

CHROM. 10,069

TRENNUNG DER HALOGENOHYDROBORATE DES TYPUS $B_{10}H_{10-n}X_n^{2-}$ DURCH HOCHSPANNUNGSIONOPHORESE

K.-G. BÜHRENS und W. PREETZ

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, D-2300 Kiel (B.R.D.)

(Eingegangen am 14. März 1977)

SUMMARY

Separation of halohydroborates of the type $B_{10}H_{10-n}X_n^{2-}$ by high-voltage ionophoresis

The separation of mixtures of halohydroborates $B_{10}H_{10-n}X_n^{2-}$; $X = Cl, Br, I$; $n = 1-9$ is possible because the ion mobilities decrease stepwise with increasing halogenation. The zones are rendered visible by spraying the pherograms with a solution of acridine hydrochloride, and the members of the homologous series are isolated in pure form. With some iodohydroborates the ionophoretical separation of geometrical isomers is successful owing to the different molecular shapes.

EINLEITUNG

Bei der Umsetzung des Dekahydroborats $B_{10}H_{10}^{2-}$ mit Halogenen bilden sich Halogenohydroborate des Typs $B_{10}H_{10-n}X_n^{2-}$, $X = Cl, Br, I$; $n = 1-9$ bzw. 10. Dabei handelt es sich um Verbindungen, die für die Untersuchung von Substituenteneffekten und von Reaktionsmechanismen von Interesse sind. Die Bemühungen um die gezielte Darstellung sind bisher an der aussergewöhnlichen chemischen und physikalisch-chemischen Ähnlichkeit zwischen den einzelnen Gliedern dieser homologen Verbindungsreihen gescheitert. Bei den wenigen bisher isolierten Zwischenprodukten, wie z.B. $B_{10}H_2Cl_8^{2-}$, $B_{10}H_7Br_7^{2-}$ und $B_{10}H_8I_2^{2-}$, wurde nicht ausgeschlossen, dass es sich um Gemische mehrerer Komponenten handelt¹.

Mit Hilfe der Hochspannungspapierionophorese, die sich bereits bei der Trennung von Gemischligandkomplexen des Typs $[MX_nY_{6-n}]^{2-}$, $M = Re, Os, Ir, Pt$; $X \neq Y = Cl, Br, I$, $n = 1-5$ vielfach bewährt hat^{2,3}, gelang jetzt die systematische Isolierung der Halogenohydroborate⁴. Die Trennung beruht auf der mit steigendem Halogenierungsgrad schrittweise abnehmenden Ionenbeweglichkeit. Im Falle der Jodohydroborate wurde auf Grund der etwas unterschiedlichen Molekülgestalt zusätzlich die Auftrennung in mehrere geometrische Isomere erreicht. Die ionophoretische Isolierung und die Eigenschaften einer ganzen Reihe von Halogenohydroboraten werden beschrieben.

EXPERIMENTELLES

Herstellung der Ausgangsgemische

Zur Darstellung von $B_{10}H_{10}^{2-}$ geht man vom Dekaboran $B_{10}H_{14}$ aus, das mit Triäthylamin oder Dimethylsulfid umgesetzt wird^{5,6}. Auch bei der Pyrolyse von $[(C_2H_5)_4N]BH_4$ entsteht es in guter Ausbeute⁷. Zur Halogenierung wird durch eine eisgekühlte Lösung von 1,5 g $(NH_4)_2B_{10}H_{10}$ in 50 ml Wasser ein mit sehr wenig Cl_2 bzw. Br_2 beladener Stickstoff-Strom geleitet. Für die Jodierung schüttelt man die wässrige Lösung mit einigen Millilitern CCl_4 , in dem I_2 gelöst ist, bis die Jodfarbe verschwindet. Je nach der Menge des eingesetzten Halogens entstehen Gemische mit verschiedenem Halogenierungsgrad. Stets enthalten die Lösungen drei bis fünf benachbarte Komponenten, die nach dem Abfiltrieren geringer Mengen harziger Nebenprodukte mit Tetramethylammoniumionen ausgefällt werden. Durch Behandeln mit einem Kationenaustauscher werden die in Wasser sehr gut löslichen NH_4^+ - bzw. Na^+ -Salze hergestellt und der hochspannung-ionophoretischen Auftrennung unterworfen. Zu Gemischen mit den entsprechenden markierten Verbindungen kommt man, indem $B_{10}H_{10}^{2-}$ mit radioaktiven Halogenen umgesetzt wird.

Hochspannungspapierionophorese

Die Auftrennung der Gemische, die mehrere Spezies der Reihen $B_{10}H_{10-n}X_n^{2-}$ enthalten, erfolgt nach dem Prinzip der Zonenionophorese. Die Konzentration der zu trennenden wässrigen Lösung, die mit einer Kunststoffpipette auf den Papierstreifen aufgetragen wird, darf nicht höher sein als die des Grundelektrolyten, weil sich sonst überladene breite Zonen ausbilden⁸. Die verwendete Apparatur ist mehrfach beschrieben worden². Die besten Trennungen werden unter folgenden Versuchsbedingungen erreicht: Grundelektrolyt: 0,2 M Trichloroessigsäure-Kaliumhydroxyd (pH = 2,5); Elektrodenabstand: 110 cm; Spannung: 6–7 kV; Kühltemperatur: 1–5°; Trägermaterial: Filterpapier, B mgl, 120 × 15 cm (Schleicher & Schüll, Dassel, B.R.D.); Trenndauer: 1–3 h.

Nachweis und Isolierung der Halogenohydroborate

Da alle Hydroborate und deren Halogenierungsprodukte farblos sind und auch keine UV-Absorption zeigen, ist es schwierig, geringe Mengen auf den Pherogrammen nachzuweisen. Bei Verwendung radioaktiv markierter Substanzgemische kann durch Registrierung der Aktivitätsverteilung mit einem Papierchromatogramm-Scanner die Lage der Halogenohydroborationen ermittelt werden.

Auch die Suche nach einfachen Entwicklungsverfahren zum visuellen Nachweis war erfolgreich. Besprüht man die feuchten Ionophoresestreifen mit 1%iger wässriger $AgNO_3$ -Lösung und setzt sie dem Licht aus, so zeichnen sich nach längerer Zeit auf dem Papier Zonen ab. Der Vorgang wird durch gleichzeitiges Erwärmen auf 50° und in Gegenwart von Reduktionsmitteln, z.B. in H_2S -Atmosphäre beschleunigt. Neben den Halogenohydroboraten lassen sich so auch die Zonen der freien Halogenidionen auf den Pherogrammen erkennen. Für präparative Zwecke ist die Methode nicht geeignet, weil Ag^+ mit allen Anionen $B_{10}H_{10-n}X_n^{2-}$ schwerlösliche Niederschläge bildet.

Mit salpetriger Säure reagiert $B_{10}H_{10}^{2-}$ zu einer instabilen explosiven roten Verbindung⁹. Auch die ersten Halogenierungsprodukte ($B_{10}H_9 X^{2-}$ und $B_{10}H_8 X_2^{2-}$)

ergeben auf dem Pherogramm die entsprechenden Farbreaktionen. Höher halogenierte Spezies sind so nicht nachweisbar.

Grosse organische Kationen wie Pyridinium-, α, α' -Dipyridinium-, Chinolinium- und Acridiniumionen bilden mit den Halogenohydroboraten schwerlösliche Niederschläge, die als Folge von Charge-Transfer-Übergängen farbig sind. Als Sprühreagenz eignet sich vor allem Acridiniumhydrochlorid (0.5 g/l), das mit $B_{10}H_{10}^{2-}$ eine rötliche, mit den halogenierten Spezies gelbe Zonen ergibt. Besser als in sichtbarem Licht lassen sich die Zonen auf den feuchten Pherogrammen unter einer UV-Lampe erkennen. Auch die Zonen der freien Halogenide sind dann gut sichtbar.

Für die präparative Isolierung ist es wichtig, dass sich die Acridiniumsalze der Halogenohydroborate durch Zugabe von Natriumhydroxyd in Acridin und die entsprechenden Na-Salze umwandeln. Beim Auspressen der aus mehreren Pherogrammen ausgeschnitten und gesammelten Zonen mit 0.01 N Natriumhydroxyd bleibt das schwerlösliche Acridin zurück, so dass man eine alkalische Lösung der Halogenohydroborate erhält, aus der die farblosen feinkristallinen Tetramethylammoniumsalze ausgefällt werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Sukzessive Bildung der Halogenohydroborate

Die Änderung der Zusammensetzung der Lösungen mit den verschiedenen Halogenohydroboraten in Abhängigkeit von der zugesetzten Mol-Menge an Halogen bzw. von der Reaktionszeit erfolgt bei der Chlorierung, Bromierung und Jodierung in gleicher Weise. Das Fortschreiten der Umsetzung lässt sich ionophoretisch gut verfolgen, wenn ein Trägergasstrom, der nur sehr wenig Cl_2 enthält, langsam durch eine $B_{10}H_{10}^{2-}$ -Lösung geleitet wird. Die Pherogramme von Proben, die in bestimmten Zeitabständen genommen wurden, zeigen, dass stets mehrere Spezies nebeneinander entstehen und dass die einzelnen Verbindungen durch Folgereaktionen auseinander hervorgehen (Fig. 1).

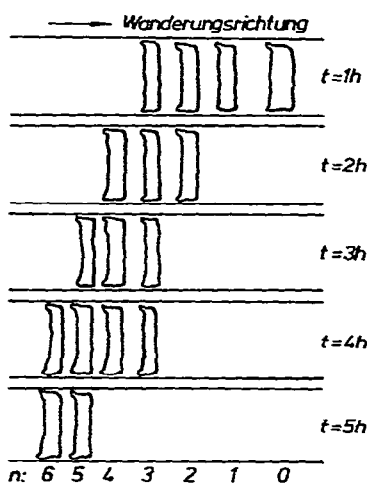


Fig. 1. Zeitabhängigkeit der sukzessiven Bildung von $B_{10}H_{10-n}Cl_n^{2-}$, $n = 0-6$.

Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Ionenmasse

Die gute Qualität, aber auch die Grenzen der ionophoretischen Trennungen lassen sich am besten an Gemischen, die möglichst viele radioaktiv markierte Halogenhydroborate enthalten, demonstrieren. In den Fig. 2–4 sind jeweils die mit Acridiniumhydrochlorid sichtbar gemachten Zonen und darunter die mit dem Scanner gemessenen Aktivitätsverteilungskurven wiedergegeben. Die Wanderungsgeschwindigkeit nimmt erwartungsgemäss mit steigender Ionenmasse ab. Die nach der Massebeziehung

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

berechneten relativen Beweglichkeiten u bezogen auf $B_{10}H_{10}^{2-}$ (100%) sind für die Chlorhydroborate in Fig. 5 den gemessenen Werten gegenübergestellt. Während die theoretischen und experimentellen Werte für die Verbindungen mit niedrigem Halogenierungsgrad gut übereinstimmen, wandern die höheren Spezies langsamer als erwartet, so dass sie nicht mehr einwandfrei trennbar sind. Der Grund dürfte in der stärkeren Wechselwirkung der grösseren Ionen mit dem Trägermaterial zu suchen sein. Entsprechend stärkere Abweichungen treten bei den noch grösseren bromierten und jodierten Verbindungen auf.

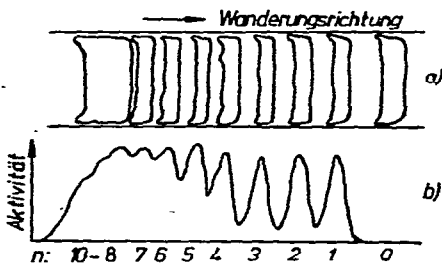


Fig. 2. Phorogramm (a) und Aktivitätsverteilungskurve (b) der mit ^{36}Cl markierten Verbindungen $B_{10}H_{10-n}Cl_n^{2-}$.

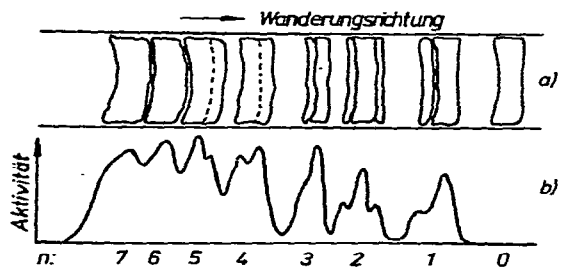


Fig. 3. Phorogramm (a) und Aktivitätsverteilungskurve (b) der mit ^{82}Br markierten Verbindungen $B_{10}H_{10-n}Br_n^{2-}$.

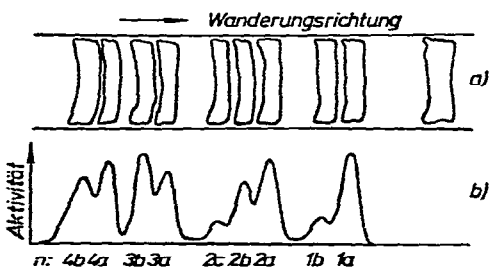


Fig. 4. Phorogramm (a) und Aktivitätsverteilungskurve (b) der mit ^{131}I markierten Verbindungen $B_{10}H_{10-n}I_n^{2-}$ mit Auftrennung in geometrische Isomere.

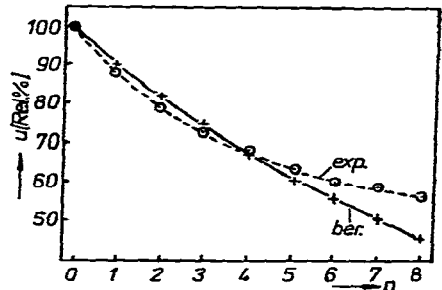


Fig. 5. Abhängigkeit der relativen Ionenbeweglichkeit u von der Ionenmasse in der homologen Reihe $B_{10}H_{10-n}Cl_n^{2-}$.

Ionophoretische Isomerentrennung

Nach längerer Ionophoresedauer beobachtet man bei den leichteren Bromierungsprodukten zunächst Zonenverbreiterungen und danach Andeutungen für Aufspaltungen (Fig. 3). Bei den Jodohydroboraten, die bis zu 4 I-Atome enthalten, bilden sich mehrere gut aufgetrennte Unterzonen aus (Fig. 4), die sich separat ausschneiden lassen. Die daraus isolierten Verbindungen ergeben jeweils die gleichen Analysenwerte, so dass es sich um geometrische Isomere handelt. Die genaue Untersuchung der einzelnen Substitutionsschritte hat das bestätigt. Über den Bildungsmechanismus und die Zuordnung der Isomeren wird an anderer Stelle¹⁰ berichtet.

Der Trennerfolg wird mit der unterschiedlichen Molekülgestalt der Isomeren erklärt. Die Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von der Ionenform ist an organischen Verbindungen genauer studiert worden¹¹. Kugelförmige Ionen wandern im elektrischen Feld schneller als gleich schwere Teilchen mit länglich ellipsoider Gestalt. $1-B_{10}H_9I^{2-}$ (Zone 1b, Fig. 4) ist im Vergleich zu $B_{10}H_{10}^{2-}$ stabförmig um 20% verlängert, während $2-B_{10}H_9I^{2-}$ (Zone 1a, Abb. 4) eine kompaktere Gestalt aufweist und deshalb erwartungsgemäss etwas schneller wandert. Mit zunehmendem Jodierungsgrad wird der Einfluss der Substituenten auf die Molekülgeometrie zwar geringer, die experimentell gefundenen Trenneffekte lassen sich aber ebenfalls aus der Ionenform erklären.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

ZUSAMMENFASSUNG

Die hochspannungsiophoretische Trennung von Gemischen der Halogenohydroborate $B_{10}H_{10-n}X_n^{2-}$; $X = Cl, Br, I$; $n = 1-9$, gelingt, weil die Ionenbeweglichkeiten mit steigendem Halogenierungsgrad schrittweise abnehmen. Auf den Pherogrammen lassen sich die Zonen durch Besprühen mit Acridinhydrochloridlösung sichtbar machen, und die einzelnen Spezies der homologen Reihen werden in reiner Form isoliert. Bei einigen Jodohydroboraten gelingt auf Grund der unterschiedlichen Molekülgestalt die ionophoretische Trennung der geometrischen Isomeren.

LITERATUR

- 1 W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia und E. L. Muettterties, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 159.
- 2 W. Preetz, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 11 (1969) 375.
- 3 W. Preetz und H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 407 (1974) 1.
- 4 K.-G. Bührens und W. Preetz, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 89 (1977) 195
- 5 B. M. Graybill, J. K. Ruff und M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2669
- 6 M. F. Hawthorne und R. L. Pilling, *Inorg. Syn.*, 9 (1967) 16.
- 7 J. M. Markloun, W. V. Hongh und G. T. Hefferan, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1196.
- 8 W. Preetz und H. Homborg, *J. Chromatogr.*, 54 (1971) 115.
- 9 W. H. Knoth, J. C. Sauer, H. C. Miller und E. L. Muettterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1964) 115.
- 10 K.-G. Bührens und W. Preetz, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 89 (1977) 412.
- 11 J. T. Edward und D. Waldron-Edward, *J. Chromatogr.*, 20 (1965) 563.