

# Scandiumgruppe, $d^1s^2$

1 <b>H</b> 1.0079																	2 <b>He</b> 4.0026
3 <b>Li</b> 6.941	4 <b>Be</b> 9.0122											5 <b>B</b> 10.811	6 <b>C</b> 12.011	7 <b>N</b> 14.007	8 <b>O</b> 15.999	9 <b>F</b> 18.998	10 <b>Ne</b> 20.180
11 <b>Na</b> 22.990	12 <b>Mg</b> 24.305											13 <b>Al</b> 26.982	14 <b>Si</b> 28.086	15 <b>P</b> 30.974	16 <b>S</b> 32.066	17 <b>Cl</b> 35.453	18 <b>Ar</b> 39.948
19 <b>K</b> 39.098	20 <b>Ca</b> 40.078	21 <b>Sc</b> 44.956	22 <b>Ti</b> 47.867	23 <b>V</b> 50.942	24 <b>Cr</b> 51.996	25 <b>Mn</b> 54.938	26 <b>Fe</b> 55.845	27 <b>Co</b> 58.933	28 <b>Ni</b> 58.693	29 <b>Cu</b> 63.546	30 <b>Zn</b> 65.39	31 <b>Ga</b> 69.723	32 <b>Ge</b> 72.61	33 <b>As</b> 74.922	34 <b>Se</b> 78.96	35 <b>Br</b> 79.904	36 <b>Kr</b> 83.80
37 <b>Rb</b> 85.468	38 <b>Sr</b> 87.62	39 <b>Y</b> 88.906	40 <b>Zr</b> 91.224	41 <b>Nb</b> 92.906	42 <b>Mo</b> 95.94	43 <b>Tc*</b> 98.906	44 <b>Ru</b> 101.07	45 <b>Rh</b> 102.91	46 <b>Pd</b> 106.42	47 <b>Ag</b> 107.87	48 <b>Cd</b> 112.41	49 <b>In</b> 114.82	50 <b>Sn</b> 118.71	51 <b>Sb</b> 121.76	52 <b>Te</b> 127.60	53 <b>I</b> 126.90	54 <b>Xe</b> 131.29
55 <b>Cs</b> 132.91	56 <b>Ba</b> 137.33		72 <b>Hf</b> 178.49	73 <b>Ta</b> 180.95	74 <b>W</b> 183.84	75 <b>Re</b> 186.21	76 <b>Os</b> 190.23	77 <b>Ir</b> 192.22	78 <b>Pt</b> 195.08	79 <b>Au</b> 196.97	80 <b>Hg</b> 200.59	81 <b>Tl</b> 204.38	82 <b>Pb</b> 207.2	83 <b>Bi</b> 208.98	84 <b>Po*</b> 208.98	85 <b>At*</b> 209.99	86 <b>Rn*</b> 222.02
87 <b>Fr*</b> 223.02	88 <b>Ra*</b> 226.03		104 <b>Rf*</b> 261.11	105 <b>Db*</b> 262.11	106 <b>Sg*</b> 263.12	107 <b>Bh*</b> 262.12	108 <b>Hs*</b> 265	109 <b>Mt*</b> 268	110 <b>Eka-Pt</b> 271	111 <b>Eka-Au</b> 272	112 <b>Eka-Hg</b>						
		57 <b>La</b> 138.91	58 <b>Ce</b> 140.12	59 <b>Pr</b> 140.91	60 <b>Nd</b> 144.24	61 <b>Pm*</b> 146.92	62 <b>Sm</b> 150.36	63 <b>Eu</b> 151.97	64 <b>Gd</b> 157.25	65 <b>Tb</b> 158.93	66 <b>Dy</b> 162.50	67 <b>Ho</b> 164.93	68 <b>Er</b> 167.26	69 <b>Tm</b> 168.93	70 <b>Yb</b> 173.04	71 <b>Lu</b> 174.97	
		89 <b>Ac*</b> 227.03	90 <b>Th*</b> 232.04	91 <b>Pa*</b> 231.04	92 <b>U*</b> 238.03	93 <b>Np*</b> 237.05	94 <b>Pu*</b> 244.06	95 <b>Am*</b> 243.06	96 <b>Cm*</b> 247.07	97 <b>Bk*</b> 247.07	98 <b>Cf*</b> 251.08	99 <b>Es*</b> 252.08	100 <b>Fm*</b> 257.10	101 <b>Md*</b> 258.10	102 <b>No*</b> 259.10	103 <b>Lr*</b> 260.11	

## Scandiumgruppe - Vorkommen

Scandium, Sc:

Thortveitit  $(\text{Sc}, \text{Y})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$

Yttrium, Y:

Xenotimsand  $(\text{Ln}, \text{Y})\text{PO}_4$

Gadolenit  $(\text{Ln}, \text{Y})_2(\text{BeFe})_3[\text{Si}_2\text{O}_{10}]$

Lanthan, La:

Monazit  $(\text{Ln}, \text{T}, \text{La})[(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4]$

Actinium, Ac:

Uranerze

# Scandiumgruppe - Namensgebung und Entdeckung

Scandium

1879 L. F. Nilson

von lat. *Scandia* = Skandinavien

Yttrium

1794 J. Gadolin (Yttererde = Mischung verschiedener Oxide)

1843 C. G. Mosander: Isolierung von  $Y_2O_3$

1828 F. Wöhler: Reduktion von  $YCl_3$  mit Kalium

von Ytterby (Fundort der Yttererde)

# Scandiumgruppe - Namensgebung und Entdeckung

## Lanthan

1839 C. G. Mosander: Trennung von Ceroxid und Lanthanoxid

Reduktion von  $\text{LaCl}_3$  mit Kalium

1923 Elektrolyse einer Halogenid-Schmelze: erstmals reines Lanthan

von lat. *lanthanein* = verborgen sein

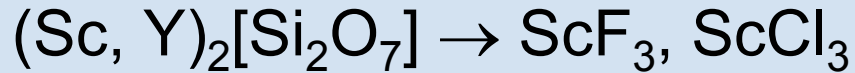
## Actinium

1899 A. L. Debierne: Entdeckung in Pechblende-Rückständen

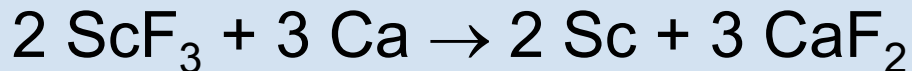
von griech. *aktinoeis* = strahlend

# Scandium - Darstellung

chemisch und elektrochemisch



- Reduktion der Fluoride mit Ca in Gegenwart von Zn und LiF:



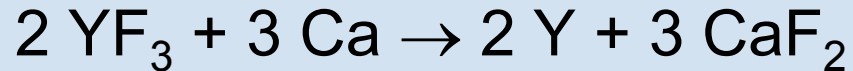
- Schmelzflusselektrolyse des Chlorids (LiCl, KCl, Zinkkathode)

Sc/Zn-Legierungen (Zn: Sdp. 909°C, Sc: Smp. 1539°C)

Hochvakuum-Destillation

# Yttrium, Lanthan - Darstellung

Reduktion der Fluoride mit Ca:



Darstellung der Trifluoride:

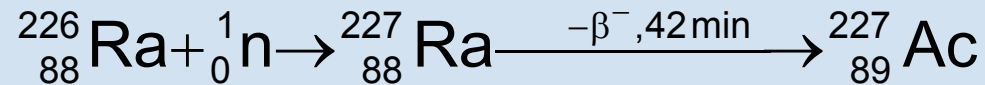
- Aufschluss mit Schwefelsäure
- Abtrennung der Sulfate mit Ionenaustauschern
- Fällung der Oxalate
- Verglühen der Oxalate zu Oxiden
- Fluoridierung der Oxide zu Fluoriden (HF)

→ Calciumlegierungen:

Abtrennung des Calciums durch Hochvakuum bei 1000 - 1200°C

# Actinium - Darstellung

Bestrahlung von Radium mit Neutronen:



größte mit dieser Methode hergestellte Menge: 6 g

Alternativ aus Oxiden nach Umwandlung in  $\text{AcF}_3$  oder  $\text{AcCl}_3$  durch Reduktion mit Li oder K.

## Physikalische Eigenschaften

Sc (Smp. = 1539°C, Sdp. = 2832°C,  $d = 2.985 \text{ g/cm}^3$ )

Y (Smp. = 1523°C, Sdp. = 3337°C,  $d = 4.472 \text{ g/cm}^3$ )

La (Smp. = 920°C, Sdp. = 3454°C,  $d = 6.162 \text{ g/cm}^3$ )

Ac (Smp. = 1050°C, Sdp. = 3300°C,  $d = 10.07 \text{ g/cm}^3$ )

hexagonal dichteste (Sc, Y, La) und kubisch dichteste (Ac) Kugelpackungen

# Chemische Eigenschaften

dreiwertig (vgl.  $\text{Al}^{3+}$ )

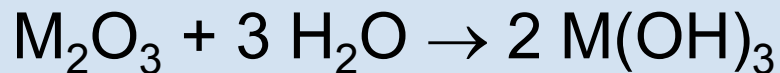
starke Reduktionsmittel (Passivierung)

Basizität der Hydroxide: nimmt zu ↓

$\text{Sc}(\text{OH})_3$ : schwach basisch;

$\text{La}(\text{OH})_3$ : ziempl. starke Base

Oxide  $\text{M}_2\text{O}_3$  durch Erwärmen der Hydroxide, Carbonate oder Nitrate erhältlich



Heftigkeit der Reaktion: nimmt zu ↓

## Verwendung

Scandium hat keine Anwendung

Yttriumoxide sind fluoreszierende Luminophore

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Supraleiter mit Sprungtemperatur von 95 K

$\text{Y}_2\text{O}_3$ -Keramiken: Korrosionsbeständig bei hohen Temperaturen

Festkörperlaser: Neodym:YAG-Laser:  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (Yttrium-Aluminium-Granat) wird dotiert (1% Nd auf Y-Plätze und wird dadurch farbig)

Permanentmagnete: Y/Co-Legierung

$\text{LaCo}_5$  auch Permanentmagnet

$\text{LaNi}_5$  Wasserstoffspeicher

$\text{La}_2\text{O}_3$  Additiv bei optischen Gläsern (hoher Brechungsindex)

# Geschichte der Supraleitung

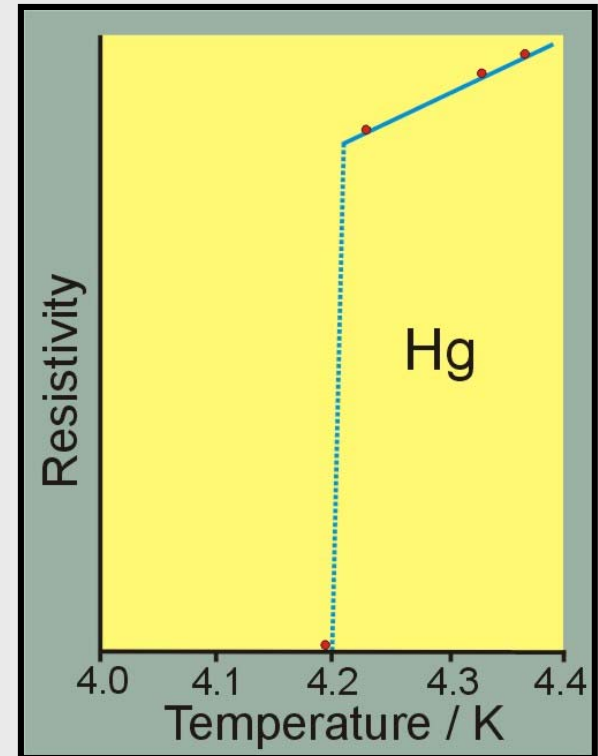


Heike Kamerlingh Onnes  
1913, Nobelpreis für Physik

1908: Heike Kamerlingh Onnes verflüssigte zum ersten Mal Helium

Zum ersten Mal konnten Experimente in der Nähe des absoluten Nullpunktes durchgeführt werden.

Er fand heraus, dass der Widerstand von Quecksilber unterhalb von 4.2 K verschwand.



*Quotation: "At this point within some hundredths of a degree came a sudden fall not foreseen by the vibrator theory of resistance, that had framed, bringing the resistance at once less than a millionth of its original value at the melting point. Mercury has passed into a new state which on account of its extraordinary electrical properties may be called the superconductive state."*

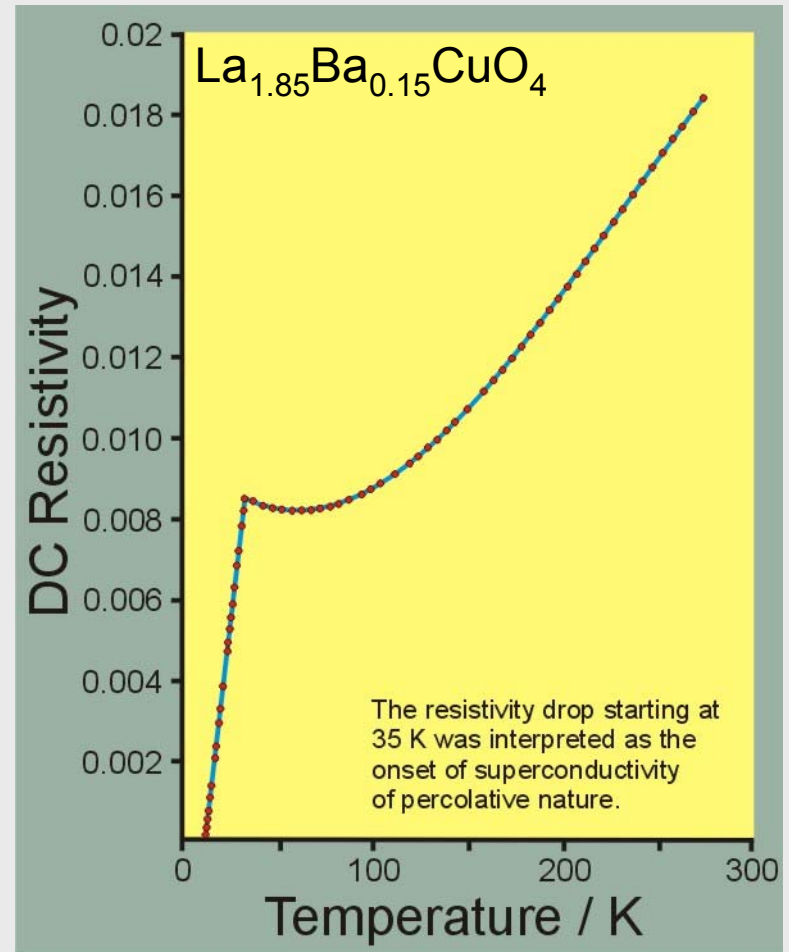
*Heike Kamerlingh Onnes*

# Entwicklung der Hochtemperatursupraleiter

## Possible High T<sub>c</sub> Superconductivity in the System Ba - La - Cu - O

J. G. Bednorz and K. A. Müller

IBM Zürich Research Laboratory, Rüschlikon, Switzerland, Received, April 17, 1986



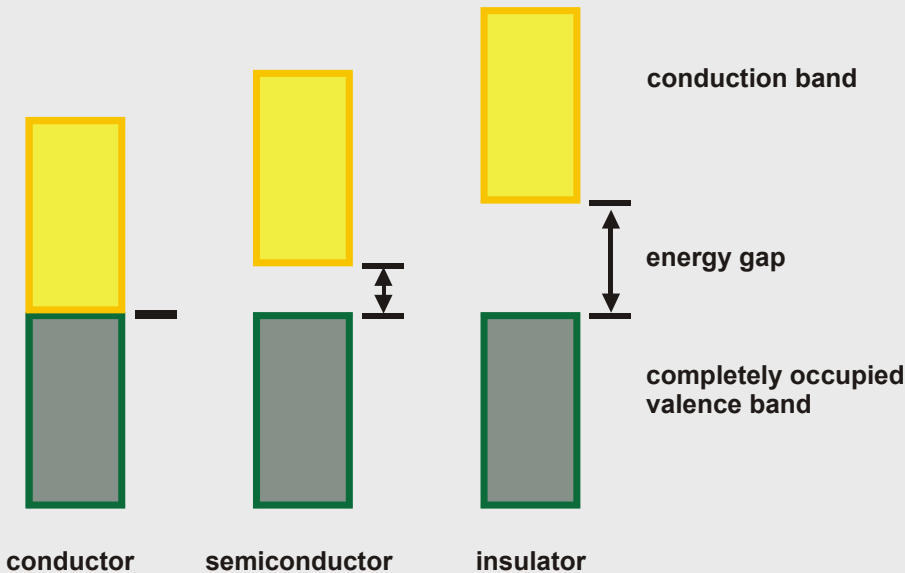
- La<sub>1.85</sub>Ba<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> zeigt bereits Supraleitung unterhalb von 35 K.
- Damit war das Zeitalter der Hochtemperatur-Supraleiter angebrochen.
- 1987 erhielten Müller und Bednorz für diese Entdeckung den Nobelpreis für Physik

# Ausgewählte Supraleiter und ihre Sprungtemperaturen $T_c$

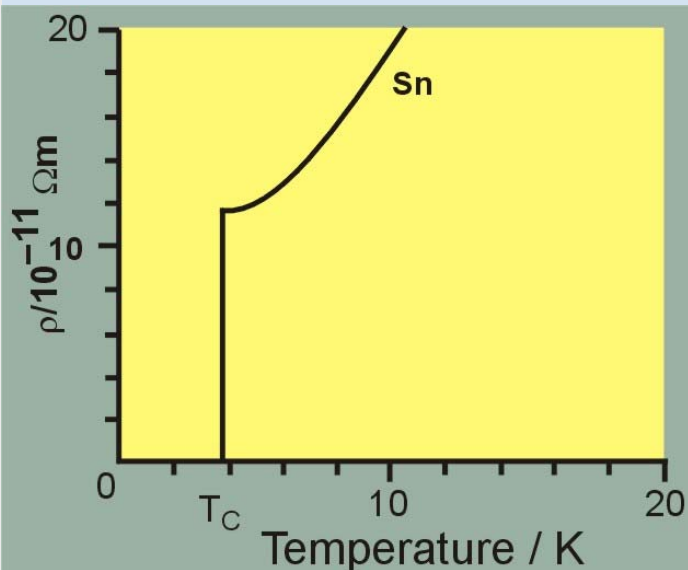
Verbindung	$T_c$ [K]
$\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$	35
$\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$	38
$\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CaCu}_2\text{O}_4$	60 <sup>a</sup>
$\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$	24 <sup>b</sup>
$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6,95}$	91
$\text{Ba}_2\text{YCu}_4\text{O}_8$	81 <sup>a</sup>
$\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_{6,85}$	78
$\text{Pb}_2\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_6$	35
$\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Cu}_3\text{O}_8$	75
$\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{CuO}_2$	42 <sup>ab</sup>
$(\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})_{0,9}\text{CuO}_2$	110 <sup>a</sup>
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$	94
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$	126
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$	134
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10}$	126

Verbindung	$T_c$ [K]
$\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{1,9}\text{CuO}_6$	10
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	84
$\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	107
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	92
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$	110
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	125
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$	108
$\text{TlBa}_2\text{CuO}_3$	10
$\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	85
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	115
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$	122
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13}$	105
$\text{Tl}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}\text{Sr}_2\text{CuO}_5$	45
$\text{Tl}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	85
$\text{Tl}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	122
<b><math>\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8</math></b>	<b>164</b>

# Elektrische Eigenschaften von Supraleitern



Der Widerstand von Leitern wie beispielsweise Metallen nimmt beim Kühlen ab, die Leitfähigkeit zu.



In Supraleitern fällt der Widerstand unterhalb der Sprungtemperatur  $T_c$  auf Null ab.

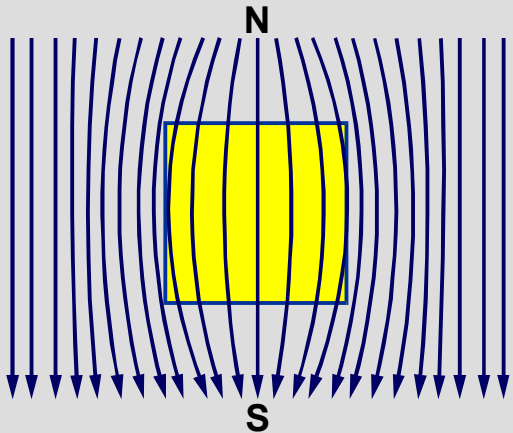
In diesem Zustand kann ein Strom ohne Energieverlust unendlich lange fließen.

Wenn die Stromstärke einen kritischen Wert  $I_c$  überschreitet, bricht die Supraleitung zusammen (Silsbee effect).

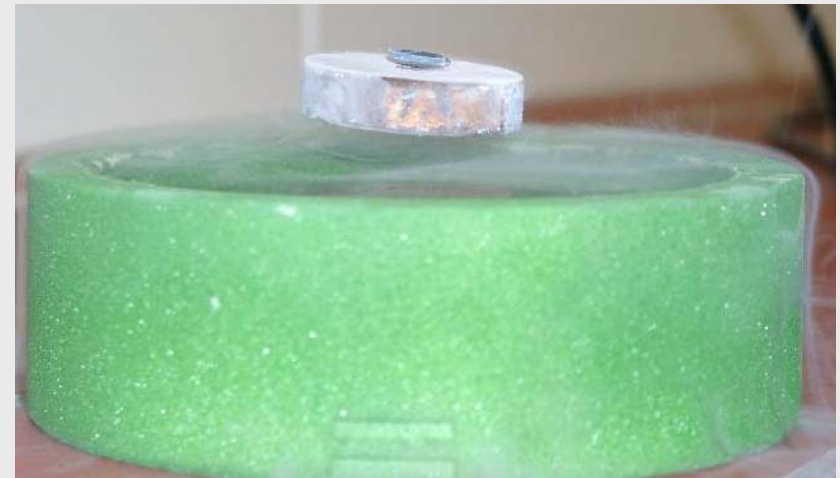
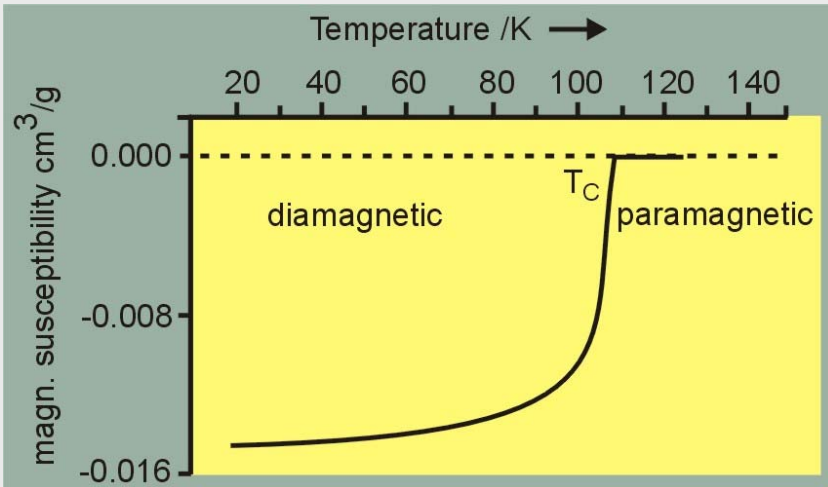
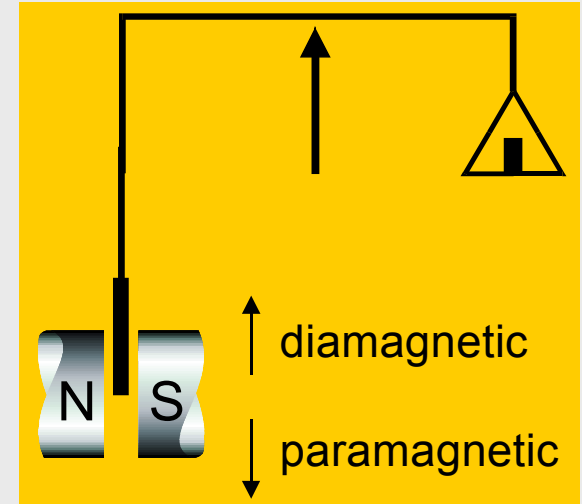
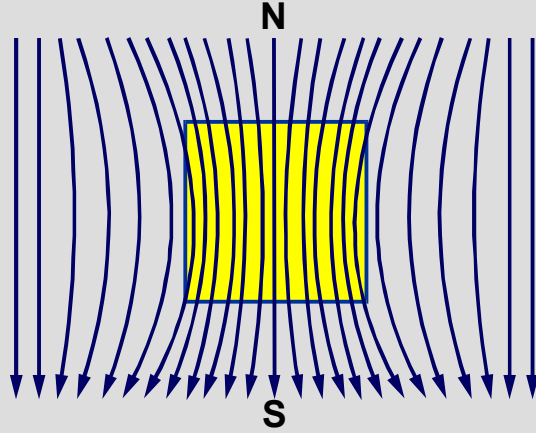
Supraleiter auf der Basis von Oxocupraten haben eine sehr hohe kritische Stromstärke  $I_c$ .

# Magnetische Eigenschaften von Supraleitern

Diamagnetic compound



Paramagnetic compound



# Theoretische Erklärung der Supraleitung: Die BCS-Theorie

Kritische Temperatur  $T_c$  ist verschieden für verschiedene Isotope des gleichen Elements (Isotopeneffekt).

Supraleitung hängt von den Schwingungen des Kristallgitters (Phononen) ab  
→ starke Elektronen-Phononen-Kopplung

1957 **BCS**-Theorie (**B**ardeen, **C**ooper und **S**chrieffer)

Coulomb-Abstoßung zwischen zwei Elektronen wird durch Bildung eines Elektronenpaars aufgrund von Elektronen-Phononen-Kopplung überkompensiert  
Elektronenpaare = Cooper-Paare

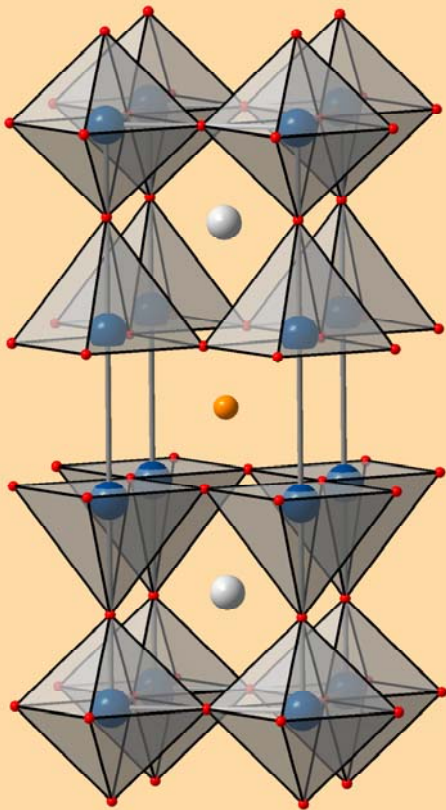
Alle Cooper-Paare besitzen die gleiche Energie

→ gemeinsame Zerstörung, wenn deren kinetische Energie größer als deren Bindungsenergie ist.

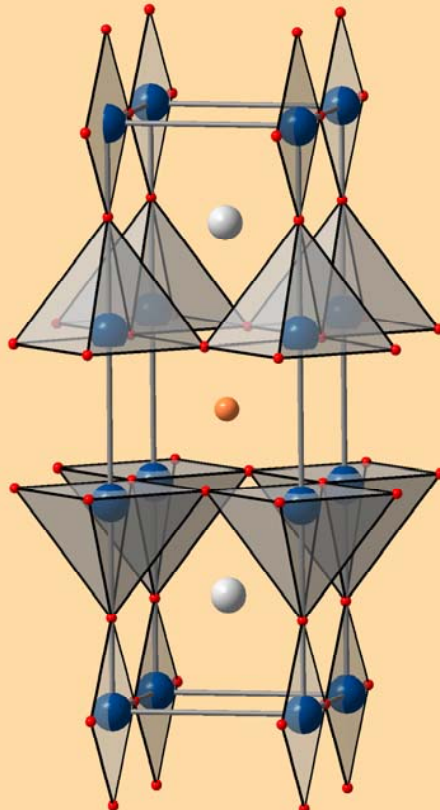
Unabhängig von der Energiequelle

→ kritische Temperatur  $T_c$ , kritische Stromstärke  $I_c$ , kritische Magnetfeldstärke, bei der die Supraleitung zusammenbricht

# Kristallstrukturen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO-123)



**Tetragonal**



**Orthorhombisch**

## **Tetragonale HT-Form:**

- nicht supraleitend
- Sauerstoffpositionen in der tetragonalen Ebene sind nur teilweise besetzt ( $x > 0.5$ )
- $x = 1$  --> diese sind unbesetzt

## **Orthorhombische LT-Form:**

- supraleitend  $x \approx 0$
- Sauerstoffpositionen sind geordnet
- Tetragonale Ebene bildet leitfähige Schichten ( $\text{Cu}^{2+}$ )
- 4-fach koordinierte Kupferatome bilden die Ladungsreservoirs ( $\text{Cu}^{3+}$ )

Ladungsausgleich zwischen den Kupferatomen spielt eine wichtige Rolle bei der Supraleitung.

Wichtigster Parameter ist der Sauerstoffgehalt sowie die Ordnung der Sauerstoffatompositionen. Für  $x = 0$  beträgt die kritische Temperatur 90 K und für  $x = 0.25$  60 K. Bei  $x > 0$  geht die Supraleitung verloren.

# Darstellung von YBCO-1-2-3

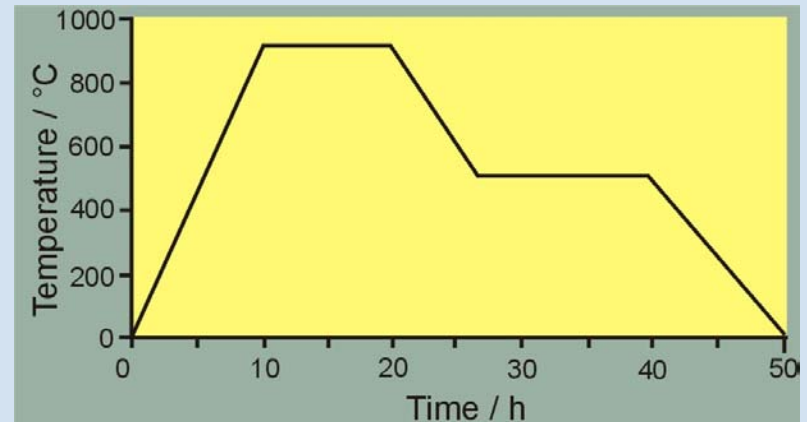


## Edukte:

- $\text{BaCO}_3$
- $\text{Y}_2\text{O}_3$
- $\text{CuO}$

## Prozedur:

- Mischen der Edukte
- 12 h Heizen bei  $950^\circ\text{C}$
- Langsames Kühlen auf  $500^\circ\text{C}$
- 12 h Heizen bei  $500^\circ\text{C}$
- Abkühlen auf Raumtemperatur

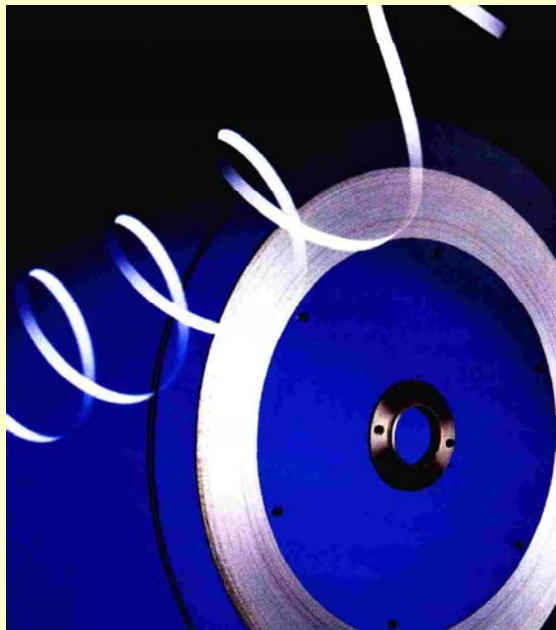


# Gegenwärtige und zukünftige Anwendungen von Supraleitern

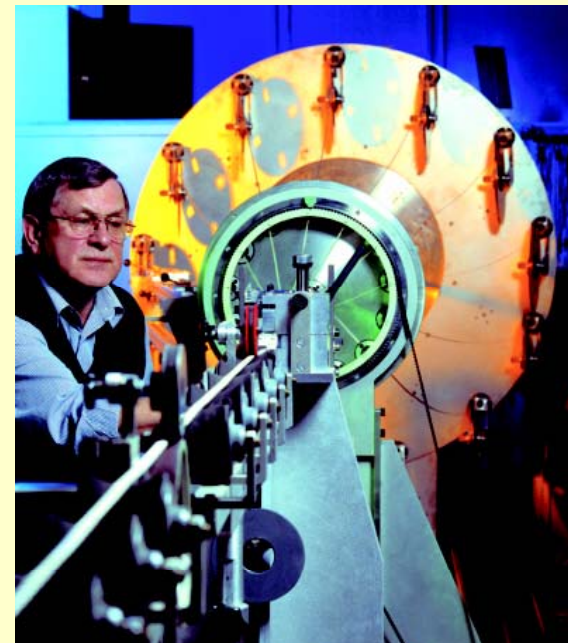
Für praktische Anwendungen muss ein Supraleiter eine hohe kritische Temperatur  $T_c$  aufweisen, sowie eine große kritische Stromstärke  $I_c$  und eine große kritische Magnetfeldstärke  $H_c$  besitzen.

Probleme:

- Supraleiter sind Keramiken und lassen sich schwer bearbeiten
- Supraleiter bestehen aus vielen verschiedenen Elementen und sind daher gelegentlich schwer herzustellen



HTSC-Bandleiter einer Länge von mehr als 1000 m



Maschine zur Produktion von Supraleiterkabeln

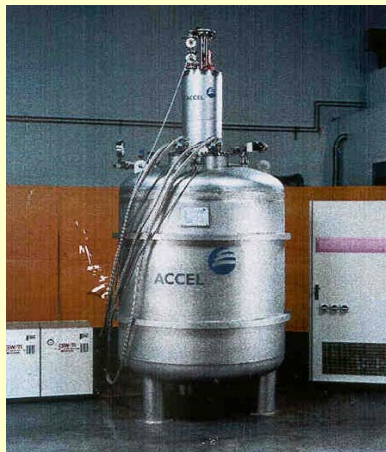
# Gegenwärtige und zukünftige Anwendungen von Supraleitern



Magnetschwebbahn  
(magnetic levitation train; MAGLEV)



SQUID-Magnetometer  
(Superconducting Interference Device)



SMES-Speicher  
(Supraleitende  
Energiespeicher)



Magnetische Kernresonanz  
Genauere Bilder von Organen ohne Belastung des  
Patienten, z. B. durch Röntgenstrahlung

