

1 Einleitung

1.1 Seltenerdmetalle

Die Reihe der Lanthanide* bilden zusammen mit der Reihe der Actiniden die Gruppe, die im Periodensystem „ganz unten“ steht. Zusammen mit den Metallen der Gruppe 3 gehören die Lanthanide zu der Familie der „Seltenerdmetalle“. Nach der Entdeckung der ersten Elemente in Schweden im 18. Jahrhundert stellte sich die Frage, wie viele Seltenerdmetalle es noch zu entdecken gab. Dies konnte auch nach der Erstellung des Periodensystems durch Mendelejew und Meyer¹ nicht beantwortet werden, da sich die Einordnung dieser Elemente in das Periodensystem als nicht einfach erwies. Erst die Ermittlung der Kernladungszahlen durch Moseley² konnte hier endgültige Klarheit schaffen. Nur die Entdeckung des Elements 61, des Promethiums, stand aufgrund dessen kurzlebiger, radioaktiver Isotope zu dieser Zeit noch aus.² Vergleicht man das Vorkommen der Seltenerdmetalle mit anderen Metallen, so stellt man fest, dass Zinn und Kobalt seltener sind als Cer. Blei ist seltener zu finden als Neodym. Im Vergleich zu Silber, Gold und Platin erweisen sich sogar Europium und Thulium als häufiger (Tabelle 1).^{2,3} Was die Vorkommen allerdings unterscheidet ist die Tatsache, dass die Seltenen Erden stets mineralogisch vergesellschaftet sind und nur in wenigen Lagerstätten vorkommen.² Selbst im Pflanzenreich lassen sich Seltenerdmetalle nachweisen. So findet man zum Beispiel in der Trockenmasse von Lupinen ca. 15ppm Y, sowie ca. 10ppm Sc, Yb, Eu, Gd.⁴ Die Seltenen Erden sind also keineswegs „selten“ auf Erden.

*Die Lanthanide sind die 14 Elemente, die im Periodensystem nach dem Lanthan folgen. Nach einer Empfehlung der IUPAC werden die Lanthanide zusammen mit dem La als Lanthanoide bezeichnet (Abkürzung Ln), da Lanthan gewissermaßen der Prototyp für die folgenden 14 Elemente ist. Der Begriff „Seltene Erden“ gilt für die Oxide der Elemente der Gruppe 3 und den Lanthaniden, als Seltenerdmetalle werden die entsprechenden Elemente bezeichnet.

Tabelle 1 Massen-% in der Erdkrinde einschließlich Wasser- und Lufthülle:

> 10 %:	O, Si
10 – 1 %:	Al, Fe, Ca, Na, K, Mg
1 – 10 ⁻¹ %:	H, Ti, Cl
10 ⁻¹ – 10 ⁻² %:	P, C, Mn, S, N, F, Ba, Zr, Cr, Ni, Sr, V, Zn, Cu
10 ⁻² – 10 ⁻³ %:	W, Li, Ce , Co, Sn, Rb, Y , Nd , Nb, Pb, La , Mo, Th
10 ⁻³ – 10 ⁻⁴ %:	Ta, Cs, Br, Sm , Gd , Ge, As, Pr , Sc , Be, Dy , Hf, Ar, U, Yb , Er , Ho
10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁵ %:	Tb , Se, Lu , Sb, Hg, Cd, Tl, Bi, Tm , In, Ag
10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁶ %:	Eu , I, Ru, Os, Pd, Te
10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁷ %:	Au, Ne, Pt, He, Ir, Re, Rh
10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁹ %:	Kr, Xe
10 ⁻⁹ – 10 ⁻²⁰ %:	Ra, Pa, Ac, Po, Rn, Np, Pu, Pm
< 10 ⁻²⁰ %:	Fr, At, Am, Tc, Transmercium-Elemente

Das Hauptproblem bei der Gewinnung der Lanthanoide ist deren Trennung. Früher wurde die unterschiedliche Löslichkeit der Nitrats oder der Hydroxide bei der fraktionierten Kristallisation ausgenutzt.⁵ Es ist auch möglich, die Seltenerdmetalle aufgrund der unterschiedlichen Komplex- bzw. Adduktbildung mit Hilfe der Solventextraktion, z.B. mit Tri-*n*-butylphosphat (TBP), zu trennen.³ Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass mehrere hundert einzelne Trennungsschritte nötig sind und diese Methode technisch sehr aufwendig ist (Mischer-Scheider-Batterien) und wird aus diesem Grund heute kaum noch verwendet. Der heute angewandte, moderne Gesamtproduktionsprozess läuft über den Ionenaustausch.^{3,5} Die Seltenerdmetallerze werden zuerst fein gemahlen und anschließend bei hoher Temperatur in konzentrierter Natronlauge gelöst. Die ausfallenden, schwerlöslichen Seltenerdhydroxide werden abgetrennt, in Salpetersäure gelöst und anschließend durch eine Ionenaustauschersäule geschickt. Die auf den organischen Austauschersäulen (z.B. Ammoniumpolystyrolsulfonat) adsorbierten Seltenerdmetalle werden in Abhängigkeit ihrer Ionengröße („hydrodynamischer Radius“) mehr oder weniger stark gebunden. Analog zu den Alkalimetallionen besitzt beispielsweise das kristallographisch kleinste Lanthanoid Lu den größten hydratisierten Radius, während Lanthan den kleinsten hydratisierten Radius hat. Infolge dessen wird La am stärksten und

Lu am schwächsten gebunden, und die Eluierungsfolge ergibt sich zu Lu → La. Diese Abfolge wird durch den Einsatz von Komplexbildnern (z.B. EDTA₄, Me₂CH(OH)CO₂H bzw. andere Hydroxy- oder Aminocarbonsäuren) bei passendem pH-Wert noch verstärkt; das Ion mit dem kleinsten Radius bildet auch die stärksten Komplexe und somit wird die Präferenz für die wässrige Phase erhöht.^{3,5,6} Zur Herstellung der Metalle werden entweder Seltenerdmetallfluoride mit Calcium oder die Seltenerdchloride elektrolytisch reduziert.³ Die Weltjahresproduktion an Lanthanoiden beträgt insgesamt ca. 50 000t.⁵

Tabelle 2 Elektronenkonfiguration und Oxidationsstufen der Lanthanoide und Sc, Y.

Z	Name	Symbol	Elektronenkonfiguration		Wertigkeiten
			Ln	Ln(+III)	
21	Scandium	Sc	[Ar]3d ¹ 4s ²	[Ar]	3
39	Yttrium	Y	[Kr]4d ¹ 5s ²	[Kr]	3
57	Lanthan	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]	3
58	Cer	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹	3,4
59	Praseodym	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²	3,4
60	Neodym	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³	3
61	Promethium	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴	3
62	Samarium	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵	2,3
63	Europium	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶	2,3
64	Gadolinium	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷	3
65	Terbium	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸	3,4
66	Dysprosium	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹	3
67	Holmium	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	3
68	Erbium	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹	3
69	Thulium	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²	3
70	Ytterbium	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³	2,3
71	Lutetium	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	3

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Lanthanoid-Elemente verlaufen im Periodensystem teils kontinuierlich, teils diskontinuierlich.⁶ Die Gründe liegen in den elektronischen Verhältnissen. Innerhalb der Gruppe der Lanthanoide werden die $4f$ -Zustände kontinuierlich besetzt (mit Ausnahme von Ce, Gd und Lu die Elektronenkonfigurationen $6s^2 5d^0 4f^{n+1}$).^{2,6} Da die f -Orbitale energetisch tiefer liegen als die $6s$ - und $5d$ -Orbitale und diese räumlich nicht so ausgedehnt sind, ist die Zahl der f -Elektronen für die Chemie dieser Elemente praktisch ohne Bedeutung.^{2,6} So bilden beispielsweise alle Lanthanoide dreiwertige Ln^{3+} -Ionen, wie sie auch bereits beim Lanthan selber vorliegen (Elektronenkonfiguration $6s^0 5d^0 4f^n$) (Tabelle 2).^{2,6} Die Besetzung der f -Zustände hat damit nur Auswirkungen kontinuierlicher Art. Am wichtigsten ist hierbei die sogenannte *Lanthanoidenkontraktion*, d.h. die kontinuierliche Abnahme der Ionen- (z.B. für Ln^{3+}) und Atomradien.^{2,6} So beträgt der Ionenradius von La^{3+} 117pm und nimmt bis zum Lutetium auf 100pm ab (Abbildung 1).⁷ Der Grund hierfür ist

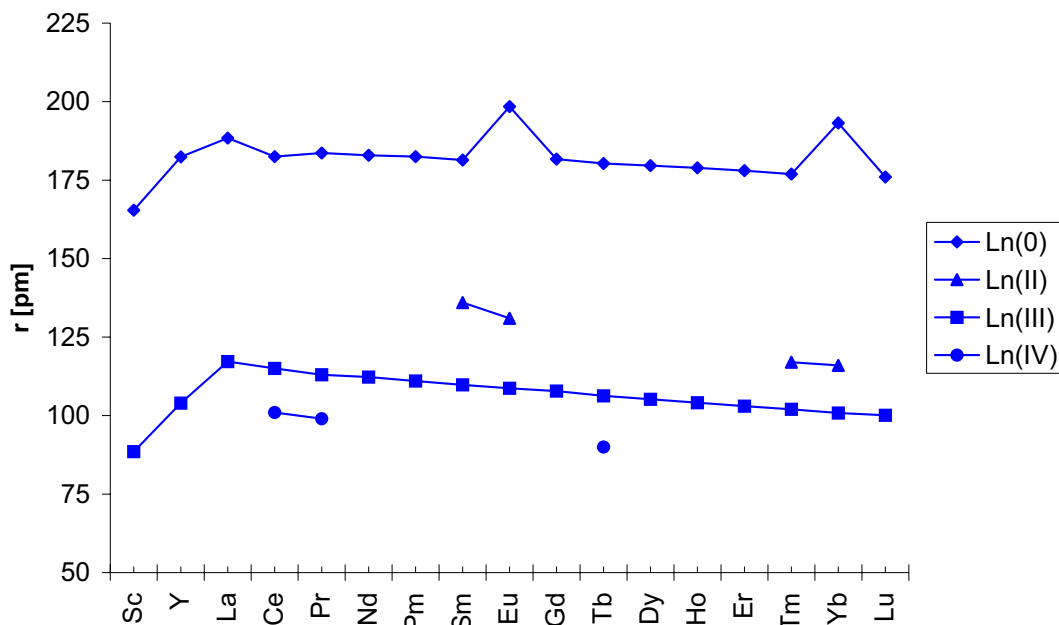


Abbildung 1 Atom-⁸ und Ionenradien⁷ der Lanthanoide (Atomradius: Hälfte des interatomaren Abstandes für die bei Raumtemperatur stabilste Modifikation, berechnet aus den Gitterkonstanten. Ionenradius: KZ 6, $r(\text{O}^{2-}) = 140\text{pm}$).

die steigende Kernladung bei Erhöhung der Ordnungszahl in Verbindung mit einer schlechteren Abschirmung der f -Elektronen bezüglich der Außenelektronen. Dadurch steigt die effektive Kernladungszahl Z_{eff} und die Radien nehmen ab. Es werden jedoch auch relativistische Effekte für die Kontraktion diskutiert.⁹ Die Abnahme der Radien bedingt daher unterschiedliche Kristallstrukturen und Koordinationszahlen. So liegen beispielsweise die Metallionen in den Trichloriden von La bis Gd neunfach koordiniert vor, wogegen die Chloride von Tb bis Lu eine AlCl_3 -Struktur mit oktaedrisch koordinierten Metallatomen (KZ 6) annehmen.⁶ Ebenfalls abnehmend ist die Basizität der Oxide und Hydroxide (vgl. z.B. analog zu Ba-Ca).^{2,6} Die Lanthanoidenkontraktion hat auch Auswirkung auf die nachfolgenden Elemente der Periode und bewirkt z.B. die große chemische Ähnlichkeit von Zircon und Hafnium, Niob und Tantal und auch noch von Molybdän und Wolfram.^{2,6}

Aufgrund der jeweils etwas stabileren Elektronenkonfigurationen f^0 (alle f -Zustände unbesetzt), f^7 (alle f -Zustände halbbesetzt) und f^{14} (vollständig gefüllte f -Zustände) lassen sich die Elemente in zwei Gruppen einteilen:

- Die Oxide der ersten sieben Elemente mit Elektronenkonfigurationen von f^0 bis f^7 bezeichnet man als *Ceriterden*.
- Die Oxide der Elemente mit der Elektronenkonfigurationen zwischen f^8 bis f^{14} bezeichnet man als *Yttererden*.

Schreibt man die beiden Elementgruppen untereinander, so ergeben sich für untereinander stehende Elemente auch Gemeinsamkeiten.^{2,3,6} So besitzen z.B. die Schmelz- und Siedepunkte von Europium und Ytterbium jeweils ein Minima. Die Dichte dieser Elemente besitzt ebenfalls ein Minimum, die metallischen Radien haben umgekehrt Maxima bei diesen beiden Elementen. Die Oxidationsstufe +IV mit der Grundelektronenfiguration $6s^2 5d^2 4f^{n-1}$ werden nur von den Elementen eingenommen, die am Anfang der jeweiligen Gruppen stehen. Bei den Ceriterden sind es die Elemente Ce, Pr und Nd, bei den Yttererden die Elemente Tb und Dy. Die zweiwertigen Ionen sind nur bei den jeweils letzten Elementen der beiden Gruppen stabil (Grundkonfiguration

$6s^2 5d^0 4f^{n+1}$); bei den Ceriterden Europium und Samarium und bei den Yttererden Thulium und Ytterbium. Es sind auch zweiwertige Verbindungen von Neodym, Dysprosium und Thulium bekannt.¹⁰ Die dreiwertigen Lanthanoid-Ionen mit ungepaarten Elektronen sind auf Grund Laporte-verbotener $4f \rightarrow 4f$ Übergänge schwach farbig und mehr oder weniger stark paramagnetisch,^{2,6} wodurch spektroskopische Untersuchungen mittels kernmagnetischer Resonanzspektroskopie (NMR) nicht immer möglich sind. Die farblosen, diamagnetischen Verbindungen von Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} und Lu^{3+} können hingegen problemlos gemessen werden. In der zweiwertigen Oxidationsstufe zeigen die Lanthanoiden hingegen sehr intensive Farben, die durch einen Laporte-erlaubten $4f \rightarrow 5d$ Übergang verursacht werden.^{2,6} Von den d -Übergangsmetallelementen unterscheiden sie sich vor allem durch innen liegende $4f$ -Elektronen, wodurch die darüber liegenden $5s^2$ - und $6p^6$ -Schalen gegen den Einfluss äußerer Kräfte sehr wirkungsvoll abgeschirmt werden (s.o.). Infolge dessen wirken sich Ligandfelder nur schwach aus. Daher sind auch die Absorptionsbanden der Elektronenübergänge zwischen den f -Orbitalen extrem scharf – im Gegensatz zu den breiten Banden der d - d -Übergänge – und auch die magnetischen Eigenschaften der Ionen werden durch die chemische Umgebung nur wenig beeinflusst.^{2,6} Alle Elemente sind stark elektropositiv und die Potentiale der M^{3+}/M -Redoxpaare liegen in einem Bereich von -2.255V (Lu) bis -2.522V (La) (Tabelle 3).¹¹ Daher wird die Bindung dieser Elemente vor allem ionisch betrachtet.

Es gibt sehr viele Beispiele für die Verwendung von Seltenerdmetalle. An dieser Stelle sollen nur einige genannt werden, um einen Eindruck zu vermitteln, in welchen Bereichen uns die Lanthanoide – oft unbekannterweise – begegnen.^{2,3,5,6} So ist Cer im „Feuerstein“ von Feuerzeugen enthalten (Auermetall), ebenso in selbstreinigenden Öfen und als Katalysator bei Crackprozessen. Praseodym und Neodym finden in gefärbten Gläsern Verwendung, z. B. in Schweißerschutzbrillen. Neodym wird weiterhin in Feststofflasern an Stelle von Rubinen eingesetzt. Promethium dient z.B. in der Raumfahrt zur Energieversorgung von (unbemannten) Satelliten und Raumsonden (Radioisotopengenerator). Samarium findet hauptsächlich in Permanentmagneten Anwendung, z.B. in Kopfhörern oder Elektromotoren.

Europium- bzw. Gadoliniumverbindungen dienen als Aktivator der roten bzw. grünen Leuchtstoffe in der Fernsehöhre. Terbium wird als Lasermaterial und als Terbium-Eisen-Cobaltlegierungen in der MiniDisc[®] eingesetzt. Dysprosium ist wie Europium und Thulium als Neutronenabsorber in Kernkraftreaktoren zu

Tabelle 3 Spannungsreihe und Russel-Saunders-Terme der Seltenerdionen.

Symbol	$E^0_{298K} [V]^{11}$			Ln(+III)	Farbe der $M^{n+}(aq.)$ -Ionen
	$M^{4+} + e^- = M^{3+}$	$M^{3+} + 3e^- = M$	$M^{3+} + e^- = M^{2+}$		
Sc		- 2.077		1S_0	farblos
Y		- 2.372		1S_0	farblos
La		- 2.522		1S_0	farblos
Ce	1.74	- 2.483		$^2F_{5/2}$	farblos (3+) rotgelb (4+)
Pr	2.86	- 2.462		3H_4	Grün
Nd		- 2.431		$^4I_{9/2}$	violettrot
Pm		- 2.423		5I_4	schwach rosa
Sm		- 2.414	- 1.55	$^6H_{5/2}$	rötlich (+2) schwach gelb (+3)
Eu		- 2.407	- 0.43	7F_0	schwach rosa
Gd		- 2.397		$^8S_{7/2}$	farblos
Tb	1.28	- 2.391		7F_6	schwach rosa
Dy		- 2.353		$^6H_{15/2}$	schwach grüngelb
Ho		- 2.319		5I_8	braungelb
Er		- 2.296		$^4I_{15/2}$	rosa
Tm		- 2.278		3H_6	schwach grün
Yb		- 2.267	- 1.15	$^2F_{7/2}$	schwach grün (+2) farblos (+3)
Lu		- 2.255		1S_0	farblos

finden. Holmium wird in Legierungen eingesetzt und Erbium ist in fotografischen Filtern enthalten. Ytterbium erzeugt Röntgenstrahlen ohne Elektrizität, z.B. in tragbaren Röntgenapparaten und Lutetium dient als Katalysator beim Cracken und Polymerisieren. Gemische aus Salzen und Oxiden der Seltenen Erden werden in China bei fast allen Nutztieren in nahezu jeder Altersstufe als Leistungsförderer mit z.T. erstaunlichen Leistungsverbesserungen eingesetzt. So wurden bei Versuchen in der Schweinemast Verbesserungen bis zu 23% bei der Gewichtszunahme und bis zu 14% bei der Futtermittelverwertung der Tiere erzielt.¹²

1.2 Organometallchemie der Lanthanoide

Obwohl Organolanthanoidverbindungen wie die Cyclopentadienylverbindungen der Lanthanoide Cp_3Ln ($Ln = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$),¹³ fast so alt wie Cyclopentadienylverbindungen der Übergangsmetalle (z.B. der Prototyp Ferrocen), schon lange bekannt sind, gibt es erst seit ca. 25 Jahren eine außerordentliche Forschungsaktivität auf dem Gebiet der Organometallchemie der *f*-Elemente. Nachdem der experimentelle Nachweis erbracht war, dass π -Komplexe der *f*-Elemente prinzipiell darstellbar sind, trat eine gewisse Stagnation in der Weiterverfolgung des Themas ein. Dies ist auf die extreme Wasser- und Luftempfindlichkeit, die Unlöslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln und die hohe Neigung zu unerwünschter Adduktbildung zurückzuführen.¹⁴ Erst in jüngster Zeit erkannte man, dass die Besonderheiten der *f*-Elementorganyle vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in der organischen Synthese und der homogenen Katalyse eröffnen.

Die *f*-Elemente besitzen gegenüber den Übergangsmetallen entscheidende Vorteile. So bilden die Seltenerdmetalle im Vergleich zu den Haupt- und Nebengruppenelementen (z.B. Al^{3+} : 68pm, $Fe^{3+}(ls)$: 69pm, $Fe^{3+}(hs)$: 79pm, jeweils KZ 6)⁷ relativ große Kationen Ln^{3+} , was die hohe Lewis-Acidität und die Neigung zu hohen Koordinationszahlen erklärt. Dies begünstigt z.B. Katalysereaktionen, bei denen das Substrat zuerst koordinativ an das Zentralmetall des Katalysators gebunden wird. Daher besteht die

Herausforderung darin, gleichzeitig die elektrostatischen Wechselwirkungen zu optimieren und die großen Ln^{3+} -Kationen vor nucleophilem Angriff, z.B. durch harte Basen, sterisch abzuschirmen.

Da bei den Lanthanoidkationen Ln^{3+} bei konstanter Ladung eine Abnahme des Radius stattfindet (Lanthanoidenkontraktion),^{2,6} kann man dies zur Steuerung von stöchiometrischen und katalytischen Reaktionsfolgen ausnutzen. So verläuft zum Beispiel die Hydroaminierung/Zyklisierung von 2,2-Di-methyl-1-aminopent-4-en mit $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{LaCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ als Katalysator bei Raumtemperatur ca. 300-mal schneller als mit $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{LuCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ bei 80°C.¹⁵ Bei den Haupt- und Nebengruppenelementen lässt sich eine Reaktion auf diese Weise nicht so einfach steuern. Beispielsweise muss dann wie bei der Katalyse mit Rhodiumverbindungen ein „Feintuning“ der Liganden zur Reaktionssteuerung durchgeführt werden.¹⁶

Neben der allgegenwärtigen Oxidationsstufe +III sind für einige Lanthanoide auch die benachbarten Stufen +II (z.B. Sm, Eu, Yb) oder +IV (z.B. Ce, Tb) zugänglich, aber nie alle drei Oxidationsstufen für ein Element gleichzeitig. Somit werden die wichtigen mechanistischen Schritte der Übergangsmetallchemie, die oxidative Addition und der reduktive Eliminierung,^{2,6,14} bei *f*-Metallen nicht angetroffen, da sie immer einen Wechsel um zwei Oxidationsstufen beinhalten würden. Stattdessen spielen in den Reaktionsmechanismen der Lanthanoidorganyle σ -Bindungsmetathesen (σ -BM) und Insertationen (INS) eine wichtige Rolle.

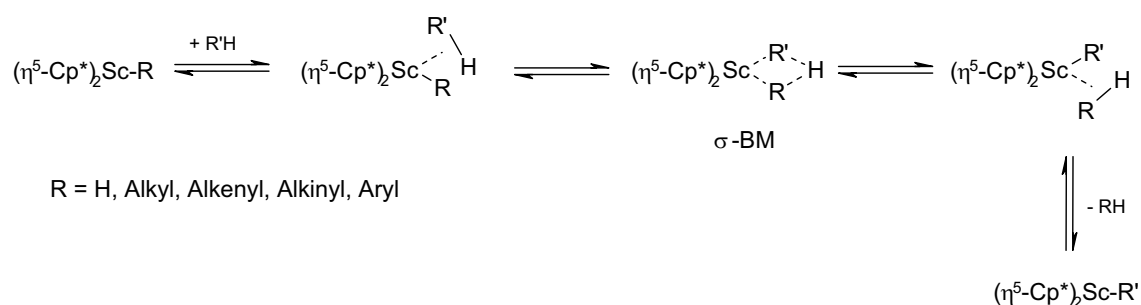


Abbildung 2 Schematische Darstellung der σ -Bindungsmetathese (σ -BM).

Beide Prozesse werden durch eine Adduktbildung eingeleitet, die durch den Grad der sterischen Absättigung am Zentralmetall gesteuert wird.¹⁴ Diese