

Destillierbare Tris-boranate der Seltenerdmetalle

Von

K. Rossmannith*

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 1. Juni 1964)

Das Verhalten der Chlorid-bis-boranate des Y, Dy und Ho sowie des Dichlorid-mono-boranats des Er beim Erhitzen im Vak. wurde untersucht. Zwischen 120 und 160° destillieren Tris-boranate $M(BH_4)_3$ in mäßiger Ausbeute als ölige, kristallisierbare Verbindungen, deren Bildungstendenz mit steigendem Atomgewicht des Erdmetalls zunimmt; Zusatz von $LiBH_4$ erhöht die Ausbeute. Die Natur der Bildungsreaktion und die Frage des Solvatgehalts der Destillate wurde untersucht.

Der thermische Abbau der Chlorid-bis-boranate $MCl(BH_4)_2$ des Gadoliniums und Terbioms führt, wie früher gezeigt werden konnte¹, unter Abgabe von Wasserstoff zur Bildung von orangeroten Chlorid-diboranaten $MCl(B_2H_6)$. Die entsprechende Yttriumverbindung zeigte jedoch ein andersartiges Verhalten, dessen Untersuchung Ziel der vorliegenden Arbeit war. Ferner sollte geprüft werden, ob sich die Verbindungen des Dysprosiums, Holmiums und Erbiums in ihrem Verhalten denen des Gadoliniums und Terbioms oder aber der des Yttriums anschließen.

Zunächst wurde festgestellt, daß die Chlorid-bis-boranate des Yttriums und Dysprosiums je 2 Mol Tetrahydrofuran (*THF*) enthalten (für die Holmiumverbindung war das schon früher gesichert worden²). Bei den früheren Abbauversuchen, die im Vakuum unter Messung der abgegebenen Gasmengen durchgeführt worden waren, wobei bis 190° und darüber erhitzt worden war, wurden beide Molekeln *THF* abgegeben. Bei den zu beschreibenden Versuchen hingegen, bei denen nur bis 160° erhitzt wurde,

* Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. A. Brukl, zum 70. Geburtstag ergebenst gewidmet.

¹ K. Rossmannith, Mh. Chem. **92**, 768 (1961).

² K. Rossmannith und H. Macalka, Mh. Chem. **94**, 295 (1963).

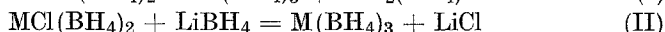
ging nur eine Molekel vollständig weg, die zweite, die offenbar erst bei höherer Temperatur abgegeben wird, je nach den Bedingungen in verschiedenem Grade. Der Rest verblieb im Rückstand.

Die Erbiumverbindung verhielt sich andersartig. Die genauere Untersuchung zeigte, daß das Präparat 3 Mol *THF* enthielt und zum überwiegenden Teil aus Erbiumchlorid-mono-boranat $\text{ErCl}_2(\text{BH}_4)$ bestand; der Rest entfiel auf Bis-boranat. Die *THF*-Abgabe begann hier viel früher als bei den anderen Verbindungen.

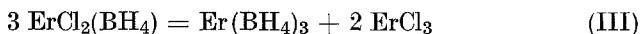
Etwa gleichzeitig mit der *THF*-Abgabe trat bei den Verbindungen des Yttriums, Dysprosiums, Holmiums und Erbiums an kühleren Stellen eine geringe Menge Destillat in Form von klaren Tröpfchen auf, die beim Abkühlen kristallin erstarrten. Die Hauptmenge des Destillats ging zwischen 120 und 160° über, wenn das Erhitzen wie früher nach dem Evakuieren in der geschlossenen Apparatur ausgeführt wurde, wobei das *THF* laufend mit Trockeneis ausgefroren wurde. Bei direktem Erhitzen an der Hochvakuumpumpe begann die Bildung des Destillats schon etwa 10° früher; da jedoch bei dieser Arbeitsweise die Ausbeuten niedriger lagen, wurde sie im allgemeinen nicht verwendet. Gleichzeitig konnte festgestellt werden, daß die Reaktion, die zur Bildung der Destillate führt, praktisch ohne Abgabe von Wasserstoff oder Diboran verläuft. Bei weiterem Erhitzen des Rückstandes tritt offenbar keine Bildung von rotem Diboranat auf wie bei Gadolinium und Terbium; der während der Destillatbildung gelbe Rückstand färbt sich bei noch stärkerem Erhitzen (oberhalb etwa 190°) dunkelbraun unter offensichtlicher Zersetzung.

Eine spezielle Versuchsanordnung erlaubte es, das Destillat, das jeweils nur in sehr geringer Menge anfiel, vom Rückstand zu trennen und in der geschlossenen Apparatur mit Wasser zu zersetzen. Der bei der sehr lebhaften Reaktion freigemachte Wasserstoff wurde gemessen und die Lösung analysiert. Es ergaben sich die Zusammensetzungen: $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$ (farbloses Öl), $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3$ (fast farbloses Öl), $\text{Ho}(\text{BH}_4)_3$ (gelbes Öl) und $\text{Er}(\text{BH}_4)_3$ (rosafarbenes Öl). Es handelt sich bei den destillierbaren Verbindungen also um Tris-boranate der Seltenerdmetalle. Alle Verbindungen kristallisierten beim Abkühlen. Die Ausbeuten lagen bei der Durchführung im geschlossenen System bei 6,1% (Dy), 8,7% (Y), 18% (Ho) und 12,6% (Er), bezogen auf eingesetzte Erdverbindung.

Zur Klärung der Bildungsweise wurden Yttrium- und Dysprosiumchlorid-bis-boranat zusammen mit überschüssigem Lithiumboranat erhitzt. Hierbei gelang es, die Tris-boranate in Ausbeuten von 25 bzw. 13,2% abzudestillieren. Die Ausbeuteerhöhung durch LiBH_4 macht deutlich, daß die Tris-boranatbildung beim Erhitzen des Chlorid-bis-boranats für sich offenbar durch Disproportionierung unter Austausch von BH_4 -Gruppen erfolgt, etwa nach Gl. I, während beim Erhitzen mit LiBH_4 dieses BH_4 -Gruppen liefern kann (Gl. II):



Dafür spricht auch, daß die Erbiumverbindung, die ja nur zu geringem Teil aus Chlorid-bis-boranat bestand, eine vergleichbare Ausbeute lieferte. Besonders übersichtlich werden die Verhältnisse, wenn man die Ausbeuten nicht auf die eingesetzte Erdverbindung, sondern auf die Bildungsreaktion bezieht, also beim Erhitzen der Chlorid-bis-boranate für sich auf die Gl. I, beim Erhitzen mit LiBH_4 auf die Gl. II, beim Erhitzen der Erbiumverbindung jedoch auf Gl. III:



Es ergibt sich dann für Dysprosium 10,6% (I) und 13,2% (II), für Yttrium 17,4% (I) und 25% (II), für Holmium 36% (II) und für Erbium 37,5% (III). Man sieht also, daß die Neigung zur Bildung der Tris-boranate durch BH_4 -Austausch mit steigendem Atomgewicht zunimmt; in derselben Reihe nahm auch diejenige Temperatur ab, bei der erstmals ein Beschlag beobachtet werden konnte.

Vergleicht man die Bildungsweisen I, II und III, so sieht man, daß es nur darauf ankommt, daß eine oder zwei BH_4 -Gruppen an das Erdmetall gebunden sind, die sich dann mit reaktionsfähigem BH_4 umsetzen können. Daß sie jedoch an das Metall gebunden sein müssen, zeigt die Tatsache, daß es nicht gelang, $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$ durch direktes Erhitzen eines Gemisches von wasserfreiem Yttriumchlorid und Lithiumboranat zu erhalten.

Es lassen sich daher nach den bisherigen Untersuchungen die Chlorid-bis-boranate der Seltenerdmetalle nach ihrem Verhalten beim Erhitzen im Vakuum in zwei Gruppen einteilen. Die Verbindungen der ersten Gruppe, zu denen Samarium, Gadolinium und Terbium gehören, geben bei 170—190° [Samarium unter teilweiser Reduktion zu $\text{Sm}(\text{II})$ schon früher] orangefarbene Diboranate nach der Gleichung:



Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Vertreter der anderen Gruppe, nämlich die Verbindungen des Dysprosiums, Yttriums, Holmiums und Erbiums, geben zwischen etwa 120 und 160° flüchtige Trisboranate.

Für die Abgrenzung beider Gruppen ist folgender Versuch bezeichnend: Durch Erhitzen von Gadoliniumchlorid-bis-boranat mit Lithiumboranat wurde nur eine sehr geringe Menge eines Destillats erhalten; das daraus gefällte Erdoxid bestand etwa zur Hälfte aus Yttriumoxid, welches in dem eingesetzten Gadolinium als Verunreinigung enthalten war. Die Unterschiede im Verhalten sind also so groß, das heißt bei den

Vertretern der zweiten Gruppe ist die Destillatbildung so bevorzugt, daß eine teilweise destillative Trennung eingetreten war, was für Seltenerdmetalle bemerkenswert ist. Berücksichtigt man noch die Tatsache, daß die Chloride von Lanthan, Cer(III), Praseodym und Neodym unter den gewählten Versuchsbedingungen von vornherein keine Chlorid-bis-boranate geben, so ergibt sich hinsichtlich dieser Verbindungen zusammen mit den beiden obigen Gruppen eine Dreiteilung der Seltenerdelemente.

Die *THF*-Addukte der Seltenerdmetall-tris-boranate wurden erstmalig von *Zange*³ nach einer von *Wiberg* und *Klejnot*⁴ ausgearbeiteten Methode durch Umsetzung der Methoxide mit Diboran in *THF* hergestellt. Bei dieser Darstellungsweise fallen die Boranate als nichtflüchtige *THF*-Addukte an, die das Lösungsmittel beim Erhitzen im Vakuum nur zum Teil abgeben. Es lag daher nahe anzunehmen, daß es sich bei den beschriebenen destillierbaren Verbindungen um die bisher unbekanntes solvatfreien Tris-boranate der Erdmetalle handelt. Um dies zu prüfen, wurden Dysprosium-, Holmium- und Erbium-tris-boranat durch Erhitzen der Chlorid-bis-boranate (beim Erbium des Monoboranats) mit Lithiumboranat im Hochvakuum hergestellt und gewogene Mengen der Destillate zur Analyse gebracht. Es ergab sich dabei jedoch, daß die Destillate etwas mehr als ein Mol *THF* enthielten; damit ist aber noch nicht gesagt, daß dies bei den primären Destillaten ebenfalls der Fall ist. Es könnte das ursprünglich solvatfrei destillierte Tris-boranat das Lösungsmittel nachträglich binden, da ja der neben der Destillation erfolgende Zerfall des ursprünglichen Solvates *THF* liefert. Wenn das so gebildete Tris-boranat-Solvat bei Raumtemperatur im Hochvakuum beständig ist, so sind die Ergebnisse der Analyse erklärlich. Auf Grund der hohen Flüchtigkeit einerseits und auf Grund der Ergebnisse von *Zange*³ andererseits, der feststellte, daß die Solvate der Tris-boranate nicht flüchtig sind, scheint mir am wahrscheinlichsten, daß die eigentlichen Destillate die bisher unbekanntes solvatfreien Tris-boranate darstellen.

An diesen Stoffen ist ihre Flüchtigkeit besonders auffallend (meines Wissens besitzen nur die Seltenerd-acetylacetonate eine vergleichbar hohe Flüchtigkeit). Dies bestätigt erneut die Erfahrungstatsache, daß die Boranate zu den flüchtigsten Verbindungen der jeweiligen Metalle gehören; als Beispiele seien nur die Boranate des Aluminiums⁵, des Zirkoniums⁶ und Thoriums⁶ sowie des Uran(IV)⁷ erwähnt.

³ *E. Zange*, Chem. Ber. **93**, 652 (1960).

⁴ *F. Weigl* und *E. Zange*, Vortrag IUPAC München 1959, Sekt. A 3, 26.

⁵ *H. I. Schlesinger*, *H. C. Brown* und *E. K. Hyde*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 209 (1953).

⁶ *H. Hoekstra* und *J. Katz*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2488 (1949).

⁷ *H. I. Schlesinger* und *H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 219 (1953).

Experimenteller Teil

Herstellung der Ausgangsprodukte

Die Herstellung der Chlorid-bis-boranate erfolgte nach den früher benützten Vorschriften¹, wobei sich die Verwendung einer verbesserten Apparatur⁸ vorteilhaft bewährte. Alle Ansätze wurden in 70 ml *THF* durchgeführt; zweimalige Fällung des Präparats (ausgenommen beim Ho) diente zur Erhöhung der Ausbeute. Die Verbindungen wurden in Form der *THF*-Solvate erhalten und eingesetzt (das Solvat-*THF* wird im allgemeinen nicht mitgenannt).

$YCl(BH_4)_2$:	Ansatz 5,0 g YCl_3 , 1,2 g $LiBH_4$. Ausb. 50%, 5,8% $LiCl$.
$DyCl(BH_4)_2$:	Ansatz 5,6 g $DyCl_3$, 1,0 g $LiBH_4$. Ausb. 63,8%, 3,9% $LiCl$.
$HoCl(BH_4)_2$:	Ansatz 5,8 g $HoCl_3$, 1 g $LiBH_4$. Ausb. 39,8%, 3,3% $LiCl$.
$GdCl(BH_4)_2$:	Ansatz 5,5 g $GdCl_3$, 1 g $LiBH_4$. Ausb. 35%, 1,2% $LiCl$.
„ $ErCl(BH_4)_2$ “:	Ansatz 5,7 g $ErCl_3$, 1 g $LiBH_4$. Ausb. 34%, praktisch kein $LiCl$.

Zur Analyse auf Erde, Chlor, Bor und aktiven Wasserstoff dienen die früher¹ verwendeten Verfahren; alle Werte, mit Ausnahme des Wasserstoffs, sind Mittelwerte aus guten Doppelbestimmungen.

Ermittlung des *THF*-Gehalts

0,2212 g des Solvats $YCl(BH_4)_2 \cdot n THF$ wurden eingewogen, in verd. H_2SO_4 gelöst und in aliquoten Teilen Y und Cl bestimmt (0,703 bzw. 1,007 mMol). Nach Abziehen des $LiCl$ ergaben sich für den Rest 0,1000 g *THF* = 1,387 mMol, das entspricht der Zusammensetzung: $YCl(BH_4)_2 \cdot 1,97 THF$.

0,8990 g $DyCl(BH_4)_2 \cdot n THF$ ergaben: Dy 2,344, Cl 3,164 mMol. Nach Abziehen des $LiCl$ ergaben sich für den Rest 0,3302 g *THF* = 4,58 mMol, das entspricht der Zusammensetzung: $DyCl(BH_4)_2 \cdot 1,95 THF$.

Beim $ErCl(BH_4)_2 \cdot n THF$ wurden analog in aliquoten Teilen Er, Cl, B und Li bestimmt, der H-Gehalt wurde gesondert untersucht. Es ergab sich folgende Zusammensetzung (in %):

Er 35,81, Cl 13,70, B 2,70, H 0,88, *THF* (Diff.) 46,90.

Für ein Gemisch aus $ErCl_2(BH_4) \cdot 3 THF$ mit 16% $ErCl(BH_4)_2 \cdot 3 THF$ berechnet sich:

Er 35,89, Cl 14,00, B 2,69, H 1,00, *THF* 46,40%.

Destillationsversuche, Apparatur und allgemeine Durchführung

Um das Destillat gesondert auffangen zu können, wurde die in ¹ verwendete Apparatur wie folgt abgeändert: an die Stelle des Zersetzungskölbchens V_0 trat eine Falle mit Hahn und ein einfaches Destillationsrohr (*D*-Rohr), das ebenfalls mit Hahn und Schliff versehen war. Im Schutzkasten füllte man das $MoCl(BH_4)_2$ in ein Glasschiffchen und führte dieses vorsichtig in das waagrecht gehaltene *D*-Rohr ein, so daß keine Substanz an der Wand des Rohres oder am Einfüllschliff hängen blieb. Sodann wurde

⁸ K. Rossmannith, Österr. Chemiker-Ztg. **63**, 378 (1962).

das Rohr verschlossen, an die Apparatur angeschlossen und evakuiert. Im allgemeinen wurde sodann die Verbindung zur Hochvakuumpumpe geschlossen und unter langsamer Temperatursteigerung das rückwärtige Ende des *D*-Rohres mit dem Schiffchen im Luftbad erhitzt. Das Destillat setzte sich an den unmittelbar außerhalb des Luftbades befindlichen, kühleren Stellen ab. Das parallel dazu abgegebene *THF* sammelte sich in der auf -78° gekühlten Falle und wurde nach Beendigung der Destillation volumetrisch bestimmt. Außerdem konnte bei dieser Art der Durchführung auch die bei der Reaktion ebentuell freiwerdende Menge an nichtkondensierbarem Gas gemessen werden (H_2 oder B_2H_6). Nach Beendigung der Reaktion und völligem Erkalten des Rohres wurde N_2 eingelassen, im Schutze des strömenden Gases der Stopfen des *D*-Rohres entfernt und durch einen Aufsatz ersetzt, der mit einem Hahn zur Gasspülung versehen war und in dessen Achse sich ein Drahtaken so bewegen ließ, daß keine Außenluft eindringen konnte. Mit diesem Haken wurde das Schiffchen mit dem Rückstand aus dem *D*-Rohr heraus und in den Aufsatz hineingezogen, dieser im N_2 -Strom entfernt und wieder durch den ursprünglichen Schliffstöpsel ersetzt. Das *D*-Rohr wurde nun senkrecht gestellt, so daß es gekühlt werden konnte und die H-Bestimmung des Destillats in der in ¹ beschriebenen Art durchgeführt. Für die Zersetzung genügte 4 ml ausgekochtes Wasser. (Alle Temperaturangaben beziehen sich auf das Bad.)

Disproportionierung von $YCl(BH_4)_2$

Die *THF*-Abgabe begann bereits unterhalb 100° , wo der Dampfdruck etwa 2 mm erreichte. Wenig oberhalb trat ein Beschlag auf, ab 130° bildeten sich deutliche Tröpfchen. Die Gesamtdauer betrug 2 Stdn., die Maximaltemp. 148° . Es wurde praktisch kein nichtkondensierbares Gas abgegeben, in der Falle fanden sich 1,11 Mol *THF* je Mol Y (die abgegebenen *THF*-Mengen werden stets je Mol Erdmetall berechnet). Die Analyse ergab einen Einsatz von 0,983 mMol $YCl(BH_4)_2$. Das Destillat war ein farbloses Öl, das beim Abkühlen kristallin erstarrte.

Analyse in mMol: Y 0,0860, B 0,250 und H 0,918, entsprechend der Verbindung $Y_{1,00}B_{2,91}H_{10,7}$. Ausb., bez. auf eingesetzte Erdverbindung = 8,7%. (Aus praktischen Gründen wurden die Ausbeuten stets auf die eingesetzte Erdverbindung bezogen. Über den theoretisch aufschlußreicheren Bezug der Ausbeuten auf die Bildungsreaktion vgl. S. 1426).

Ein anderer Versuch, der unter direktem Abpumpen, also ohne Ausfrieren des *THF* durchgeführt wurde, verlief im wesentlichen gleichartig. Schon bei $110-120^\circ$ destillierte ein Produkt von ganz ähnlicher Zusammensetzung in einer Ausbeute von 7,3%. Die Bildung des Destillats scheint also unabhängig von der *THF*-Abgabe zu verlaufen.

Beim Versuch, durch höheres Erhitzen des Rückstandes einen Abbau zu erreichen, blieb die Substanz bis 194° chromgelb, bei weiterer Temperatursteigerung wurde nichtkondensierbares Gas abgegeben, bei 206° ging die Gasabgabe dann wieder zurück. Der braun gefärbte Rückstand löste sich nicht glatt in Säure. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $Y_{1,00}Cl_{1,10}B_{1,27}H_{5,56}$ als Gesamtzusammensetzung für Rückstand und Destillat. Unter den gewählten Bedingungen erfolgte also kein Abbau zu $YCl(B_2H_6)$, sondern Zersetzung unter Abgabe von Wasserstoff und Borwasserstoffen.

Thermische Umsetzung von $YCl(BH_4)_2-LiBH_4$ -Gemischen

0,5 g $YCl(BH_4)_2 \cdot 2 THF$ und 0,2 g $LiBH_4$ (Molverhältnis 1:5,2) wurden im Schutzkasten zusammengewogen und hiervon ein Teil eingesetzt. Im

Laufe von 2 Stdn. wurde auf 177° erhitzt. Die Hauptmenge des Destillats ging zwischen 110 und 140° über, der Rückstand war chromgelb gefärbt. Die Analyse ergab einen Einsatz von $0,647$ mMol $YCl(BH_4)_2$; $1,76$ Mol/Mol *THF* wurden abgegeben.

Analyse des Destillats in mMol: Y $0,162$, B $0,507$, H $2,13$, entsprechend der Verbindung $Y_{1,00}B_{3,13}H_{13,1}$. Die Ausbeute betrug 25% ; sie wird also durch den $LiBH_4$ -Zusatz stark erhöht.

Vergrößerung des $LiBH_4$ -Überschusses bis zum Molverhältnis $1:14,5$ ergab keine weitere Verbesserung der Ausbeute.

Versuche zur thermischen Umsetzung von YCl_3 mit $LiBH_4$

$0,2$ g YCl_3 und $0,2$ g $LiBH_4$ (Molverhältnis $1:9$) wurden gemischt und in einem Schiffschen $1\frac{1}{2}$ Stdn. bis auf 160° erhitzt, jedoch kein Destillat erhalten.

Achtung! Gemische aus YCl_3 und $LiBH_4$, ebenso solche aus $YCl(BH_4)_2$ und $LiBH_4$ (Rückstände aus Destillationsversuchen) sowie solvatfreies $YCl(BH_4)_2$ allein reagieren, an der Luft mit Wasser zersetzt, explosionsartig unter Entzündung des Wasserstoffs. Man muß sie zunächst vorsichtig mit Alkohol zersetzen.

Thermische Umsetzung von $GdCl(BH_4)_2$ mit $LiBH_4$

Ansatz $0,3$ g $GdCl(BH_4)_2 \cdot THF$ und $0,1$ g $LiBH_4$ (Molverhältnis $1:5,8$). Der Einsatz wurde zunächst im Laufe von 2 Stdn. auf 150° erhitzt; hierbei bildete sich praktisch ohne Gasentwicklung nur eine sehr geringe Menge Destillat ($1,4\%$ d. Th.). Das daraus gefällte Erdoxid erwies sich bei qualitativer emissionspektroanalytischer Prüfung als etwa zur Hälfte aus Y_2O_3 bestehend. Wegen der geringen Menge konnte die Zusammensetzung nicht genau ermittelt werden, doch waren die B- und H-Werte mit der Annahme eines Tris-boranats verträglich. Bei weiterem Erhitzen des Rückstandes trat etwa von 180 bis 190° die bekannte Reaktion unter Gasabgabe und Rötlichfärbung ein; daneben wurden nochmals Spuren ($0,7\%$) des obigen Destillats erhalten.

$GdCl(BH_4)_2$, mit $LiBH_4$ vermischt erhitzt, schien also im wesentlichen das als Hauptverunreinigung vorhandene Y als Triboranant abzugeben, welches offenbar etwas Gd mitnehmen kann.

Disproportionierung von $DyCl(BH_4)_2$

Die *THF*-Abgabe begann bei etwa 90° , der Dampfdruck erreichte bei etwa 110° 2 mm. Die Tröpfchenbildung begann bei 120° , ab 130° setzte deutliche Destillation ein. Es wurde 30 Min. zwischen 130 und 140° gehalten, dann während 2 Stdn. bei 140 — 160° . Das Aussehen des Rückstandes blieb während der Destillation praktisch unverändert [in einem gesonderten Versuch, bei welchem höher erhitzt wurde, färbte er sich ab 160° gelb und bei weiterem Erhitzen über Orange nach Braun (190°) bei gleichzeitiger H_2 -Abgabe unter offenkundiger Zersetzung].

Die Analyse ergab einen Einsatz von $1,61$ mMol $DyCl(BH_4)_2$; $1,21$ Mol/Mol *THF* wurden abgegeben. Das Destillat war ein fast farbloses Öl, das beim Abkühlen kristallin erstarrte.

Analyse (in mMol): Dy $0,0932$, B $0,275$, H $1,057$, entsprechend der Verbindung $Dy_{1,00}B_{2,95}H_{11,3}$. Ausb. $5,8\%$.

Thermische Umsetzung von $DyCl(BH_4)_2$ mit $LiBH_4$

$DyCl(BH_4)_2 \cdot 2 THF$ und $LiBH_4$ wurden (im Molverhältnis 1:5,7) im Schutzkasten zusammengewogen und in derselben Weise erhitzt wie beim vorigen Versuch. Die Analyse ergab einen Einsatz von 0,544 mMol $DyCl(BH_4)_2$; 1,76 Mol/Mol THF wurden abgegeben.

Analyse des Destillats (in mMol): Dy 0,0718, B 0,234, H 0,865, entsprechend $Dy_{1,00}B_{3,26}H_{12,0}$. Ausb. 13,2%.

Disproportionierung von $HoCl(BH_4)_2$

Die THF -Abgabe begann bei etwa 100° , der Dampfdruck erreichte hier etwa 2 mm. Dann wurde 30 Min. bei 120 – 140° erhitzt, wobei die Hauptmenge überging und sodann 2 Stdn. bei 140 – 160° gehalten (ergab das 1. Destillat). Zur Kontrolle wurde der Rückstand noch 3 Stdn. auf 160 – 180° erhitzt, wobei nochmals eine geringe Menge Substanz überging (2. Destillat). Der Rückstand färbte sich bei etwa 160° gelb, wurde aber bis 180° nicht merklich weiter zersetzt.

Die Analyse ergab einen Einsatz von 1,13 mMol $HoCl(BH_4)_2$; 1,36 Mol/Mol THF wurden abgegeben. Das erste Destillat war ein gelbes, honigartiges Öl, das beim Abkühlen kristallinisch erstarrte.

Analyse (in mMol): Ho 0,169, B 0,514, H 2,066, entsprechend der Verbindung $Ho_{1,00}B_{3,04}H_{12,2}$. Das 2. Destillat enthielt noch 0,035 mMol Ho; insgesamt betrug die Ausbeute 18%.

Disproportionierung von $ErCl_2(BH_4)_2$

(Bezüglich der Zusammensetzung des unreinen Präparats vgl. S 1428).

Schon bei 80° trat ein THF -Dampfdruck von über 10 mm auf bereits bei 100° ein erster Beschlag. 1 Stde. wurde zwischen 130 und 140° , 2 Stdn. auf 160 – 180° gehalten. Der Rückstand war nur hellgelb verfärbt.

Die Analyse ergab einen Einsatz von 0,731 mMol $ErCl_2(BH_4)_2$; 2,61 Mol/Mol THF wurden abgegeben. Das Destillat war ein rosarotes Öl, das beim Abkühlen rasch kristallinisch erstarrte.

Analyse (in mMol): Er 0,916, B 0,275, H 1,017, entsprechend der Verbindung $Er_{1,00}B_{3,00}H_{11,1}$. 12,5% Ausb.

Genauere Untersuchung der Destillate

Um nachzuweisen, ob es sich bei den Destillaten um die solvatfreien Tris-boranate handelte oder nicht, wurden folgende Versuchsbedingungen gewählt: als Darstellungsweise diente die thermische Umsetzung der Chlorid-bis-boranate (beim Erbium des Monoboranates) mit $LiBH_4$, da dieses Verfahren, bezogen auf eingesetzte Erdverbindung, die höchste Ausbeute an Destillat gibt. Um das Destillat isolieren und wägen zu können und vor allem um Störungen durch THF zu vermeiden, wurde im Hochvak. gearbeitet, obgleich dies, wie oben gezeigt, zu einer Verminderung der Ausb. führt. Die Ausgangssubstanzen wurden im Schutzkasten zusammengewogen, gemischt und mit Hilfe eines Pulvertrichters in die letzte Kugel eines mit Hahn versehenen Zweikugelrohres gebracht. Dieses wurde an die HV-Pumpe angeschlossen und die erste Kugel in Luftbad erhitzt. Das Destillat sammelte sich in der durch Preßluft gekühlten zweiten Kugel. Nach Beendigung der Destillation wurde das Zweikugelrohr mit dem Hahn verschlossen, abgenommen, im Schutzkasten zerschnitten, die Kugel mit dem Destillat mit einem Gummistopfen verschlossen, außerhalb des Schutzkastens auf der

analytischen Waage gewogen, als Destillat gelöst, herausgespült und die Kugel getrocknet und zurückgewogen. Auf diese Weise war es möglich, gewogene Mengen des Destillats zur Analyse zu bringen.

Untersuchung von Er(BH₄)₃

Ansatz 0,6 g ErCl₂(BH₄)₂ · 3 THF, 0,2 g LiBH₄. Es wurde 1 Stde. bis 140° und 1¾ Stdn. auf 140—160° erhitzt; das Endvak. betrug $1 \cdot 10^{-3}$ mm, die Ausb. 30 mg = 11,1%.

Er gef.: 48,4%. Er ber. für Er(BH₄)₃ 79,0%, für Er(BH₄)₃ · THF 58,9%.

Untersuchung von Ho(BH₄)₃

Ansatz 0,5 g HoCl(BH₄)₂ · 2 THF, 0,15 g LiBH₄. Es wurde 1 Stde. bis 140° und 2 Stdn. auf 140—160° erhitzt. Das Endvak. betrug $3 \cdot 10^{-3}$ mm, die Ausb. 31,3 mg = 7,7%.

Ho gef. 54,4%. Ber. Ho für Ho(BH₄)₃ 78,7%, für Ho(BH₄)₃ · THF 58,6%.

Untersuchung von Dy(BH₄)₃

Ansatz 0,6 g DyCl(BH₄)₂ · 2 THF, 0,2 g LiBH₄. Es wurde ¾ Stdn. bis 130°, 1 Stde. auf 130—140° und ¾ Stdn. auf 140—160° erhitzt. Das Endvak. betrug $1 \cdot 10^{-3}$ mm, die Ausb. 9,2 mg = 4,1%.

Dy gef. 55,8%. Dy ber. für Dy(BH₄)₃ 78,5%, für Dy(BH₄)₃ · THF 58,2%.

Sämtliche Destillate gaben also einen THF-Gehalt von mindestens 1 Mol. Die Destillate bildeten wieder Öle von den beschriebenen Farben, welche beim Abkühlen mehr oder weniger leicht erstarrten. Obgleich es sich bei den schließlich gefundenen Produkten nicht um die solvatfreien Verbindungen handelte, wurde dennoch versucht, Schmelzpunkte zu erhalten, indem Teile des erstarrten Destillats im Schutzkasten in Schmelzpunktsröhrchen gebracht wurden, die dann verschlossen und außerhalb abgeschmolzen wurden. Es trat jedoch meist eine zu starke Zersetzung ein; lediglich der Schmelzpunkt des Dy(BH₄)₃ · THF konnte zu 55—60° angenähert bestimmt werden. Die übrigen Produkte dürften ähnliche Werte aufweisen.