

1 Einleitung

1.1 Lanthanoide

Die Gruppe der Lanthanoide (Ln) beinhaltet 15 Elemente im Periodensystem von Lanthan bis Lutetium. Das Element Lanthan gehört streng genommen nicht mit zu dieser Gruppe, da der Begriff Lanthanoid „lanthanähnlich“ bedeutet. Es ist jedoch nach der IUPAC Definition üblich, das Lanthan mit in den Begriff der Lanthanoide einzubeziehen.^[1] Wird die Gruppe um Yttrium und Scandium, die verbleibenden Elemente der dritten Gruppe, erweitert, so spricht man von den Seltenerdelementen.^[1] Der Name lässt vermuten, dass diese Elemente nur zu einem sehr kleinen Massenanteil in der Erdkruste zu finden sind, was aber nicht der Fall ist. Der Massenanteil der Lanthanoide in der Erdkruste beträgt 0.01 %. Elemente wie Blei, Quecksilber und Cadmium sind seltener zu finden, als das häufigste Lanthanoid Cer mit 66 ppm. Mit 0.8 ppm kommt Lutetium, eines der seltensten Lanthanoide, immer noch häufiger in der Erdkruste vor als Edelmetalle wie z.B. Silber oder die Platinmetalle.^[2,3] Die Harkin'sche Regel begründet die allgemeine Häufigkeit der Seltenerden untereinander. Sie besagt, dass Elemente mit einer geraden Ordnungszahl häufiger vorkommen als jene mit einer ungeraden und darüber hinaus, dass leichtere Seltenerdelemente häufiger vorkommen als schwere.^[4] Die drei wichtigsten Mineralien, aus denen Lanthanoide gewonnen werden, sind Bastnäsit (LnFCO_3), Monazit ($(\text{Th,Ln})\text{PO}_4$) und Xenotim ($(\text{Y,Ln})\text{PO}_4$).^[2]

Die Seltenerdelemente sind sich bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften sehr ähnlich, womit sich auch die Zusammenfassung dieser Elemente in eine Gruppe begründet. Deswegen kommen die Seltenerdelemente häufig zusammen vor (sie sind vergesellschaftet), und es erschwert ihre Gewinnung in reiner Form.^[4] So konnte Gadolinium erst 1794 zum ersten Mal aus „Ytterbit“, einem Mineral, das in Schweden gefunden wurde, isoliert werden. Zu Beginn wurde davon ausgegangen, dass es sich bei diesem Mineral um das Oxid eines neuen Elements handelt. Einige Jahre später stellte sich heraus, dass es vielmehr aus den Oxiden der Elemente Yttrium, Terbium, Erbium, Ytterbium, Scandium, Holmium, Thulium, Gadolinium, Dysprosium und Lutetium besteht.^[5]

Die Anwendungsmöglichkeiten der Seltenerdmetalle sind heutzutage extrem vielseitig und gewinnen mit technologischem Fortschritt zunehmend an Bedeutung. Neodym findet z.B. Anwendung in einem der zurzeit stärksten Permanentmagneten ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) und ist Bestandteil von Nd:YAG-Lasern (YAG = $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$).^[5] In Leuchtstoffen finden sich hingegen Europium- und Terbiumverbindungen. Auch in den Eurobanknoten wird Europium als lumineszierendes Sicherheitsmerkmal verwendet.^[5]

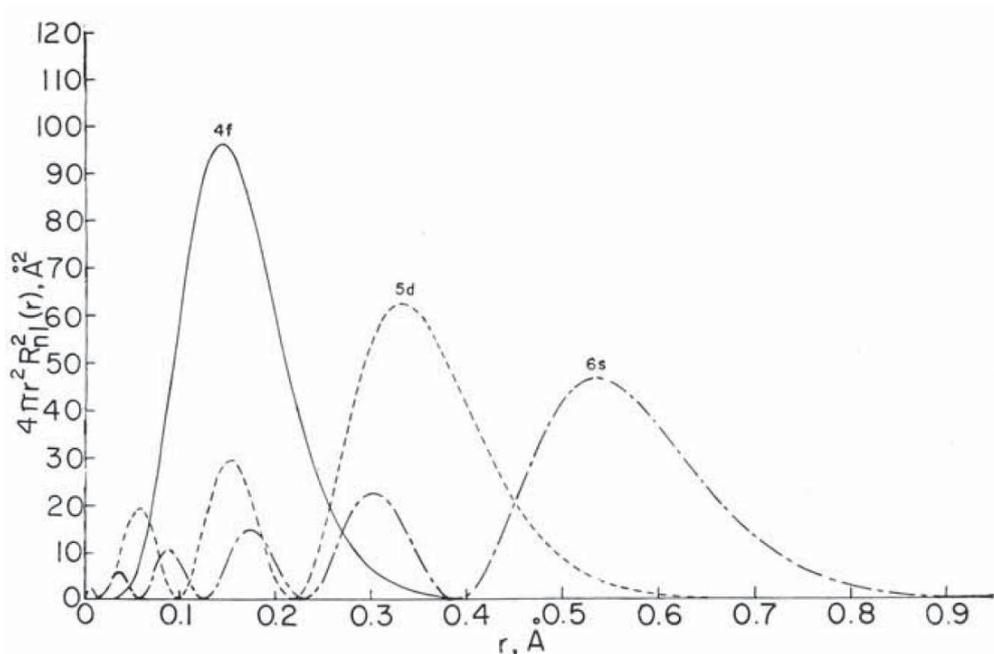


Abbildung 1.1-1 Radialer Anteil der 4f-, 5d- und 6s-Orbitale von Cer aufgetragen gegen die Wahrscheinlichkeit ein Elektron im Abstand r vom Kern zu finden (übernommen aus H. G. Friedman, G. R. Choppin, D. G. Feuerbacher, *J. Chem. Educ.* 1964, 41, 354).^[6]

Die ähnlichen chemischen Eigenschaften werden bei Betrachtung der elektronischen Konfiguration der Seltenerdelemente verständlich. Mit steigender Ordnungszahl werden die Elektronen der 4f-Orbitale aufgefüllt. Die 4f-Orbitale besitzen im Vergleich zu den 5s-, 5p- und 6s-Orbitalen, welche keine Valenzorbitale darstellen,^[7] eine kleinere radiale Ausdehnung, d.h. sie befinden sich in der Nähe des Atomkerns (Abb. 1.1-1).^[2] Durch die Nähe zum Atomkern und die Abschirmung der darüberliegenden Orbitale sind die 4f-Elektronen an der Bindung zu Liganden nur in geringem Umfang beteiligt, wodurch sie das Ligandenfeld kaum beeinflussen.^[2,4] Die starke Wechselwirkung der 4f-Elektronen mit dem Atomkern führt zur Erhöhung der Ionisierungsenergie.^[5] Die elektronischen Eigenschaften der Lanthanoide unterscheiden sich dadurch ebenfalls kaum voneinander.

Die häufigste und stabilste Oxidationsstufe der Lanthanoide ist +III. Dies untermauert die Zugehörigkeit der 3. Gruppe (Scandium, Yttrium, Lanthan) zu den Elementen der Seltenerdmetalle. Die 4f-Orbitale der Lanthanoide weisen eine höhere Ionisierungsenergie als die 5d¹- und 6s²-Orbitale auf, weswegen bei einer Oxidation zuerst Elektronen aus diesen Orbitalen entfernt werden. Eine allgemeine Elektronenkonfiguration von dreiwertigen Lanthanoiden ist folglich [Xe]4fⁿ (n = 1–14) (Tab. 1.1-1).^[4]

Tabelle 1.1-1 Ordnungszahl der Lanthanoide, Ionenradien in Å bei der Koordinationszahl 6 der Ln³⁺-Ionen, sowie die Elektronenkonfiguration.^[4]

Element	Ordnungszahl	Ionenradius	Elektronenkonfiguration Ln ³⁺
Sc	21	0.89	[Ar]
Y	39	1.04	[Kr]
La	57	1.17	[Xe]
Ce	58	1.15	[Xe]4f ¹
Pr	59	1.13	[Xe]4f ²
Nd	60	1.12	[Xe]4f ³
Pm	61	1.11	[Xe]4f ⁴
Sm	62	1.10	[Xe]4f ⁵
Eu	63	1.09	[Xe]4f ⁶
Gd	64	1.08	[Xe]4f ⁷
Tb	65	1.06	[Xe]4f ⁸
Dy	66	1.05	[Xe]4f ⁹
Ho	67	1.04	[Xe]4f ¹⁰
Er	68	1.03	[Xe]4f ¹¹
Tm	69	1.02	[Xe]4f ¹²
Yb	70	1.01	[Xe]4f ¹³
Lu	71	1.00	[Xe]4f ¹⁴

Beim Vergleich der Ionenradien der Lanthanoide wird mit steigender Ordnungszahl eine Abnahme des Ionenradius beobachtet. Eine Ausnahme hiervon stellen Scandium, Yttrium und Lanthan dar. Dieser Effekt wird Lanthanoidenkontraktion genannt.^[2] Dies begründet sich darauf, dass, obwohl die 4f-Orbitale nahe am Kern liegen, sie die Kernladung aufgrund ihrer Größe und ihres diffusen Charakters nur schlecht abschirmen,



wodurch die effektive Kernladung steigt. Dadurch werden die äußeren Elektronen stärker angezogen und es resultiert ein kleinerer Ionen- bzw. Atomradius.^[2,5]

Die stabilste Oxidationsstufe der Lanthanoide ist, wie eingangs erwähnt, +III. Allerdings sind auch weitere Oxidationsstufen wie z.B. +II und +IV möglich. Der wohl bekannteste Vertreter der Oxidationsstufe +IV der Lanthanoide ist Ce^{4+} , welches als CeO_2 Anwendung in der Autoabgaskatalyse findet.^[5] Neodym, Dysprosium, Praseodym und Terbium sind heute auch in der Oxidationsstufe +IV in Lösung zugänglich. In der Oxidationsstufe +II sind Samarium, Europium und Ytterbium synthetisch am einfachsten zugänglich. Ytterbium +II und Europium +II bilden dabei die stabilsten Ionen aus, was am einfachsten durch die Elektronenkonfiguration zu erklären ist. In Ytterbium +II entspricht sie einer vollbesetzten f-Schale ($[\text{Xe}]4f^{14}$), wohingegen bei Europium +II eine halbbesetzte f-Schale ($[\text{Xe}]4f^7$) vorliegt.^[4] Die Chemie der Lanthanoide in ungewöhnlichen Oxidationsstufen war lange Zeit nicht zugänglich, da häufig die Stabilität der Verbindungen in Lösung nicht gewährleistet war. Evans *et al.* gelang es 1997 den ersten diskreten Thulium(II)-Komplex röntgenkristallografisch zu untersuchen und zu charakterisieren.^[8] Mittlerweile sind Verbindungen aller Lanthanoide in der Oxidationsstufe +II in Lösung zugänglich.^[9] Lanthanoide zeichnen sich durch ihre große Affinität gegenüber starken Lewis-Basen aus, da sie selbst harte Lewis-Säuren sind. Das hierbei zugrundeliegende Konzept ist Pearson's HSAB Konzept, welches besagt, dass starke Lewis-Säuren mit starken Lewis-Basen bevorzugt Addukte bilden.^[3] Lanthanoide reagieren bzw. koordinieren deshalb leicht mit Sauerstoff, Fluoriden und Wasser. Organolanthanoidverbindungen sind daher oft stark wasser- und luftempfindlich, wodurch sich ihre Handhabung und Darstellung erschwert.^[2,5] Sie unterscheiden sich stark von den Übergangsmetallkomplexen, da die f-Orbitale kaum mit den Orbitalen der Liganden wechselwirken und Lanthanoide vorwiegend ionische Bindungen ausbilden, bzw. auch σ -Bindungen.^[2,10] Verglichen mit den d-Elementen kommt hier einem Hin- und Rückbindungskonzept nur geringe Bedeutung zu. Typische Liganden wie z.B. CO, welches in der Übergangsmetallchemie häufig Verwendung findet, sind in der Lanthanoidchemie nicht zu finden, da keine Hin- und Rückbindungen vom Lanthanoid zu, in diesem Fall, CO ausgebildet werden können. In der Organolanthanoidchemie finden sich folglich vielmehr ionische Liganden wie z.B. Alkoholate, Amidinate oder Amide. Die Isolierung divalenter Spezies bedarf zusätzlich oftmals sterisch anspruchs-



voller Liganden, welche das Metallzentrum gegenüber ihrer Umgebung abschirmen und so kinetisch stabilisieren z.B. Pentamethylcyclopentadienyl (Cp^*).^[10]

1.2 Zintl-Ionen

1.2.1 Allgemeines

Die Entdeckung der Zintl-Anionen geht auf Joannis im Jahre 1891 zurück.^[11] Er beobachtete, dass sich Blei in flüssigem Ammoniak mit Natrium unter starker Grünfärbung löst. Später konnte er darüber hinaus zeigen, dass die Verwendung von Antimon unter den gleichen Bedingungen zu einer roten Lösung führt.^[11] Allerdings konnten erst Symth und Peck 1917 das stöchiometrische Verhältnis der entstandenen Verbindungen aufklären (Pb: 2.24 Atome pro Na; Sb: 2.33 Atome pro Na).^[12,13] Es dauerte jedoch bis 1931, bis die anionischen Spezies, welche für die Färbung verantwortlich sind, von Eduard Zintl durch potentiometrische Titration näher charakterisiert werden konnten.^[14] Nach ihm wurden später die Zintl-Anionen benannt. Schlussendlich konnte in den Jahren 1975 und 1976 die Existenz der Polyanionen $[\text{Sn}_9]^{4-}$ und $[\text{Sb}_7]^{3-}$ durch Röntgenkristallographie bestätigt werden.^[7,15] Seit dieser Entdeckung wurde der Untersuchung Zintl-artiger Phasen zunehmend mehr Beachtung geschenkt.^[16,17] Hinsichtlich der Isolierung und Charakterisierung von Zintl-Phasen wie z.B. A_4E_9 oder A_3Pn_7 (A = Alkalimetall; E = Gruppe 14; Pn = Pnicogen), erwies sich der Ersatz von flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel durch Diethylamin und später DMF aufgrund deutlich einfacherer Handhabung als vorteilhaft.^[13,18] Zusätzlich konnten durch den Einsatz von kationischen Komplexbildnern wie z.B. 18-Krone-6 und [2,2,2]-Cryptand ((2,2,2)-crypt) eine genauere Charakterisierung und erweiterte Einsatzmöglichkeiten erreicht werden.^[19] Damit gelang es u.a., Kristalle von besserer Qualität zu erhalten. Auch die Synthese und Handhabung, sowie die Aufarbeitung wurden in großem Maße vereinfacht. Bei 40 °C konnte eine Schmelze von 18-Krone-6 als Lösungsmittel für Elementmischungen von K/Sn und K/Pb verwendet werden.^[19] Bei weiteren Versuchen stellte sich heraus, dass verschiedene kationische Komplexbildner zu Produkten führen, die vorher in der Festkörpersynthese nur schwer zugänglich waren.^[17,19] Die Reaktivität der Zintl-

Ionen in Lösungen wird durch die Verwendung von Komplexbildnern also stark beeinflusst.

Diskrete Atom-Cluster und Polyanionen der Gruppe 14 und 15 können auch aus binären und ternären Festkörperphasen nach einem Elektronentransfer dargestellt werden.^[20] Der kleinste polyedrische Cluster $[E_4]^{4-}$ ($E = Pb$) konnte 1953 aus einer Legierung von Na/Pb isoliert werden (Abb. 1.2-1).^{[20][21]} Korber *et al.* gelang es, die analoge Rb_4Pb_4 Verbindung zu charakterisieren.^[21] Nachdem gezeigt wurde, dass die binären Phasen auch A_4E_9 enthalten, wurden die dazugehörigen homologen Zinn- und Blei-Polyanionen ebenfalls über Festphasensynthesen hergestellt. Weiterhin enthalten intermetallische Phasen mit der Zusammensetzung $A_{12}E_{17}$ $[E_4]^{4-}$ und $[E_9]^{4-}$ Polyanionen in einem Verhältnis von 2:1, weswegen durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak auch Si_4^{4-} und Si_9^{4-} isoliert werden konnten. Diese waren zuvor über eine 1:1 Stöchiometrie nicht zugänglich.^[22]

1.2.2 Zintl-Ionen der Pnicogene aus binären Phasen

Im Gegensatz zu den Polyanionen der Gruppe 14 gibt es bei den homonuklearen Käfigstrukturen der Gruppe-15-Polyanionen nur P_4 , As_4 , $[Bi_5]^{3+}$, $[Bi_8]^{2+}$ und $[Bi_9]^{5+}$, welche Deltaeder (Dreiecksflächner) ausbilden (Abb. 1.2-1, a-e).^[4,23] Kationische Polybismut-Ionen wurden aus Kronenether-Schmelzen oder aus supersauren Systemen in Gegenwart schwach koordinierender Anionen ($[AlCl_4]^-$, $[AsF_6]^-$, etc.) erhalten.^[16,24]

Pnicogen-Anionen besitzen im Wesentlichen lokalisierte Bindungen, weswegen oftmals kleinere käfig- oder kettenförmige Polyanionen beobachtet werden. (Abb. 1.2-1).^[4,23,25] Das kleinste Polyanion der Pnicogene ist das hantelförmige $[Pn_2]^{2-}$.^[26] Auch die cyclischen, schwereren Homologen des Cyclobutadien-Dianions, $[Pn_4]^{2-}$ sind bekannt (Abb. 1.2-1, f).^[27,28,29,30] Weiterhin kann das planare $[P_5]^-$ -Anion in NMR-Untersuchungen nachgewiesen werden und mit geeigneten metallorganischen Komplexen abgefangen und charakterisiert werden.^[31]

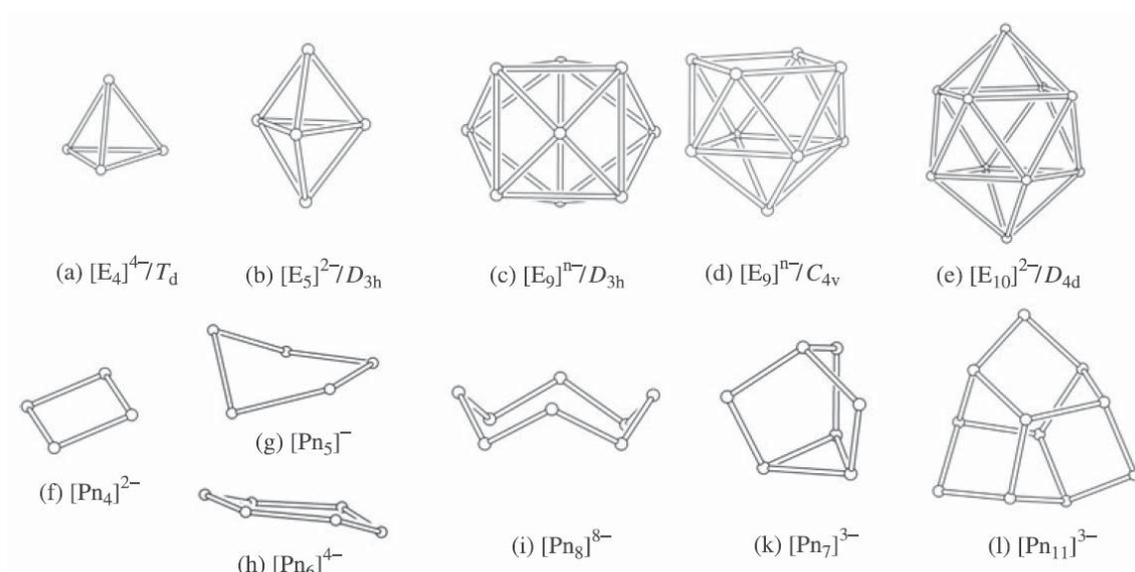


Abbildung 1.2-1 Strukturmodelle einiger Zintl-Anionen der Gruppe 14 und 15 (übernommen aus *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Huheey, James E.; Keiter, Ellen A.; Keiter, Richard L., 2014, 5. überarbeitete Fassung, DeGruyter).^[23]

Das nicht-planare $[\text{Pn}_5]^-$ -Anion wird in binären Phasen mit $\text{Pn} = \text{Sb}$ beobachtet (Abb. 1.2-1, g).^[32] Im Gegensatz zum Cyclohexaphosphid-Anion $[\text{P}_6]^{4-}$, liegt das analoge Polyarsenid-Anion $[\text{As}_6]^{4-}$ in Lösung in einem Gleichgewicht mit anderen Polyarseniden vor und es kann in der Sesselkonformation isoliert werden (Abb. 1.2-1, h).^[27,30,33–36] So wie das $[\text{E}_9]^{4-}$ -Anion die dominante Spezies für die Gruppe 14 darstellt, sticht bei den Pnicogenen das $[\text{P}_7]^{3-}$ -Anion hervor (Abb. 1.2-1, k).^[37] Größere Polyanionen der Gruppe 15 sind zum einen das $[\text{Sb}_8]^{8-}$ -Anion, welches analog zu S_8 in einer Kronenkonformation vorliegt (Abb. 1.2-1, i)^[38] und zum anderen das $[\text{Pn}_{11}]^{3-}$ -Anion (Abb. 1.2-1, l).^[34–36,39]

1.2.3 Polypnicogene der d-Elemente

Polypnicogene, insbesondere P_4 und As_4 , können als Liganden für metallorganische Komplexe der Übergangsmetalle verwendet werden.^[40,41] Aufgrund der, in den letzten Jahren, immer zahlreicher werdenden Beispiele innerhalb der metallorganischen Chemie, sollen hier nur ausgewählte Beispiele näher betrachtet werden. Scheer *et al.* konnten 2015 $[(\text{NacNacCu})_2(\text{Pn}_4)]$ ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$; $\text{NacNac} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(2,6\text{-isopropyl-C}_6\text{H}_3)]_2$) synthetisieren, wobei die Pn_4 -Tetraeder jeweils von beiden Seiten von einem $[\text{CuNacNac}]$ -Fragment koordiniert werden (Abb. 1.2-2).^[42] Die jeweiligen Komplexe

können aus der Reaktion von [NacNacCu·MeCN] mit molekularem Pn₄ (Pn = P, As) erhalten werden.^[42]

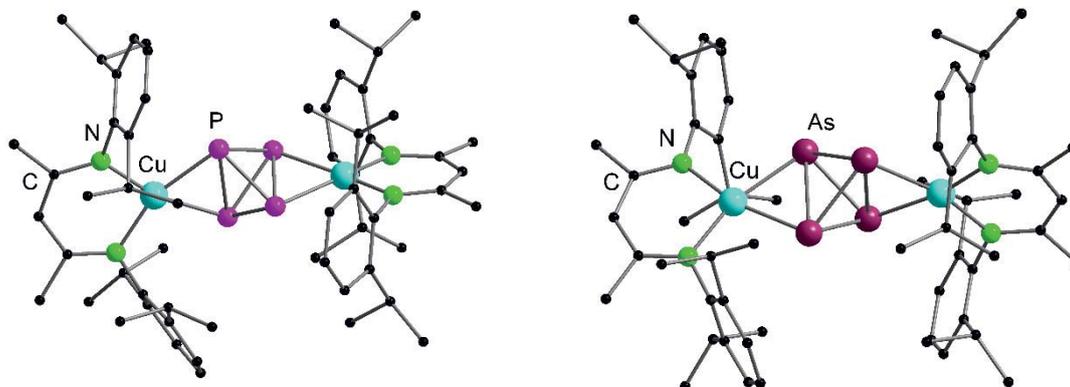


Abbildung 1.2-2 Ausgewählte Beispiele von Molekülstrukturen im Festkörper für Metallkomplexe mit P₄ und As₄ Liganden.

Beispiele für übergangsmetallkoordinierte [P₇]³⁻-Anionen finden sich ebenfalls in der Literatur.^[43,44,45] So konnte aus der Reaktion von [Ni(CO)₂(PPh₃)₂] mit K₃P₇ eine [Ni(P₇)(CO)]³⁻-Einheit, die von drei [K(2,2,2)-crypt]⁺-Kationen als Gegenionen koordiniert wird (Abb. 1.2-3, links), erhalten werden.^[44] In der Grundfläche des P₇-Käfigs wird hierbei eine P–P Bindung durch das Nickelatom aufgebrochen.

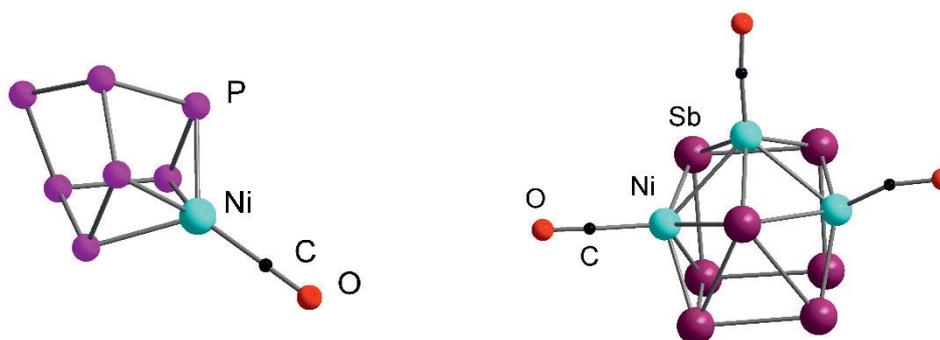


Abbildung 1.2-3 Molekülstruktur von [Ni(P₇)(CO)]³⁻ (links) und *nido*-[(Ni(Sb₇)(CO))₃]³⁻ (rechts) im Festkörper. Die Gegenionen ([K(2,2,2)-crypt]⁺, K[18-Krone6]⁺) sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Unter denselben Bedingungen lässt sich auch der Polystibidkomplex darstellen (Abb. 1.2-3, rechts). Bei diesem nimmt der Sb₇-Käfig eine Nortricyclan-ähnliche Struktur ein und kann als zehneckiger *nido*-Cluster beschrieben werden.^[46]

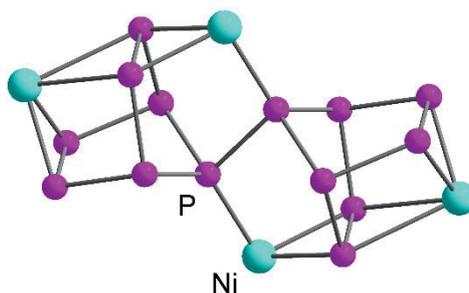


Abbildung 1.2-4 Molekülstruktur $\{[Ni(P^nBu_3)_2]_4P_{14}\}$ im Festkörper. Wasserstoffatome und (P^nBu_2) -Gruppen sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ein weiteres verbreitetes Anion ist das $[P_{14}]^{8-}$ -Anion, welches z.B. in der Verbindung $\{[Ni(P^nBu_3)_2]_4P_{14}\}$ zu finden ist. Hier sind zwei P_7 -Fragmente über eine P–P Bindung gebunden und bilden damit ein $[P_{14}]^{8-}$ -Anion aus, welches aus zwei Norbornan-ähnlichen Käfigen besteht (Abb. 1.2-4).^[47] Unlängst gelang es Scheer *et al.* aus einer Reaktion von $[Cp^*FeAs_5]$ mit Kaliumhydrid in der Verbindung $[K(dme)_2]_2[(Cp^*Fe)_2(\mu, \eta^{2:2:2:2}-As_{14})]$ die Isolierung eines $[As_{14}]^{8-}$ -Anions.^[48]

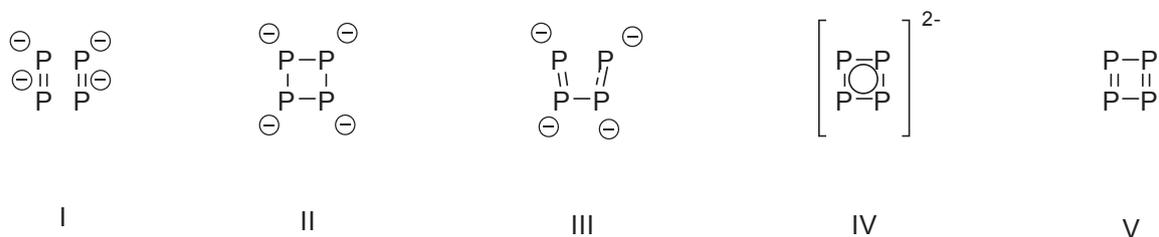


Abbildung 1.2-5 Mögliche Strukturen eines planaren P_4 -Liganden.

Es sind einige Übergangsmetallkomplexe bekannt, in denen planare P_4 -Einheiten als Ligand beobachtet werden. Für eine planare P_4 -Einheit sind insgesamt fünf verschiedene Struktur motive möglich, die in Metallkomplexen beobachtet werden können (Abb. 1.2-5).^[3,4,23,49] Ein Beispiel für den Bindungsmodus I findet sich im Eisenkomplex $[(L^{Dipp}Fe)_2(\mu^2: \eta^2, \eta^2-P_2)_2]$ ($L^{Dipp} = CH[CHN(2,6-iPr_2C_6H_3)]_2$, Abb. 1.2-6, links). Dieser wird aus der Reaktion von $[(L^{Dipp}Fe)(Toluol)]$ mit P_4 erhalten.^[50] In der Verbindung $[(L^{Dipp}Co)_2(\mu^2: \eta^4, \eta^4-P_4)]$ von Driess *et al.* findet man den Bindungsmodus V (Abb. 1.2-6,

rechts). Reduziert man die Verbindung weiter mit Kaliumgraphit so kann ein $[P_4]^{2-}$ -Anion generiert werden, welches von zwei Cobaltatomen koordiniert wird.^[51]

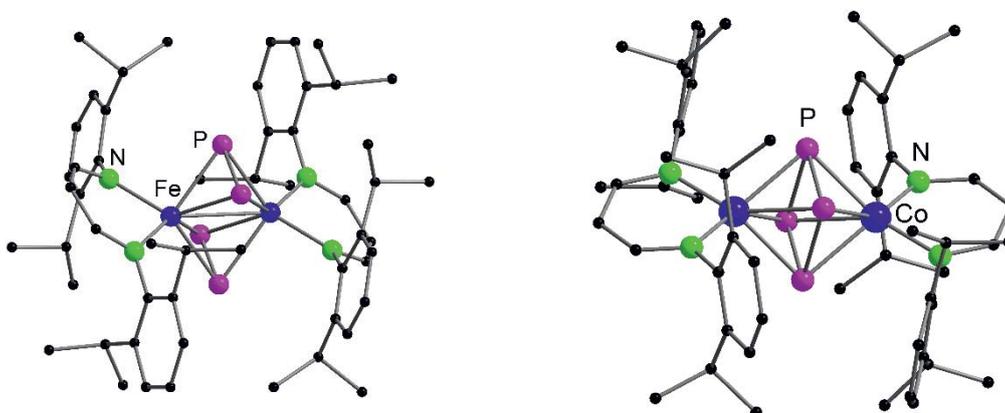


Abbildung 1.2-6 Molekülstruktur von $[(L^{Dipp}Fe)_2(\mu^2-\eta^2,\eta^2-P_2)_2]$ (links) und $[(L^{Dipp}Co)_2(\mu^2-\eta^4,\eta^4-P_4)]$ ($L^{Dipp} = CH[CHN(2,6-iPr_2C_6H_3)]_2$) (rechts) im Festkörper. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Eine weitere Gruppe von Polypnicogenen stellen die *cyclo*- Pn_5^- und *cyclo*- Pn_6^{4-} Verbindungen dar. Ein Beispiel für einen *cyclo*- Pn_5^- -Komplex ist $[Cp^*Fe(\eta^5-Pn_5)]$ ($Pn = P, As$).^[52,53] Es sind jedoch auch Tripplendecker-Komplexe des Typs $[(CpMo)_2(\eta^5-Pn_5)]$ ($Pn = P, As, Sb$) bekannt (Abb. 1.2-7, links).^[54] Als Beispiel für einen *cyclo*- Pn_6 -Komplex ist der Molybdänkomplex $[(CpMo)_2(\eta^5-P_6)]$ anzuführen, welcher Hexaphosphabenzol als Mitteldeck trägt (Abb. 1.2-7, rechts).^[55]

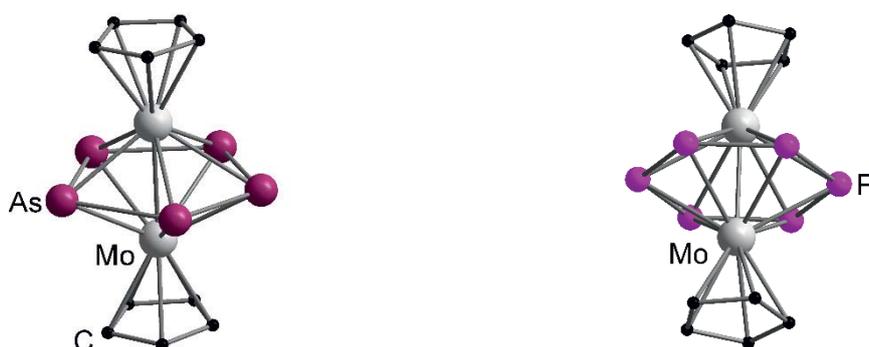


Abbildung 1.2-7 Molekülstruktur von $[(CpMo)_2(\eta^5-cyclo-As_5)]$ (links) und $[(CpMo)_2(\eta^5-cyclo-P_6)]$ (rechts) im Festkörper. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.