

Über den thermischen Abbau einiger Chlorid-di-borhydride von Seltenen Erden

Von

K. Rossmannith

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 24. März 1961)

Beim thermischen Abbau der Chlorid-di-borhydride von Samarium, Gadolinium, Terbium und Yttrium wurde von etwa 120° C an Solvattetrahydrofuran abgegeben. Zwischen 170 und 190° C erfolgte bei Gadolinium und Terbium unter Wasserstoffabgabe Umwandlung zu orangeroten, sehr wasserempfindlichen Verbindungen der Zusammensetzung $\text{MeCl}(\text{B}_2\text{H}_6)$, bei der Samariumverbindung trat offenbar unvollständige Reduktion zu $\text{Sm}_2\text{Cl}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ ein. Die Natur der neu hergestellten Verbindungen wird diskutiert.

In zwei früheren Arbeiten^{1,2} ist über die Darstellung von Chlorid-di-boranaten einer Anzahl Seltener Erdmetalle von der allgemeinen Formel $\text{MeCl}(\text{BH}_4)_2$ berichtet worden. Bei der näheren Untersuchung dieser Verbindungen erschien ihr Verhalten beim Erhitzen wichtig für die Frage, ob diese Stoffe noch Diäthyläther oder Tetrahydrofuran (THF) als Solvatomoleküle enthalten; ein weiterer Zweck der vorliegenden Arbeit war es, die thermische Stabilität der lösungsmittelfreien Verbindungen zu prüfen und ihren eventuellen Schmelzpunkt festzustellen.

Die verwendete Hochvakuumapparatur gestattete während des Erhitzens der Substanz das Abpumpen gemessener Gasmengen und das Abfangen eventuell gebildeter Flüssigkeiten; hernach konnte in demselben Gefäß die Bestimmung des in der Substanz zurückgebliebenen aktiven Wasserstoffs durch Aufkondensieren von Wasser durchgeführt werden.

Zum Studium der Reaktion waren besonders reine Präparate erforderlich; die Darstellungen wurden so sorgfältig wie möglich durchgeführt, wobei es

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

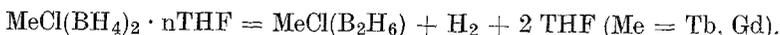
² K. Rossmannith und E. Muckenhuber, Mh. Chem. **92**, 600 (1961).

gelang, sowohl die Reinheit der Produkte als auch die Ausbeuten beträchtlich zu verbessern.

Die ersten Versuche mit der neuen Apparatur zeigten, daß bei der Gadolinium- und Terbiumverbindung etwa ab 120° C eine Flüssigkeit weggeht, die durch ihren Dampfdruck als THF identifiziert werden konnte (dies wurde später auch für Samarium- und Yttriumchlorid-di-borhydrid gezeigt). Die Substanzen erlitten hierbei keine sichtbaren Veränderungen.

Ab etwa 170° C erfolgte eine deutliche Reaktion unter Braunfärbung, wobei ein Gas abgegeben wurde, das nach seinem Verhalten gegen Wasser und nach der Gesamtbilanz hauptsächlich aus Wasserstoff bestand. Wurde die Badtemperatur langsam gesteigert und trug man die alle 10 Min. abgepumpten Gasmengen gegen die Temperatur auf, so ergab sich während der Verfärbung der Substanz ein deutliches Maximum; bei weiterem Erhitzen ging die Gasabgabe wieder zurück. Der dunkelbraune Rückstand reagierte mit Wasser zunächst rasch, dann langsamer unter Gasentwicklung; Zusatz von verdünnter Schwefelsäure führte unter weiterer Wasserstoffentwicklung zu einer klaren, reduzierenden Lösung. Aus deren Analyse ergab sich unter Berücksichtigung der abgegebenen Gasmengen, daß bei der gewählten Art der Durchführung ein zu weitgehender Abbau eintritt.

Ein Versuch mit relativ wenig Substanz, bei dem die Temperatur langsam bis zum Maximum des Druckes gesteigert und dann konstant gehalten wurde, erbrachte schließlich den Nachweis, daß bei dieser Ausführung eine einheitliche dunkelorange rote Substanz resultiert, die sich im allgemeinen so verhält wie die oben erhaltene braune, aber mehr aktiven Wasserstoff liefert, während bei der Reaktion weniger Gas abgegeben wird; das braune Produkt war daher bereits durch thermische Zersetzung unter Wasserstoffabgabe aus dem orangefarbenen hervorgegangen. Danach kann die eigentliche Umsetzung am besten durch die folgende Gleichung wiedergegeben werden:



Diese Umsetzungsgleichung konnte für Gadolinium und Terbium als zutreffend festgestellt werden; die Reaktionsprodukte wiesen die gleiche auffallende Farbe auf und zeigten analoges Verhalten bei der Wasserstoffbestimmung. Am Beispiel der Gadoliniumverbindung konnte gezeigt werden, daß diese in Diäthyläther und Benzol nicht merklich löslich ist, beträchtlich dagegen in THF; die resultierende Lösung zeigte die gleiche orangefarbene Farbe wie der Feststoff.

Durch den beschriebenen Abbau der Chlorid-di-borane war gleichzeitig gesichert worden, daß diese Verbindungen bei der verwendeten Darstellungsmethode als THF-Solvate gewonnen werden. Diese zeigen einen mit der Temperatur ansteigenden Dampfdruck, welcher bei der

Gadoliniumverbindung bei etwa 120° C 3 mm erreicht. Beim Abbau der Gadolinium- und der Terbiumverbindung wurden Werte für die Zusammensetzung der Solvate erhalten, die in der Nähe von 2 Mol THF lagen, bei Samarium dagegen ergaben sich 2,64 Mol. Da diese Zahlen außerdem durch die notwendige Dampfdruckkorrektur eine gewisse Unsicherheit aufweisen, erschien eine unabhängige Kontrolle wünschenswert. Durch Wägung eines Anteils mit darauffolgender Erdenanalyse ergaben sich für Samarium 2,57, für Gadolinium 2,06 Mol THF. Die Chlorid-di-boranate des Terbiums und des Gadoliniums werden daher bei der Darstellung als Solvate mit 2 Mol THF isoliert; die Samariumverbindung enthält entweder 2,5 Mol oder sie enthielt ursprünglich 3 Mol und gab einen Teil des Solvatäthers bei der Trocknung ab.

Eine Modifizierung des Abbaus der Terbiumverbindung, bei dem die abgegebenen Gase laufend abgepumpt wurden, wo also die Reaktion unter viel niedrigerem Druck vor sich ging, erschien für die präparative Herstellung naheliegend; sie ergab aber weniger gute Resultate. Offenbar infolge des niedrigen Druckes an dem gut wärmeleitenden Wasserstoff lag die Reaktionstemp. wesentlich höher, so daß bereits eine geringe weitere Zersetzung eintrat. Man wird daher auch für die präparative Herstellung den Abbau besser unter dem eigenen Druck durchführen.

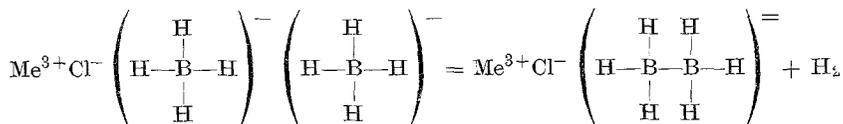
Der Abbau von Samariumchlorid-di-borhydrid verlief andersartig, offenbar bedingt durch die leichte Reduzierbarkeit dieses Ions. Nach Abgabe des THF trat schon bei etwa 150° C unter Dunkelfärbung und vorübergehendem Flüssigwerden eine Reaktion ein, die durch ein scharfes Druckmaximum gekennzeichnet war. Die Analyse des Rückstandes ergab einen bedeutenden Mindergehalt an Bor, welcher auf Abgabe von Diboran hinweist. Die gesamten Analysenwerte passen gut zu der Annahme, daß rund 60% unter Reduktion des Samariums zur zweiwertigen Stufe nach der Gleichung reagiert haben:



während der Rest (40%) $\text{SmCl}(\text{B}_2\text{H}_6)$ gebildet hat.

Das Chlorid-di-boranat des Yttriums zeigte beim Abbau nach der ähnlich verlaufenden Abgabe von THF eine scheinbar andersartige Reaktion unter Bildung eines Destillates, das jedoch noch näher untersucht werden muß.

Für die Bildung und Struktur der neuen Verbindungen wird folgende Formulierung vorgeschlagen, die sich vor allem auf die chemischen Befunde stützt:



Die orangeroten Verbindungen kämen dadurch in Parallele zu der bekannten Verbindung $K_2(B_2H_6)$, die jedoch farblos ist. Zur Klärung dieses merkwürdigen Befundes müßte daher die vorgeschlagene Struktur noch durch andere Methoden erhärtet werden.

Die exakte Benennung sollte nach den neuen Richtlinien für die Nomenklatur³ beispielsweise Terbiumchlorid-hexahydridodiborat lauten. Wenn keine Verwechslung zu befürchten ist, sollte aber auch der kürzere Name Terbiumchlorid-diborhydrid beziehungsweise -diboranat ausreichen.

Experimenteller Teil

Die zum Abbau verwendete *Apparatur* (Abb. 1) bestand aus einem Zersetzungskölbchen mit Falle und Hahn A, welches über einen Schliff am Manometerrohr V_1 befestigt werden konnte. Dieses trug das absperrbare

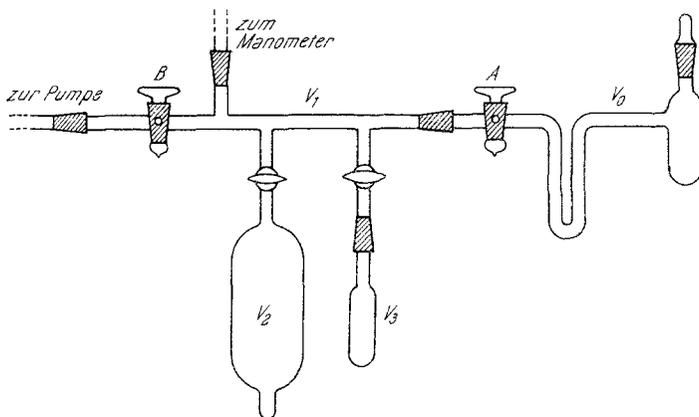


Abb. 1. Apparatur zum thermischen Abbau

Zusatzvolum V_2 und ein geschlossenes Hg-Manometer; das mit Hahn versehene Kölbchen V_3 diente zum Eindestillieren von Flüssigkeiten. Die ganze Apparatur stand über den Hahn B und eine mit Trockeneis gekühlte Falle mit einer Hg-Dampfstrahldiffusionspumpe 3 Q 6 von Schott & Gen. in Verbindung. Sämtliche Volumina waren durch Auswägen mit H_2O genau bestimmt worden; die Apparatur konnte mit getrocknetem Bombenstickstoff gefüllt werden. Die Schlifflöcher und Hähne dichtete man mit Apiezon L, ausgenommen den Schliff an der Einfüllöffnung des Zersetzungskölbchens.

Allgemeine Durchführung

Die gut ausgepumpte Apparatur wurde vor Gebrauch mit N_2 gefüllt, der Teil mit Kölbchen und Falle abgenommen, das Zersetzungsgefäß im Stickstoffschutzkasten mit dem Chlorid-di-borhydrid beschickt, der Schliff

³ Richtsätze f. d. Nomenklatur d. Anorg. Chemie, Sonderdruck Chem. Ber. Nr. 7, XLVII, 1959.

mit Apiezon T gefettet und das Ganze wieder an die Apparatur gehängt; für den Abbau nimmt man am besten 0,3—0,6 g Substanz.

Nach erneutem Evakuieren wurde die Falle am Kөлbchen mit Alkohol und Trockeneis auf etwa -75° gekühlt und Hahn B geschlossen. Mittels eines Ölbad es steigerte man langsam die Temp.; das dabei entwickelte Gas erfüllte den Raum $V_0 + V_1 + V_2$; sein Druck konnte am Manometer abgelesen werden, wobei je nach dem Stand des Hg noch eine kleine Volumskorrektur anzubringen war. Alle 10 Min. wurde der Druck abgelesen, Hahn A geschlossen und durch Öffnen von B die in $V_1 + V_2$ befindliche Gasmenge abgepumpt. Hierauf stellte sich nach Schließen von B und Öffnen von A der neue Zersetzungsdruck ein. Die abgelesenen Drucke wurden gegen die Temp. des Bades aufgetragen und ergaben die charakteristische Druck-Temperaturkurve.

Wenn der Abbau beendet war, drehte man die Heizung ab und entfernte nach einiger Abkühlung des Bades die Kühlung der Falle. Nach Ablesung des Dampfdrucks der dort angesammelten Flüssigkeit (was nur bei den ersten Versuchen nötig war) wurde diese durch Öffnen von V_2 zum Verdampfen gebracht und ihr Druck gemessen. Sodann entfernte man das Heizbad, schloß A und brachte in das Kөлbchen V_3 5 ml vorher ausgekochten Wassers (eine Entgasung im Hochvak. erwies sich als entbehrlich), fror ein und evakuierte gründlich. Inzwischen wurden die Falle und das Zersetzungskөлbchen auf -75° gekühlt, V_2 und Hahn B geschlossen, die Kühlung des Wassers entfernt und dieses durch Öffnen von A zunächst in die Falle kondensiert. Dann wurde die Kühlung der Falle entfernt und so viel H_2O in das Zersetzungskөлbchen kondensiert, daß der Boden der Falle noch durch Flüssigkeit verschlossen blieb: Nun öffnete man V_2 und entfernte langsam die Kühlung von V_0 , wobei lebhaft e Gasentwicklung einsetzte (diese Art der Durchführung ergab nach verschiedenen Versuchen immer noch die höchsten Borwerte). Nach Stehen über Nacht wurde abgelesen, die Flüssigkeit aus der Falle in das Zersetzungskөлbchen gebracht, dieses tief gekühlt und nach Einlassen von N_2 der Schliff des Kөлbchens geöffnet. Durch diesen brachte man vorsichtig 4 ml ausgekochtes H_2O und nach dem Erstarren 4 ml vorgekühlte 25proz. H_2SO_4 , schloß den Schliff und entfernte nach dem Evakuieren und Schließen von Hahn B die Kühlung. Die erneut einsetzende Gasentwicklung kam auch nach Auflösung der Substanz nicht völlig zum Stillstand. Nach 1—2 Tagen (!) wurde der Inhalt des Kөлbchens und der Falle quantitativ in einen Meßkolben übergespült.

Die *Analyse* aliquoter Teile auf Erdelement, B, Cl und Li erfolgte wie früher beschrieben¹. Die B-Werte lagen auch bei der oben beschriebenen Durchführung stets etwa 10% zu niedrig, wahrscheinlich infolge von Nebenreaktionen bei der Zersetzung der Substanz. In Lösung vorhandene reduzierbare Verbindungen (wahrscheinlich solche mit unhydrolysierten B—B-Bindungen) machten es notwendig, die für die Chloridbestimmung verwendeten Anteile mit je 0,5—1 ml 30proz. H_2O_2 zu versetzen und eine Zeitlang schwach zu kochen. Das verhinderte das Braunwerden des AgCl durch Reduktion; dennoch lagen die Werte meist um einige Prozente zu hoch. Die Reduktionswirkung der Lösung entspricht einem Restwasserstoff, der sich durch Titration mit $n/10$ -KBrO₃ in stark salzsaure Lösung gegen Methylrot einigermaßen bestimmen ließ, wobei aber der Umschlag recht schleppend erfolgte; arbeitete man in der Hitze oder mit einem Überschuß an KBrO₃ und jodometrischer Rücktitration, so ergaben sich zu hohe Werte. Sämtliche naß-

analytischen Daten sind Mittelwerte aus gut liegenden Doppelbestimmungen, nur für die Boranalysen bediente man sich des höheren Wertes.

Gasanalyse

Die bei der Reaktion bzw. auf Zusatz von H_2O und H_2SO_4 abgegebenen Gasmengen wurden aus Druck, Volum und Temp. in üblicher Weise berechnet, wobei der Wasserdampfdruck abgezogen wurde. Einige Schwierigkeiten bereitete die Ermittlung des THF: Da flüssiges N_2 nicht zur Verfügung stand, mußte Trockeneis als Kühlmittel verwendet werden; hierdurch verblieb im abgegebenen Gas ein Restdruck an THF, der zu durchschnittlich 1—1,5 mm abgeschätzt wurde. Dennoch traten meist zu niedrige THF-Werte auf, wohl vor allem infolge von Nebenreaktionen; auch lassen Adsorption und Abweichung von der Idealität auf jeden Fall kleinere Werte erwarten (man vergleiche auch die unten beschriebenen direkten Ermittlungen des THF-Gehaltes).

Herstellung der Ausgangsprodukte

Diese erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift². Besonders sorgfältige Abscheidung des LiCl in der Hitze und reichliches Waschen der Produkte erhöhte die Reinheit bedeutend. Ferner gelang es mehrmals, aus dem Filtrat der Produktabscheidung eine zweite Fraktion zu erhalten: Ersteres wurde mit etwas THF versetzt, in der Apparatur weitgehend eingedampft, 100 ml Benzol zugegeben, etwa 10 ml abdestilliert und das ausgeschiedene LiCl heiß abfiltriert; aus dem Filtrat konnte nochmals in gewohnter Weise eine Fraktion isoliert werden. Da sich zeigte, daß die LiCl-Gehalte beider Abscheidungen nahezu gleich waren, wurden sie stets vereinigt.

TbCl(BH₄)₂: Ansatz 5,4 g TbCl_3 (20,4 mM), 0,95 g LiBH_4 (1:2,13). Das erste Mal wurde mit 15 ml, das zweite mit 5 ml Äther gefällt. Die Ausbeute betrug 44,5% (bezogen auf eingesetztes Chlorid) mit 4,0 Gew% LiCl (bezogen auf solvatfreies Produkt).

GdCl(BH₄)₂: Ansatz 5,5 g GdCl_3 (20,9 mM), 1 g LiBH_4 (1:2,2). Es wurde nur eine Fällung mit 15 ml Äther ausgeführt; die Ausbeute betrug daher nur 32,0%, allerdings mit 1,9 Gew% LiCl.

SmCl(BH₄)₂: Ansatz 5,5 g SmCl_3 (21,4 mM), 1 g LiBH_4 (1:2,15). Es wurde eine zweimalige Fällung mit je wenigen ml Äther ausgeführt. Die Ausbeute betrug 73,2% mit 5,5 Gew% LiCl.

Abbau von TbCl(BH₄)₂, ursprüngliche Durchführung

(alle Temperaturangaben beziehen sich auf das Bad und verstehen sich in °C; die Fadenkorrektur betrug hier 2—3° und wurde vernachlässigt.)

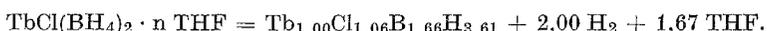
Die Hauptreaktion setzte unter Gelbfärbung bei 166° ein, oberhalb 176° erfolgte Verfärbung nach Braun; die Maximaltemperatur in der p/T -Kurve (T_{max}) betrug 190°, insgesamt erhitze man bis 244°. Gesamtdauer 2,5 Std. Die Flüssigkeit in der Falle zeigte einen Dampfdruck von 145 mm bei 24,2°, entsprechend etwa dem von THF. Die Restsubstanz war dunkelbraun.

Analyse in mM:

Abgegeben: H_2 5,19, THF 4,34.

Rückstand: Tb 2,60, Cl 3,29, B 4,31, Li 0,54, H 9,39 (noch ohne Rest-H).

Das ergibt neben 0,54 mM LiCl die Reaktion (2,6 mM):



Abbau von TbCl(BH₄)₂, verbesserte Durchführung

Der Beginn der Hauptreaktion lag bei 168° (Gelbfärbung), T_{\max} bei 177°; insgesamt erhitze man nur bis 182° (Abb. 2). Gesamtdauer 2 Stdn. Es hinterblieb ein einheitlich orangefarbenes Produkt, das mit H₂O zunächst heftig, dann langsamer reagierte. Auf Zusatz von H₂SO₄ wurde nochmals Gas entwickelt.

Analyse in mM:

Abgegeben: H₂ 1,41, THF 2,01.

Rückstand: Tb 1,46, Cl 1,86, B 2,63, Li 0,34, H 8,70 + 0,50 Rest.

Das ergibt neben 0,34 mM LiCl die Reaktion (1,46 mM):

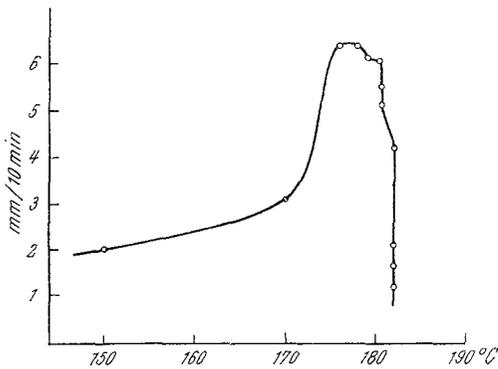
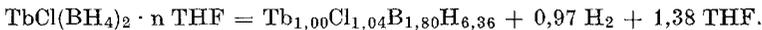


Abb. 2. Abbau von TbCl(BH₄)₂

Eine Verbindung TbCl(B₂H₆) müßte theoretisch 6 H₂ rasch und 1 H₂ langsam entwickeln (B—B-Bindung).

Abbau von TbCl(BH₄)₂ durch direktes Abpumpen

Die Reaktion ging bei höherer Temp. vor sich als beim vorigen Versuch: Gelbfärbung trat erst bei 175° auf, zur völligen Überführung in das orangefarbene Produkt war Erhitzen bis auf 200° nötig. Gesamtdauer 2,5 Stdn.

Analyse in mM:

Rückstand: Tb 2,87, Cl 3,42, B 4,99, Li 0,37, H 14,93 + 0,50 Rest.

Das ergibt 0,37 mM LiCl und 2,87 mM Tb_{1,00}Cl_{1,06}B_{1,74}H_{5,38}.

Die notwendige Temperaturerhöhung bewirkte also bereits einige Zersetzung unter Wasserstoffabgabe.

Abbau von GdCl(BH₄)₂

Die Durchführung erfolgte wie bei Tb; die Reaktion setzte bei 170° unter Gelbfärbung ein, T_{\max} betrug 187°, insgesamt erhitze man bis 190°. Gesamtdauer 2 Stdn., der Rückstand war orangefarben wie bei Tb.

Analyse in mM:

Abgegeben: H₂ 1,26, THF 2,52.

Rückstand: Gd 1,34, Cl 1,49, B 2,40, Li 0,14, H 9,42 + 0,40 Rest.

Das ergibt neben 0,14 mM LiCl die Reaktion (1,34 mM):

*Orientierende Löslichkeitsversuche mit GdCl(B₂H₆)*

Eine Probe des Produktes wurde wie oben durch thermischen Abbau des Chlorid-di-borhydrids hergestellt, wobei auf die Kondensation des THF ver-

zichtet wurde. Bei etwa 110° betrug der Dampfdruck 1 mm, bei 122° 3,5, bei 135° 5,5 und bei 143° 9,5 mm. Die Hauptreaktion begann wieder bei etwa 170° und erreichte ihr Maximum bei 183°; man erhitze bis auf 186°. Auf die orangerote Substanz wurden zunächst 10 ml Diäthyläther kondensiert und eine Zeitlang magnetisch gerührt; es zeigte sich keine merkliche Löslichkeit. Hernach wurde das Lösungsmittel verdampft und in gleicher Weise erst 10 ml Benzol und sodann 10 ml THF aufkondensiert. Während das Benzol auch keine merkliche Lösung hervorrief, löste sich das Produkt in THF rasch mit intensiv roter Farbe zu einem beträchtlichen Grad; der Löserückstand hatte eine etwas hellere Farbe. Nach Abdestillieren des überschüssigen THF im Vak. gab der Rückstand bei 1stdg. Erhitzen bis 150° noch wenig THF ab, so daß mit dem Vorliegen eines Addukts gerechnet werden kann.

Bestimmung des THF-Gehalts von GdCl(BH₄)₂

1,426 g wurden eingewogen, gelöst und das Gd quantitativ bestimmt (3,80 mM). Mit Hilfe des aus dem obigen Versuch bekannten LiCl-Gehalts ergaben sich für den Rest 0,565 g THF = 7,83 mM.

Das entspricht der Formel: GdCl(BH₄)₂ · 2,06 THF.

Abbau von SmCl(BH₄)₂

Schon bei 150° trat vom Rand her Graufärbung auf, dann wurde die Substanz unter Flüssigwerden ganz schwarz, schließlich hinterblieb eine trockene, poröse, rötlichviolette Masse. T_{max} betrug 157,5°, insgesamt erhitze man bis 159° (Abb. 3). Gesamtdauer 1,5 Stdn.; das entstandene Produkt war anfangs sehr wasserempfindlich, löste sich aber dann unter Gasentwicklung und Bildung einer tiefvioletten Lösung, deren Farbe langsam verschwand. H₂SO₄ setzte weitere Gasmengen in Freiheit.

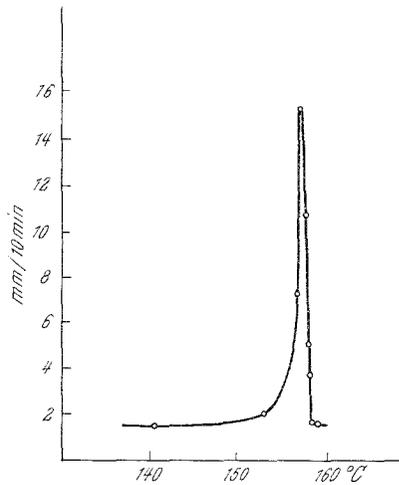


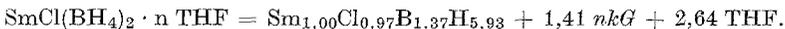
Abb. 3. Abbau von SmCl(BH₄)₂

Analyse in mM:

Abgegeben: H₂ 1,27, THF 2,37.

Rückstand: Sm 0,90, Cl 1,17, B 1,23, Li 0,30, H 4,49 + 0,85 Rest.

Das ergibt neben 0,30 mM LiCl die Reaktion (0,90 mM):



(nkG = nicht kondensierbares Gas)

Dies ist genau das Reaktionsausmaß eines anderen Versuchs, der ebenso verlief und B 1,38 lieferte. Folgende beide Reaktionen erscheinen wahrscheinlich:

