

Über die Umsetzung von Chloriden der Seltenen Erden mit Lithiumborhydrid

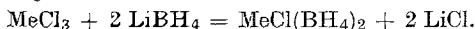
Von

A. Brukl und K. Rossmannith

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 8. Juni 1959)

Durch Reaktion von wasserfreiem Samarium- bzw. Yttriumchlorid mit Lithiumborhydrid in Tetrahydrofuran konnten erstmalig Chlorid-di-borhydride der Seltenen Erden mit nur wenig Verunreinigung isoliert werden. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung:



Bei Lanthan konnte kein Umsatz festgestellt werden, dagegen scheint Dysprosium der Reaktion zugänglich zu sein.

Obwohl die Borhydride* von Zirkonium, Thorium, Uran(IV) und Titan(III) als thermisch stabile, sublimierbare Verbindungen bekannt sind¹, konnten wir in der Literatur keinen Hinweis finden, daß Boranate der Seltenen Erden und des Yttriums existieren oder daß nach ihnen gesucht wurde. Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Darstellung derartiger Verbindungen zu versuchen, da sich die Boranate allgemein durch interessante Eigenschaften auszeichnen.

Von den verschiedenen Methoden, die zur Herstellung von Borhydriden angewandt worden sind, erschien uns der doppelte Umsatz in Lösung, weil allgemeiner anwendbar, am vorteilhaftesten, wofür wir die wasserfreien Chloride der Seltenen Erden als Ausgangsmaterial wählten (Yttrium sollte wegen seiner großen chemischen und kristallchemischen Ähnlichkeit mit den Lanthaniden mituntersucht werden). Da Vorversuche ergeben hatten, daß trockene Oxychloride die Reak-

* Von *E. Wiberg* ist die Bezeichnung Boranate, von *H. I. Schlesinger* der Name Borhydride vorgeschlagen worden. Die beiden Ausdrücke werden in der vorliegenden Arbeit synonym verwendet.

¹ *H. Hoekstra* und *J. J. Katz*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2488 (1949).

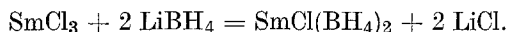
tion nicht stören, war es nicht notwendig, von ganz reinen Chloriden auszugehen; besonderer Wert mußte nur auf Abwesenheit von Wasser gelegt werden. Infolgedessen konnten wir zur Herstellung der wasserfreien Chloride die Erhitzung mit Ammonchlorid im Vakuum² unter verbesserten Vorsichtsmaßnahmen verwenden (s. exper. Teil). Obgleich nach Literaturangaben³ auf diese Weise nur die Chloride der Elemente Lanthan bis Praseodym herstellbar sein sollten, gelang es doch, auch einigermaßen reines Samarium- und Yttriumchlorid zu erhalten.

Über die Löslichkeit der wasserfreien Chloride der Erden in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln ist sehr wenig bekannt, so daß wir orientierende Versuche zur Ermittlung des Löslichkeitsverhaltens durchführten. Hierbei erwiesen sich die Chloride in absolutem Diäthyläther als praktisch unlöslich. Auf der Suche nach einem geeigneten Lösungsmittel fanden wir eine nicht unbeträchtliche Löslichkeit in Tetrahydrofuran, welche von Lanthan zu Samarium hin zunimmt. Bei Zimmertemperatur lösen sich etwa 0,1 g Lanthanchlorid bzw. 0,8 g Samariumchlorid in 100 ml Lösungsmittel; die Werte schwanken jedoch etwas mit der Reinheit des Tetrahydrofurans. Wegen dieser guten Löslichkeit begannen wir die Versuche mit Samarium, das in großer Reinheit zur Verfügung stand, und wählten als zweite Komponente das reaktionsfähige, jedoch nicht schwer zu handhabende Lithiumborhydrid. Zunächst wurden unter Feuchtigkeitsausschluß filtrierte Lösungen der beiden Ausgangsstoffe in verschiedenen Verhältnissen (1:2 bis 1:3) unter Rühren in einer Schutzgasatmosphäre zusammengebracht (bei allen Versuchen war Luftfeuchtigkeit und vorsichtshalber auch Luftsauerstoff sorgfältig ausgeschlossen). Es trat Reaktion ein, erkennbar an der Vertiefung der blaßgelben Farbe, jedoch fiel kein Niederschlag aus, da Lithiumchlorid und das gebildete Produkt in Tetrahydrofuran offenbar gut löslich sind. Es gelang jedoch, Niederschlagsbildung zu erreichen, als der größte Teil des Lösungsmittels bei Normaldruck abdestilliert und unter Rühren Benzol zugetropft wurde. Der Niederschlag erwies sich bei richtiger Ausführung als praktisch erdenfrei. Wegen dieser guten Löslichkeit des gebildeten Produktes in Tetrahydrofuran führten wir später die Reaktion so durch, daß wir die festen Ausgangsstoffe in der Apparatur mit Tetrahydrofuran übergossen, wobei Auflösung eintrat, obgleich die verwendete Menge Lösungsmittel für die Auflösung des Samariumchlorids allein nicht hingereicht hätte. Die Gewinnung des Produkts aus der benzolischen Lösung gelang durch Einengen und Fällen mit Diäthyläther, wobei ein schön kristalliner, gelber Niederschlag ausfiel, der unter Stickstoffdruck abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden konnte.

² J. B. Reed, B. S. Hopkins und L. F. Audrieth, *Inorg. Synth.*, I, S. 28 New York, 1939.

³ J. H. Freeman und M. L. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 7, 224 (1958).

Nach Ausarbeitung geeigneter Analysenvorschriften wurden alle Produkte genau untersucht. Der Verlauf der Umsetzung läßt sich danach durch die Gleichung wiedergeben:



Damit stimmt sowohl die Menge als auch die Zusammensetzung der Niederschläge überein. Die Reaktion verläuft aber nur glatt bei einem Verhältnis der Ausgangskomponenten von 1:2; bei einem solchen von etwa 1:3 gelingt es nur sehr schwer, das Produkt zum Kristallisieren zu bringen. Offenbar wirkt der Überschuß des nicht umgesetzten Lithiumborhydrids hemmend, doch ist die Möglichkeit der Bildung eines öligen oder sehr schwer kristallisierbaren Triboranats noch nicht als widerlegt anzusehen. Das erhaltene kristalline Produkt, das im Sinne obiger Gleichung als Samarium(III)-chlorid-diboranat aufzufassen ist, ist bis mindestens 80° C in Stickstoff stabil, wird aber durch feuchte Luft rasch unter Gasentwicklung zersetzt.

Um nun festzustellen, ob die Reaktion von allen Elementen der Seltenen Erden gegeben wird, versuchten wir zunächst, wasserfreies Lanthanchlorid in der angegebenen Weise umzusetzen; es trat aber selbst beim Kochen am Rückfluß keine Auflösung und Umsetzung des Chlorids ein. Bevor jedoch daraus geschlossen werden kann, daß Lanthan der Reaktion überhaupt nicht zugänglich ist, müssen weitere Versuche abgewartet werden. Hingegen konnte mit Yttriumchlorid unter den gleichen Bedingungen wie bei Samarium eine Reaktion erreicht werden; das erhaltene Produkt hatte die Zusammensetzung $\text{YCl}(\text{BH}_4)_2$ und verhielt sich analog wie die Samariumverbindung. Allerdings war hier mehr Lithiumchlorid mitgefallen. Da das ausgewählte Yttriumpräparat absichtlich von Dysprosium nicht ganz gereinigt worden war, hatten wir die Möglichkeit, die gefärbte Dysprosiumverbindung als Indikator zu verwenden, um zu unterscheiden, ob ein ausfallender Niederschlag noch überwiegend aus Lithiumchlorid bestand. Andererseits konnte aus dem Konstantbleiben des mittleren Molekulargewichts bei der Reaktion geschlossen werden, daß auch Dysprosium Boranate bildet und daß keine Fraktionierung eintritt.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß die wasserfreien Chloride gewisser Seltener Erden mit Lithiumboranat zu Chlorid-diboranaten reagieren, die isoliert werden können. Wenn auch vorerst ein geringer Lithiumchloridgehalt nicht zu entfernen war, so sollen weitere Versuche die Verbesserung der Darstellung, die Herstellung weiterer Verbindungen und ihre genauere Untersuchung zum Ziel haben.

Analoge Chlorid-Boranate sind auch als Zwischenprodukte bei der Darstellung von Aluminiumboranat aus Aluminiumtrichlorid und Lithium-

boranat wahrscheinlich gemacht worden⁴. Eine Verbindung, bei der der Ersatz des Chlors durch BH_4 wie bei den beschriebenen Erdverbindungen nicht vollständig verlaufen ist, haben *E. Wiberg* und *H. Nöth* im $\text{TlCl}(\text{BH}_4)_2$ dargestellt, das allerdings schon oberhalb -95°C zersetzlich ist⁵ und die einzige bisher bekannte Boranatverbindung des $\text{Tl}(\text{III})$ darstellt.

Wir möchten noch bemerken, daß es uns gelungen ist, durch Umsatz von Samariumchlorid mit Lithiumaluminiumhydrid einen gelben, kristallinen Niederschlag zu erhalten, welcher stark verunreinigt, aber sicher chlorhaltig war und dessen Reindarstellung und Aufklärung nochmals untersucht werden soll.

Experimenteller Teil

Herstellung der Chloride: Das verwendete Lanthan- und Samariumoxyd war von sehr hoher Reinheit, das Yttriumoxyd wies absichtlich einen beträchtlichen Gehalt an Fremderden auf (vor allem Dysprosium. Das mittlere Atomgewicht betrug rund 97). Die Apparatur entsprach im wesentlichen den Angaben von *Reed*, *Hopkins* und *Audrieth*² für dieses schon lange bekannte Verfahren. 13,5 g Oxyde wurden mit etwas Wasser übergossen, in 25 ml konz. Salzsäure gelöst, 25 g Ammoniumchlorid p. A. eingerührt und auf freier Flamme unter stetem Rühren vorsichtig zur Trockene gedampft. Sodann kam die ganze Masse in den 500 ml-Rundkolben der Apparatur, nach Erreichung des Vakuums von 0,5 mm wurde langsam auf 340°C angeheizt und so lange bei dieser Temperatur belassen, bis kein Ammoniumchlorid mehr wegsublimierte (Gesamtdauer etwa 8 Stdn.). Die so erhaltenen wasserfreien Chloride gaben mit *Neflers* Reagens keine Reaktion mehr und zeigten beim Lösen in Wasser nur geringe Opaleszenz. Die Beimengung von Oxychlorid, die dadurch angezeigt wird, störte bei unseren Präparationen nicht, da die Oxychloride bei der Reaktion in Tetrahydrofuran (THF) zurückblieben.

Die verwendeten *Lösungsmittel* Diäthyläther und Benzol waren in üblicher Weise gereinigt und standen über Natriumdraht. Das THF mußte nach Vorreinigung mit NaOH meist je sechsmal mit Natrium am Rückfluß gekocht und anschließend destilliert werden, ehe es genügend rein war. Lithiumboranat, ein käufliches Präparat, hatte nach H_2 -Bestimmungen (siehe unten) einen Gehalt von etwa 90%. Die Handhabung des LiBH_4 erfolgte ebenso wie die der wasserfreien Chloride und der erhaltenen Reaktionsprodukte in einem mit Gummihandschuhen versehenen Trockenkasten, dessen Inneres mit trockenem N_2 gespült werden konnte und in dem der Feuchtigkeitsgehalt durch P_2O_5 sehr niedrig gehalten wurde.

Die zu den Umsetzungen benützte *Apparatur* bestand aus einem 500 ml-Rundkolben mit drei Hälsen, von denen der mittlere mit einem Stopfen verschlossen war; im zweiten befand sich ein Tropftrichter von 150 ml Inhalt, während der dritte mit einem Filterrohr mit Fritte und einem Vorlagegefäß in Verbindung stand. Sämtliche Verbindungen bestanden aus Schliften. Während der Reaktion konnte mit Hilfe eines Magnetrührers gut gerührt werden; der mittlere Hals gestattete das Abdestillieren von Lösungsmittel

⁴ *H. I. Schlesinger*, *H. C. Brown* und *E. K. Hyde*, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 209 (1953).

⁵ *E. Wiberg* und *H. Nöth*, *Z. Naturforsch.* **12 b**, 63 (1957).

über eine Schliffrücke und einen absteigenden Kühler, wobei die Erhitzung mit einer elektrischen Heizhaube erfolgte. Die ganze Apparatur war über eine Eisenstange an einem Stativ so befestigt, daß sie um eine horizontale Achse gekippt werden konnte und so eine Filtration über die Fritte in das Vorlagegefäß ermöglichte. Die Anordnung konnte in beliebiger Richtung mit Bombenstickstoff gespült werden, der über aktivem Kupfer auf Kieselgur bei 160° von Sauerstoff und durch einen Trockenturm mit Silikagel von Feuchtigkeit befreit war. Sämtliche Operationen wurden unter Durchleiten von Stickstoff ausgeführt; besonders wenn die Apparatur geöffnet werden mußte, z. B. um den Tropftrichter zu füllen, erfolgte dies unter Gegenleiten von Stickstoff, um das Eindringen feuchter Außenluft zu verhindern.

Umsetzung mit Samariumchlorid

Nach verschiedenen Versuchen hatte sich folgende Arbeitsweise bewährt: 3,0 g SmCl_3 (11,7 mM) und 0,6 g LiBH_4 (27,5 mM, Verhältnis 1:2,3) wurden einzeln in der Trockenkammer in ein Wägegglas eingewogen und in der gut getrockneten und gespülten Apparatur mit trockenem THF übergossen. Nach längerem Rühren trat Auflösung ein, der geringe zurückbleibende Rest wurde über Kieselgur, die sich auf der Fritte befand und die vorher mit Säure gewaschen und ausgeglüht war, unter N_2 -Druck abfiltriert. Diese Arbeitsweise war nötig, weil der Niederschlag sehr feindispers war und durch die relativ grobe Fritte allein nicht zurückgehalten werden konnte. Die blanke gelbe THF-Lösung brachten wir in die gereinigte und gut getrocknete Apparatur zurück und destillierten vorsichtig den größten Teil des Lösungsmittels ab, bis nur mehr ein geringer Rest einer öligen, gelben Flüssigkeit zurückblieb. Die Entfernung des Lösungsmittels wurde durch einen in Destillationsrichtung geleiteten Stickstoffstrom erleichtert. Bei Zutropfen von 50 ml Benzol unter Rühren fiel die Hauptmenge Lithiumchlorid aus. Nach Abdestillieren bis auf etwa 20 ml, um das restliche THF zu entfernen, wurden nochmals 75 ml Benzol zugefügt und über Nacht stehen gelassen. Nach Abfiltrieren des Niederschlags und Waschen mit Benzol (R_1) wurde die Lösung erneut in die gereinigte und gut getrocknete Apparatur zurückgebracht, die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert und unter Rühren 75 ml trockener Äther zugetropft, wobei ein gelbes, kristallines Produkt ausfiel (R_2), das mit Äther gewaschen und an der durch einen vorgeschalteten Trockenturm geschützten Ölpumpe trockengesaugt werden konnte.

Zur Analyse (bezüglich der Durchführung siehe unten) wurden die Filterrückstände R_1 , R_2 vorsichtig in Wasser und verd. H_2SO_4 gelöst. Das entweichende Gas leiteten wir zur Verhinderung des Entweichens von Diboran durch eine mit sehr verdünntem H_2O_2 beschickte Waschflasche, deren Inhalt mit der Hauptlösung vereinigt wurde. Das Ganze wurde auf 250 ml aufgefüllt und zur Analyse aliquote Teile entnommen. Wir bestimmten darin B, Sm, Li und Cl. Andererseits setzten wir aus zwei Proben der Festsubstanz R_2 den Wasserstoff in Freiheit und analysierten die Restlösung auf B und Sm. Die Analysen der Lösung ergaben folgende Werte in mM:

	B	Sm	Cl	Li
R_1	0,41	0,25	14,9	14,6
R_2	12,0	6,50	10,2	3,62
	11,9	6,55	10,2	3,83

Das ergibt für den ersten Rückstand praktisch reines LiCl , für das Produkt R_2 nach Abzug des LiCl eine Verbindung von der Formel: $\text{Sm}_{1,0}\text{Cl}_{1,0}\text{B}_{1,85}$.

Nach Aufteilung auf die verschiedenen Verbindungen ergab sich folgendes Bild:

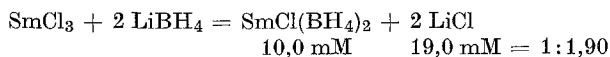
	LiCl	SmCl(BH ₄) ₂
R ₁	14,6 mM	0,3 mM
R ₂	3,70 mM	6,50 mM
	= 0,16 g	= 1,4 g

während die Wasserstoffbestimmungen folgende Formel lieferten:

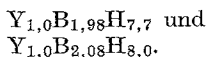
1. Sm_{1,0}B_{2,0}H_{8,1}
2. Sm_{1,0}B_{1,93}H_{8,2}

Bei R₂ fehlten 7,7% Bor, was trotz der angewendeten Vorsichtsmaßregeln bei B-reichen Gemischen oft der Fall war.

Wie ersichtlich, tritt eine, wenn auch nicht vollständige Abtrennung des LiCl von dem erhaltenen Produkt ein (das letztere enthält noch 11 Gew.% LiCl). Dennoch erscheint die Formel gut gesichert, da eine andere Zuordnung nicht möglich ist. Die Gesamtbilanz (mit den Wasserstoffbestimmungen und dem in der ätherischen Lösung verbliebenen Rest) ergibt eine Bestätigung des Umsatzes:



Zum Versuch mit Yttrium setzten wir 2,3 g YCl₃ (11,4 mM) mit 0,6 g LiBH₄ (27,5 mM, Molverhältnis 1:2,4) in 50 ml THF um. Die Durchführung des Versuches erfolgte wie oben beschrieben, es fiel jedoch viel Produkt zusammen mit dem LiCl aus, so daß es nötig war, 2 ml THF zuzufügen. Das mit Äther gefällte Produkt zeigte sowohl bei der Analyse in Lösung als auch bei der Wasserstoffbestimmung die analoge Zusammensetzung wie die Samariumverbindung, jedoch waren hier noch 21 Gew.% LiCl vorhanden. Die Zusammensetzung war nach Abzug des LiCl Y_{1,0}Cl_{0,95}B_{1,97}, die Wasserstoffbestimmungen ergaben



Die Gesamtbilanz bestätigte durch das Verhältnis Y:LiCl = 1:2,18 die Reaktionsgleichung.

*Durchführung der Analysen***

1. Aus der Lösung wurde in einem aliquoten Teil die Borsäure durch Destillation als Methylester abgetrennt und durch Titration mit Barytlauge gegen Phenolphthalein unter Zusatz von Mannit nach *G. Schulek* und *E. Vastagh*⁶ bestimmt. Die dort beschriebene Destillationsapparatur bewährte sich auch bei uns. Aus der zurückbleibenden Lösung wurde die Hauptmenge H₂SO₄ durch Abrauchen entfernt, die Erden durch Fällung mit NH₃ abgetrennt, der Niederschlag in HNO₃ gelöst, die Lösung auf pH 3—4 gebracht und durch Einfließenlassen in Ammonoxalat-Oxalsäure 1:1 die Oxalate gefällt. In diesen bestimmten wir die Erden durch Verglühen zum Oxyd.

** Wir danken Frau cand. phil. *E. Muckenhuber* für Ausarbeitung und Durchführung der Analysen.

⁶ *E. Schulek* und *G. Vastagh*, Z. analyt. Chem. **84**, 167 (1931); **87**, 165 (1932).

Aus dem Filtrat von der Hydroxydfällung wurde das Li in üblicher Weise als Sulfat bestimmt. Dieses Verfahren war mit einer Eichlösung bekannten Gehaltes überprüft worden und ergab zufriedenstellende Resultate; auch bei kleinen Auswaagen überstiegen die Fehler nicht 2 Rel. %.

2. Zur Wasserstoffbestimmung wurden kleine Anteile der trockenen Substanz in der Trockenkammer in ein Gasentwicklungsgefäß mit eingeschmolzenem Becherglas gebracht, in letzteres 5 ml eines Gemisches aus THF und 15% Wasser gefüllt, das Gefäß mittels eines gut gefetteten Schliffs mit einer Hg-gefüllten Gasbürette verbunden und durch Neigen des Gefäßes die Zersetzung durchgeführt. Der entwickelte Wasserstoff konnte mit Hilfe des seitlich angebrachten Korrektionsrohres genau gemessen werden. Aus der zurückbleibenden Lösung bestimmten wir wie unter 1. B und Sm bzw. Y.