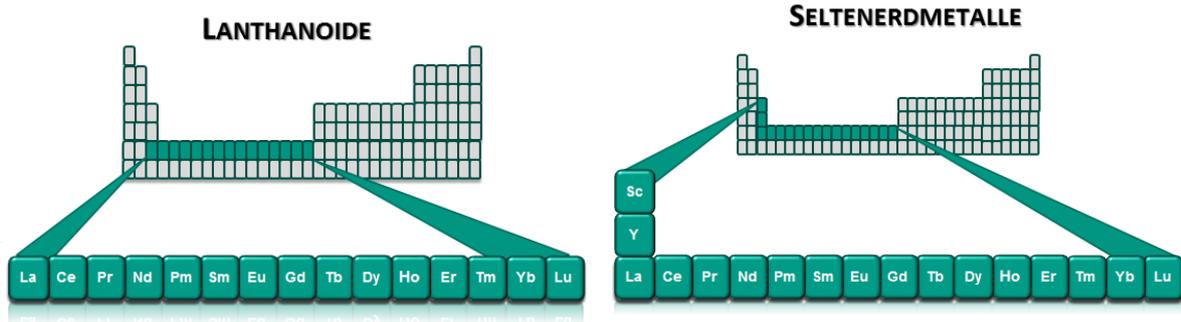


Lanthanoidverbindungen

I. Begriffe



Lanthanoide bedeutet „ähnlich wie Lanthan“. Die 14 auf Lanthan folgenden Elemente ähneln La in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Nach einer IUPAC-Empfehlung wird Lanthan von dem Begriff eingeschlossen.

Der Begriff **Seltenerdmetalle** umfasst neben den Lanthanoiden noch zwei Elemente der dritten Gruppe: Scandium und Yttrium. Die Bezeichnung rührt daher, dass diese Elemente zunächst in seltenen Mineralien aufgefunden und aus diesen in Form von Oxiden (veraltet: „Erden“) isoliert wurden. Die **Seltenen Erden** sind somit die Oxide der Seltenerdmetalle. Die Bezeichnung ist eigentlich irreführend, da viele dieser Elemente relativ häufig vorkommen.

II. Eigenschaften der Lanthanoide

La	[Xe]	5d ¹	6s ²
Ce	[Xe]	4f ¹	5d ¹ 6s ²
Pr	[Xe]	4f ³	6s ²
Nd	[Xe]	4f ⁴	6s ²
Pm	[Xe]	4f ⁵	6s ²
Sm	[Xe]	4f ⁶	6s ²
Eu	[Xe]	4f ⁷	6s ²
Gd	[Xe]	4f ⁷ 5d ¹	6s ²
Tb	[Xe]	4f ⁹	6s ²
Dy	[Xe]	4f ¹⁰	6s ²
Ho	[Xe]	4f ¹¹	6s ²
Er	[Xe]	4f ¹²	6s ²
Tm	[Xe]	4f ¹³	6s ²
Yb	[Xe]	4f ¹⁴	6s ²
Lu	[Xe]	4f ¹⁴ 5d ¹	6s ²

Beginnend bei Cer werden die **4f-Orbitale** aufgefüllt. Dies führt zu einer Maximalzahl von 32 Elektronen auf der N-Schale. Da die 6s-, 5d- und 4f-Niveaus sehr ähnliche Energien haben, ist die Auffüllung stellenweise unregelmäßig.

Da die **maximale radiale Wahrscheinlichkeit** für Elektronen in 4f-Orbitale näher am Kern liegt als bei 5d- und 6s-Orbitalen, sind die 4f-Elektronen gegen die Umgebung abgeschirmt und sind daher selten an kovalenten Bindungen beteiligt.

Jedoch ist die radiale Wahrscheinlichkeit der 4f-Elektronen in direkter Kernnähe gering, was zu einer schlechten Abschirmungswirkung der f-Elektronen gegen einen Zuwachs an Kernladung führt, wodurch die Metallatom- und Ionenradien von La nach Lu abnehmen (**Lanthanoidenkontraktion**).

Lanthanoidverbindungen

Charakteristisch für alle Lanthanoide ist die Bildung **dreiwertiger Kationen**. Diese

+II																
+III																
+IV																
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	

Kationen unterscheiden sich voneinander nur in der Besetzung der 4f-Orbitale. Auch die Oxidationsstufen +II und +IV können bei manchen Lanthanoiden auftreten.

In Komplexverbindungen agieren Ln^{3+} -Ionen wie typische harte Lewis-Säuren und bevorzugen daher als Liganden harte Lewis-Basen. Durch die schlechte Überlappung der 4f-Orbitale mit Orbitalen von Liganden, koordinieren die Liganden um das Ln-Ion durch ungerichtete, ionische Wechselwirkungen. Ligandenfeldeffekte haben daher kaum Einfluss und ein schneller Austausch von Liganden ist möglich. Durch die Größe der Ln-Ionen sind hohe Koordinationszahlen (bis KZ=12) möglich.

Farbigkeit bei Ln-Verbindungen wird durch **f-f-Übergänge** hervorgerufen, die, genau wie d-d-Übergänge auch, verboten sind, aber durch vibronische Kopplungen im Spektrum sichtbar sind. Die Peaks im Spektrum sind scharfe Linien mit geringer Intensität. Viele Ln-Verbindungen fluoreszieren nach Anregung mit UV-Licht. Durch ungepaarte f-Elektronen sind alle Ln^{3+} (außer La^{3+} und Lu^{3+}) paramagnetisch.

Farbigkeit, Fluoreszenzeigenschaften und magnetische Eigenschaften sind durch die verborgene Lage der 4f-Orbitale im Inneren der Elektronenhülle von ihrer chemischen Umgebung weitgehend unabhängig.

III. Verbindungen und ausgewählte Anwendungen

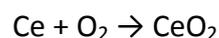
Oxide

- Überwiegend Ln_2O_3 mit Koordinationszahlen von 7 (frühe Ln) bis 6 (späte Ln)

Darstellung durch thermische Zersetzung der Carbonate oder Nitrate:



- LnO_2 stöchiometrisch nur bei CeO_2 durch Verbrennung von Cer:



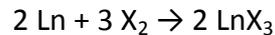
- LnO bei Europium durch Komproportionierung von Eu_2O_3 und Eu bei 800°C



→ Alle Oxide, deren Oxidationszahl nicht +III ist, können gut als Reduktions- bzw. Oxidationsmittel eingesetzt werden.

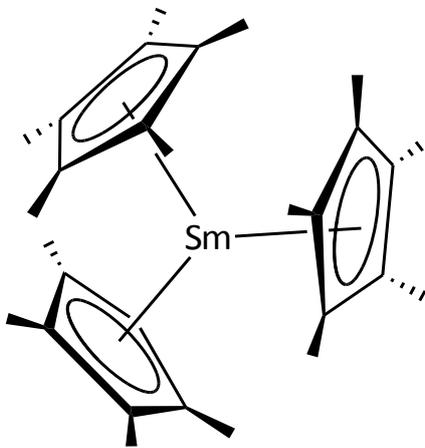
Halogenide

- Vor allem als LnX_3 in allen Kombinationen (La bis Lu und Cl bis I)
Darstellung aus den Elementen:



- Koordinationszahlen von 11 (LaF_3) bis 6 (LuI_3)
- LnX_4 nur für Fluoride von Ce, Pr und Tb, da diese die Oxidationsstufe +IV stabilisieren können.
- LnX_2 nur für Iodide von Eu, Yb und Sm, da diese +II stabilisieren können.

Cp(*)-Verbindungen



- Darstellung aus den Salzen:
 $\text{LnCl}_3 + n \text{NaCp} \rightarrow \text{Cp}_n\text{LnCl}_{3-n} + n \text{NaCl}$ (in THF)
- Bis zu drei Cp-Liganden
- Neigung zur Dimerisierung oder Koordination des Lösungsmittels, falls sterisch untersättigt
- Verwendung in der homogenen Katalyse
- Extreme Hydrolyseempfindlichkeit!

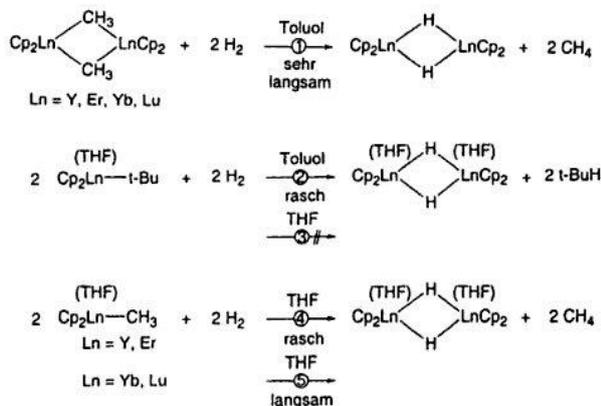
Homogene Katalyse

Es ist kein typischer Katalysekreislauf mit oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung wie bei d-Metallen möglich, da bei keinem der Lanthanoide die Oxidationsstufen +II,+III und +IV gefunden werden können.

Stattdessen: Insertion von Doppelbindungen in die Ln-C Bindung

Neutrale Cp_2LnR -Komplexe sind isoelektrisch zu Gruppe 4 (Ti,Zr...) Ziegler-Natta-Katalysatoren. Sie katalysieren Olefin-Polymerisationen ähnlich gut, benötigen aber keinen Aktivator wie MAO (Kostenfaktor!). Dementgegen stehen die extreme Hydrolyseempfindlichkeit und die eingeschränkte Vielfalt von polymerisierbaren Olefinen (Nur Ethen lässt sich rasch umsetzen).

Sterische Faktoren am Beispiel der Hydrierung aktivierter CH-Verbindungen



1. langsam, da gesättigt
2. schnell, da übersättigt, jedoch vorherige Abspaltung von THF
3. langsam ist, weil mit THF die Dissoziation von THF zurückgedrängt wird
4. schnell, da untersättigt
5. langsam, Verkleinerung des Ln führt zu Zunahme der Sättigung

→ Reaktionen reagieren sensibel auf kleine

Änderungen der Größe von Lanthanoid, Substrat oder Lösungsmittel. Reaktivitäten können mit dem Konzept sterischer Unter-/Über- oder idealer Sättigung erklärt werden.

IV. Zusammenfassung

Mit den Lanthanoiden steht eine Reihe **chemisch sehr ähnlicher** Elemente zur Verfügung, die sich fast nur durch ihre Größe unterscheiden und eine **gemeinsame stabile Oxidationsstufe** besitzen. Die besonderen Eigenschaften der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen sind im Wesentlichen **unbeeinflusst von der chemischen Umgebung**. So lassen sich ihre Verbindungen optimal auf Ihre Anwendung „maßschneidern“. Für Lanthanoidverbindungen gibt es **vielfältige Anwendungsmöglichkeiten** als Permanentmagnete, in der Batterietechnik (Ni-MH-Akkus), als Leuchtstoffe, als Redoxreagenzien und Katalysatoren in der Organischen Synthese, als Shift-Reagenzien in der NMR-Spektroskopie, als Kontrastmittel in der MRT, als Laser, Glasfärbestoffe und vieles mehr.

Quellen:

- Cotton, S., *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley, Chichester, **2006**.
- Kaltsoyannis, N., Scott, P., *The f elements*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- Aspinall, H., *Chemistry of the f-Block Elements*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, **2001**.
- Hollemann, A.F., Wiberg N., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- Binnewies, M. et al., *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Elsevier, München, **2004**.
- Elschenbroich, *Organometall-Chemie*, Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- Riedel, E., *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- Huheey J. et al., *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2003**.
- Kegan, Namy, *Tetrahedron*, 42 (24), 6573, **1986**.