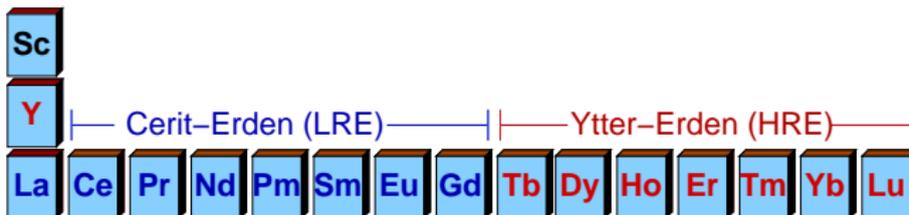


# Lanthanoide – Seltene Erden

## 3. Chemische Eigenschaften



Vorlesung WS 2021/2022



1. **Einleitung ✓**
2. **Atomare physikalische Eigenschaften ✓**
3. **Chemische Eigenschaften ▶▶**
  - 3.1. Eigenschaften der Elemente
  - 3.2.  $Ln(+III)$
  - 3.3.  $Ln(+IV)$
  - 3.4.  $Ln(+II)$
4. **Halogenide**
5. **Oxide, Oxidhalogenide und Sulfide**
6. **Salze mit Oxido-Anionen**
7. **Lumineszenz-Materialien**
8. **Metalle und Legierungen**
9. **Komplexe**
10. **Weitere anwendungsrelevante Verbindungen**

## ① Eigenschaften der Elemente

②  $Ln(+III)$ : drei-wertige  $Ln$ -Kationen

③  $Ln(+IV)$ : vier-wertige  $Ln$ -Kationen

④  $Ln(+II)$ : zwei-wertige  $Ln$ -Kationen

- ▶ elektropositive Metalle
- ▶ ähnliche Elektronegativitäten:  $\chi=1.08$  (La) - 1.14 (Lu)  
(vgl. Ca:  $\chi = 1.04$ )
- ▶ ähnliche Redoxpotentiale  $Ln^{3+}/Ln$ :  $-2.2$  bis  $-2.4$  V  
(vgl. Al:  $-1.66$  V; Mg:  $-2.38$  V, Ca:  $-2.76$  V)
- ▶ mit  $H_2O$  Reaktion unter  $H_2$ -Entwicklung:  
$$2Ln + 24H_2O \longrightarrow 2[Ln(H_2O)_9]^{3+} + 3H_2 + 6OH^-$$
- ▶ Stabilität an Luft abhängig von Oxid-Deckschicht  
(vgl. Al; C-Typ  $Ln_2O_3$  der späten Lanthanide  
verhindert Reaktion mit Luft bei RT)
- ▶ silber- bis dunkel-metallisch glänzend
- ▶ gute elektrische Leiter
- ▶ duktil, zäh (abhängig vom Strukturtyp)
- ▶ fast alle bei RT paramagnetisch  
(Gd  $< 16$  °C ferromagnetisch)
- ▶ Schmelzpunkte: 700 bis 1600 °C ↓

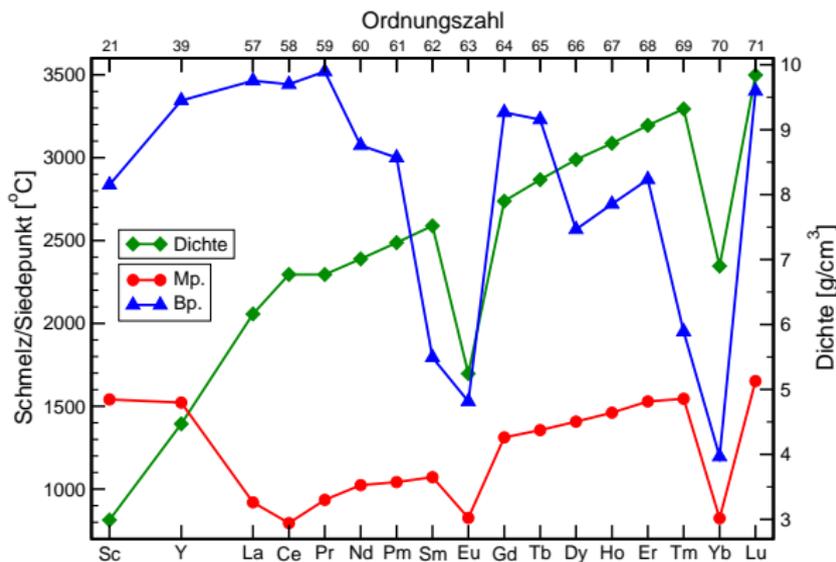


Ytterbium in Ampulle



Erbium (luftstabil)

# Eigenschaften der Elemente: Schmelzpunkte, Dichten etc.



► zum Vergleich:

Al: Mp: 660 °C,  $\rho = 2.70 \text{ g/cm}^3$

Ca: Mp: 839 °C,  $\rho = 1.54 \text{ g/cm}^3$

► Strukturen: dichteste Kugelpackungen (h.c.p./d.h.c.p, Sm mit komplexer Stapelung)

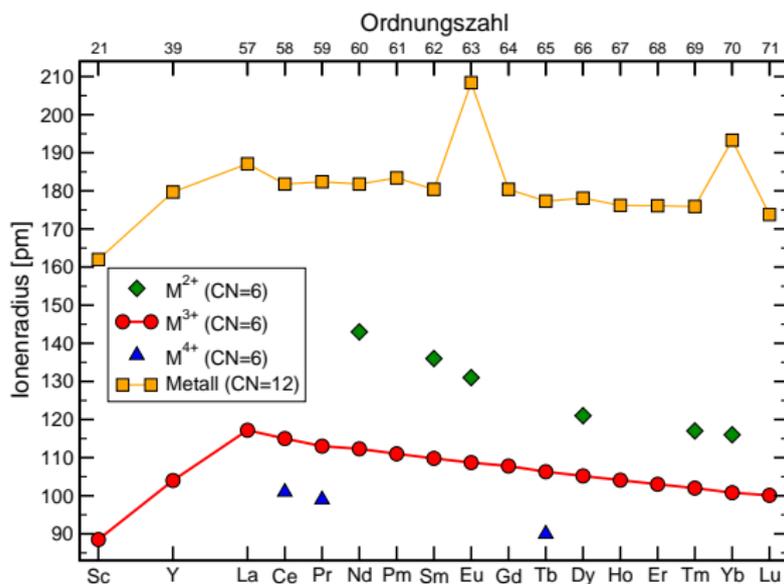
► Sonderfälle: Eu und Yb

- nur zwei Valenz-Elektronen (VB)
- b.c.c.  $\mapsto$  größere Metallradien
- geringere Dichten
- niedrigere Schmelz- und Siedepunkte
- geringere Härte

- ① Eigenschaften der Elemente
- ②  $Ln(+III)$ : drei-wertige  $Ln$ -Kationen
- ③  $Ln(+IV)$ : vier-wertige  $Ln$ -Kationen
- ④  $Ln(+II)$ : zwei-wertige  $Ln$ -Kationen

- ▶ +III bei allen  $Ln$  stabilste Oxidationsstufe
- ▶ Redoxpotentiale  $Ln^{3+}/Ln$ :  $-2.2$  bis  $-2.4$  V
- ▶ in wässriger Lösung:  $[Ln(H_2O)_9]^{3+}$  (CN=9)
- ▶ **Verbindungsbildung** (Salze)
  - Halogenide  $LnX_3$  (+ Alkali/Erdalkali-Halogenido-Metallate)
  - Oxide  $Ln_2O_3$  und analoge Sulfide, Selenide, Telluride
  - Pentelide  $LnZ$  mit allen Pentelen  $Z$
  - div. Carbide und Boride (z.B.  $LnB_6$ )
  - Salze mit komplexen Anionen:
    - Carbonate
    - Silicate (Ortho- bis Soro-Silicate)
    - Sulfate etc.
    - Phosphate (Ortho- bis Ultra-Phosphate)
    - ...
  - intermetallische Phasen (LAVES, ZINTL, Lanthanide als A1-Metalle)
  - klassische Komplexe (mit ungewöhnlich hohen CN, s.u.)
  - metall-organische Verbindungen (z.B. *cp*-Komplexe)
- ▶  $Ln^{3+}$  für dreiwertige Ionen ungewöhnlich gross  $\Downarrow$

# Ionenradien der dreiwertigen Kationen $Ln^{3+}$



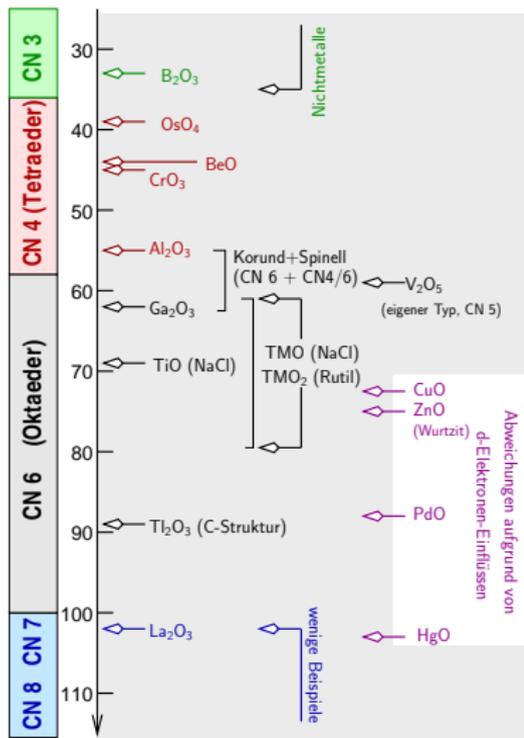
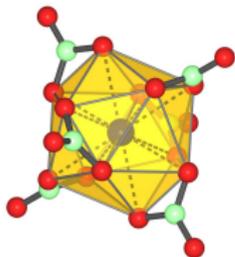
- ▶ Lanthanoiden-Kontraktion:  $La^{3+}$ : 117.2 pm bis  $Lu^{3+}$ : 100.1 pm\*
- ▶ deutlich größer als typische 3-wertige Kationen
  - geochemische 'Sonderung', Bildung eigener Minerale
  - wegen geringer Unterschiede aber breite Substitutionen

\* Kristallradien nach SHANNON für CN=6

- ▶ leichte **Cerit-Erden/LRE** ähnlich  $Ca^{2+}$  ( $r_{Ca^{2+}} = 114$  pm)
  - Oxide hygroskopisch
  - Hydroxide binden unter Bildung von Carbonaten  $CO_2$
  - Hydroxide schwach Wasser-löslich  $\mapsto$  basische Reaktion
  - Carbonate unlöslich (vgl. Mineral Bastnäsit  $Ln[CO_3](F)$ ).
- ▶ schwere **Ytter-Erden/HRE** ähnlich  $Al^{3+}$  ( $r_{Al^{3+}} = 67.5$  pm)
  - allerdings: NICHT amphoter
- ▶ Fazit: entweder passende Radien oder passende Ladung
- ▶ Radien für dreiwertige Ionen ungewöhnlich gross
- ▶ eigene Kristallchemie der Salze mit  $Ln^{3+}$ -Kationen  $\Downarrow$

# Kationen $Ln^{3+}$ : Koordinationszahlen

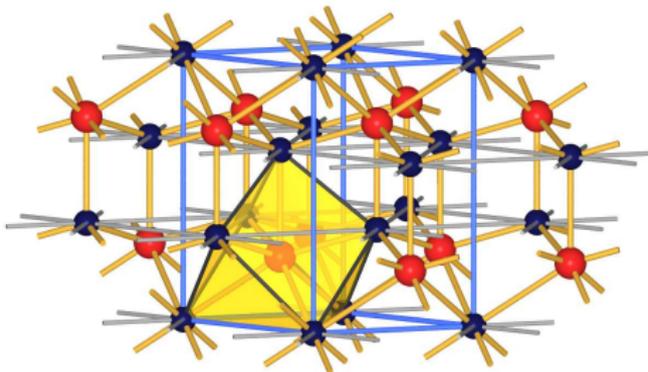
- ▶ 1. Pauling-Regel (Radienverhältnisregel)  $\implies$
- ▶ typische Koordinationszahlen (gegen Oxid etc.) von 6 bis 9
  - 6 Oktaeder
  - 7 ??
  - 8 ??
  - 9 ??
- ▶ CN < 6: nur mit sperrigen Liganden (z.B.  $Ln[N(Si(Me_3)_2)_3]^*$ , trig. planar)
- ▶ CN > 9: nur mit chelat-bildenden Liganden (z.B. Nitrate-Komplexe  $[Ce(NO_3)_5]^{2-}$  und  $[Ce(NO_3)_6]^{3-}$   $\Downarrow$  VRML)



Radienverhältnis-Regel für Oxide

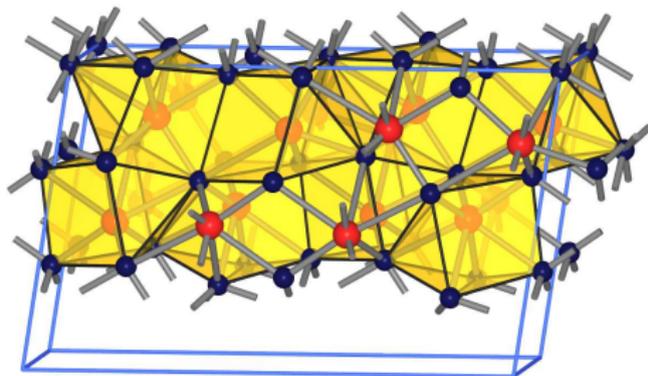
\* L: bis(tri-methyl-silyl)amido)

- ▶ Oktaeder, einfach überkappt
- ▶ z.B. A-Typ-Sesquioxide ↓



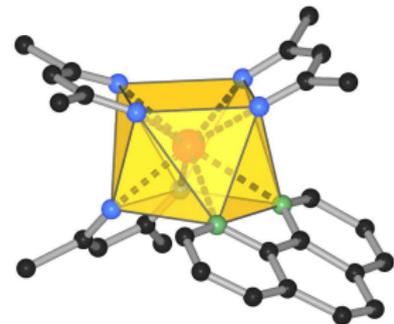
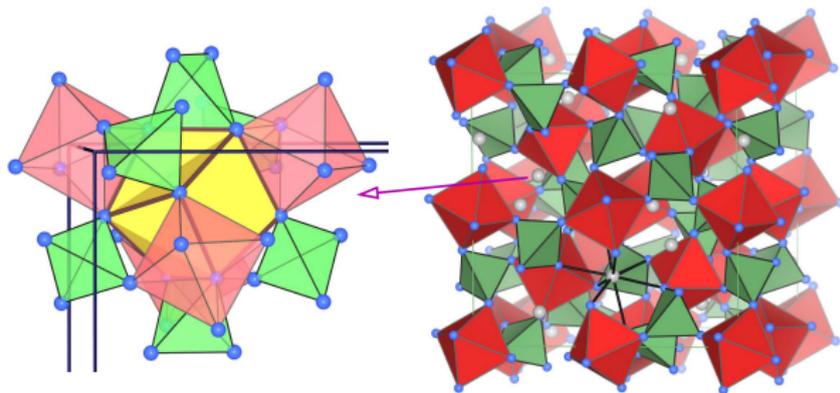
Struktur der A-Typ-Oxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )  
(VRML)

- ▶ trigonales Prisma, einfach überkappt
- ▶ z.B. B-Typ-Sesquioxide ↓

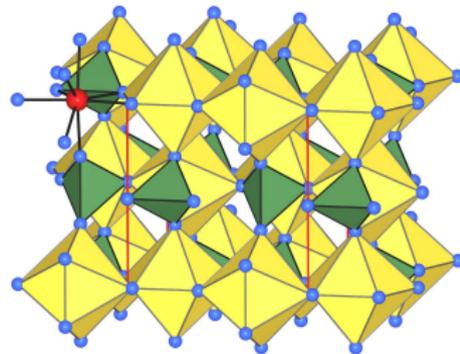


Struktur der B-Typ-Oxide ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ )

- ① Würfel ?
- ② quadratisches Antiprisma (z.B.  $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})] \Rightarrow$
- ③ Dodekaeder  $\Downarrow$

Struktur von  $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]$ 

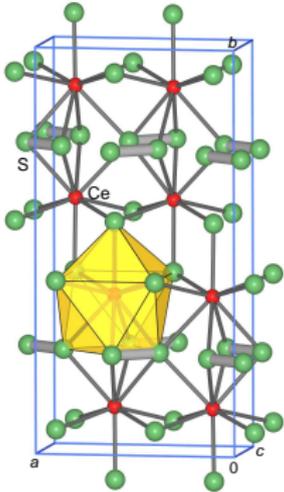
Dodekaeder, nahe am Würfel: Granat-Struktur (VRML)



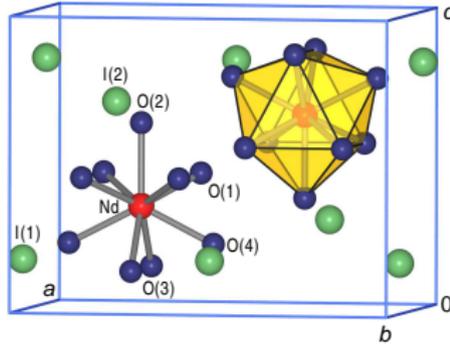
Dodekaeder: Zirkon-Typ

z.B. Xenotim  $\text{Ln}[\text{PO}_4]$

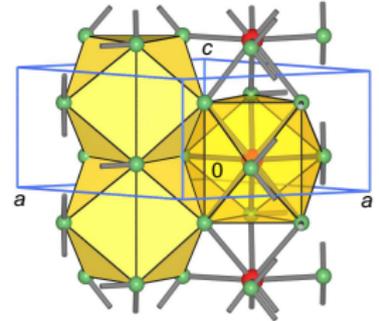
- ① dreifach überkapptes trigonales Prisma  $\Rightarrow$
- ② quadratisches Antiprisma, einfach überkappt  $\Downarrow$



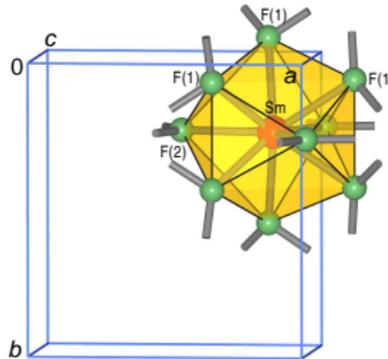
Kristallstruktur von  $\text{CeS}_2$



Kristallstruktur von  $\text{NdI}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$



La-Polyeder in  $\text{LaCl}_3$  ( $\text{UCl}_3$ -Typ)



Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{SmF}_3$  ( $\text{YF}_3$ -Typ)

- ① Eigenschaften der Elemente
- ②  $Ln(+III)$ : drei-wertige  $Ln$ -Kationen
- ③  $Ln(+IV)$ : vier-wertige  $Ln$ -Kationen
- ④  $Ln(+II)$ : zwei-wertige  $Ln$ -Kationen

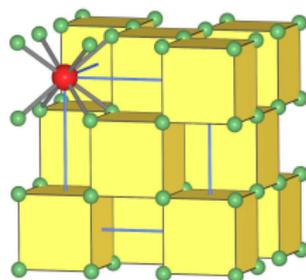
# Redox-Potentiale (in [V])

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
$Ln^{3+} + 3e^- \longrightarrow Ln$	-2.37	-2.34	-2.35	-2.32	-2.29	-2.30	-1.99	-2.20
$Ln^{4+} + e^- \longrightarrow Ln^{3+}$		+1.70	(+3.4)	(+4.6)	(+4.9)	(+5.2)	+6.4	(+7.9)
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
$Ln^{3+} + 3e^- \longrightarrow Ln$	-2.30	-2.29	-2.33	-2.31	-2.31	-2.22	-2.30	
$Ln^{4+} + e^- \longrightarrow Ln^{3+}$	(+3.3)	(+5.0)	(+6.2)	(+6.1)	(+6.1)	(+7.1)	(+8.5)	

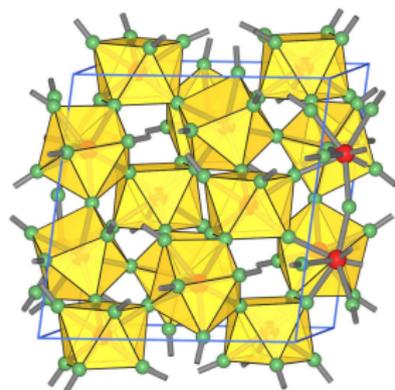
- ▶ +IV: nur für Ce ( $f^0$ ) in wässriger Lösung haltbar (+1.70 V)
  - Wasseroxidation (+1.23 V) kinetisch gehemmt
- ▶ in Festkörpern/Komplexen auch für Pr und Nd, sowie Tb und Dy
- ▶ letztere so starke Oxidationsmittel, dass sie  $H_2O$  unter  $O_2$ -Entwicklung zersetzen
- ▶ auch gemischtvalente Verbindungen von Ce, Pr, Nd, Tb



- ▶ starkes Oxidationsmittel
- ▶ Herstellung in Lösung nur ...
  - ... mit  $\text{MnO}_4^-$  ( $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ : +1.51 V, im Sauren)
  - ... Peroxodisulfat (+2.00 V) (vgl. *Ln*-Trennung)
- ▶ Ausnutzung der Oxidationswirkung bei 'Cerimetrie'
  - $\text{Ce}^{3+} \longleftrightarrow \text{Ce}^{4+}(\text{gelb}) + e^-$
  - meist mit GG Ferroin/Ferriin gekoppelt (vgl. **BELUSOV-Reaktion**)
- ▶ Ionenradius: 101 pm  $\mapsto$  ähnliche CN wie  $\text{Ln}^{3+}$ , d.h.
- ▶ CN  $\geq 6$ 
  - 6 Oktaeder, z.B. in Hexachlorido-Cerat(IV),  $[\text{CeCl}_6]^{2-}$
  - 8 Würfel, z.B. in  $\text{CeO}_2$  (auch Pr, Tb):  $\text{CaF}_2$ /Fluorit-Struktur
  - 8 quadratisches Antiprisma: z.B. in  $\text{CeF}_4$  ( $\text{UF}_4$ -Typ)
  - 12 Ikosaeder, selten, z.B. in  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$
- ▶ wichtigste Verbindung:  $\text{CeO}_2$  ('Ceria'\*)
  - sehr hohe Gitterenergie
  - Glaspolymer, HT-Brennstoffzellen, ...



$\text{CeO}_2$  ( $\text{CaF}_2$ -Typ)



$\text{CeF}_4$  ( $\text{UF}_4$ -Typ)

\* Cerium Oxide  $\text{CeO}_2$ , Synthesis, Properties and Applications Metal Oxide Series; S. Scire, L. Palmisano, Elsevier, 2020.

- ① Eigenschaften der Elemente
- ②  $Ln(+III)$ : drei-wertige  $Ln$ -Kationen
- ③  $Ln(+IV)$ : vier-wertige  $Ln$ -Kationen
- ④  $Ln(+II)$ : zwei-wertige  $Ln$ -Kationen

# Redox-Potentiale (in [V])

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
$Ln^{3+} + 3e^- \longrightarrow Ln$	-2.37	-2.34	-2.35	-2.32	-2.29	-2.30	-1.99	-2.20
$Ln^{4+} + e^- \longrightarrow Ln^{3+}$		+1.70	(+3.4)	(+4.6)	(+4.9)	(+5.2)	+6.4	(+7.9)
$Ln^{3+} + e^- \longrightarrow Ln^{2+}$	(-3.1)	(-3.2)	(-2.7)	-2.6	(-2.6)	-1.55	-0.34	(-3.9)
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
$Ln^{3+} + 3e^- \longrightarrow Ln$	-2.30	-2.29	-2.33	-2.31	-2.31	-2.22	-2.30	
$Ln^{4+} + e^- \longrightarrow Ln^{3+}$	(+3.3)	(+5.0)	(+6.2)	(+6.1)	(+6.1)	(+7.1)	(+8.5)	
$Ln^{3+} + e^- \longrightarrow Ln^{2+}$	(-3.7)	-2.5	(-2.9)	(-3.1)	-2.3	-1.05		

- ▶ in Wasser stabil nur  $Eu^{2+}$  ( $Eu^{2+}/Eu^{3+}$ : -0.34 V)
- ▶ +II in Festkörpern/Komplexen auch für Nd, Sm, Dy, Tm, Yb
- ▶  $\mapsto$  starke Reduktionsmittel ( $H_2O$ -Zersetzung unter  $H_2$ -Entwicklung)
- ▶ +II für alle Lanthanide ausser Gd auch in verdünnten festen Lösungen  
z.B. in Erdalkalimetall-Halogeniden  $A^{II}X_2$
- ▶ zahlreiche gemischtvalente Verbindungen +II/+III, z.B. von Eu

- ▶ Herstellung von  $Ln^{2+}$  durch ...
  - ... Synproportionierung:  $Ln + 2LnI_3 \longrightarrow 3LnI_2$
  - ... Synthese aus den Elementen:  $Ln + I_2 \longrightarrow LnI_2$
  - ... Reduktion von  $Ln^{3+}: R_n LnX_m \longrightarrow R_2 Ln$  (reduktive Eliminierung)
- ▶ Eu und Yb in flüssigem Ammoniak  $\mapsto Ln^{2+} + solvatisierte e^-$
- ▶ Ionenradien: 143 pm ( $Nd^{2+}$ ) bis 116 pm ( $Yb^{2+}$ )
- ▶ sehr gute Passung/Analogie der Strukturchemie
  - $Yb^{2+}$  (116 pm) und  $Ca^{2+}$  (114 pm)
  - $Eu^{2+}$  (131 pm) und  $Sr^{2+}$  (132 pm) (z.B.  $Eu^{2+}$  in Strontianit,  $SrCO_3$ )
- ▶ CN( $Ln$ ) vor allem 6 und 8
  - 6 Oktaeder:  $LnO$  wie  $EuO$  und  $YbO$ : NaCl-Typ
  - 8 Würfel:  $LnF_2$  wie  $SmF_2$ ,  $EuF_2$  und  $YbF_2$ : Fluorit-Typ
- ▶ Verbindungsbildung und Kristallchemie vergleichbar zu den Erdalkalimetallen
- ▶ keine klassische Komplexchemie
- ▶ generelle OS in 'reduzierten' Verbindungen  
(Boride, Carbide, Silicide, Hydride, interm. Phasen)

1. **Einleitung ✓**
2. **Atomare physikalische Eigenschaften ✓**
3. **Chemische Eigenschaften ✓**
  - 3.1. Eigenschaften der Elemente
  - 3.2.  $Ln(+III)$
  - 3.3.  $Ln(+IV)$
  - 3.4.  $Ln(+II)$
4. **Halogenide**
5. **Oxide, Oxidhalogenide und Sulfide**
6. **Salze mit Oxido-Anionen**
7. **Lumineszenz-Materialien**
8. **Metalle und Legierungen**
9. **Komplexe**
10. **Weitere anwendungsrelevante Verbindungen**