero di microstati.
- Assorbimenti deboli a causa della mancanza di mescolamento fra gli orbitali (transizioni proibite secondo Laporte). I coefficienti di assorbanza molare ( $\epsilon$ ) valgono tipicamente  $1 - 10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; in confronto, quelli dei metalli d sono prossimi a  $100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .
- Bande affilate a causa delle deboli interazioni degli orbitali f con le vibrazioni dei leganti.
- Spettri in larga parte indipendenti dalla natura dei leganti e dal numero di coordinazione.

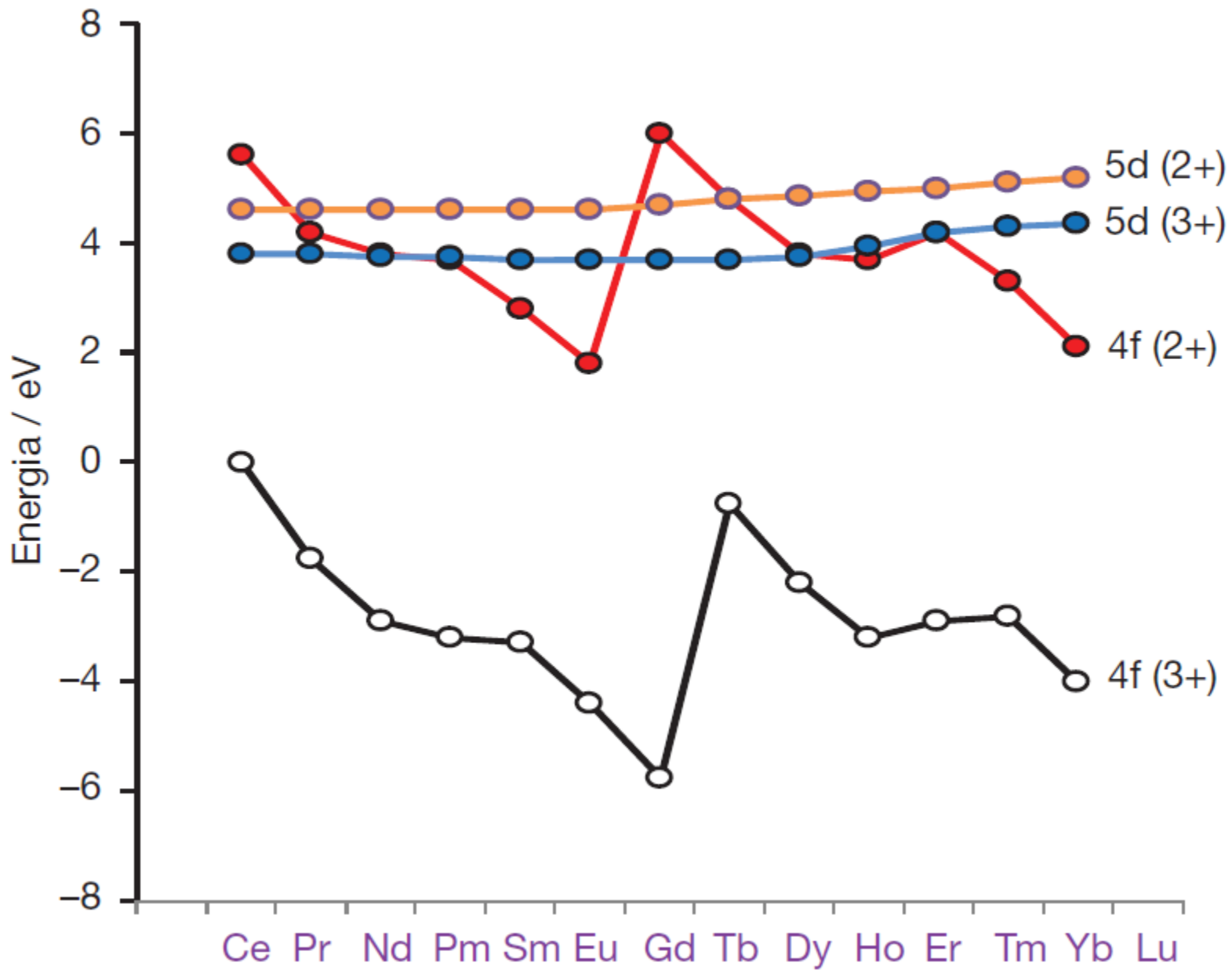




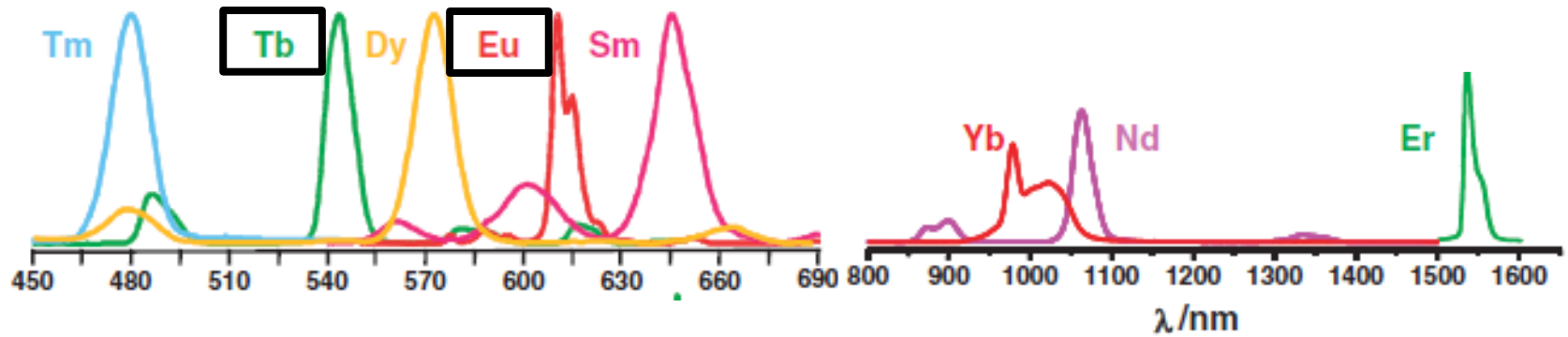
# Transizioni $4f \rightarrow 5d$

Le transizioni tra gli orbitali  $4f$  e  $5d$  per gli ioni  $\text{Ln}^{3+}$  di solito cadono nella regione UV ad alta energia dello spettro. Le bande a minore energia si hanno per  $\text{Ce}^{3+}$ , per il quale le transizioni  $4f^1 \rightarrow 5d^1$  iniziano intorno a 250 nm.

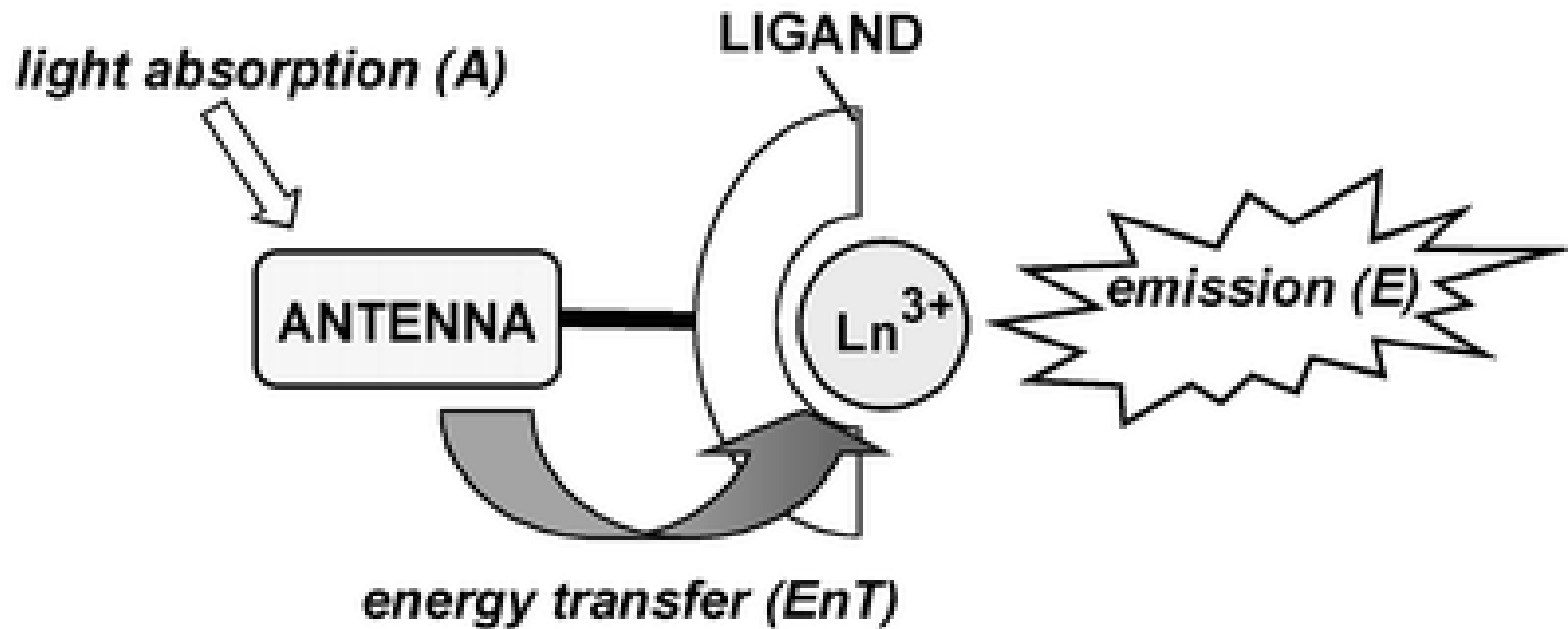
Al contrario di  $\text{Ln}^{3+}$ , molti composti di  $\text{Ln}^{2+}$  sono intensamente colorati poiché le transizioni  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$  avvengono nelle regioni spettrali del vicino-IR e del visibile



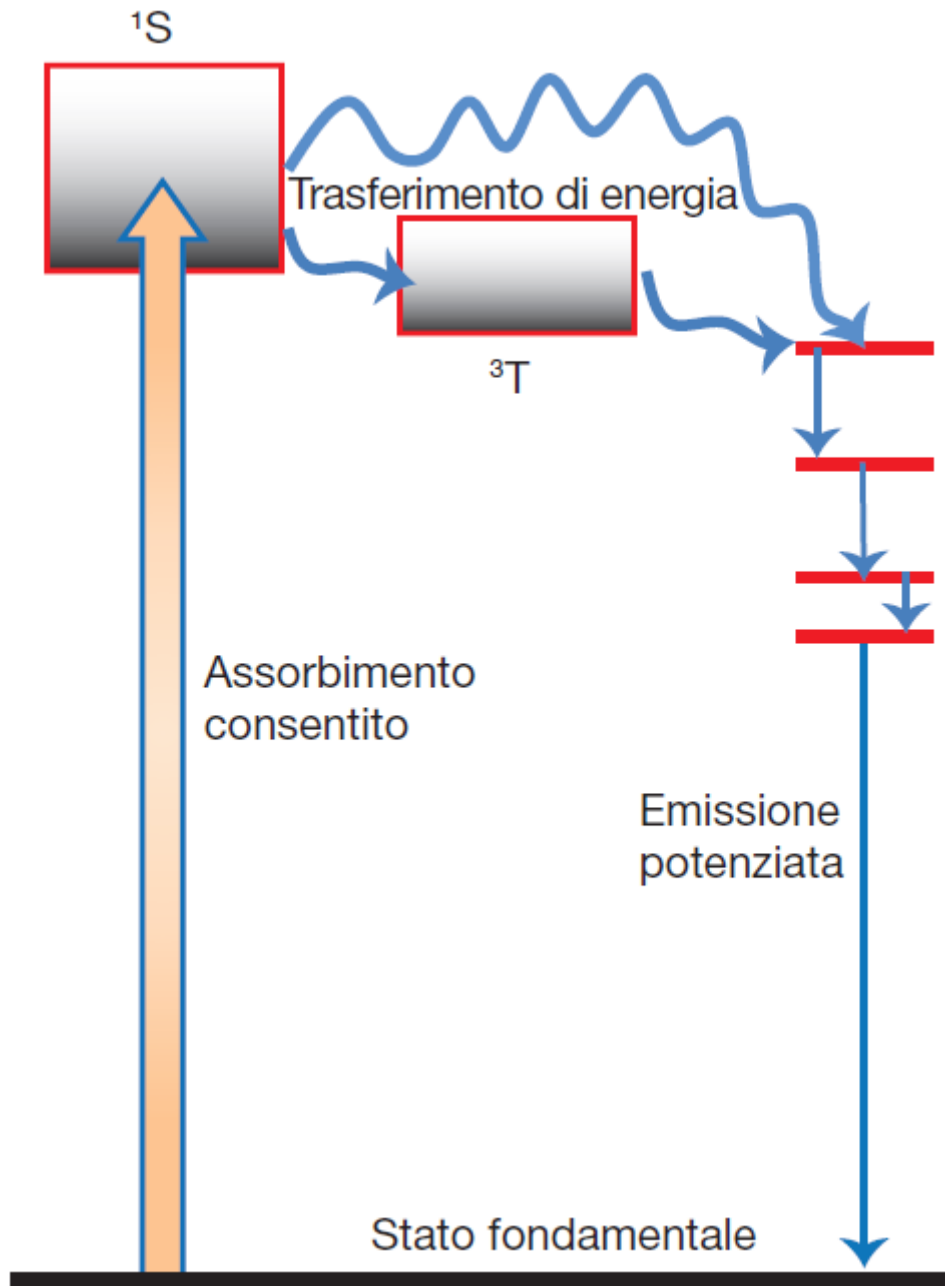
# Spettri di emissione degli ioni $\text{Ln}^{3+}$



# Sensibilizzazione (*antenna excitation*)



# Sensibilizzazione (*antenna excitation*)



# Lanthanide-doped LED (*fosfori*)

White-emitting LED = core LED blu (GaN,  $\lambda_{em} = 450 - 470$  nm) ricoperto da uno strato di resina epossidica contenente un *fosforo al lantanide* che emette nel giallo (e.g. *yttrium aluminium garnet*, YAG, drogato con cerio (YAG:Ce)).

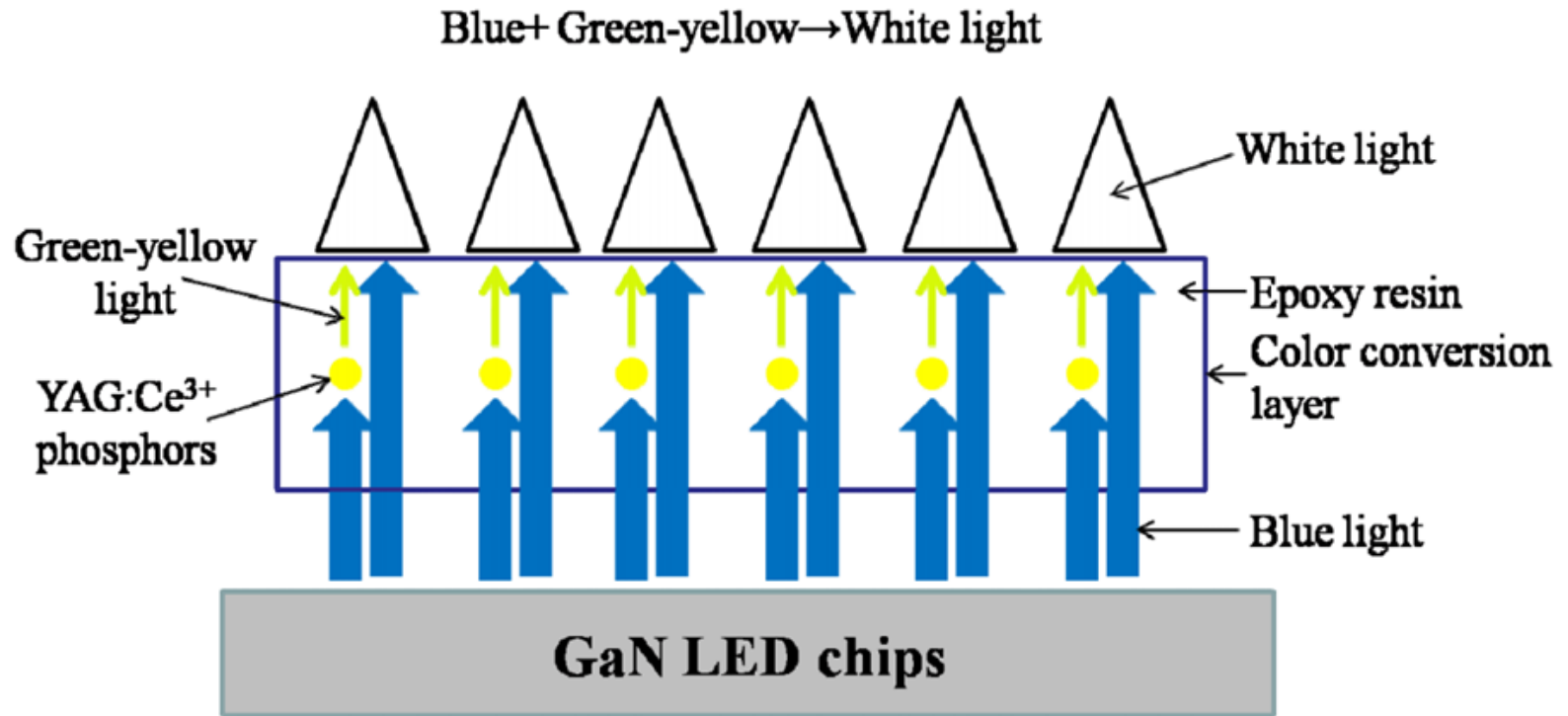
Blu + giallo = bianco

Granato (*garnet*) =  $M_3M'_2(XO_4)_3$ , (M/M' = 2<sup>+</sup>/3<sup>+</sup>, X = Si, Al, Ga, Ge)

Granato di ittrio e alluminio (YAG) =  $Y_3Al_5O_{12}$

La struttura del granato definisce dei siti ottacoordinati che possono venire occupati da ioni dei lantanidi (e.g. al posto di Y<sup>3+</sup>)

# Lanthanide-doped LED





$$\mu = g_J \{J(J+1)\}^{1/2} \mu_B$$

$$g_J = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)}$$

$g$  = fattore di Landè

Metal ion	Colour	Ground state electronic configuration	Ground state term symbol	Magnetic moment, $\mu$ (298 K) / $\mu_B$	
				Calculated from equation 25.1	Observed
La <sup>3+</sup>	Colourless	[Xe]4f <sup>0</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	0	0
Ce <sup>3+</sup>	Colourless	[Xe]4f <sup>1</sup>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	2.54	2.3–2.5
Pr <sup>3+</sup>	Green	[Xe]4f <sup>2</sup>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	3.58	3.4–3.6
Nd <sup>3+</sup>	Lilac	[Xe]4f <sup>3</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	3.62	3.5–3.6
Pm <sup>3+</sup>	Pink	[Xe]4f <sup>4</sup>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	2.68	2.7
Sm <sup>3+</sup>	Yellow	[Xe]4f <sup>5</sup>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	0.84	1.5–1.6
Eu <sup>3+</sup>	Pale pink	[Xe]4f <sup>6</sup>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	0	3.4–3.6
Gd <sup>3+</sup>	Colourless	[Xe]4f <sup>7</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	7.94	7.8–8.0
Tb <sup>3+</sup>	Pale pink	[Xe]4f <sup>8</sup>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	9.72	9.4–9.6
Dy <sup>3+</sup>	Yellow	[Xe]4f <sup>9</sup>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	10.63	10.4–10.5
Ho <sup>3+</sup>	Yellow	[Xe]4f <sup>10</sup>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	10.60	10.3–10.5
Er <sup>3+</sup>	Rose pink	[Xe]4f <sup>11</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	9.58	9.4–9.6
Tm <sup>3+</sup>	Pale green	[Xe]4f <sup>12</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	7.56	7.1–7.4
Yb <sup>3+</sup>	Colourless	[Xe]4f <sup>13</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	4.54	4.4–4.9
Lu <sup>3+</sup>	Colourless	[Xe]4f <sup>14</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	0	0

# Composti binari di Ln(III)

Le strutture dei composti binari dei lantanidi(III) sono determinate dalle dimensioni del catione Ln(III); sono noti ossidi binari (prevalentemente sesquiossidi  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ), alogenuri ( $\text{LnX}_3$ ), idruri e nitruri ( $\text{LnN}$ )

Le geometrie di coordinazione sono determinate dal raggio dello ione lantanide, e il numero di coordinazione medio del catione in queste strutture cristalline decresce al diminuire del raggio ionico

# Ossidi ternari e ossidi complessi

(perovskiti, granati)

La possibilità di variare le dimensioni dello ione  $\text{Ln}^{3+}$  in una serie di composti del tipo  $\text{LnBO}_3$  consente di modularne in modo controllato le proprietà fisiche.

	$\text{PrNiO}_3$	$\text{NdNiO}_3$	$\text{EuNiO}_3$
$r(\text{Ln}^{3+})/\text{pm}$	113	111	107
$T_{\text{IM}}/\text{K}$	135	200	480

Temperatura di transizione fra isolante e conduttore ( $T_{\text{IM}}$ ) in Perovskiti dei lantanidi  $\text{LnNiO}_3$

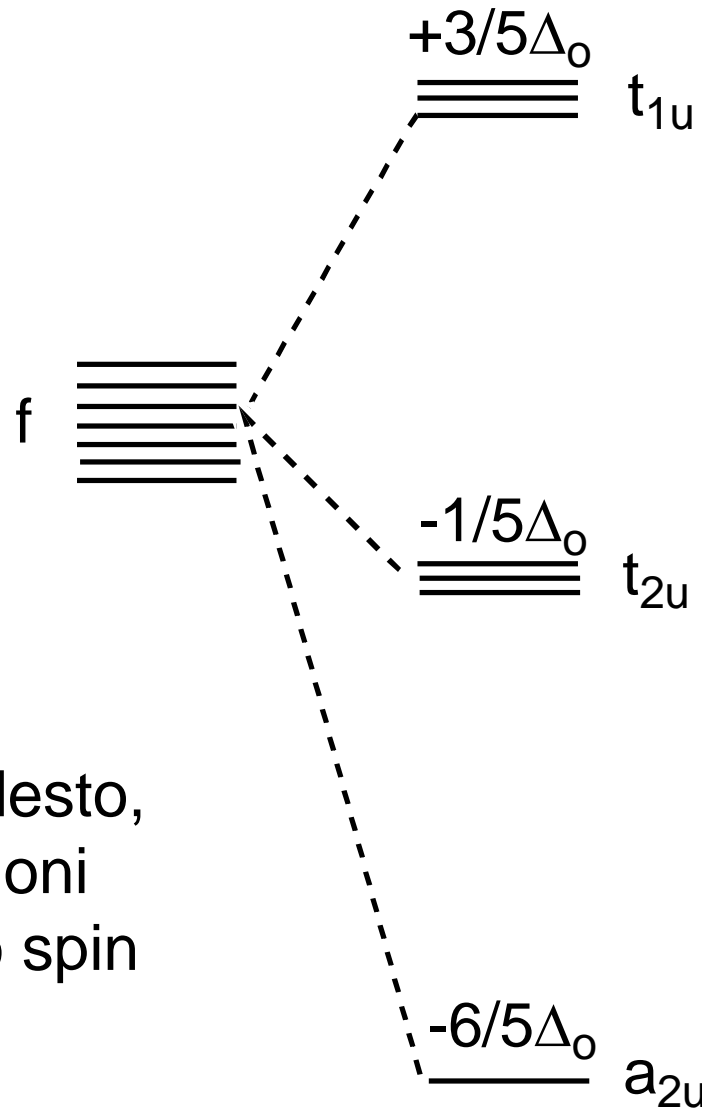
# Chimica di coordinazione degli ioni Ln(III)

I numeri di coordinazione di solito sono superiori a 6 e i leganti adottano geometrie che minimizzano le repulsioni tra di loro. Infatti gli elettroni f – essendo molto interni – non hanno una sostanziale influenza di tipo stereochimico.

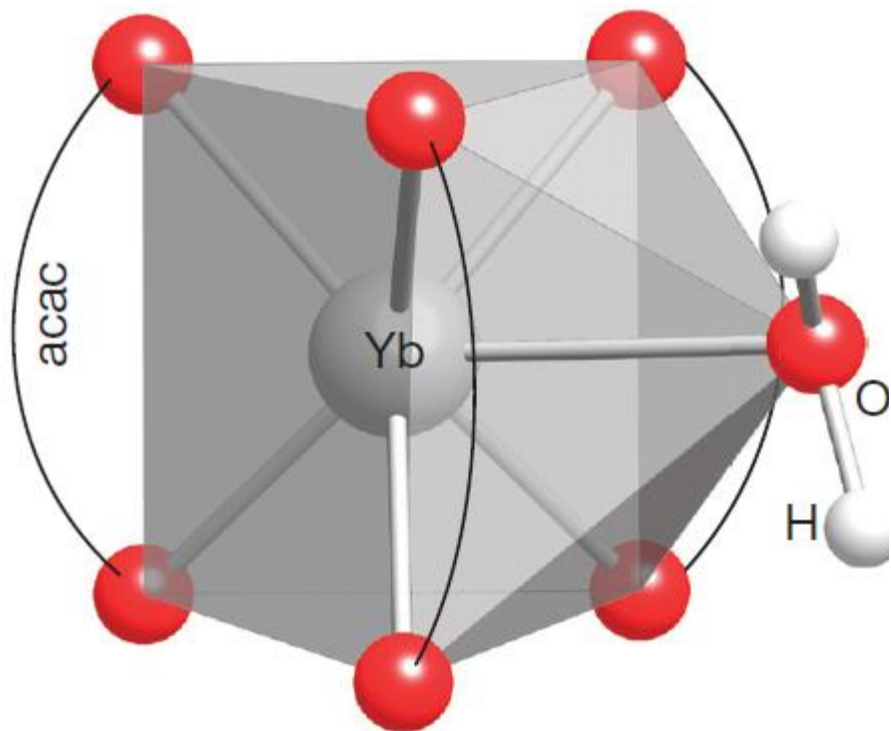
Complessi stabili si ottengono soltanto con chelanti polidentati anionici *hard*, tipicamente con O come atomo donatore.

Per avere dei complessi stabili l'ingombro sterico del set di leganti deve essere abbastanza grande da saturare stericamente il centro metallico (***steric saturation***).

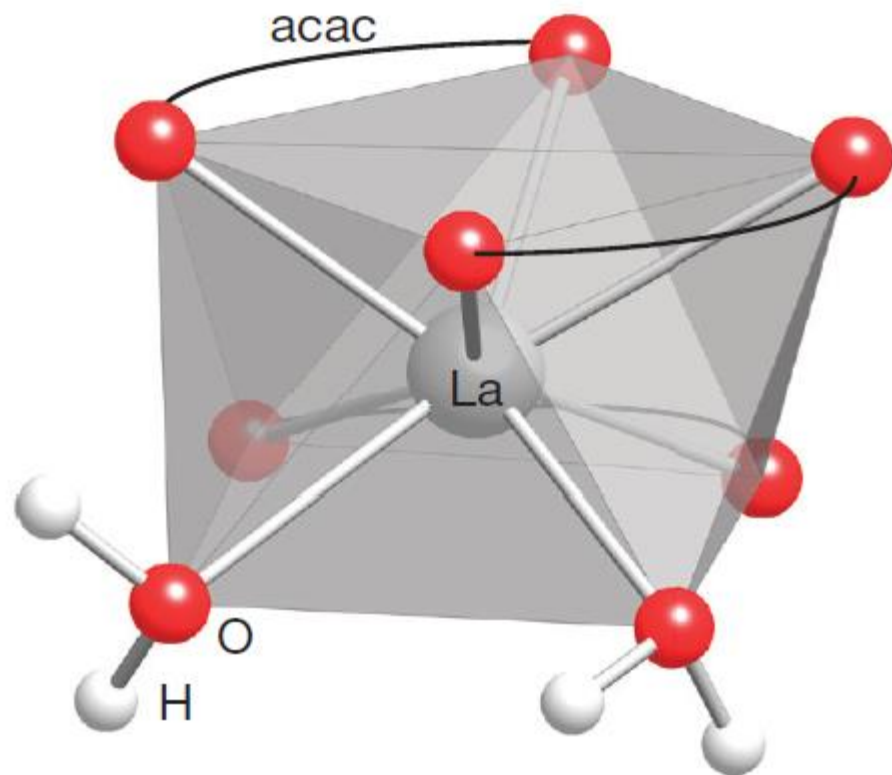
# Splitting in campo ottaedrico



Splitting molto modesto,  
sempre configurazioni  
elettroniche ad alto spin



Prisma trigonale cappato



Antiprisma quadrato

# Stati di ossidazione non-canonici: Ln(IV) e Ln(II)

	$E(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln})$	$r(\text{Ln}^{3+})/\text{pm}$	N.O. <sup>†</sup>
La	-2,38	116	<b>3</b>
Ce	-2,34	114	<b>3, 4</b>
Pr	-2,35	113	<b>3, 4</b>
Nd	-2,32	111	<b>2, 3</b>
Pm	-2,29	109	<b>3</b>
Sm	-2,30	108	<b>2, 3</b>
Eu	-1,99	107	<b>2, 3</b>
Gd	-2,28	105	<b>3</b>
Tb	-2,31	104	<b>3, 4</b>
Dy	-2,29	103	<b>2, 3</b>
Ho	-2,33	102	<b>3</b>
Er	-2,32	100	<b>3</b>
Tm	-2,32	99	<b>2, 3</b>
Yb	-2,22	99	<b>2, 3</b>
Lu	-2,30	98	<b>3</b>

† I numeri in grassetto individuano gli stati di ossidazione più stabili.

# Composti in stati di ossidazione non-canonici: Ln(IV) e Ln(II)

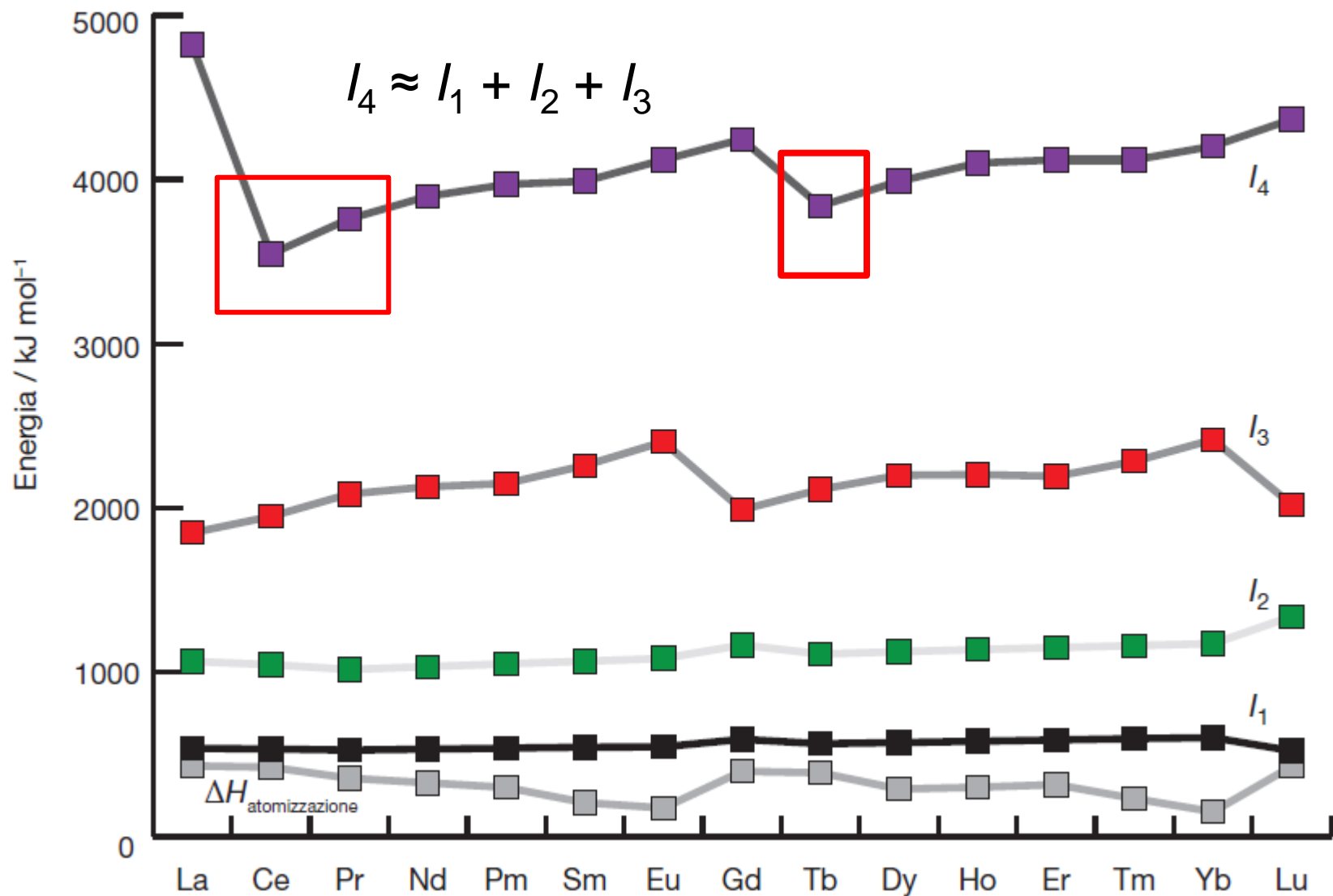
In **soluzione**, Ln(IV) è limitato per ora a Ce(IV). Esempi di Ln(II) ora includono, oltre a  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Yb}^{2+}$ , molti complessi di  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Tm}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{2+}$  e  $\text{Nd}^{2+}$  che possono venire preparati in solventi che non subiscano riduzione, come gli eteri.

Allo **stato solido** gli esempi di ioni lantanidi  $2+$  e  $4+$  sono molto più numerosi.

**Ln(IV)**: riguardano gli elementi con valori di  $I_4$  più ragionevoli. Oltre a Ce(IV) ci sono notevoli esempi di Pr(IV) e Tb(IV) (ossidi e fluoruri), e in condizioni fortemente ossidanti si possono anche ottenere Dy(IV) e Nd(IV).

**Ln(II)**: le proprietà dei solidi di Ln(II)  $\text{LnO}$  e  $\text{LnX}_2$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) lungo la serie rispecchiano la differenza tra le energie degli orbitali  $4f$  e  $5d$ .





# Composti binari di Ln(II)

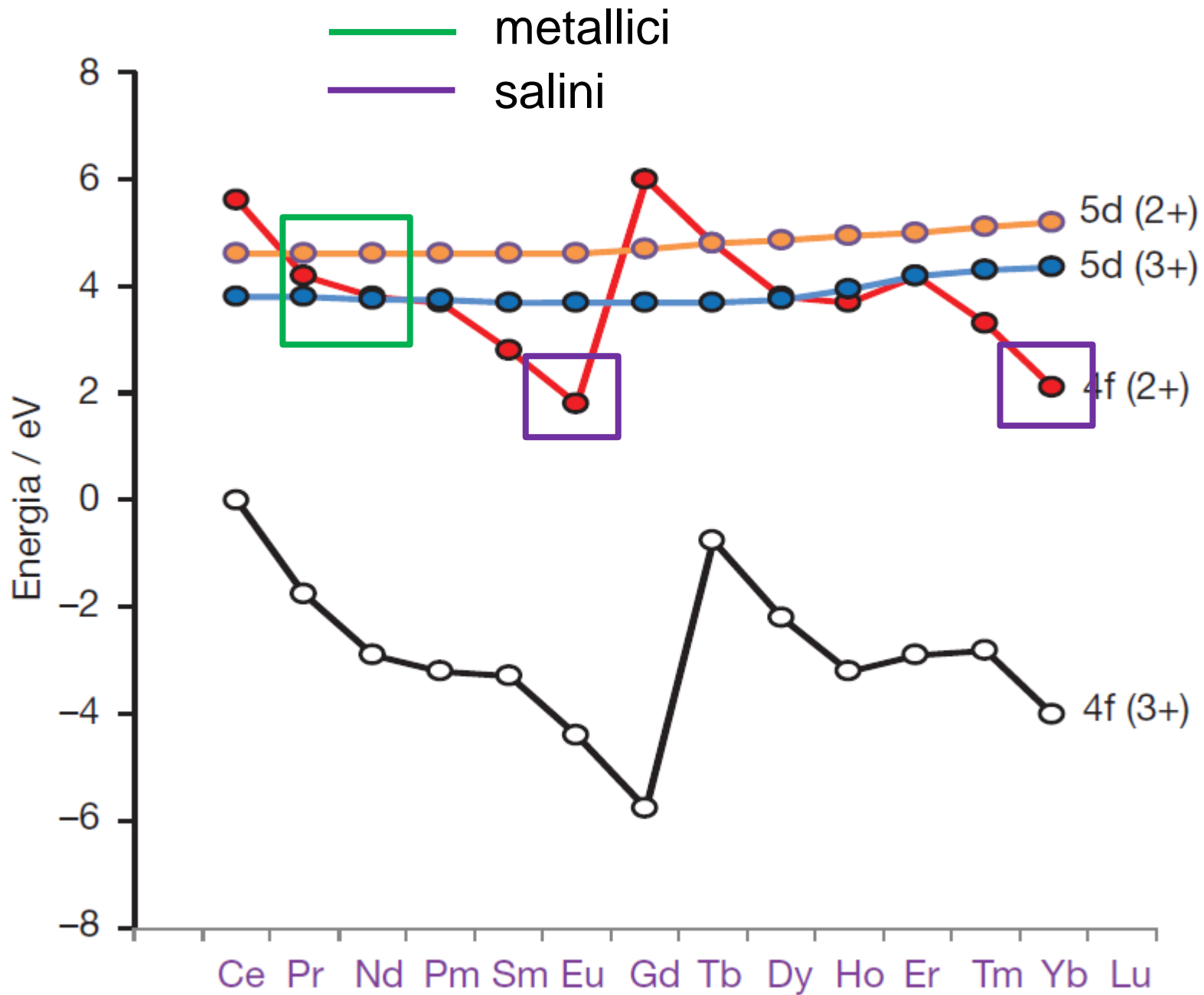
Le proprietà di questi composti dipendono da quanto facilmente un elettrone viene promosso dall'orbitale 4f al più diffuso orbitale 5d che è in grado di formare una larga banda di conduzione.

Se la differenza di energia fra 4f e 5d è piccola, i composti vengono comunemente classificati come “**metallici**”, e in essi il catione è solitamente formulato come  $(\text{Ln}^{3+}, e^-)$  con l'elettrone inteso nei 5d che, essendo più estesi, formano una banda.

Se la differenza è più grande, i composti vengono classificati come “**salini**”, e in essi il catione è formulato come  $\text{Ln}^{2+}$ .

I composti metallici di Ln(II) sono dei conduttori elettronici e di colore scuro, mentre quelli salini sono isolanti e di colore chiaro.

Ad esempio, PrO e NdO sono ossidi metallici, cioè del tipo  $\text{Ln}^{3+}(\text{O}^{2-})(e^-)$ , mentre EuO e YbO sono dei solidi isolanti e quasi incolore ( $\text{Ln}^{2+}, \text{O}^{2-}$ ).



# Composti binari di Ln(II)



**Ln = Nd, Sm, Eu,  
Dy, Tm, Yb**

Solidi salini, formulati  
come  $\text{Ln}^{2+}(\text{X}^-)_2$

**Ln = La, Ce, Pr, Gd,  
Tb, Ho, Er, Lu**

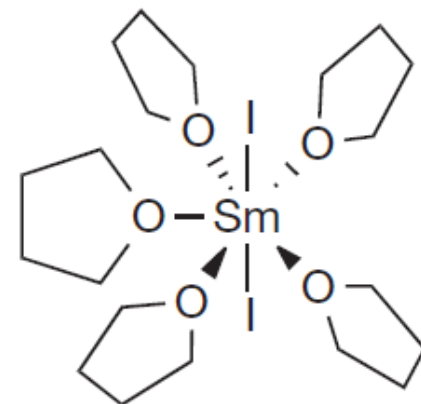
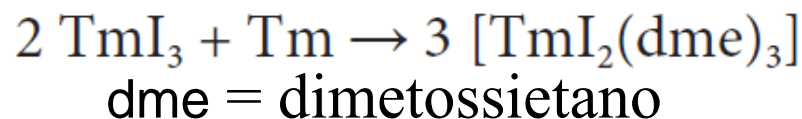
Solidi scuri e metallici,  
formulati come  $\text{Ln}^{3+}(\text{X}^-)_2(\text{e}^-)$ .

# Chimica di coordinazione degli ioni Ln(II)

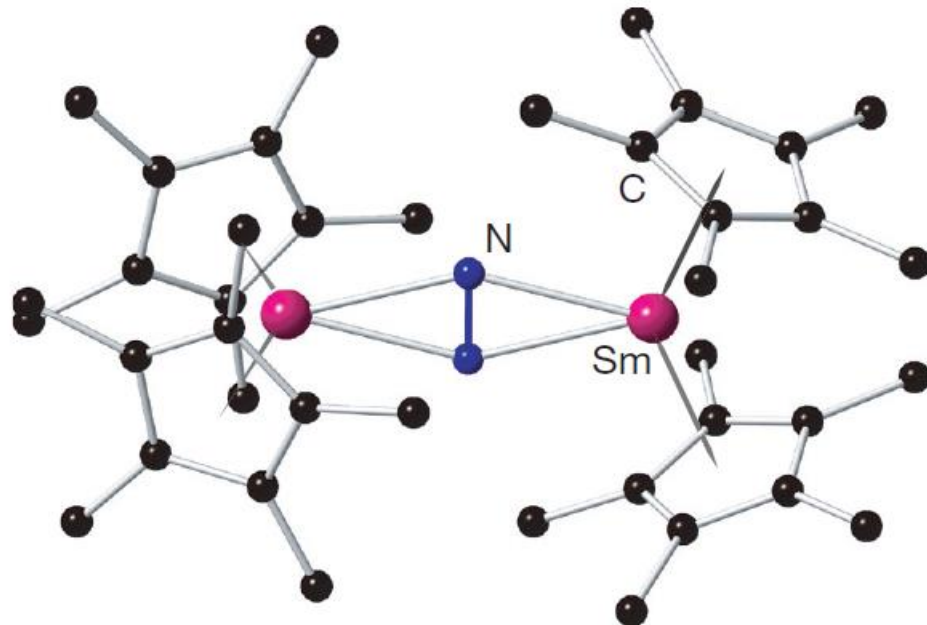
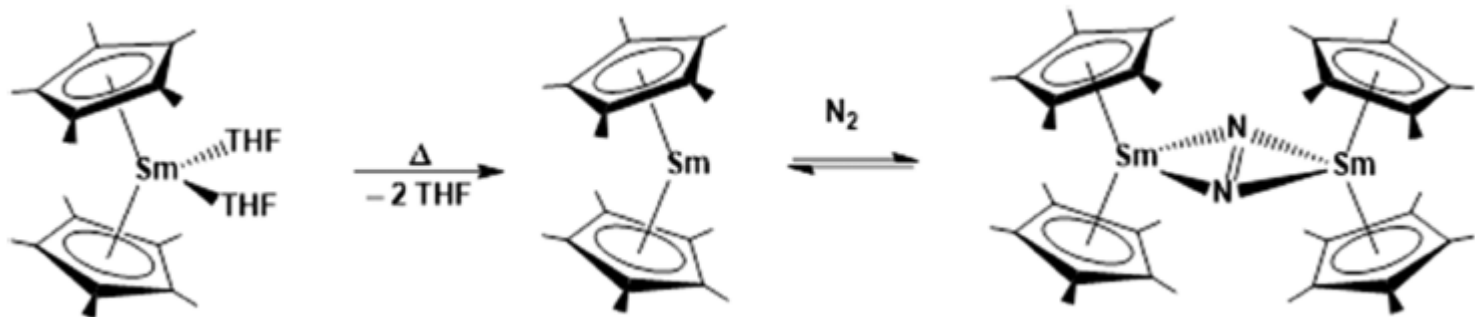
TABELLA 23.7 Potenziali standard/V per la coppia  $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ .

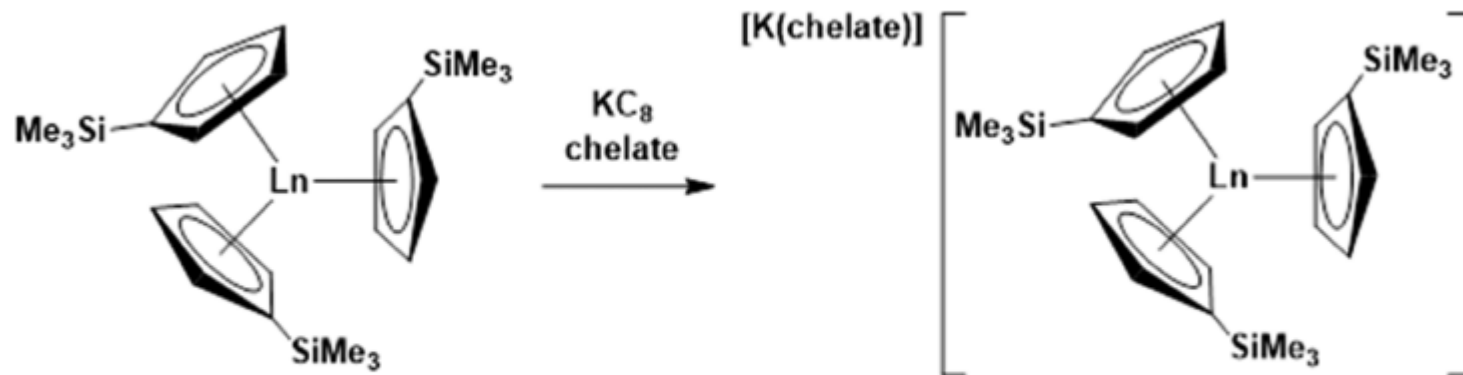
Eu	Eu(II) $4f^7$	-0,35
Yb	Yb(II) $4f^{14}$	-1,15
Sm	Sm(II) $4f^6$	-1,55
Tm	Tm(II) $4f^{13}$	-2,3
Dy		-2,5
Nd		-2,6

A parte di complessi di Eu(II) che sono abbastanza stabili in acqua, i più importanti composti di coordinazione di altri Ln(II) sono sintetizzati usando come solvente degli eteri chelanti non-riducibili



I metalloceni di Ln(II) sono degli utili riducenti mono-elettronici che coprono un buon intervallo di reattività.





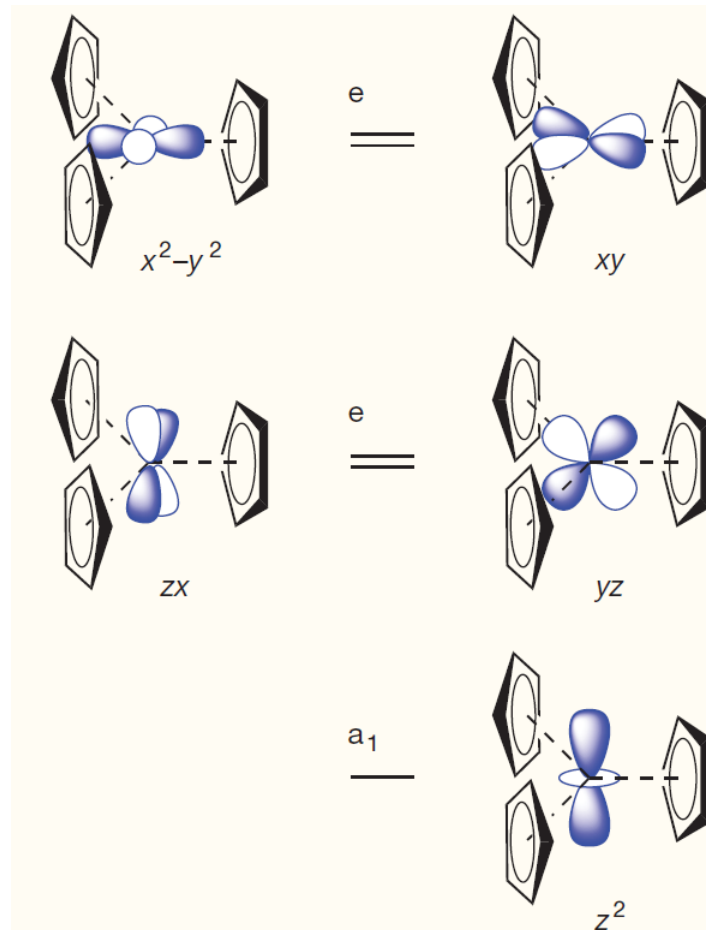
Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu  
 chelate = 18-crown-6, 2.2.2-cryptand

L'isolamento di composti organometallici di Ln(II) per qualsiasi lantanide tramite riduzione con potassio (2013) fu molto sorprendente perchè i potenziali redox stimati per le coppie Ln(III)/Ln(II) per le reazioni da  $4f^n$  a  $4f^{n+1}$  erano più negativi rispetto al potenziale del potassio di  $-2.9$  V (vs SHE).

Le nuove riduzioni erano possibili perchè la reazione redox riguarda una riduzione da  $4f^n$  a  $4f^n5d^1$ . In effetti, i nuovi complessi hanno potenziali redox Ln(III)/Ln(II) tra  $-2.55$  e  $-2.74$  V (vs SHE).

Gli effetti del campo dei leganti diventano rilevanti quando vengono usati gli orbitali 5d.

La stabilità dei complessi di Ln(II) «covalenti» può essere razionalizzata tenendo conto della extra-stabilizzazione dell'orbitale  $5d_{z^2}$  che si ha in un campo dei leganti trigonale planare.





# Attinidi

Z	Nome	Simbolo	Configurazione elettronica del metallo	N.O.*
89	Attinio	Ac	[Rn]6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	3
90	Torio	Th	[Rn]6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	4
91	Protoattinio	Pa	[Rn]5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	3, 4, 5
92	Uranio	U	[Rn]5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	3, 4, 5, 6
93	Nettunio	Np	[Rn] 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	3, 4, 5, 6, 7
94	Plutonio	Pu	[Rn] 5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	2, 3, 4, 5, 6, 7
95	Americio	Am	[Rn] 5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	2, 3, 4, 5, 6
96	Curio	Cm	[Rn] 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	3, 4
97	Berkelio	Bk	[Rn] 5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>	3, 4
98	Californio	Cf	[Rn] 5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>	2, 3, 4
99	Einsteinio	Es	[Rn]5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>	2, 3
100	Fermio	Fm	[Rn]5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>	2, 3
101	Mendelevio	Md	[Rn]5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>	2, 3
102	Nobelio	Nb	[Rn]5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>	2, 3
103	Laurenzio	Lu	[Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	2, 3

\* I numeri di ossidazione principali sono evidenziati in grassetto.

# Attinidi

TABELLA 23.2 Tempi di semi-vita degli isotopi più stabili degli attinidi.

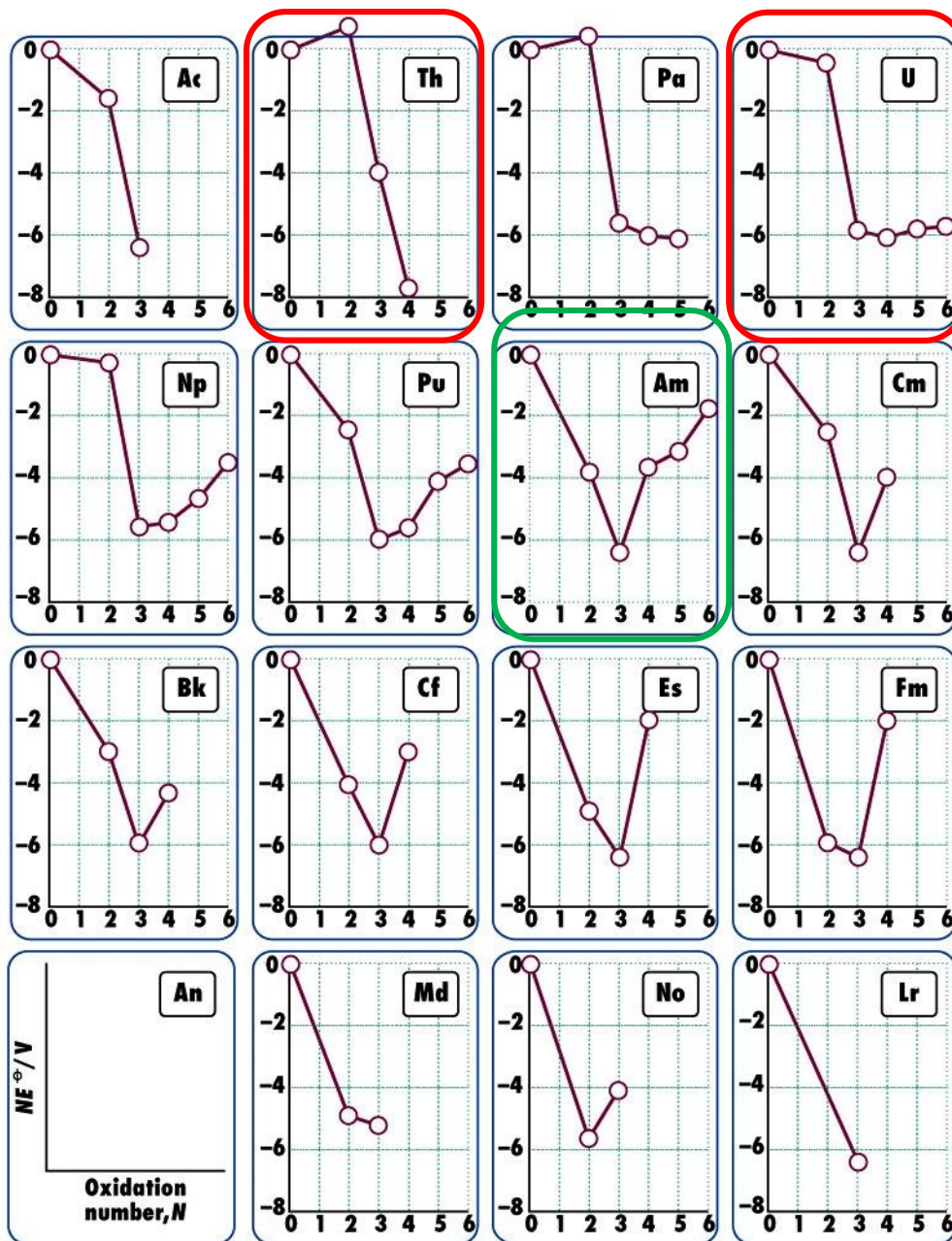
Z	Elemento	Simbolo	Numero di massa	$t_{1/2}$
89	attinio	Ac	227	21,8 a
90	torio	Th	232	$1,41 \times 10^{10}$ a
91	protoattinio	Pa	231	$3,28 \times 10^4$ a
92	uranio	U	238	$4,47 \times 10^9$ a
93	nettunio	Np	237	$2,14 \times 10^6$ a
94	plutonio	Pu	244	$8,1 \times 10^7$ a
95	americio	Am	243	$7,38 \times 10^3$ a
96	curio	Cm	247	$1,6 \times 10^7$ a
97	berkelio	Bk	247	$1,38 \times 10^3$ a
98	californio	Cf	251	900 a
99	einsteinio	Es	252	460 g
100	fermio	Fm	257	100 g
101	mendelevio	Md	258	55 g
102	nobelio	No	259	1,0 h
103	laurenzio	Lr	260	3 min

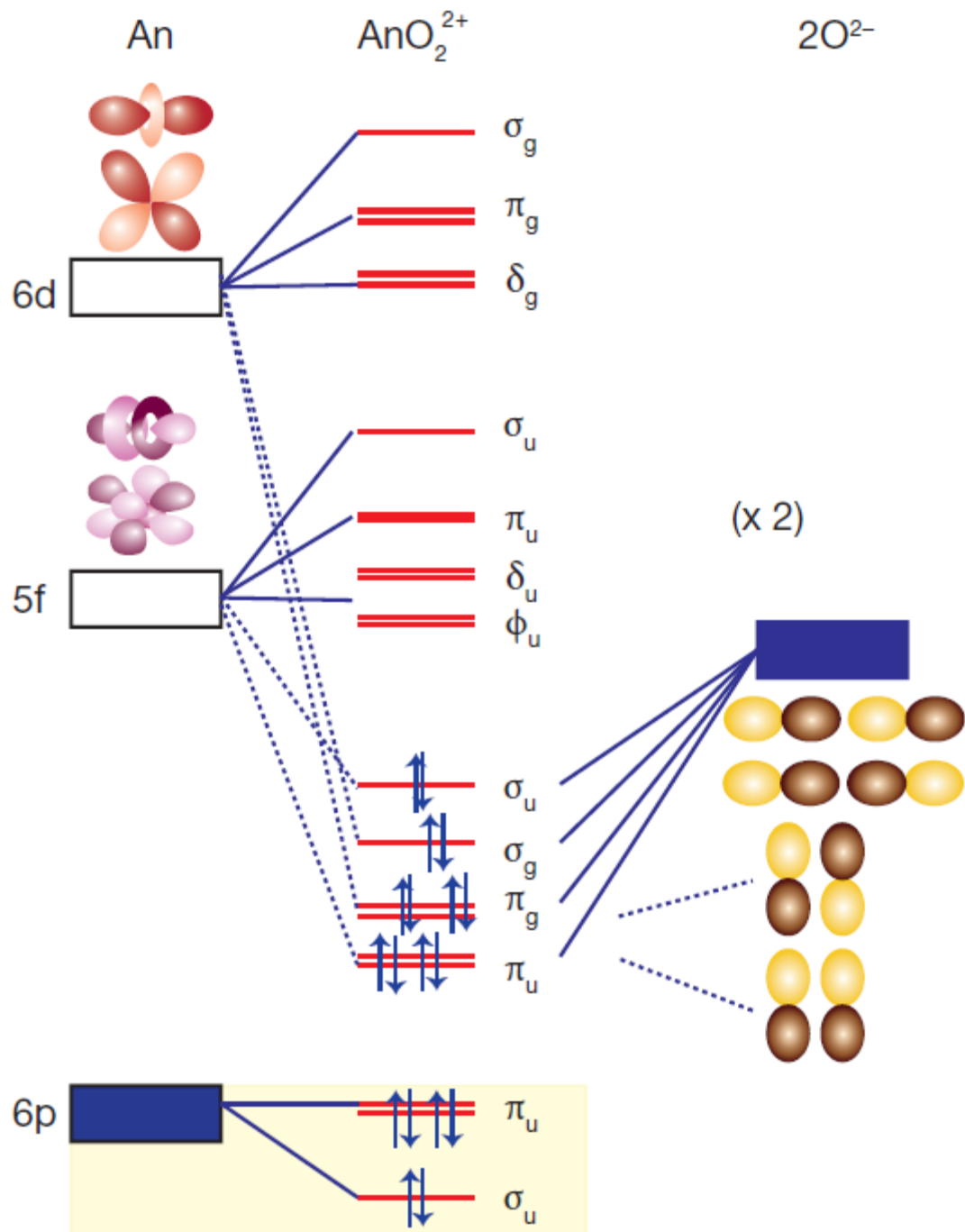
a = anno, g = giorno, h = ora, min = minuto.

Le proprietà chimiche degli attinidi lungo la serie sono molto meno uniformi rispetto a quelle dei lantanidi e i membri di inizio serie (Ac–Am) assomigliano ai metalli d di inizio serie in quanto possiedono un gran numero di stati di ossidazione disponibili. Gli orbitali 5f presentano un nodo radiale e hanno una regione interna che scherma la parte esterna dell'orbitale dalla carica nucleare: di conseguenza gli orbitali 5f sono molto meno simili a orbitali di nocciolo rispetto ai 4f, almeno fino al Pu.

Per i numeri di ossidazione +5 e +6 degli attinidi di inizio serie (U, Np, Pu e Am), le specie prevalenti in soluzione acquosa sono gli **ioni attinile** lineari – o quasi lineari –  $[\text{An(V)/(VI)O}_2]^{1+/2+}$ . stabilizzate da forte donazione  $\sigma$  e  $\pi$  negli orbitali 6d e 5f.

Spostandosi lungo la serie, lo stato di ossidazione 3+ diventa progressivamente dominante, e gli elementi pesanti transuranici assomigliano ai lantanidi.





Lo ione uranile,  $\text{UO}_2^{2+}$ , in soluzione e nei suoi composti ha un intenso colore giallo dovuto a transizioni LMCT.

Lo ione uranile è anche fortemente fluorescente, con una forte emissione fra 500 e 550 nm qualora venga eccitato con luce UV (vetri all'uranio).

