

# Herstellung von Tetrahydrofuranverbindungen der Seltenerdchloride

Von

**K. Rossmannith und C. Auer-Welsbach**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 27. Januar 1965)

Die wasserfreien Chloride der Seltenerdmetalle geben mit Tetrahydrofuran (*THF*) stabile, kristalline Verbindungen, von denen folgende hergestellt wurden:  $\text{MeCl}_3 \cdot 1,4\text{--}1,5 \text{ THF}$  ( $\text{Me}=\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ),  $\text{MeCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$  ( $\text{Me}=\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ),  $\text{MeCl}_3 \cdot 3,3\text{--}3,6 \text{ THF}$  ( $\text{Me}=\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Y}$ ) und  $\text{YbCl}_3 \cdot 2,9 \text{ THF}$ . Die Löslichkeiten in *THF* wurden bestimmt; sie liegen entsprechend den unterschiedlichen Bodenkörpertypen auf verschiedenen Kurvenzügen.

The anhydrous chlorides of the rare earth elements form stable crystalline compounds with tetrahydrofurane (*THF*). The following compounds were prepared:  $\text{MeCl}_3 \cdot 1,4\text{--}1,5 \text{ THF}$  ( $\text{Me}=\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ),  $\text{MeCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$  ( $\text{Me}=\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ),  $\text{MeCl}_3 \cdot 3,3\text{--}3,6 \text{ THF}$  ( $\text{Me}=\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Y}$ ) and  $\text{YbCl}_3 \cdot 2,9 \text{ THF}$ . Their solubilities in *THF* were determined. Two different curves are obtained, corresponding to different compositions of the solid phases in equilibrium with the solutions.

Die wasserfreien Chloride der Seltenerdmetalle sind in Tetrahydrofuran (*THF*) löslich, wie offenbar zuerst *Wilkinson* und *Birmingham*<sup>1</sup> fanden. Im hiesigen Laboratorium wurde diese Tatsache zur Herstellung verschiedener Seltenerdverbindungen in *THF* als wasserfreiem Lösungsmittel verwertet, z. B. bei der Gewinnung der Chlorid-bis-boranate<sup>2, 3</sup>. Schon damals zeigte sich, daß die Seltenerdchloride aus ihren gesättigten Lösungen in *THF* als Solvate kristallisieren<sup>4</sup>, deren Eigenschaften und

<sup>1</sup> *G. Wilkinson* und *J. M. Birmingham*, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 6210 (1954).

<sup>2</sup> *A. Brukl* und *K. Rossmannith*, *Mh. Chem.* **90**, 481 (1959).

<sup>3</sup> *K. Rossmannith* und *E. Muckenhuber*, *Mh. Chem.* **92**, 600 (1961).

<sup>4</sup> *E. Muckenhuber*, Dissertat. Univ. Wien 1960.

Löslichkeit für weitere Arbeiten von Interesse waren. Inzwischen wurden auch von *Herzog* und Mitarbeitern<sup>5</sup> neben anderen Metallchlorid—*THF*-Verbindungen je ein Addukt des Lanthan- und des Yttriumchlorids beschrieben. Die vorliegende Arbeit hatte die Darstellung der *THF*-Verbindungen sämtlicher in genügender Menge zur Verfügung stehenden Erdchloride sowie die Bestimmung ihrer Löslichkeit in *THF* zum Ziel.

Die Erdchlorid—*THF*-Verbindungen wurden nach einem Verfahren gewonnen, bei dem das wasserfreie Chlorid durch heißes *THF* allmählich

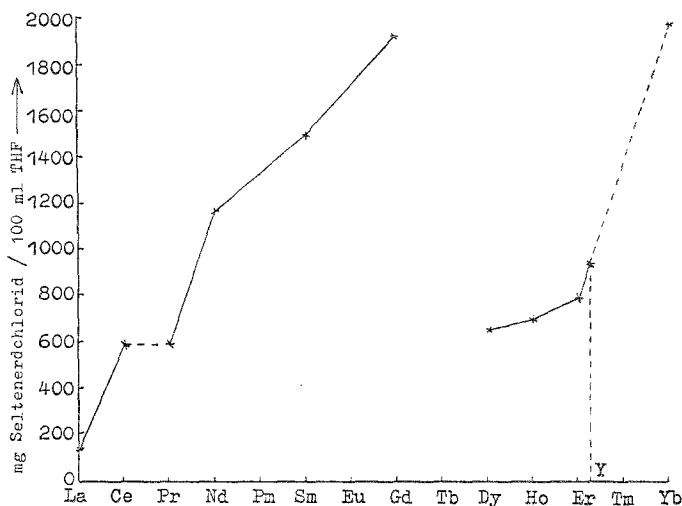


Abb. 1. Löslichkeit von Seltenerdchloriden in *THF* bei Raumtemperatur

extrahiert wird, worauf die auskristallisierte Verbindung abfiltriert werden kann. Hierdurch wird auch ein eventuell vorhandener Gehalt an Oxidchlorid entfernt. Die so hergestellten Addukte sind kristalline, farblose bzw. je nach dem entsprechenden Erdion zart gefärbte Verbindungen.

In bezug auf die Molzahlen an *THF*, die sie nach dem gleichartigen Waschen und Trocknen enthielten, lassen sie interessanterweise verschiedene Gruppen erkennen:

Die Verbindungen des Lanthan- und Cerchlorids enthielten rund 1,4 bzw. 1,5 Mol *THF* je Mol Chlorid, die Verbindungen von Praseodym, Neodym, Samarium und Gadolinium je 2 Mol, während die Solvate des Dysprosium-, Holmium-, Yttrium- und Erbiumchlorids mit 3,3—3,6 Mol kristallisierten; abweichend verhielt sich Ytterbiumchlorid mit nur 2,9 Mol *THF*. Diese Unterschiede in der Zusammensetzung sind auffällig;

<sup>5</sup> *S. Herzog, K. Gustav, E. Krüger, H. Oberender und R. Schuster, Z. Chem. 3, 428 (1963).*

sie wurden jedoch durch die Bestimmung der Löslichkeit bestätigt, wie die Abbildung zeigt.

Verbindet man die einzelnen Löslichkeitswerte, so weisen die erhaltenen Kurvenzüge deutlich auf verschiedene Bodenkörpertypen hin; gleichzeitig ist ersichtlich, daß die Seltenerdchloride schon bei Raumtemperatur in *THF* verhältnismäßig gut löslich sind. Obgleich die *THF*-Verbindungen der Seltenerdchloride das Lösungsmittel nur schwer abzugeben scheinen, zeigten sie sich gegen feuchte Luft doch sehr empfindlich.

Die beschriebene Überführung der wasserfreien Erdchloride in *THF*-Verbindungen stellt eine einfache Möglichkeit dar, die Chloride für Umsetzungen in nichtwäßrigem Lösungsmittel völlig frei von Oxidchlorid zu erhalten. Meist dürfte dabei der *THF*-Gehalt nicht stören; es sollen aber auch die Entfernung des gebundenen Lösungsmittels und die dabei auftretenden Zwischenstufen weiter untersucht werden, letzteres, um die oben gefundene Gruppeneinteilung besser zu sichern.

### Experimenteller Teil

Die Herstellung der wasserfreien Chloride erfolgte wie in den früheren Arbeiten<sup>2, 3</sup>, ebenso die Reinigung des *THF*; zur Handhabung der Präparate diente ein Schutzkasten mit trockenem  $N_2$ . Die verwendete Apparatur war vom Typ der üblicherweise benutzten (vgl. <sup>6</sup>) und gestattete die Durchführung aller Operationen unter trockenem, von  $O_2$  befreitem Stickstoff. Der Reaktionskolben trug neben Filtrationsfritte G 3 und Vorlagekolben einen Aufsatz, in den ein unten mit einer Fritte abgeschlossenes Glasrohr eingesetzt werden konnte; ein darüber angebrachter Rückflußkühler ermöglichte die kontinuierliche Extraktion des Chlorids durch das im Reaktionskolben siedende Lösungsmittel.

### Allgemeine Durchführung

Das Frittenrohr wurde im Schutzkasten am Boden mit einer dünnen Schicht ausgeglühter Kieselgur versehen, um das Durchlaufen von Oxidchlorid zu verhindern, mit einigen Gramm des jeweiligen wasserfr. Chlorids gefüllt, in den Aufsatz eingebracht, unter Gegenleiten von  $N_2$  an die vorher gut gespülte Apparatur angefügt und der Rückflußkühler aufgesetzt. Das *THF* (etwa 100 ml) wurde nach dem Aufsetzen des Kühlers aus einem Kolben mit Schliffbrücke, in dem es einige Zeit mit  $LiAlH_4$  behandelt worden war, frisch eindestilliert (diese Arbeitsweise lieferte besonders wasserfreie Präparate). Die Extraktion wurde nun durch Erhitzen des Lösungsmittels im Kolben mit Hilfe einer elektrischen Heizhaube in Gang gesetzt und so geregelt, daß das Frittenrohr stets mit Flüssigkeit gefüllt blieb (Umwickeln des Kolbens und Aufsatzes war zweckmäßig). Je nach Präparat war der Vorgang in 12 bis 60 Stdn. beendet. Nach dem Abnehmen des Aufsatzes wurde in üblicher Weise durch Schwenken der ganzen Apparatur filtriert, das Präparat zweimal mit möglichst wasserfreiem Äther gewaschen und 20 min bei 1 mm getrocknet.

<sup>6</sup> K. Rossmannith, Österr. Chemiker-Ztg. **63**, 378 (1962).

*Analyse:* Die im Schutzkasten eingefüllte und dann gewogene Probe wurde in  $H_2O$  gelöst und in aliquoten Teilen Cl und Erde je zweimal bestimmt; die Erdbestimmung erfolgte durch Fällung als Oxalat und Verglühen zum Oxid oder durch Titration mit *EDTA* gegen Xylenorange. Der Gehalt an *THF* ergab sich aus der Differenz.

#### Hergestellte Verbindungen

Diese sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt, welche die Mittelwerte der Analysen im mMol sowie die berechnete Zusammensetzung der Verbindungen enthält (unter fallweiser Rundung des Chlorgehalts auf 3).

Element	Erde	Chlor	<i>THF</i>	Zusammensetzung	Farbe
La	1,12	3,37	1,52	$LaCl_3 \cdot 1,36 THF$	farblos
Ce	2,90	8,70	4,22	$CeCl_3 \cdot 1,46 THF$	farblos
Pr	2,55	7,66	5,11	$PrCl_3 \cdot 2,00 THF$	hellgrün
Nd	3,53	10,47	7,02	$NdCl_3 \cdot 1,99 THF$	rosaviolett
Sm	5,27	15,80	10,44	$SmCl_3 \cdot 1,98 THF$	hellgelb
Gd	2,68	8,08	5,55	$GdCl_3 \cdot 2,07 THF$	farblos
Dy	3,37	10,05	11,61	$DyCl_3 \cdot 3,45 THF$	schwachgelb
Ho	2,55	7,54	8,48	$HoCl_3 \cdot 3,33 THF$	gelbgrün
Y	2,04	6,23	7,33	$YCl_3 \cdot 3,59 THF$	farblos
Er	1,58	4,74	5,48	$ErCl_3 \cdot 3,47 THF$	rosa
Yb	2,33	6,92	6,81	$YbCl_3 \cdot 2,92 THF$	farblos

Alle Verbindungen waren kristallin.

Die Verfolgung der Gewichtszunahme an der Luft ergab, daß die *THF*-Verbindungen gegen feuchte Luft kaum weniger empfindlich sind als die Ausgangsstoffe.

#### Bestimmung der Löslichkeit der wasserfreien Erdchloride in *THF*

In gemessenen Anteilen der bei den Präparationen angefallenen gesätt. Lösungen (vor der Filtration war mehrere Stdn. bei Raumtemp. gerührt worden) wurde der Erdgehalt bestimmt und daraus folgende Löslichkeitswerte berechnet (in je 100 ml *THF* bei etwa 20° C):

$LaCl_3$	0,126 g	$SmCl_3$	1,49 g	$YCl_3$	0,930 g
$CeCl_3$	0,593 g	$GdCl_3$	1,91 g	$ErCl_3$	0,786 g
$PrCl_3$	0,590 g	$DyCl_3$	0,645 g	$YbCl_3$	1,98 g
$NdCl_3$	1,16 g	$HoCl_3$	0,698 g		