

Navorsings- en Oorsigartikels

Die lantaniede. Oksidasietoestande en sommige ander kenmerke

J.J. Cruywagen

Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch, Stellenbosch 7600

UITTREKSEL

Die stabiliteite van die +2, +3 en +4 oksidasietoestande van die lantaniede in oplossing en in die vaste toestand word in terme van energiekurwes bespreek. Die onreëlmatige variasie in die derde en vierde ionisasie-energie is van deurslaggewende belang by die bepaling van die relatiewe stabiliteite van die verskillende oksidasietoestande. Sommige ander kenmerke soos elektronkonfigurasies en die variasie van eienskappe met atoomgetal en L-kwantumgetal word ook bespreek. Van die belangrikste gebruike van die elemente word vermeld.

ABSTRACT

The lanthanides. Oxidation states and some other features

The stabilities of oxidation states +2, +3 and +4 of the lanthanides in solution and in the solid state are discussed in terms of energy cycles. The irregular variation of the third and fourth ionization energies is of decisive importance in determining the relative stabilities of the various oxidation states. Some other features such as electronic configurations and the variation of properties with atomic number and L quantum number are also discussed. Important uses of the elements are mentioned.

1. VOORKOMS

Die lantaniede word soms ook die seldsame aard-elemente genoem, maar hulle is glad nie so skaars as wat die naam aandui nie. Serium, neodimium en lantaan is byvoorbeeld meer volop as lood, terwyl tulium, wat die skaarsste is, ongeveer so volop soos silwer en kadmium is.¹ Tans is daar meer as 100 minerale bekend wat wisselende hoeveelhede lantaan-elemente bevat.² Hoewel 'n aansienlike aantal minerale reeds in die vorige eeu ontdek is, was die hoeveelhede daarvan so klein dat die naam seldsame aardes wat oorspronklik aan die metaaloksiede gegee is, heeltemal geregverdig was. Die belangrikste minerale is monasiet, (MTh)PO₄, en bastnaesiet, MFCO₃, waar M 'n lantanied voorstel. Slegs prometium kom nie in die aardkors voor nie. Die element is kunsmatig deur kernreaksies berei en 'n hele aantal isotope is bekend, almal radioaktief.

2. POSISIE IN DIE PERIODIEKE TABEL EN ELEKTRONKONFIGURASIES

Met die lantaniede of lantaanreeks word gewoonlik bedoel dié 14 elemente in die periodieke tabel wat direk op lantaan volg, naamlik ₅₈Ce tot ₇₁Lu. In hierdie reeks word die 4f-orbitale met elektrone opgevol. Lantaan word dikwels ingesluit by besprekings van die chemiese eienskappe van die elemente, hoewel dit (weens die afwesigheid van f-elektrone) byna sonder uitsondering as 'n groep IIIB-element, d.w.s. as die eerste element van die derde oorgangsreeks in die periodieke tabel, geklassifiseer word.³

Volgens buite-elektronstruktuur sou lutesium, die

laaste element in die lantaanreeks, met konfigurasie 4f¹⁴5d¹6s² egter ewe goed die plek van lantaan (5d¹s²) as eerste element van die derde oorgangsreeks kon inneem. Trouens, as die eienskappe van lantaan en lutesium met dié van die groep IIIB-elemente skandium en yttrium vergelyk word, blyk dit duidelik dat lutesium in groep IIIB tuishoort en dat lantaan as die eerste element van die lantaanreeks beskou moet word.⁴ In die bespreking wat volg, sal lutesium nie ingesluit word by die lantaanreeks nie.

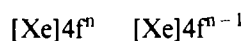
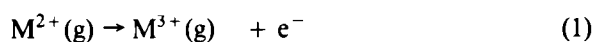
Die elektroniese konfigurasies van die lantaniede in verskillende toestande word in tabel 1 aangegee.^{1,3,4} Vir die atome in die grondtoestand (kolom 2) is [Xe]4fⁿ6s² die tipiese konfigurasie, waar n die som van die 4f- en 5d-elektrone van 'n bepaalde lantanied voorstel. Slegs twee van die elemente, lantaan en gadolinium, het 'n ander konfigurasie, [Xe]4fⁿ⁻¹5d¹6s², d.w.s. albei het een elektron in die 5d-orbitaal, en ooreenkomstig een elektron minder in die 4f-orbitale. Die laasgenoemde konfigurasie is kenmerkend vir die meeste metale (kolom 1) en kom weer in paragraaf 3.2 ter sprake. Oor die elektronkonfigurasie van serium bestaan daar nog 'n mate van onsekerheid en sommige bronne⁴ gee dit aan as [Xe]4f¹5d¹6s². Wat die chemiese gedrag van dié element betref, is dit onbelangrik wat die werklike konfigurasie is omdat die energieverskil tussen die alternatiewe konfigurasies, 4fⁿ⁻¹5d¹6s² en 4fⁿ6s², uiteraard baie klein⁵ is en dus deur die ander energieteme betrokke by 'n chemiese reaksie heeltemal oorskadu sal word.

Die buite-elektronkonfigurasies van die elemente in oksidasietoestande +2, +3 en +4 is betreklik een-

voudig. Behalwe vir La^{2+} en Gd^{2+} , wat elk een d-elektron het, met konfigurasie $4f^{n-1}5d^1$, het die ander M^{2+} -, M^{3+} - en M^{4+} -spesies slegs f-elektrone. Anders as in die geval van die d-elektrone van die elemente van die oorgangsreeks is die f-elektrone by die lantaniede nie so direk betrokke by binding nie en kom daar dus nie so 'n verskeidenheid van oksidasietoestande voor nie.

3.1 Die variasie van die derde ionisasie-energie, I_3 , deur die lantaanreeks

By die derde ionisasie van die lantaniede,



word daar 'n f-elektron van M^{2+} verwyder, behalwe in die geval van La^{2+} en Gd^{2+} wat die buite-

TABEL 1
Buite-elektronkonfigurasies van lantaniede in verskillende toestande

	$\text{M}^0(\text{s})$			$\text{M}^0(\text{g})$			M^{2+}			M^{3+}			M^{4+}		
	4f	5d	6s	4f	5d	6s	4f	5d	6s	4f	5d	6s	4f	5d	6s
57 La lantaan	0	1	2	0	1	2	0	1		0			0		
58 Ce serium	1	1	2	2	0	2	2	0		1			0		
59 Pr praseodimium	2	1	2	3	0	2	3	0		2			1		
60 Nd neodimium	3	1	2	4	0	2	4	0		3			2		
61 Pm prometium	4	1	2	5	0	2	5	0		4			3		
62 Sm samarium	5	1	2	6	0	2	6	0		5			4		
63 Eu europium	7	0	2	7	0	2	7	0		6			5		

64 Gd gadolinium	7	1	2	7	1	2	7	1		7			6		
65 Tb terbium	8	1	2	9	0	2	9	0		8			7		
66 Dy disprosium	9	1	2	10	0	2	10	0		9			8		
67 Ho holmium	10	1	2	11	0	2	11	0		10			9		
68 Er erbium	11	1	2	12	0	2	12	0		11			10		
69 Tm tulium	12	1	2	13	0	2	13	0		12			11		
70 Yb ytterbium	14	0	2	14	0	2	14	0		13			12		

71 Lu lutesium	14	1	2	14	1	2	14	1		14			13		

3. OKSIDASIE TOESTANDE

Die stabielste en kenmerkende oksidasietoestand van die lantaniede, sowel in oplossing as in die vaste toestand, is +3. Die +2-toestand kom voor by verskeie lantaniede, maar dit is baie minder stabiel as die trivalente toestand. Sommige lantaniede kom wel in die vaste toestand in die oksidasietoestand +4 voor, maar in oplossing is Ce(IV) die enigste wat stabiel is, hoewel dit dan 'n baie sterk oksideermiddel is.

'n Vraag wat dadelik ontstaan, is waarom daar so 'n verskil in stabiliteit tussen die verskillende oksidasietoestande waargeneem word dat net sekere lantaniede in die +2- en +4-toestand voorkom. Hierdie vraag kan die beste beantwoord word as die relatiewe stabiliteite van die verskillende oksidasietoestande uit 'n termodinamiese oogpunt beskou word. Soos dit uit die uiteensetting hieronder sal blyk, is die derde en vierde ionisasie-energieë van die elemente van deurslaggewende belang. Betroubare waardes vir die derde ionisasie-energie van die lantaniede het slegs betreklik onlangs eers beskikbaar geword.⁶⁻¹⁰ Hierdie kennis maak dit moontlik om die relatiewe stabiliteite van die oksidasietoestande +2, +3 en ook +4 sinvol in terme van energiekurwes te analiseer.

elektronkonfigurasie $4f^{n-1}5d^1$ het. Die variasie van I_3 deur die reeks word in figuur 1 grafies voorgestel. Daaruit blyk dat I_3 toeneem met toename in kernlading tot by europium. By gadolinium is daar 'n baie skerp afname in I_3 , waarna dit weer toeneem tot by ytterbium aan die einde van die reeks.

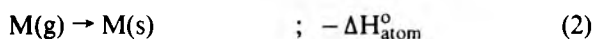
Die groot onreëlmatigheid by gadolinium word toegeskryf aan die feit dat beide Gd^{2+} (f^7d^1) en Gd^{3+} (f^7) dieselfde getal f-elektrone besit.¹¹

Die uitruilingsenergie van dié elektrone wat 'n stabiliserende effek het, en wat bepaal word deur die aantal pare elektrone van dieselfde^{12,13} spin, is dus dieselfde vir Gd^{2+} en Gd^{3+} . Die aantal pare van dieselfde spin word gegee deur $a(a-1)/2$, waar a die getal elektrone van parallelle spin is. Vir die konfigurasies f^1 tot f^7 neem die verskil tussen M^{2+} en M^{3+} se getal elektronpare van dieselfde spin stapsgewys van 0 tot 6 toe. Die toenemende stabilisering van M^{2+} relatief tot M^{3+} bereik 'n maksimum by europium, waar die konfigurasies van die ione Eu^{2+} en Eu^{3+} onderskeidelik f^7 en f^6 is. By gadolinium is daar geen sodanige stabilisering van Gd^{2+} relatief tot Gd^{3+} nie. Daarom die groot daling in I_3 . Van gadolinium na ytterbium word die patroon van die eerste helfte van

die reeks herhaal, d.w.s. die verskil in die getal elektronpare van M^{2+} en M^{3+} neem weer van 0 tot 6 toe. Die twee helftes van die ionisasie-energiekurwe lyk dus baie eenders. Die klein onreëlmatighede wat in die eerste helfte by praseodimium en prometium voorkom, word in die tweede helfte by disprosium en erbium herhaal. Hierdie relatief klein onreëlmatigheid in die ionisasie-energiekurwe kan verklaar word in terme van die hoekmomentum van die elektrone wat die interelektroniese afstotings beïnvloed,¹³ maar dit sal nie hier verder bespreek word nie.

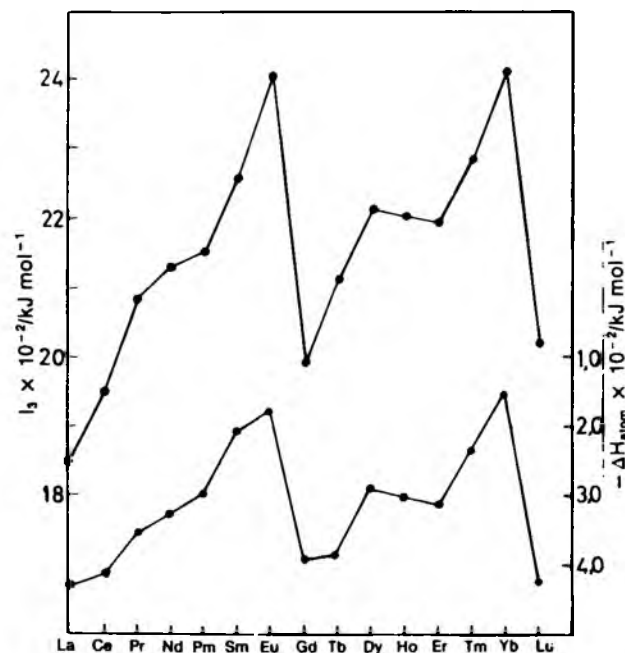
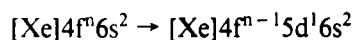
3.2 Die variasie van die kondensasie-entalpie deur die reeks

Deur die lantaniedereeks is daar 'n treffende ooreenkoms tussen die variasie van die derde ionisasie-energie en die variasie van die kondensasie-entalpie vir die vry metaalatom in die vaste toestand. Die entalpieverandering vir die kondensasie-reaksie,



is die standaard entalpieverandering vir atomisering van die metale, maar met 'n teenoorgestelde voor-teken.

As die elektronkonfigurasies van $M(g)$ en $M(s)$ nader ondersoek word, blyk dit dat die ooreenkoms tussen die I_3 en $-\Delta H_{\text{atom}}^{\circ}$ kurwes (figuur 1) nie toevallig is nie. Vir die vry atome, $M(g)$, is die tipiese konfigurasie $[Xe]4f^n 6s^2$, behalwe by lantaan en gadolinium waar dit $[Xe]4f^{n-1} 5d^1 6s^2$ is (tabel 1). Die metale in die vaste toestand, $M(s)$, daarenteen, het meestal die konfigurasie $[Xe]4f^{n-1} 5d^1 6s^2$, behalwe europium en ytterbium wat weer die alternatiewe konfigurasie $[Xe]4f^n 6s^2$ het.¹⁴ Vir die meeste lantaniede behels die kondensasieproses dus die volgende verandering in elektronkonfigurasie



FIGUUR 1: Die variasie van I_3 en $-\Delta H_{\text{atom}}$ met atoomgetal.

waar, net soos in die geval van die derde ionisasie, 'n elektron uit 'n 4f-orbitaal verwyder word, maar met dié verskil dat die elektron nou in 'n 5d-orbitaal gehuisves word. Die analogie word duideliker as die kondensasieproses in drie stappe verdeel word.^{13,15} Die eerste stap behels die promovering van 'n elektron van 'n 4f- na 'n 5d-orbitaal, die tweede die eliminasië van die koppeling tussen die drie buite-elektrone, en tussen hulle en die binne-elektrone, en die derde die kondensasie na die vaste toestand. Die energieverandering vir die tweede stap is relatief klein en dié vir die derde stap varieer reëlmatig deur die reeks.

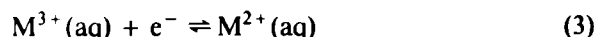
Die onreëlmatighede in $-\Delta H_{\text{atom}}^{\circ}$ kan dus aan die eerste stap toegeskryf word waarin die vermindering van die getal 4f-elektrone presies dieselfde is as vir die derde ionisasie. Die $-\Delta H_{\text{atom}}^{\circ}$ en I_3 kurwes toon dus dieselfde variasie deur die reeks. Slegs by lantaan, europium, gadolinium en ytterbium, waar die verandering in die 4f-elektronkonfigurasie vir die kondensasie en derde ionisasie nie identies is nie, verskil die kurwes van mekaar. Hierdie verskille verdwyn wanneer daar vir die verskil in elektronkonfigurasies gekorrigeer word.

Die relatiewe stabiliteite van die oksidasietoestande +2, +3 en +4 kan nou in die lig van die variasie van I_3 bespreek word.

3.3 Die relatiewe stabiliteit van oksidasietoestande +2 en +3

3.3.1 In oplossing

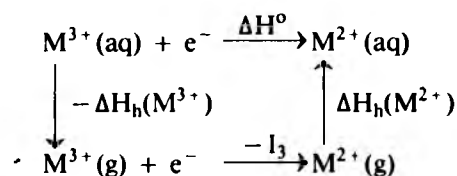
In die afwesigheid van kompleksvormers word die relatiewe stabiliteite van die di- en trivalente ione in watermedium bepaal deur die reaksie



Die standaard elektrodepotensiaal, E° , vir die reaksie hang af van die waarde van ΔG° soos gegee deur die bekende verwantskap

$$-nE^{\circ}F = \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

Die entalpieterme vir die reaksie kan met behulp van die volgende termodinamiese siklus ondersoek word:



Hieruit volg dat

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_h^{\circ}(M^{2+}) - \Delta H_h^{\circ}(M^{3+}) - I_3 \quad (5)$$

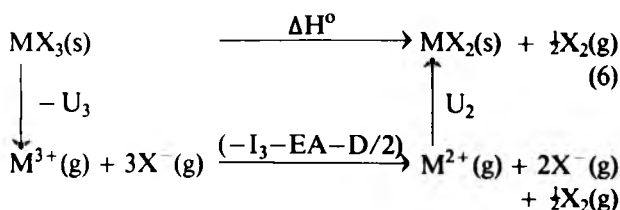
Aangesien die radiusse van M^{2+} en M^{3+} reëlmatig afneem deur die reeks sal die hidratisie-entalpieë $\Delta H_h^{\circ}(M^{2+})$ en $\Delta H_h^{\circ}(M^{3+})$ reëlmatig toeneem. Die totale hidratisieterm, $[\Delta H_h^{\circ}(M^{2+}) - \Delta H_h^{\circ}(M^{3+})]$, 'n positiewe hoeveelheid, behoort dus slegs 'n geleidelike toename deur die reeks te toon.^{16,17} Omdat daar aanvaar kan word dat die entropieterm, $T\Delta S^{\circ}$, feitlik konstant sal bly deur die reeks, volg dit uit vergelykings (4) en (5) dat variasies in E° hoofsaaklik aan I_3

te wyte sal wees.

Hoe groter I_3 is, hoe kleiner sal ΔH° wees en hoe 'n sterker oksideermiddel is die betrokke M^{3+} (aq)-ioon. Anders gestel, hoe groter I_3 hoe sterker is die moontlikheid dat M^{2+} (aq) wel sal bestaan. In ooreenstemming hiermee is Sm^{2+} , Eu^{2+} en Yb^{2+} (vgl. figuur 1) die enigste divalente lantaniede wat nog in watermedium gekarakteriseer is. Al drie dié ione is egter nog sulke sterk reduseermiddels, met E° -waardes $-1,50$ V, $-0,35$ V en $-1,10$ V onderskeidelik, dat hulle onstabiel is ten opsigte van oksidasie deur water self.^{17,18}

3.3.2 In die vaste toestand

Vir die bespreking van die relatiewe stabiliteit van die oksidasietoestande $+2$ en $+3$ sal die halogeniedverbinding MX_2 en MX_3 as voorbeelde geneem word. Die ontbinding van MX_3 na MX_2 en X_2 (waar $X_2 = F_2, Cl_2, Br_2$ of I_2) kan met behulp van die volgende vereenvoudigde termodinamiese siklus ondersoek word:



Hieruit volg dat ΔH° vir die reaksie gegee word deur

$$\Delta H^\circ = (U_2 - U_3) - I_3 - (EA + D/2) \quad (7)$$

waar U_2 en U_3 die roosterentalpieë van MX_2 en MX_3 is, terwyl EA en D die elektronaffiniteit en dissosiasie-energie van die halogeen X_2 voorstel. (Vir elektronaffiniteit word die universele termodinamiese konvensie gevolg waarvolgens die energieverandering van 'n eksotermiese proses as 'n negatiewe hoeveelheid gedefinieer word.) Die entropieterm $T\Delta S^\circ$ is vir hierdie tipe reaksie by gewone temperatuur relatief klein¹⁹ en kan gerieflikshalwe verontagsaam word.

Die eerste term $(U_2 - U_3)$ in vergelyking (7), 'n positiewe hoeveelheid, behoort reëlmatig deur die reeks te verander; kristalveldeffekte is relatief onbelangrik²⁰ en slegs 'n geringe toename kan verwag word namate die radiusse van M^{2+} en M^{3+} afneem deur die reeks.¹³ Omdat $(EA + D/2)$ 'n konstante is vir 'n bepaalde halogenied sal variasies in ΔH° deur die reeks hoofsaaklik deur variasies in I_3 veroorsaak word. Dieselfde argument as in die geval van die stabiliteit in oplossing is dus hier van toepassing. Die waarde van ΔH° sal die kleinste wees waar I_3 die grootste is. Die beste kans vir MX_2 om te bestaan sal dus by europium en ytterbium en hulle onmiddellike voorgangers wees. In ooreenstemming hiermee vind mens dan dat die MX_2 -verbinding van samarium, europium en ytterbium die stabielste is. So is SmF_2 , EuF_2 en YbF_2 die enigste divalente fluoriede wat bekend is.¹³ In die geval van die chloriede, bromiede en jodiede bestaan daar ook nog die divalente verbindinge van die lantaniede neodimium, disprosium en

tulium wat almal 'n relatief hoë I_3 het.^{13,21}

Die feit dat die fluoriede van die divalente lantaniede minder stabiel as die chloriede, bromiede en jodiede is, hang saam met die radiusverskil en kan maklik aangetoon word met behulp van Kapustinskii se vergelyking waarmee die roosterenergie van 'n ioniese verbinding beraam kan word,²²

$$U = \frac{-kvz_1z_2}{r_{M^{n+}} + r_{X^-}} \quad (8)$$

waar k 'n konstante, v die getal ione in die formule, z_1 en z_2 die numeriese waarde van die lading op die kation en anioon, en $r_{M^{n+}}$ en r_{X^-} die radius van die kation en die anioon onderskeidelik voorstel. As vergelyking (8) op MX_2 en MX_3 toegepas word, volg dat

$$\begin{aligned}
 U_{2+} - U_{3+} &= \frac{-6k}{r_{M^{2+}} + r_{X^-}} + \frac{12k}{r_{M^{3+}} + r_{X^-}} \\
 &= 6k \left(\frac{2}{r_{M^{3+}} + r_{X^-}} - \frac{1}{r_{M^{2+}} + r_{X^-}} \right) \quad (9)
 \end{aligned}$$

Dit is uit vergelyking (9) duidelik dat $(U_2 - U_3)$ vir 'n bepaalde lantanied sal toeneem met 'n afname in die radius van die anioon. Dit beteken dat ΔH° volgens vergelyking (7) die grootste sal wees in die geval van fluoried, want die term $(EA + D/2)$, al varieer dit relatief min, het ook die grootste waarde by fluoried (negatief en verhoog dus ΔH°) en I_3 bly konstant. Met fluoried as anioon is die stabilisering van MX_3 relatief tot MX_2 gevolglik die grootste.

Die relatiewe stabiliteit van die di- en trivalente halogeniede hang egter nie net van reaksie (6) af nie. Daar bestaan nog die moontlikheid dat MX_2 onstabiel kan wees weens die volgende disproporsionasiereaksie:¹³



Die entalpieverandering vir hierdie reaksie, wat soos in die vorige geval uit 'n termochemiese siklus verkry kan word, word gegee deur:

$$\Delta H^\circ = (2U_3 - 3U_2) - (I_1 + I_2) + (2I_3 - \Delta H_{\text{atoom}}^\circ) \quad (11)$$

Die eerste twee terme in vergelyking (11) varieer feitlik reëlmatig deur die reeks, sodat variasies in ΔH° hoofsaaklik aan die laaste term $(2I_3 - \Delta H_{\text{atoom}}^\circ)$ te wyte sal wees. Soos reeds gemeld, is die kurwe van $-\Delta H_{\text{atoom}}^\circ$ teen atoomgetal feitlik identies aan die I_3 -kurwe (figuur 1). Onreëlmatighede in I_3 deur die reeks word dus versterk deur die bydrae van $-\Delta H_{\text{atoom}}^\circ$. Die lantaniede met die hoogste I_3 sal volgens vergelyking (11) die hoogste ΔH° -waardes hê en hulle MX_2 -verbindinge sal dus die kleinste neiging toon om te disproporsioneer. Die verloop van reaksie (10) is dus ook in ooreenstemming met die werklike stabiliteite van die bekende MX_2 -verbindinge hier bo vermeld. Trouens, die omgekeerde van reaksie (10) word gebruik om sommige van die onstabielste divalente haliede soos $NdCl_2$ en $DyCl_2$ te berei.

Termodinamiese berekeninge vir die lantaanoksiede dui daarop dat slegs twee divalente oksiede,

naamlik EuO en YbO, stabiel sal wees. Hoewel EuO bekend is, is YbO nog nie berei nie.²³

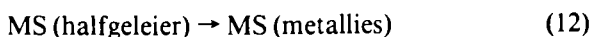
3.4 Die relatiewe stabiliteit van oksidasietoestande +3 en +4

Die relatiewe stabiliteit van oksidasietoestande +3 en +4 kan deur middel van dieselfde tipe reaksies en termodinamiese siklusse as in die voorafgaande afdeling beskou word, met dié verskil dat die vierde ionisasie-energie, I_4 (in plaas van I_3), nou die belangrikste term sal wees. Omdat daar in die vierde ionisasie ook altyd 'n f-elektron verwyder word (tabel 1), loop die I_4 -kurwe feitlik net soos die I_3 -kurwe,⁹ behalwe vir 'n verskuiwing van een element na regs omdat M^{4+} een elektron minder het as M^{3+} . Die maksimum in die kurwe verskyn nou by gadolinium gevolg deur die skerp daling by terbium, waar die uitruilingsenergie vir M^{3+} en M^{4+} dieselfde is.

Die beste moontlikheid vir M^{4+} om stabiel te wees, of in oplossing of in die vaste toestand, sal wees waar I_4 die kleinste is. Dit is die geval aan die begin van die reeks by serium en praseodimium en in die middel by terbium. In ooreenstemming hermee is Ce^{4+} die enigste viervalente lantanied wat in oplossing bestaan. Dit is 'n baie sterk oksideermiddel en kan (volgens E^0 -waardes) deur water gereduseer word, maar die reaksie vind om kinetiese redes nie plaas nie.¹⁷ Verder is die fluoriede, CeF_4 , PrF_4 en TbF_4 asook die oksiede CeO_2 , PrO_2 en TbO_2 in die vaste toestand die enigste bekende binêre viervalente lantaniede.¹³

4. VARIASIE VAN EIENSKAPPE MET ATOOMGETAL

Dit is 'n kenmerk van die lantaniede dat hulle chemiese en fisiese eienskappe oor die algemeen baie reëlmatig deur die reeks varieer. Daar is sekere eienskappe wat baie opvallende afwykings deur die reeks toon. Daar kan 'n duidelike onderskeid tussen die twee tipes eienskappe getref word met behulp van 'n algemene beginsel geformuleer deur Johnson:¹¹ *Onreëlmatighede in die gedrag van die lantaniede deur die reeks kom slegs voor ten opsigte van eienskappe of reaksies waarin daar 'n verandering in die getal 4f-elektrone plaasvind.* Uit die voorgaande bespreking het dit byvoorbeeld duidelik na vore gekom hoe groot die variasie in I_3 en I_4 is en hoe hierdie terme onreëlmatighede in die stabiliteit van M^{2+} en M^{4+} deur die reeks tot gevolg het. 'n Verdere interessante voorbeeld is die monosulfiede wat of halfgeleiers of metallies is.^{14,24} Vir die oorgang van halfgeleier na die metalliese toestand



vind daar geen verandering in die formele oksidasietoestand plaas nie, maar die energieverandering vir die reaksie deur die reeks volg dieselfde onreëlmatige patroon as dié van die I_3 -kurwe. Dit is dan ook die rede waarom slegs samarium, europium en ytterbium se monosulfiede by normale druk halfgeleiers is en al die ander metallies is. Magnetiese metings²⁵ toon

duidelik dat daar in reaksie (12) 'n verandering in die getal f-elektrone plaasvind, wat soos volg voorgestel kan word:



In die metalliese $M^{3+}(e^-)S^{2-}$ is die orige elektron in 'n geleidingsband, wat saamgestel is uit die 5d-en/of 6s-orbitale van die metaalatome. In gevalle soos hierdie kan dit dus nuttig wees om die lantaniedespesies eerder volgens hulle getal f-elektrone as volgens oksidasietoestand te klassifiseer. Om hierdie rede is daar byvoorbeeld voorgestel dat spesies waarvan die elektronkonfigurasië met dié van die vry M^{2+} -ione ooreenstem, as di-f sisteme en dié met elektronkonfigurasië soos die vry M^{3+} -ione, as tri-f sisteme geklassifiseer word.^{13,26}

5. LINEÛRE VARIASIE VAN EIENSKAPPE MET DIE L-KWANTUMGETAL

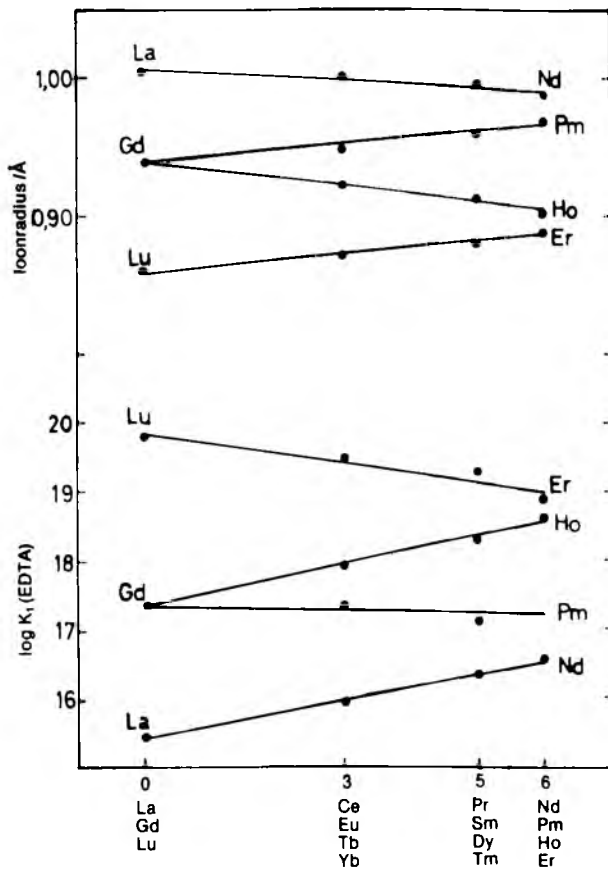
Dit is 'n algemene gebruik om eienskappe van die trivalente lantaniede soos stabiliteitskonstantes vir kompleksvorming, ioneradiusse, hidratisie-entalpieë, ens. grafies voor te stel as 'n funksie van atoomgetal.^{27,31} Kenmerkend van sulke kurwes is 'n reëlmatige variasie met atoomgetal behalwe vir 'n diskontinuiteit wat *ongeveer* in die middel van die reeks voorkom en as die "gadoliniumbreuk" bekend staan. 'n Eenduidige verklaring is nog nie vir hierdie verskynsel gevind nie.

'n Onlangse en baie interessante ontwikkeling in hierdie rigting is om die eienskappe van die trivalente lantaniede met hulle kwantumgetal, L, (die totale hoekmomentum kwantumgetal) te korreleer.²⁸ Die gedagte het ontstaan uit die waarneming^{29,30} dat grafieke van sekere eienskappe teen atoomgetal kurwes lewer wat in vier konvekse segmente verdeel kan word, waar gadolinium dan gemeenskaplik aan die derde en vierde segmente is. Dit was duidelik dat die vier konvekse kurwes ontstaan omdat nie-lineêre funksies teen 'n lineêre funksie (atoomgetal) gestip word. Sanha²⁸ het besef dat L 'n funksie is wat ook nie-lineêr deur die reeks varieer en terselfdertyd die lantaniede in vier groepe verdeel. Hy het gevolglik probeer om die L-waardes met verskillende eienskappe te korreleer en 'n treffende lineêre verband ontdek.

Die lantaniede (waarby lutesium ingesluit is), kan soos volg in vier groepe volgens kwantumgetal en spektroskopiese terme gerangskik word:

Getal f-elektrone	L	Term	Lantanied			
0; 7; 7; 14	0	S	La	Gd	Gd	Lu
1; 6; 8; 13	3	F	Ce	Eu	Tb	Yb
2; 5; 9; 12	5	H	Pr	Sm	Dy	Tm
3; 4; 10; 11	6	I	Nd	Pm	Ho	Er

As 'n grafiek van 'n bepaalde eienskap teen L-waarde geteken word, ontstaan vier reguit lyne (figuur 2) wat in baie gevalle die vorm van die letter W het. Die feit dat vir alle eienskappe byna sonder uitsondering 'n nagenoeg lineêre verband verkry



FIGUUR 2: Die variasie van stabiliteitskonstante, $\log K_1$ (EDTA) en ionradius met L-kwantumgetal.

word, maak dié tipe grafiek baie nuttig om ontbrekende waardes in die reeks te voorspel. Stabiliteitskonstantes vir 'n verskeidenheid van ligande, vloeistofekstraksiestabiliteitskonstantes, elektrodepotensiale en kristallografiese parameters is voorbeelde van een-skappe waarvoor sulke grafieke geteken is.³¹

6. BELANGRIKE GEBRUIKE

Die lantaniede en hulle verbindings vind baie toepassings in die nywerheid.² Die oudste en seker die bekendste toepassing is die gebruik van seriumoksied (1%) saam met toriumoksied in gloeikousies vir gasligte. Vuursteentjies vir aanstekers bestaan hoofsaaklik (98%) uit 'n mengsel van lantaniedmetale en word by die tonnemaat geproduseer. 'n Ander belangrike toepassing vir die metale is in die staalindustrie, terwyl die oksiede as katalisators op groot skaal in die petroleumindustrie gebruik word.

Die aanvraag vir yttrium- en europiumoksied het vinnig ontwikkel sedert die koms van kleurtelevisie. In 'n kleurteleviesetel word daar volgens skatting sowat 2 g yttrium gebruik, maar baie minder europium word benodig. Die verbindings yttriumvanadaat, yttriumoksisulfied, yttriumoksied en gadoliniumoksied is byvoorbeeld die vier vernaamste rooi fosfors.

'n Groot hoeveelheid seriumoksied word gebruik om glas vir spieëls en lense te slyp. Verder word die

ontkleuring van yster(II)-bevattende glas bewerkstellig deur die byvoeging van o.a. ook seriumoksied om die yster(II) na yster(III) te oksideer.

Behalwe die talle industriële toepassings, waarvan sommige hierbo genoem is, is daar die nuttige gebruik van veral europium-, praseodimium- en ytterbium-komplekse as KMR-verskuiwingsreagense vir die vereenvoudiging van ingewikkelde spektra.³² 'n Baie waardevolle metode by die ondersoek van metaalbevattende biologiese molekule is om die metaalion met 'n M^{3+} -lantaniedioon te vervang, veral as die oorspronklike metaalion kleurloos en diamagneties is soos Mg^{2+} en Ca^{2+} . Die vervanging kan gedoen word sonder om die struktuur van die molekule te verander. Die lantaniedioon word so gekies dat dit 'n absorpsie-, emissie- of magnetiese spektrum het wat maklik meetbaar is, en wat ook gevoelig is ten opsigte van die ion se chemiese omgewing.³³

VERWYSINGS

1. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 63ste uitg. (1982/83) (CRC. Press, Florida).
2. Ross, I.N. (1977). *Educ. Chem.*, 14, 8.
3. Moeller, T. (1970). *J. Chem. Educ.*, 47, 417.
4. Jenson, W.B. (1982). *J. Chem. Educ.*, 59, 634.
5. Fred, M. (1967). In *Lanthanide/Actinide Chemistry*, Advances in Chemistry Series, *Am. Chem. Soc.*, 27, 200.
6. Factor, M.M. & Hanks, R. (1969). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 1649.
7. Johnson, D.A. (1969). *J. Chem. Soc. A*, 1525.
8. Morss, L.R. (1971). *J. Phys. Chem.*, 75, 392.
9. Sugar, J. & Reader, J. (1973). *J. Chem. Phys.*, 59, 2083.
10. Van der Sluis, K.L. & Nugent, L.J. (1974). *J. Chem. Phys.*, 60, 1927.
11. Johnson, D.A. (1980). *J. Chem. Educ.*, 57, 475.
12. Blake, A.B. (1981). *J. Chem. Educ.*, 58, 393.
13. Johnson, D.A. (1977). In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Emelius, H.J. & Sharpe, A.G. eds. (Academic Press, New York) 20, 1-131.
14. Carter, E.D. (1978). *J. Chem. Educ.*, 55, 697.
15. Griffith, J.S. (1956). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3, 15.
16. Johnson, D.A. (1968). *Some thermodynamic aspects of Inorganic Chemistry* (University Press, Cambridge) p. 139.
17. Morss, L.R. (1976). *Chem. Rev.*, 71, 827.
18. Johnson, D.A. (1974). *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans., 1971.
19. Dassen, W.E. (1982). *Inorganic Energetics*, 2de uitg. (University Press, Cambridge) p. 83.
20. Jorgenson, C.K. (1962). *Orbitals in atoms and molecules* (Academic Press, New York) p. 149.
21. Johnson, D.A. (1969). *J. Chem. Soc.*, (A) 2578.
22. Dassen, W.E. (1982). op cit, p. 76.
23. Bratsch, S. & Silber, H.B. (1982). *Polyhedron*, 1, 219.
24. Johnson, D.A. (1982). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2269.
25. McClure, J.W. (1963). *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 871.
26. C.K. Jorgenson (1969). *Oxidation numbers and oxidation states* (Springer-Verlag, Berlin) p. 189.
27. bv., Huheey, J.E. (1978). *Inorganic Chemistry*, 2de uitg. (Harper & Row, New York) p. 682.
28. Sinha, S.P. (1975). *Helvetica Chim. Acta*, 58, 1978.
29. Fidelis, I. & Siekierski S. (1971). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 3191.
30. Peppard, D.F., Bloomquist, C.A.A., Horwitz, E.P., Lewey, L. & Mason, C.W. (1970). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 339.
31. Sinha, S.P. (1976). In *Structure and Bonding*, (Springer-Verlag, Berlin) Vol. 30, p. 1-65.
32. Sievers, R.E. (1973). *Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents* (Academic Press, New York).
33. Horrocks, W.D. Jr. & Sudnick, D.R. (1981). *Acc. Chem. Res.*, 14, 384.