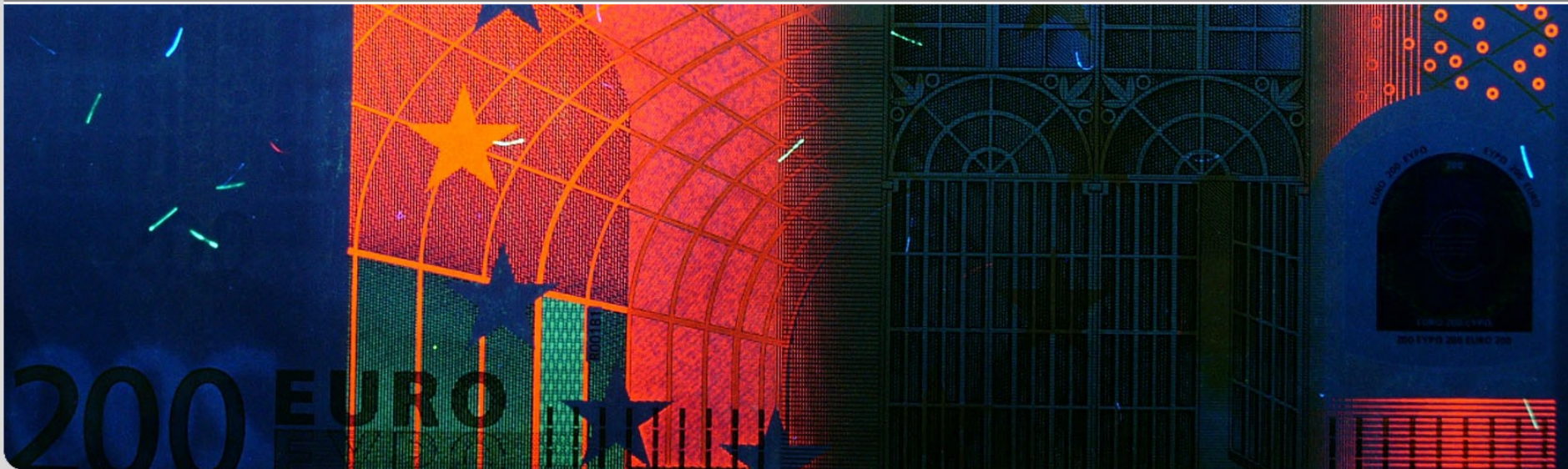


Lanthanoidverbindungen

Barbara Reiß
Ralph Lange

Institut für Anorganische Chemie – Fortgeschrittenenpraktikum

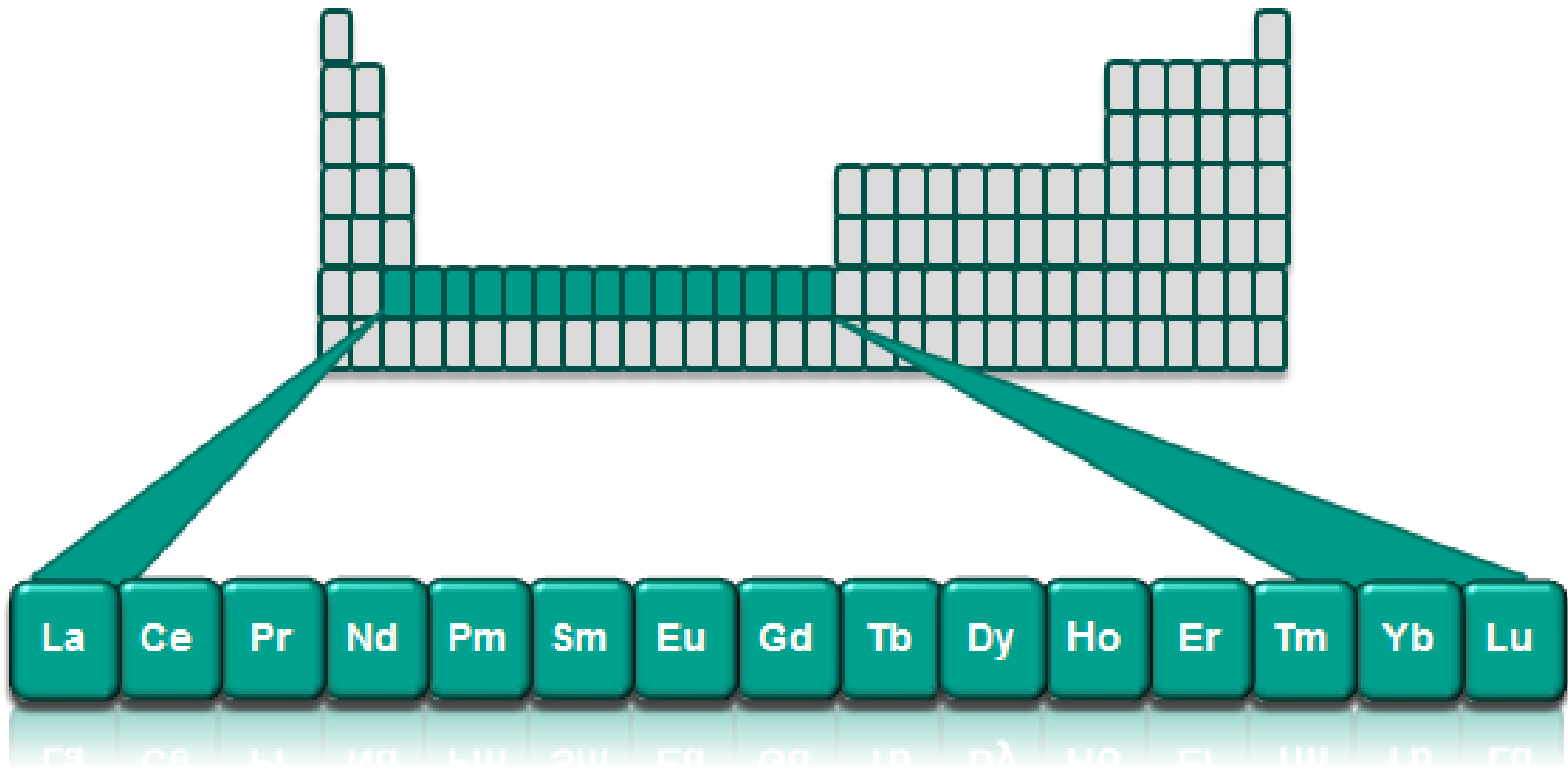


Gliederung

- I. Einführung
- II. Historisches
- III. Eigenschaften der Lanthanoide
- IV. Anwendungen
- V. Verbindungen
- VI. Metallorganik
- VII. Ausblick
- VIII. Literatur

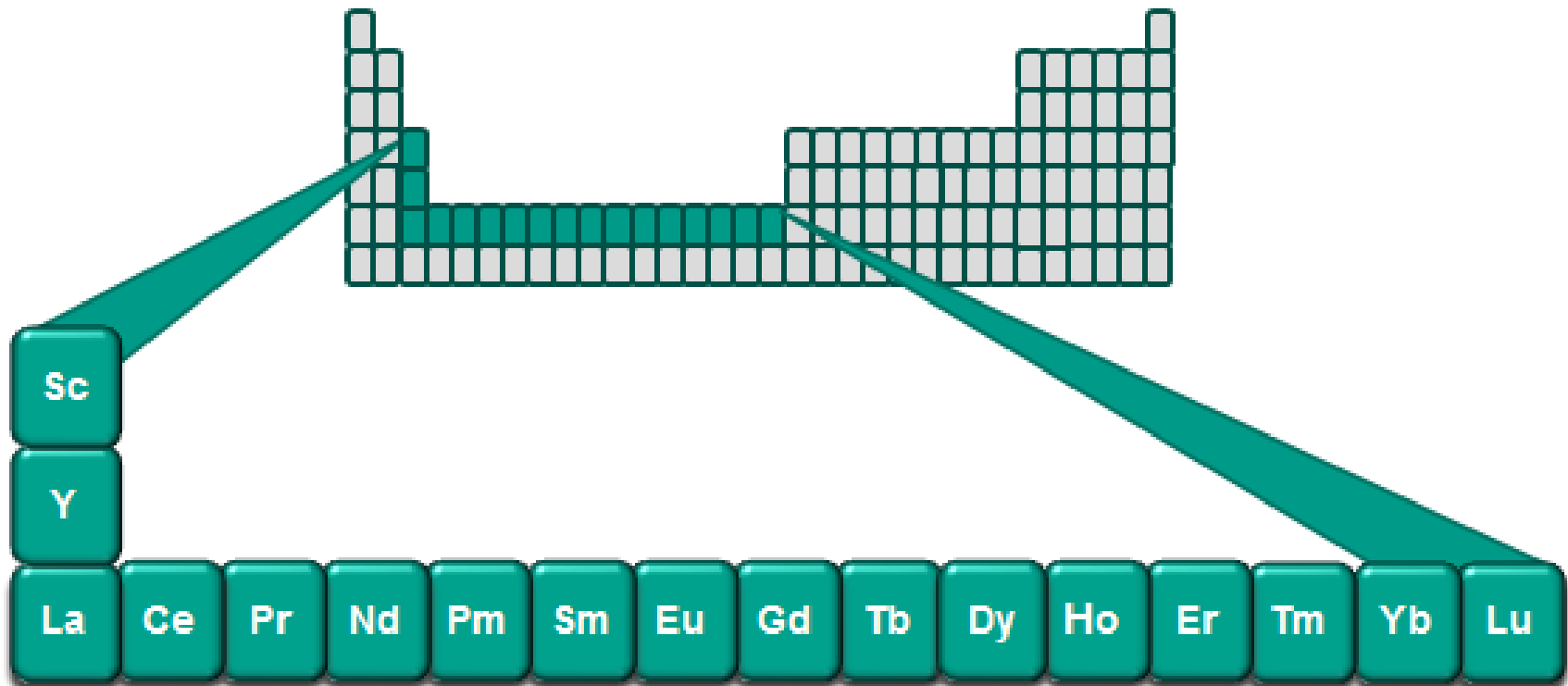
I. Einführung

LANTHANOIDE



I. Einführung

SELTENERDMETALLE



II. Historisches

- 1794** Isolierung der „**Yttererde**“ aus Ytterbit
(Gadolin)
- 1803** Isolierung der „**Ceriterde**“ aus Cerit
(Berzelius/Hisinger/Klaproth)
- ab 1839** Isolierung einzelner Oxide aus **Yttererde**
und **Ceriterde**
(zunächst durch Mosander)



II. Historisches

„Die seltenen Erden **verwirren** uns [...],
stellen uns in unseren Theorien vor ein
Rätsel [...].
Sie breiten sich wie ein **unbekanntes Meer**
vor uns aus, [...] **verspotten** uns und
murmeln **seltsame Offenbarungen** und
Möglichkeiten.“

Sir William Crookes (1902)

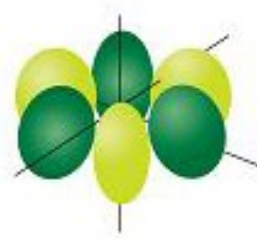
III. Eigenschaften - Elektronenkonfigurationen

Auffüllung der 4f-Orbitale

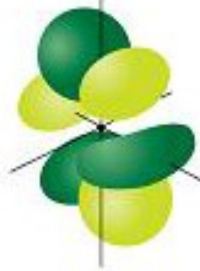


La	[Xe]		5d ¹	6s ²
Ce	[Xe]	4f¹	5d ¹	6s ²
Pr	[Xe]	4f³		6s ²
Nd	[Xe]	4f⁴		6s ²
Pm	[Xe]	4f⁵		6s ²
Sm	[Xe]	4f⁶		6s ²
Eu	[Xe]	4f⁷		6s ²
Gd	[Xe]	4f⁷	5d ¹	6s ²
Tb	[Xe]	4f⁹		6s ²
Dy	[Xe]	4f¹⁰		6s ²
Ho	[Xe]	4f¹¹		6s ²
Er	[Xe]	4f¹²		6s ²
Tm	[Xe]	4f¹³		6s ²
Yb	[Xe]	4f¹⁴		6s ²
Lu	[Xe]	4f¹⁴	5d ¹	6s ²

III. Eigenschaften – f-Orbitale



$$x(x^2-3y^2)$$



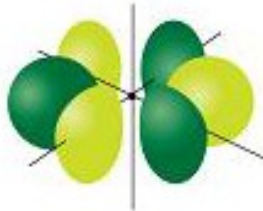
$$xz^2$$



$$yz^2$$



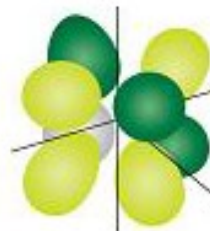
$$z^3$$



$$y(3x^2-y^2)$$



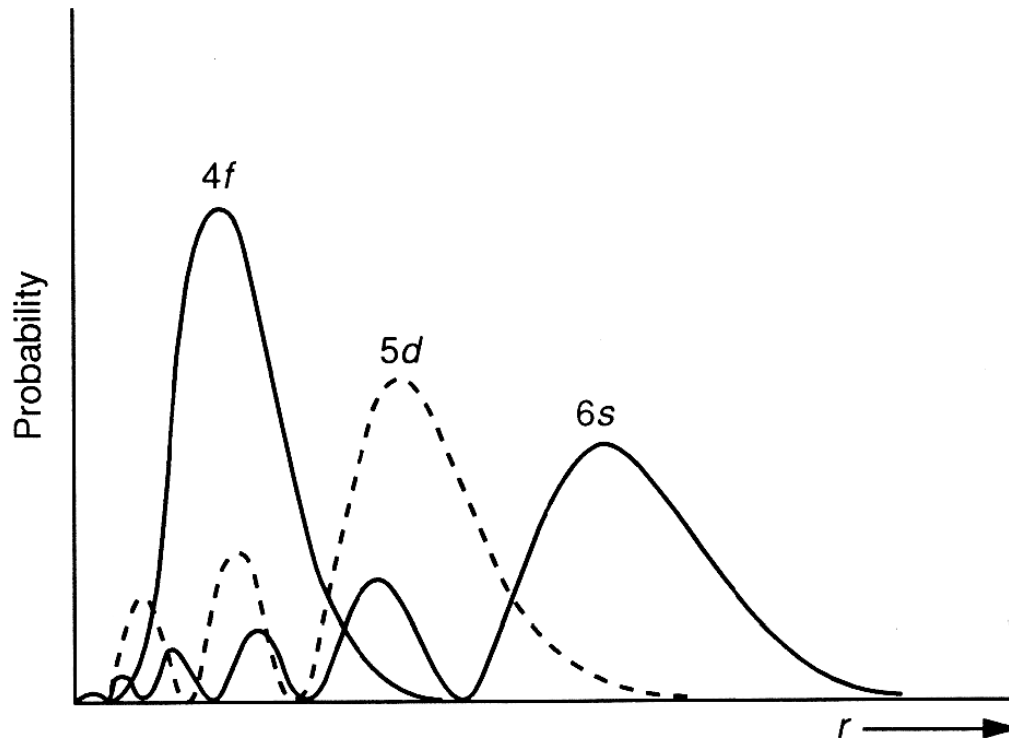
$$z(x^2-y^2)$$



$$xyz$$

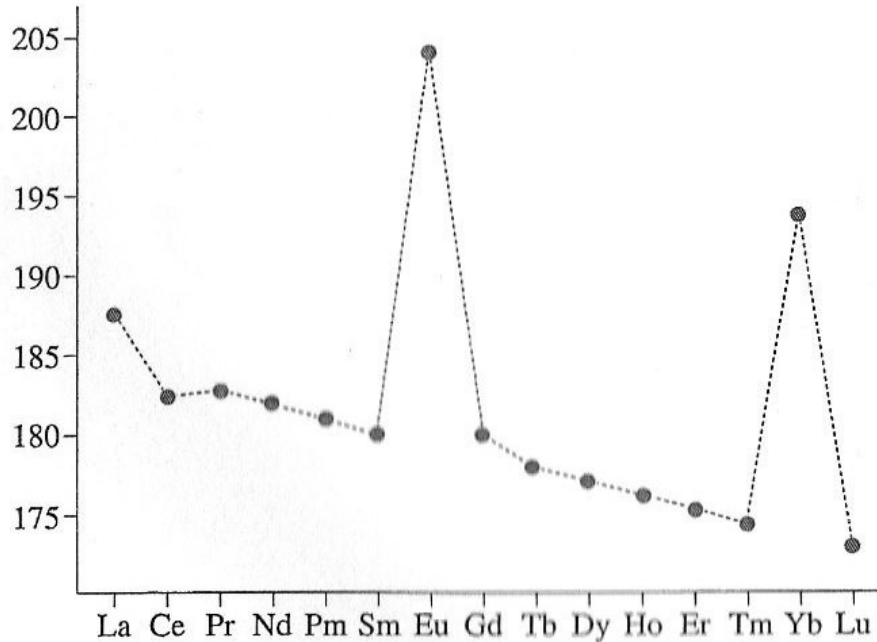
Grafische Darstellung der f-Orbitale (Allgemeiner Satz)

III. Eigenschaften – f-Orbitale

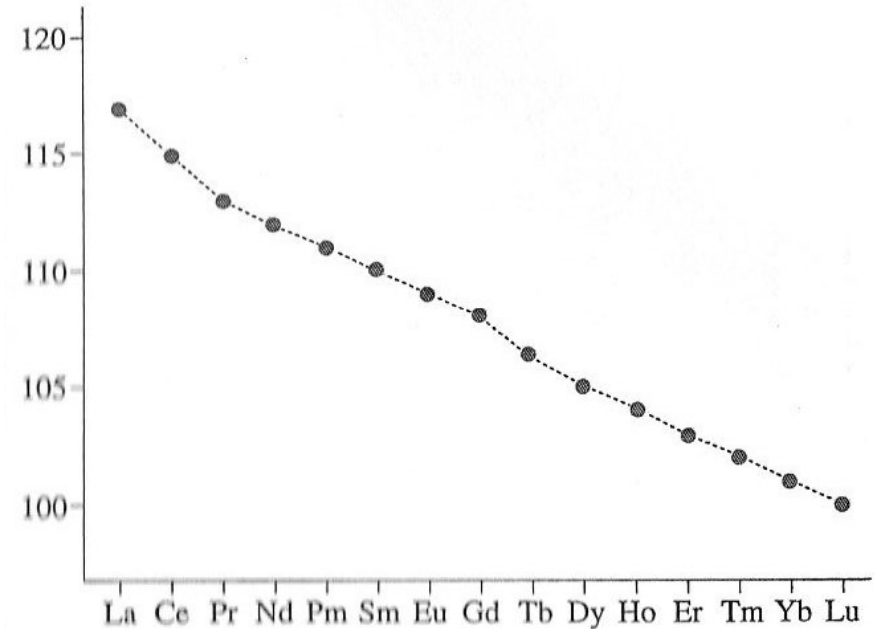


- **maximale** radiale Wahrscheinlichkeit nahe Atomkern → **erschwerete Überlappung mit Orbitalen anderer Teilchen**
- geringe radiale Wahrscheinlichkeit in **direkter** Kernnähe → **schlechte Abschirmung der Kernladung**

III. Eigenschaften – Lanthanoidenkontraktion



Metallatomradius



Ionenradius

Auswirkungen auf d-Block:

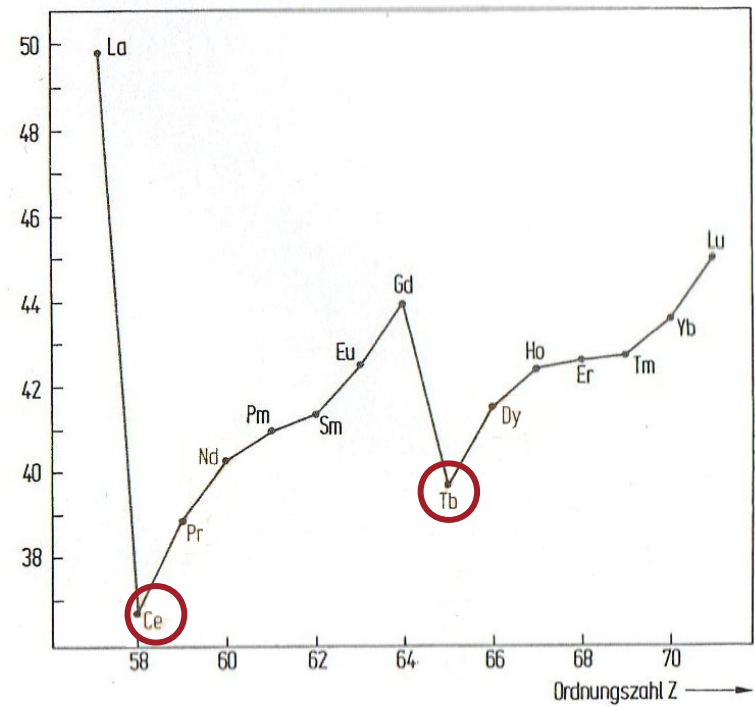
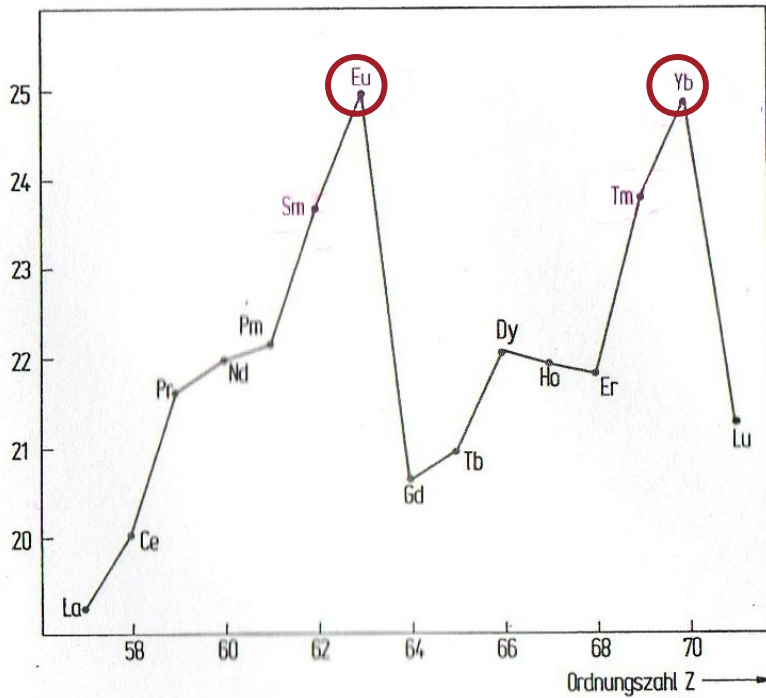
$$r(\text{Zr}) = 1.590 \text{ pm} \approx r(\text{Hf}) = 1.564 \text{ pm}$$

III. Eigenschaften - Oxidationszahlen

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

La	[Xe]	Tb	[Xe] 4f⁸
Ce	[Xe] 4f¹	Dy	[Xe] 4f⁹
Pr	[Xe] 4f²	Ho	[Xe] 4f¹⁰
Nd	[Xe] 4f³	Er	[Xe] 4f¹¹
Pm	[Xe] 4f⁴	Tm	[Xe] 4f¹²
Sm	[Xe] 4f⁵	Yb	[Xe] 4f¹³
Eu	[Xe] 4f⁶	Lu	[Xe] 4f¹⁴
Gd	[Xe] 4f⁷		

III. Eigenschaften – Ionisierungsenergien

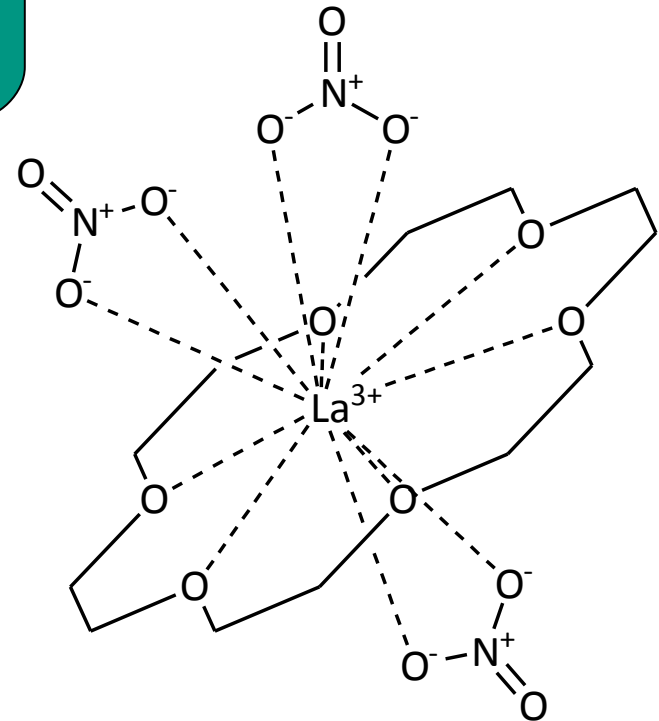
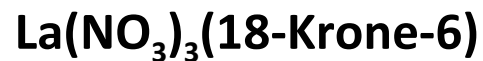


+II															
+III															
+IV															
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

III. Eigenschaften – Koordinationschemie

- Harte Lewis-Säuren
- Ionische WW mit Liganden
- Große Koordinationszahlen möglich (bis zu 12)

Bsp. für KZ = 12:

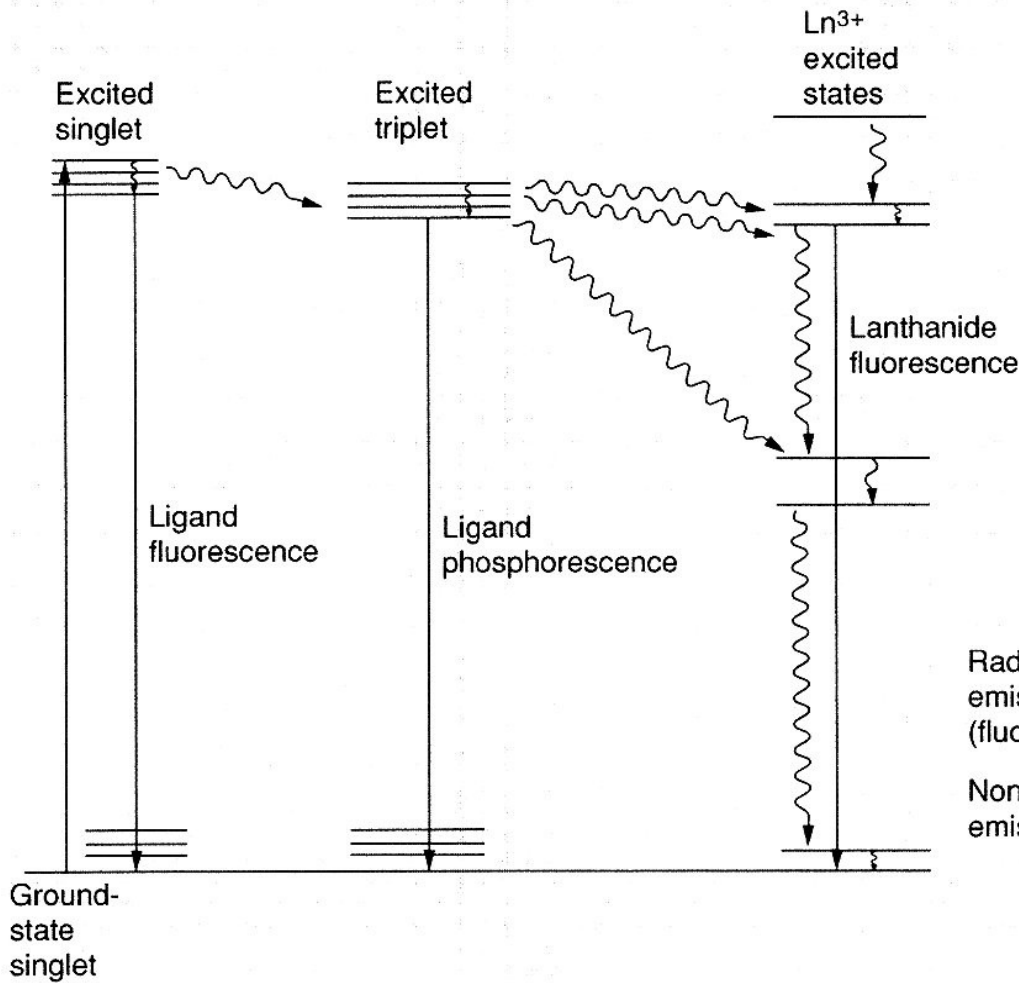


III. Eigenschaften – Spektroskopie

La ³⁺ (f ⁰)	farblos	Tb ³⁺ (f ⁸)	blaspink
Ce ³⁺ (f ¹)	farblos	Dy ³⁺ (f ⁹)	blassgelb
Pr ³⁺ (f ²)	grün	Ho ³⁺ (f ¹⁰)	gelb
Nd ³⁺ (f ³)	violett	Er ³⁺ (f ¹¹)	rosa
Pm ³⁺ (f ⁴)	pink	Tm ³⁺ (f ¹²)	blassgrün
Sm ³⁺ (f ⁵)	blassgelb	Yb ³⁺ (f ¹³)	farblos
Eu ³⁺ (f ⁶)	farblos	Lu ³⁺ (f ¹⁴)	farblos
Gd ³⁺ (f ⁷)	farblos		

- **f → f-Übergänge** sind *verboten*: sichtbar durch vibronische Kopplung
- geringer Einfluss des Ligandenfeldes: *scharfe* Linien mit *geringer* Intensität

III. Eigenschaften - Fluoreszenz



- **Energietransfer** vom Liganden auf das Ln³⁺-Ion
- **f → f - Übergänge**
- Angeregte Zustände der Ln³⁺ müssen **knapp unter Tripletzustand des Liganden** liegen

Mechanismus der Lumineszenz in Ln-Komplexen

III. Eigenschaften - Magnetismus

- **Ungepaarte f-Elektronen** bei Ln^{3+} -Ionen (außer La^{3+} & Lu^{3+})

→ **Paramagnetismus**

Bsp.:

Gd^{3+} ([Xe] $4f^7$)



4f

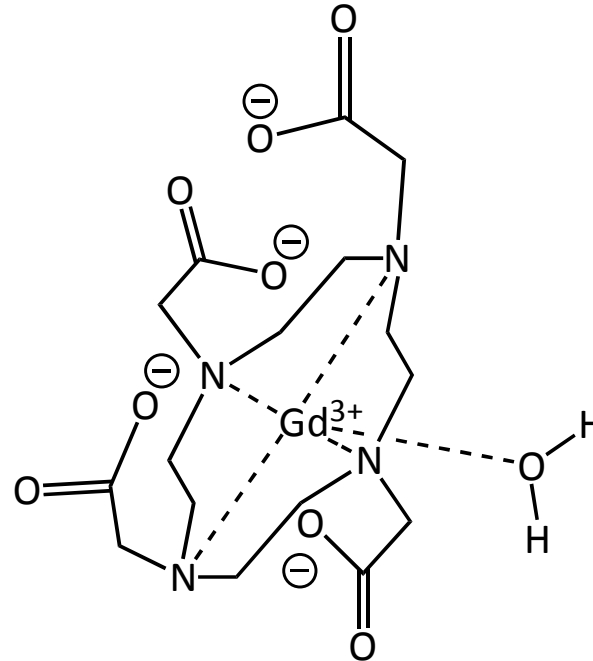
- Entscheidende Orbitale liegen dabei im **Inneren** der Elektronenhülle

IV. Anwendungen

- Permanentmagnete
- Leuchtstoffe
- Elektrodenmaterial in NiMH-Akkus
- Organische Synthese:
 - Redoxreagenzien
 - Lewis-acide Katalysatoren
 - Ziegler-Natta Katalysatoren
- Shift-Reagenzien in der NMR-Spektroskopie
- Kontrastmittel in der MRT
- Abgaskatalysator
- Laser
- Glasfärbung
- ...

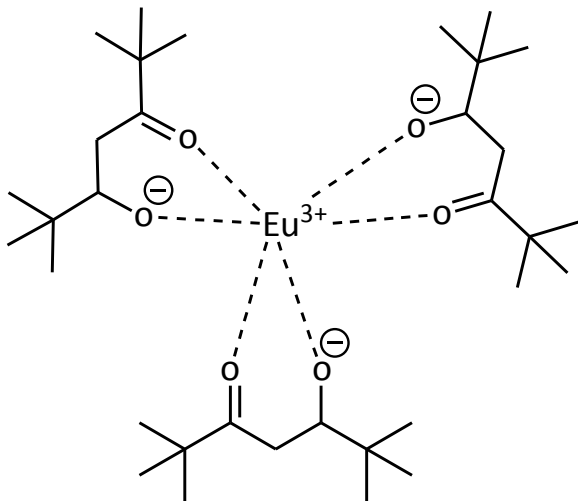
IV. Gadolinium in der MRT

- Hohes magnetisches Moment, gute Verträglichkeit
- Kontrastmittel

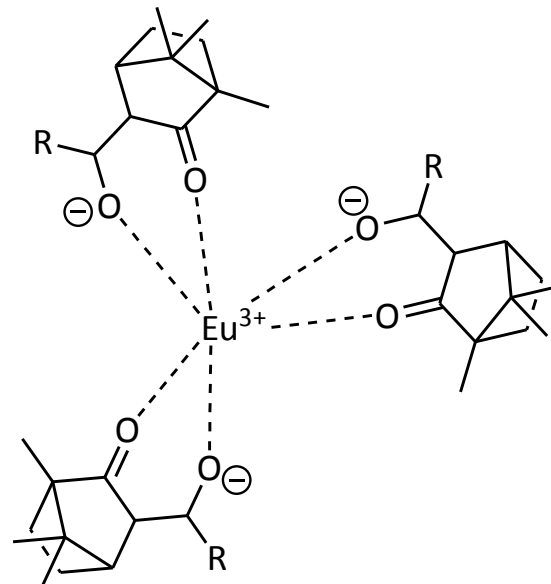


IV. Shift-Reagenzien (LSR) in der NMR-Spektroskopie

- Kann die LSR an das Substrat binden, werden die Signale der Protonen abhängig vom Abstand zur LSR verschoben
- LSR typischerweise Diketonat-Eu-Komplexe
- Heute: Enantiomerenreine LSR zur Bestimmung des ee



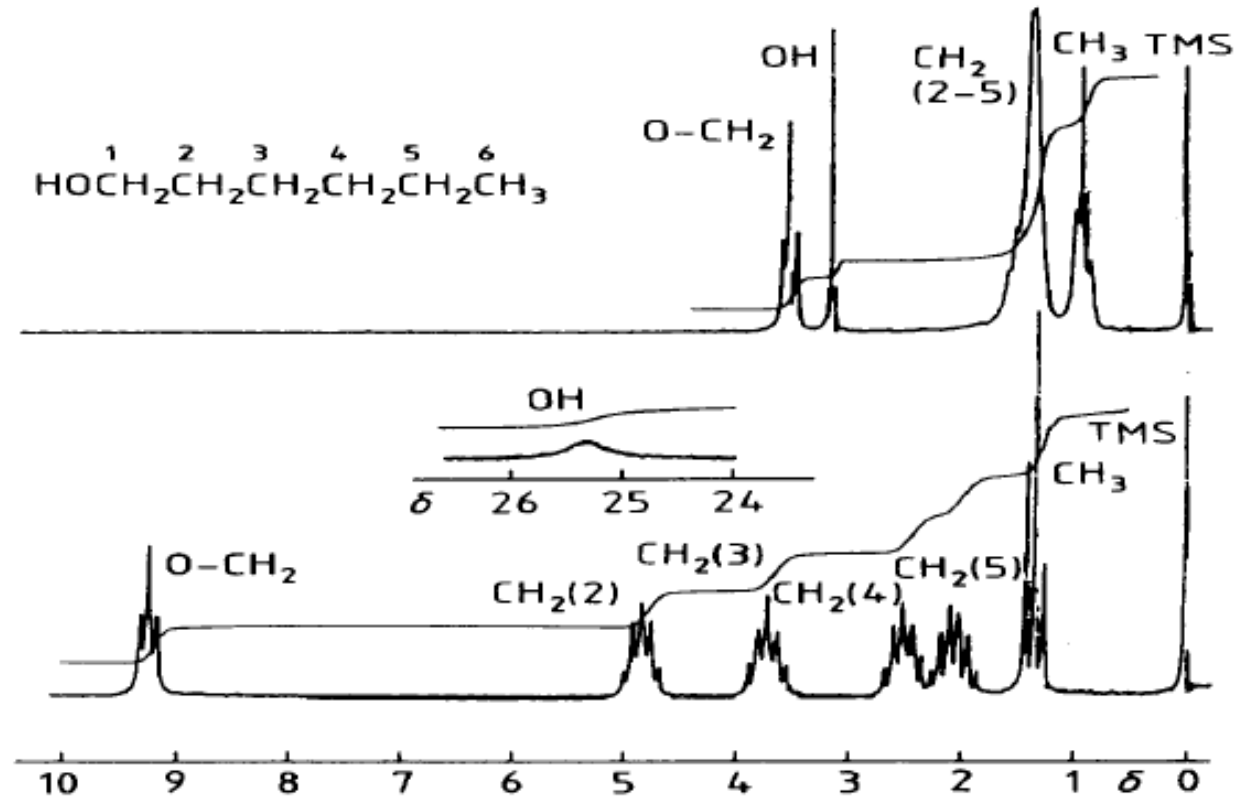
Eu(dpm)₃



Eu(hfc)₃ (R=C₂F₅)

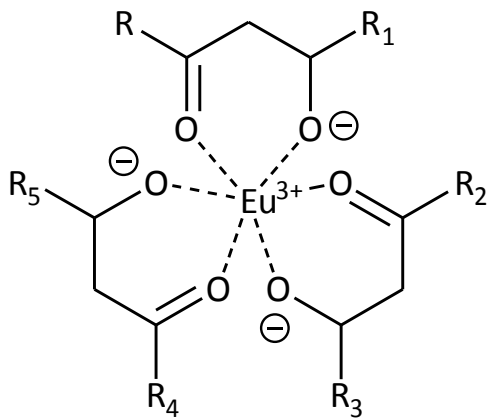
IV. NMR von 1-Hexanol mit und ohne LSR

- 90 MHz ^1H -NMR, 30 mg 1-Hexanol (oben) und mit 50 mg $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ (unten)

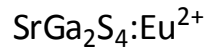


IV. Eurobanknoten

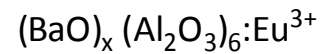
- Offiziell „geheime“ Zusammensetzung
- Absorptionsspektrum charakteristisch für $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ Verbindungen



Rote Lumineszenz



Grüne Lumineszenz



Blaue Lumineszenz

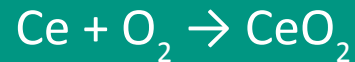


V. Verbindungen - Oxide

- Häufigstes Oxid Ln_2O_3 durch thermische Zersetzung der Nitratre



- LnO_2 stöchiometrisch nur für CeO_2 durch Verbrennung von Cer



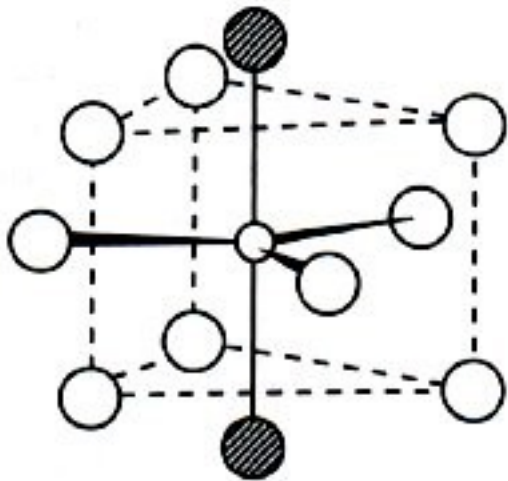
- LnO bei Europium durch Komproportionierung bei 800°C



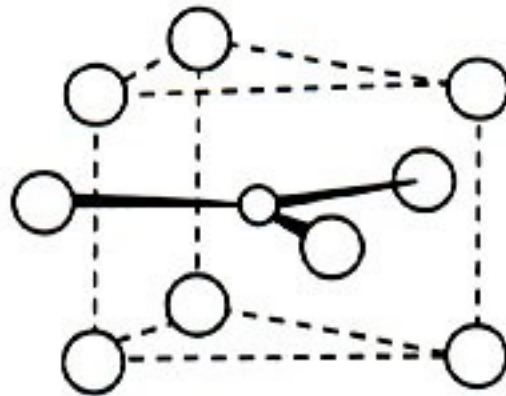
V. Halogenide

- Überwiegend LnX_3 in allen Kombination (Ln: Ce – La; X: Cl – I), aber auch LnX_2 und LnX_4
- Darstellung aus den Elementen

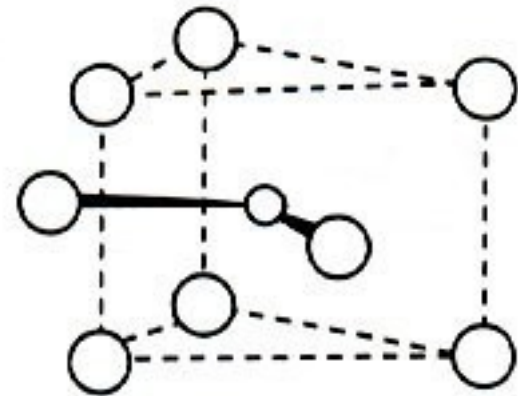
$$2 \text{Ln} + 3 \text{X}_2 \rightarrow 2 \text{LnX}_3$$
- Koordinationzahlen von 11 (LaF_3) bis 6 (LuI_3)



LaF_3 (Tysonit) Typ



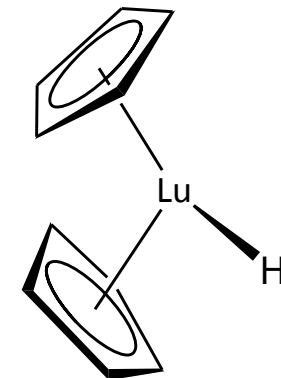
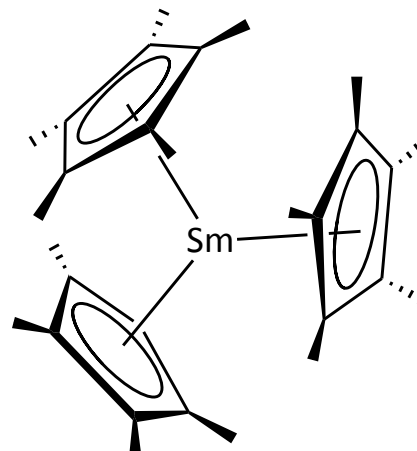
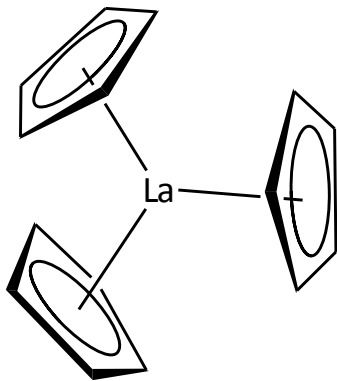
UCl_3 Typ



PuBr_3 Typ

VI. Cp/Cp*-Verbindungen

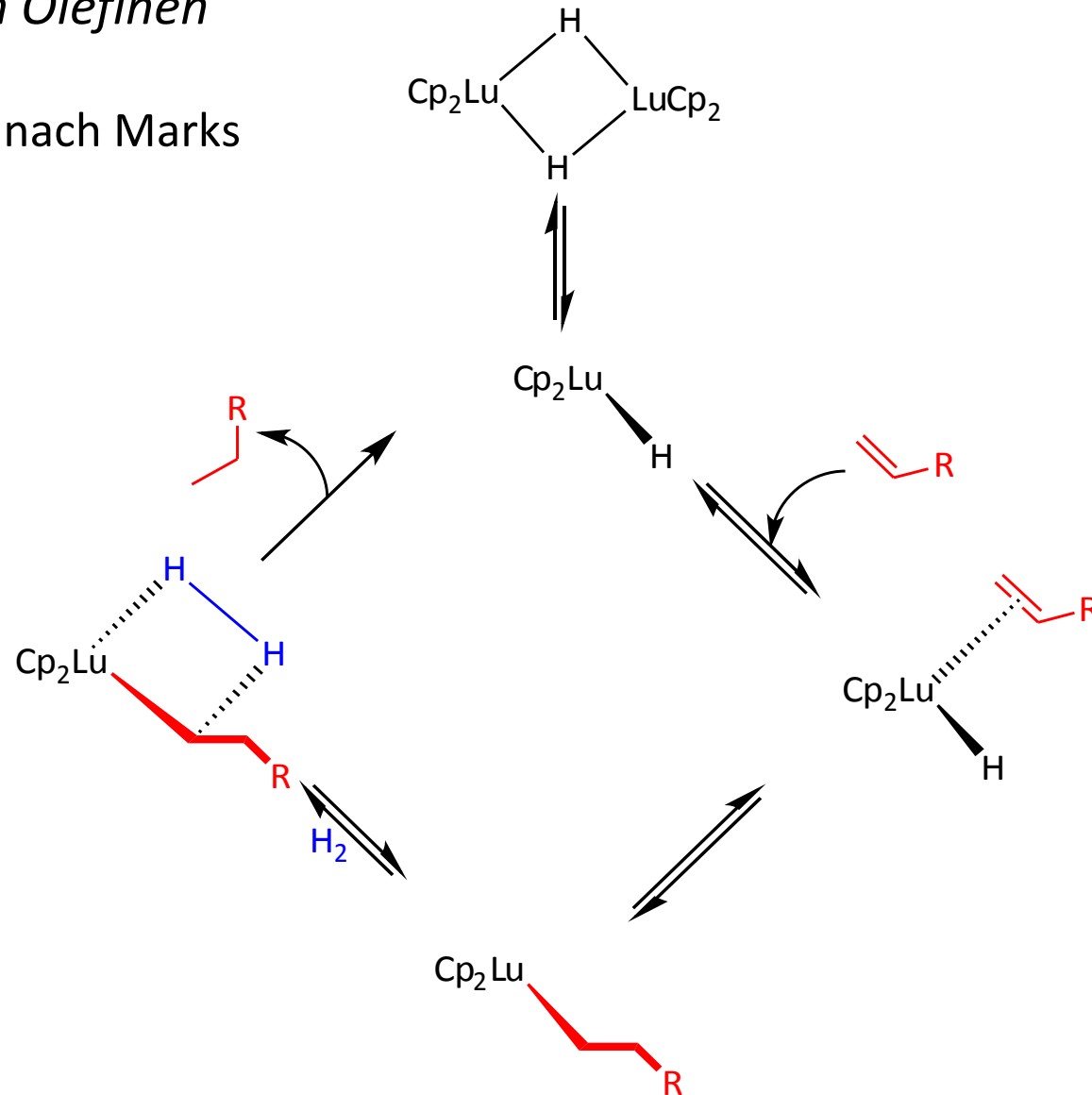
- Cp_3Ln erste organische Ln-Verbindung (Wilkinson 1954)
- Bildung einfacher Cp-Verbindungen gemäß der **Stöchiometrie der Edukte**



VI. Homogene Katalyse

Hydrierung von Olefinen

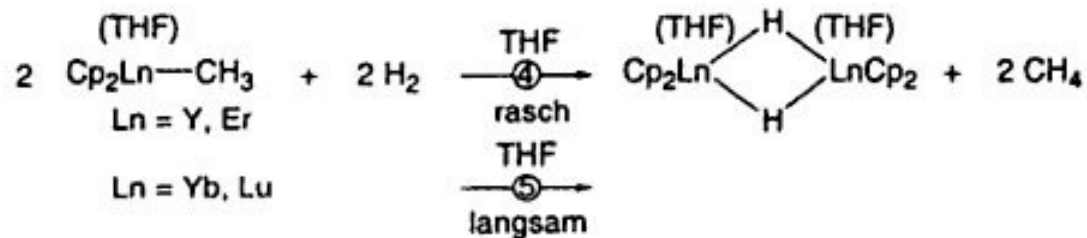
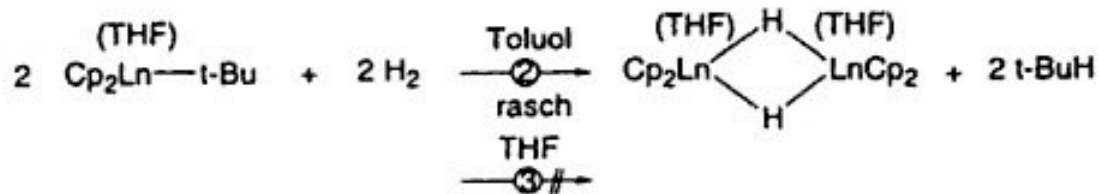
■ Katalysezyklus nach Marks



VI. Homogene Katalyse

Hydrierung von aktivierten CH-Verbindungen

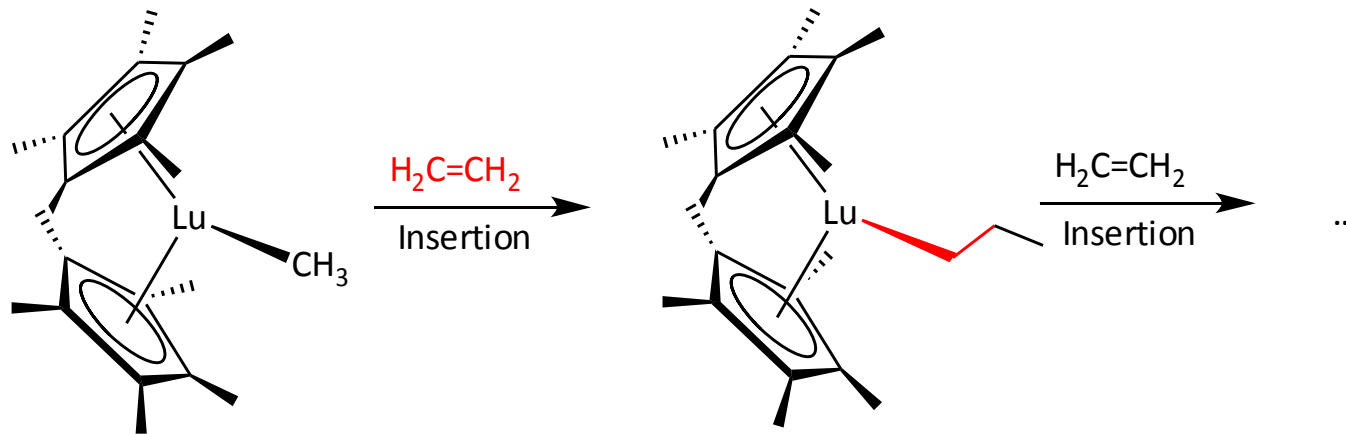
- Reaktivität von „Sterischer Sättigung“ abhängig



VI. Homogene Katalyse

Polymerisierung

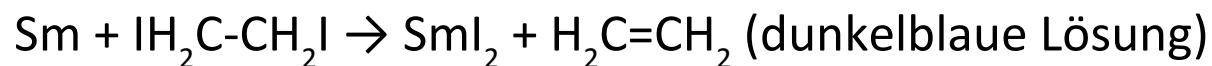
- Insertion von Olefinen in die Ln-C Bindung (Watson 1982)



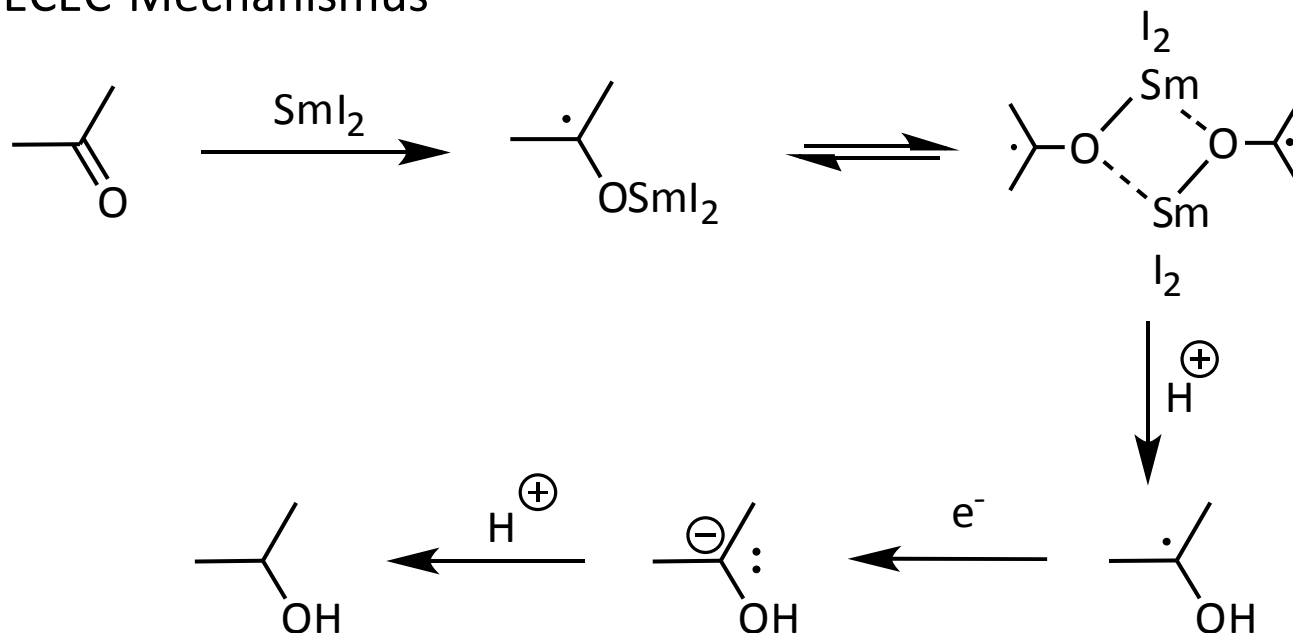
- Ziegler-Natta-artige Polymerisierung
- Nur Polymerisierung von Ethen, nicht Propen

VII. SmI_2 als Reduktionsmittel

- Selektives Ein-Elektron Reduktionsmittel
- In-Situ aus Samarium und 1,2-Diodethan in THF

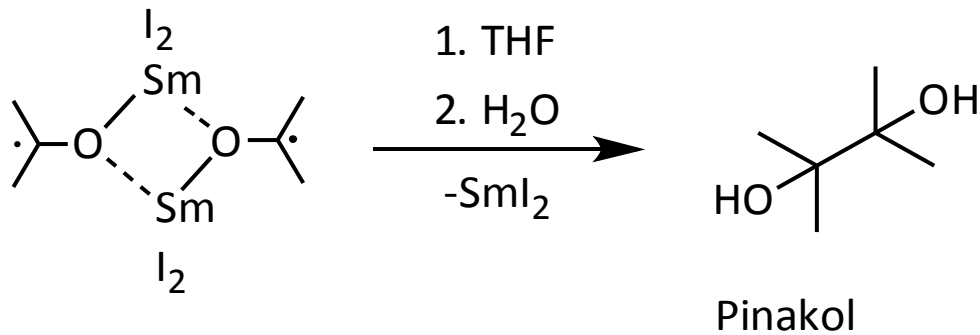


- ECEC-Mechanismus



VII. SmI_2 als Reduktionsmittel

- In aprotischen Lösungsmitteln Dimerisierung analog Pinacol-Kupplung



- $\text{O}=\text{CH}-\text{Ar} > \text{O}=\text{CH}-\text{R} > \text{R}-\text{CO}-\text{R}'$

VIII. Ausblick

- Lanthanoide sind in Ihren Eigenschaften einzigartig und ihre Anwendungen vielfältig
- Beim Abbau von SE werden radioaktive Nuklide freigesetzt!
- China besitzt 30 % der weltweiten Vorkommen, fördert allerdings 97 % der Gesamtmenge der Seltenen Erden
- Die Nachfrage an SE hat sich zwischen 1997 und 2007 **verzwanzigfacht**
- Was passiert, wenn China Exporte weiter beschränkt?

“China wird die OPEC der seltenen Erden“
Deng Xiaoping 1992

Literatur und Quellenangaben

- 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, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, **2003**.