

Über die Umsetzung von Chloriden der Seltenen Erden mit Lithiumborhydrid, 2. Mitt.

Von

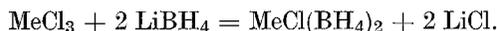
K. Rossmannith und E. Muckenhuber

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 24. März 1961)

Durch Reaktion der wasserfreien Chloride von Gd, Tb, Dy, Er und Yb mit Lithiumborhydrid in Tetrahydrofuran wurden nach einer verbesserten Methode die Chlorid-di-borhydride dieser Elemente isoliert. Die entsprechende Verbindung des Eu(III) zerfällt schon in der Kälte unter Reduktion; in der Wärme erfolgt der Umsatz nach der Gleichung: $\text{EuCl}_3 + \text{LiBH}_4 = \text{EuCl}_2 + \text{LiCl} + \frac{1}{2} \text{B}_2\text{H}_6 + \frac{1}{2} \text{H}_2$.

In einer früheren Arbeit¹ ist die Darstellung von Samarium- und Yttriumchlorid-di-borhydrid (die Ausdrücke Borhydrid und Boranat sollen auch in dieser Arbeit synonym stehen und wegen ihrer Kürze an Stelle der exakteren Bezeichnung Tetrahydridoborat verwendet werden) durch Umsatz der wasserfreien Chloride mit Lithiumborhydrid in Tetrahydrofuran (THF) beschrieben worden, welcher nach der Gleichung verläuft:



Zweck der vorliegenden Arbeit war es, die ursprüngliche Methode zu verbessern und zu versuchen, derartige Verbindungen auch von anderen Lanthanidenelementen herzustellen.

Bei der Prüfung der Methode zur Herstellung der Chlorid-di-boranate ergaben Versuche, daß bei einem Molverhältnis der Ausgangsstoffe von etwa 1:2 praktisch ausschließlich das gesuchte Produkt entsteht, daß aber die isolierbare Menge von der Vollständigkeit der LiCl-Entfernung abhängt. Letztere war bei der Sm- und Y-Verbindung durch weitgehendes Abdampfen des Lösungsmittels und Zugabe von Benzol erreicht worden. Da die Löslichkeit der Chlorid-di-boranate der höheren Lanthaniden in Benzol mit steigender Ordnungszahl abnimmt, mußte hier die Benzolmenge vergrößert werden.

¹ A. Brukl und K. Rossmannith, Mh. Chem. **90**, 481 (1959).

Da weitere Versuche ergaben, daß die an sich bedeutende Löslichkeit von LiCl in THF (bei Zimmertemp. 4 g in 100 ml Lösung) in der Hitze abnimmt, wurde das LiCl in der Wärme abfiltriert und dieser Vorgang, wenn nötig, wiederholt. Die Isolierung der gebildeten Verbindungen erfolgte wie früher durch Zusatz von Äther zur stark eingeeengten Benzollösung; hierbei wirkte ein Überschuß des Äthers etwas lösend auf die ausgefällten Produkte und führte sodann (oft schon gleichzeitig) unter Schichtenbildung zur Ausscheidung eines schweren Öls, welches aus einer Lösung von Chlorid-di-borhydrid und LiCl in THF bestand. Durch Waschen mit Äther konnte das Produkt davon weitgehend befreit und so die Reinheit erhöht werden.

Nach Erprobung dieser Verbesserungen am Beispiel der Yttriumverbindung gelang es uns, die Chlorid-di-borane von Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Erbium und Ytterbium mit Ausbeuten zwischen 28 und 58% zu isolieren; die Produkte wiesen zwischen 3,2 und 12,9 Gewichtsprozent LiCl auf. Die neuen Verbindungen sind kristalline, unter Feuchtigkeitsausschluß relativ stabile Produkte, die noch Äther oder THF in ziemlich fester Bindung enthalten dürften. Schon mit geringsten Mengen Wasser, auch mit Wasserdampf von geringem Druck, erfolgt rasche Zersetzung. In einem typischen Versuch wurde zum Beispiel die Y-Verbindung nach 24stdg. Stehen über Kupfersulfat-pentahydrat zu etwa 65% zersetzt, gemessen an der Verringerung des Wasserstoffwertes, wobei kein Borverlust auftrat; die weitere Zersetzung schritt dann nur mehr langsam fort (analoge Resultate erhielten wir auch bei den Verbindungen des Gd und des Dy).

Die wasserfreien Chloride von Ce(III), Pr und Nd lösten sich jedoch in Gegenwart von Lithiumboranat in THF nicht nennenswert auf; ebenso wie schon früher beim La erfolgte auch hier unter den gewählten Bedingungen kein Umsatz. Es dürfte dies mit der sehr geringen Löslichkeit der genannten Chloride in THF zusammenhängen.

Das wasserfreie Chlorid des Eu schien zwar mit LiBH₄ in THF ein Chlorid-di-borhydrid zu bilden, das jedoch schon beim Stehen in der Kälte, rascher in der Hitze unter Ausscheidung von unlöslichem EuCl₂ zerfiel. Bei der Durchführung unter Kochen am Rückfluß wurden die Analysenresultate durch folgende Gleichung gut wiedergegeben:



Interessant ist, daß das gebildete Diboran weitgehend in Lösung verblieb und hier nach der Zersetzung mit Säure als Bor gefunden wurde.

Experimenteller Teil

Die Reinigung der Lösungsmittel, die Darstellung der wasserfreien Chloride und die zum Umsatz verwendete Apparatur sind schon in Fußnote 1 beschrieben worden. Für die Entwässerung des Tetrahydrofurans (THF) erwies es sich als besser, das über Na vorgetrocknete Präparat 1- bis 2mal mit frischem Na-Draht unter Rückfluß zu kochen und sodann zu destillieren, schließlich den-

selben Vorgang mit etwas technischem CaH_2 zu wiederholen. Das absolute THF wurde über frischem Na-Draht aufbewahrt.

Nach verschiedenen Variationen bei den einzelnen Versuchen bewährte sich folgende verbesserte Methode am besten:

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Sämtliche Operationen (Vermischung, Filtration, Rückgießen, Destillation) wurden wegen der großen Wasserempfindlichkeit unserer Präparate unter trockenem, O_2 -freiem Stickstoff bzw. mit dessen Hilfe ausgeführt (vgl. Fußnote 1).

Das wasserfreie Erdchlorid und die entsprechende Menge LiBH_4 (meist im Molverhältnis 1:2,2) wurden im N_2 -gespülten Schutzkasten eingewogen, im N_2 -Gegenstrom in die Apparatur eingefüllt und unter Rühren vorsichtig mit 60 ml THF übergossen (anfangs erfolgte exotherme Solvatbildung). Hierbei ging bei Eintritt der Reaktion alles in Lösung, es hinterblieb nur ein geringer Rest von etwa 5% des Chlorids (Oxidchlorid, Niederschläge aus restlichen Verunreinigungen des THF und des LiBH_4). Der Niederschlag wurde unter N_2 -Druck über eine dünne Schicht trockener Kieselgur filtriert, die Lösung unter N_2 -Schutz in die gereinigte, getrocknete und mit N_2 gespülte Apparatur zurückgebracht, das THF bis auf einen geringen Rest abdestilliert, 150 ml absolutes Benzol unter gutem Rühren zugegeben, etwa 20 ml davon abdestilliert und das ausgeschiedene LiCl noch warm abfiltriert. Nachdem wir das Filtrat in die gereinigte Apparatur zurückgebracht hatten, destillierten wir das Benzol bis auf etwa 50 ml ab; wenn hierbei zu Beginn noch etwas LiCl ausfiel, so mußte dieses abfiltriert werden. In die erkaltete Lösung wurde unter gutem Rühren vorsichtig Diäthyläther eingetropft (meist waren 10 bis 20 ml nötig), bis das Chlorid-di-boranat als kristalliner Niederschlag ausfiel (ein Überschuß an Äther wirkte lösend auf die Verbindung und förderte die Ölbildung). Das Produkt wurde abfiltriert, gut mit Äther gewaschen, die Fritte samt Niederschlag an der rotierenden Ölpumpe unter Vorschaltung einer mit Alkohol-Trockeneis gekühlten Falle getrocknet und das Präparat im N_2 -Schutzkasten in das Aufbewahrungsgefäß gefüllt.

Bestimmung der Löslichkeit von LiCl in THF

Wasserfreies LiCl wurde durch Vermischen des wasserhaltigen Salzes mit der doppelten Gewichtsmenge NH_4Cl und Absublimieren des letzteren im Vak. in gleicher Weise hergestellt wie die wasserfreien Chloride der Seltenen Erden. Etwa 5 g davon brachten wir in den Dreihalskolben der Apparatur und übergossen unter gutem Rühren mit 75 ml THF; hierbei zeigte sich in der Kälte eine beträchtliche Löslichkeit, die aber beim Erwärmen abnahm. Nach halbtägigem Stehen bei Raumtemperatur wurde abfiltriert und dem Filtrat mit einer Druckpipette aliquote Teile zur Analyse entnommen. Es ergab sich eine Löslichkeit von 4,0 g/100 ml Lösung bei 23° C.

Soweit nicht anders vermerkt, erfolgten alle Darstellungen wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift beschrieben; die angewandten Analysenmethoden wurden schon in Fußnote 1 angeführt. Ebenso wie dort führten wir mit einem Teil eines jeden Präparates die Naßanalyse auf Erde, Bor, Chlor und Lithium aus und ermittelten nach Abzug des LiCl das Molverhältnis. Bestimmungen des aktiven H mit nachfolgender Bor- und Erdenbestimmung lieferten das Verhältnis Erde zu B zu H. Alle angegebenen Analysendaten sind Mittelwerte aus gut übereinstimmenden Doppelbestimmungen; die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Chlorid.

Abkürzungen: Zus. = Zusammensetzung; Naßan. = Naßanalyse; H-Best. = Wasserstoffbestimmung; Gew.% LiCl = Gewichts% an LiCl, bezogen auf solvatfreies Produkt.

Versuche zur Darstellung von Ce-, Pr- und Nd-Boranaten

Ansatz je 2,6 g CeCl_3 , 2,6 g PrCl_3 und 5,25 g NdCl_3 mit LiBH_4 im Molverhältnis 1:2,2. Die Chloride gingen auch bei längerem Rühren in THF nicht in Lösung, im Filtrat fanden sich nur 0,02 bis 0,03 g des jeweiligen Chlorids.

Verbesserte Darstellung von $\text{YCl}(\text{BH}_4)_2$

Ansatz 5,6 g YCl_3 (27,5 mM), 1,2 g LiBH_4 (1:2,0), 75 ml THF. Das LiCl wurde das erste Mal nach Stehen über Nacht, das zweite Mal gleich abfiltriert. Die Fällung des Produktes erfolgte mit 50 ml Äther; kristalliner, farbloser Stoff.

Werte in mM:	Y	B	Li	Cl	H	Zus.
Naßan.	3,00	5,58	1,69	5,00		$\text{Y}_{1,00}\text{B}_{1,86}\text{Cl}_{1,10}$
H-Best.	0,120	0,235			0,990	$\text{Y}_{1,00}\text{B}_{1,96}\text{H}_{8,25}$

Die Ausbeute betrug 51,6% mit 12,9 Gew. % LiCl.

Darstellung von $\text{GdCl}(\text{BH}_4)_2$

Ansatz 5,5 g GdCl_3 (20,9 mM), 1,0 g LiBH_4 (1:2,2). Das LiCl wurde zweimal abgeschieden wie bei Y, Fällung der Substanz erfolgte mit 30 ml Äther. Diese war kristallin und farblos.

Werte in mM:	Gd	B	Li	Cl	H	Zus.
Naßan.	3,63	7,24	2,02	5,53		$\text{Gd}_{1,00}\text{B}_{1,99}\text{Cl}_{0,97}$
H-Best.	0,350	0,690			2,35	$\text{Gd}_{1,00}\text{B}_{1,97}\text{H}_{8,71}$

Die Ausbeute betrug 58,7% mit 9,5 Gew. % LiCl.

Darstellung von $\text{TbCl}(\text{BH}_4)_2$

Ansatz 5,5 g TbCl_3 (20,7 mM), 1,0 g LiBH_4 (1:2,2)

Das LiCl wurde nur einmal abgeschieden, wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift beschrieben. Die Fällung des kristallinen, farblosen Produktes erfolgte mit 15 ml Äther

Werte in mM:	Tb	B	Li	Cl	H	Zus.
Naßan.	1,85	3,54	1,40	3,14		$\text{Tb}_{1,00}\text{B}_{1,91}\text{Cl}_{0,94}$
H-Best.	0,123	0,245			1,06	$\text{Tb}_{1,00}\text{B}_{1,99}\text{H}_{8,61}$

Die Ausbeute betrug 47,6% mit 12,5 Gew. % LiCl.

Darstellung von $\text{DyCl}(\text{BH}_4)_2$

Ansatz 5,5 g DyCl_3 (20,5 mM), 1,0 g LiBH_4 (1:2,2). Das LiCl wurde wie bei Y 2mal abgeschieden, die Fällung des Präparates erfolgte mit 50 ml Äther, das Produkt war kristallin und gelb.

Werte in mM:	Dy	B	Li	Cl	H	Zus.
Naßan.	3,88	7,61	1,13	4,86		$\text{Dy}_{1,00}\text{B}_{1,96}\text{Cl}_{0,96}$
H-Best.	0,250	0,500			2,02	$\text{Dy}_{1,00}\text{B}_{2,00}\text{H}_{8,68}$

Die Ausbeute betrug 42,2% mit 7,9 Gew. % LiCl.

Darstellung von YbCl(BH₄)₂

Ansatz 5,8 g YbCl₃ (20,8 mM), 1,0 g LiBH₄ (1:2,2). Hier traten bedeutende Schwierigkeiten bei der Isolierung der Verbindung auf, da diese in Benzol nicht mehr gut löslich ist; das LiCl wurde zweimal abgeschieden, enthielt aber viel Produkt. Beim Stehenlassen des Benzolfiltrats fielen freiwillig farblose Kristalle aus, die isoliert und nur naßanalytisch untersucht wurden.

Werte in mM:	Yb	B	Li	Cl	Zus.
Naßan.	5,80	10,75	1,54	8,72	Yb _{1,00} B _{1,86} Cl _{1,24}

Die Ausbeute betrug 27,9% mit 3,2 Gew. % LiCl.

Zur Darstellung von ErCl(BH₄)₂

Ansatz 1,5 g ErCl₃ (5,5 mM), 0,26 g LiBH₄ (1:2,2).

Es wurde die gesamte zur Verfügung stehende Er-menge eingesetzt. Nach einfacher LiCl-Abscheidung entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift und Einengen der Benzollösung gelang es jedoch nicht, aus der öligen, rosa gefärbten Lösung durch Ätherzusatz Kristallisation zu erzielen; wir analysierten daher den ganzen Rückstand naßchemisch.

Werte in mM:	Er	B	Li	Cl	Zus.
Naßan.	3,65	6,90	2,05	4,21	Er _{1,00} B _{1,89} Cl _{0,59}

Es waren 9,3 Gew. % LiCl vorhanden.

Umsatz von EuCl₃ mit LiBH₄

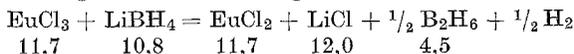
Zunächst setzten wir 3,2 g EuCl₃ (12,5 mM) und 0,58 g LiBH₄ (1:2,2) miteinander um und arbeiteten nach der allgemeinen Vorschrift. Nach der ersten Filtration resultierte eine gelbe Lösung, die schon beim Stehen in der Kälte unter leichter Gasentwicklung am Kolbenrand einen grauen Film abschied, der sich bei der Analyse als EuCl₂ erwies. Einen zweiten Versuch mit dem gleichen Ansatz führten wir daher von vornherein so durch, daß wir die Komponenten in THF 3 Stdn. unter Rückfluß erwärmten; dann wurde filtriert und Filtrerrückstand (R₁) und Filtrat (R₂) naßchemisch analysiert, wobei sich folgende Werte ergaben: (da sich während der Filtration die Fritte infolge weiterer Niederschlagsbildung und Gasentwicklung verlegte, konnte die Phasentrennung nicht vollständig durchgeführt werden).

Werte in mM:	Eu	B	Li	Cl
R ₁	12,50	11,46	10,37	27,98
R ₂	0,05	13,35	18,00	8,26

Wenn man für R₁ einen Gehalt von 0,8 mM EuOCl und 0,5 mM LiOH annimmt, so ergeben sich folgende Gehalte an den einzelnen Verbindungen:

	EuCl ₂	LiCl	LiBH ₄	B ₂ H ₆
R ₁	11,7	3,8	6,1	2,7
R ₂	0,05	8,2	9,7	1,8

Nach Abzug des überschüssigen LiBH₄ vom eingesetzten stehen die Werte im Einklang mit der Gleichung:



Das überschüssige B beider Analysen muß offenbar als B₂H₆ gerechnet werden.

Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. A. Brühl, danken wir herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein förderndes Interesse.