

# Herstellung von Tetrahydrofuranverbindungen der Seltenerdbromide

Von

**K. Rossmannith**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. Juli 1966)

Die wasserfr. Bromide der Lanthanide einschließlich  $\text{LaBr}_3$  und  $\text{YBr}_3$  wurden nach der Ammonbromid-Vakuummethode hergestellt und ihr Oxidbromidgehalt untersucht. Beim Europium entstand  $\text{EuBr}_2$ , das bei Raumtemp. gegen  $\text{Br}_2$  stabil ist, in Gegenwart von Tetrahydrofuran (*THF*) jedoch leicht oxydiert wird. Die *THF*-Verbindungen der Erdbromide wurden dargestellt; sie haben die Zusammensetzung  $\text{MeBr}_3 \cdot 4 \text{THF}$  ( $\text{Me} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ),  $\text{MeBr}_3 \cdot 3,5 \text{THF}$  ( $\text{Me} = \text{Nd}$  bis  $\text{Er}$  einschließlich  $\text{Y}$ ) und  $\text{MeBr}_3 \cdot 3 \text{THF}$  ( $\text{Me} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ). Die Löslichkeit in *THF* wurde bestimmt. Durch die extractive Überführung in die *THF*-Verbindungen können die Seltenerdbromide vom Oxidbromid vollständig befreit werden.

The anhydrous bromides of the lanthanides including  $\text{LaBr}_3$  and  $\text{YBr}_3$  were prepared by the ammonium bromide-vacuum-method and their content of oxide bromide studied. For Europium there resulted  $\text{EuBr}_2$ , which was stable against  $\text{Br}_2$  at room temperature, but was easily oxidised in the presence of tetrahydrofurane (*THF*). The *THF*-compounds of the rare earth bromides were prepared; their compositions are  $\text{MeBr}_3 \cdot 4 \text{THF}$  ( $\text{Me} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ),  $\text{MeBr}_3 \cdot 3,5 \text{THF}$  ( $\text{Me} = \text{Nd}$  to  $\text{Er}$  including  $\text{Y}$ ) and  $\text{MeBr}_3 \cdot 3 \text{THF}$  ( $\text{Me} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ). The solubility in *THF* was determined. The rare earth bromides can be completely freed from oxide bromide by extractive conversion to the *THF*-compounds.

Bei früheren Arbeiten des Verf. (z. B.<sup>1, 2</sup>) bewährten sich die wasserfreien Chloride der Seltenerdelemente durch ihre verhältnismäßig gute

<sup>1</sup> K. Rossmannith, Mh. Chem. **93**, 1121 (1962).

<sup>2</sup> K. Rossmannith, Mh. Chem. **95**, 1424 (1964).

Löslichkeit in Tetrahydrofuran (*THF*) als Ausgangsstoffe für präparative Umsetzungen in diesem Lösungsmittel. Ihre Verbindungen mit *THF* wurden hergestellt und die Löslichkeit untersucht<sup>3</sup>.

Kürzlich konnte gefunden werden, daß wasserfreies Erbiumbromid, nicht aber das Chlorid, die Herstellung von Erbiumcyanid ermöglicht<sup>4</sup>. Damit erwiesen sich die Erdbromide als wichtige Ausgangsstoffe. Zweck der vorliegenden Arbeit war es daher, sämtliche Seltenerd-bromide herzustellen, wobei besonders ihr Gehalt an Oxidbromid, der bei der genannten Umsetzung stört, untersucht werden mußte; aus den Bromiden sollten die *THF*-Verbindungen dargestellt und ihre Löslichkeit in *THF* bestimmt werden.

Während die Herstellung der Seltenerdchloride verhältnismäßig gut untersucht scheint und zahlreiche Methoden vorgeschlagen wurden, sind die Kenntnisse hinsichtlich der Bromide wesentlich geringer. Zu ihrer Herstellung wurde bisher stets die Entwässerung der mit Ammoniumbromid vermischten hydratisierten Bromide im HBr-Strom, im Stickstoffstrom oder im Vakuum verwendet (Übersicht:<sup>5</sup>). Kürzlich berichteten *Taylor* und *Carter*<sup>6</sup>, daß die Reaktion im Vakuum, die sich für die Herstellung der wasserfreien Chloride sehr bewährt hat, prinzipiell zur Herstellung aller wasserfreien Seltenerdhalogenide geeignet sei. Von den Bromiden stellten sie nach diesem Verfahren die Verbindungen von Lanthan, Samarium, Europium und Ytterbium her.

Die Darstellung der Seltenerd-bromide wurde daher in entsprechend modifizierter Weise mit der für die Chloride bewährten Apparatur versucht. Mit Ausnahme des Europiumbromids konnten die (III)-Bromide aller 15 Lanthanid-elemente (einschließlich Lanthan und Yttrium) hergestellt werden. Zur Bestimmung des Oxidbromidgehalts wurden mehrere Methoden geprüft. Die Bromide der Ceriterden hatten geringe Gehalte an Oxidbromid (z. B. Lanthanbromid 0,1, Cerbromid 0,3 und Neodymbromid 0,6%); bei den Yttererdbromiden lagen diese wesentlich höher und wechselten außerdem stark je nach Ansatz (z. B. Dysprosiumbromid 3,2, Erbiumbromid etwa 7 und Thulium- bis Lutetiumbromid je etwa 10% Oxidbromid).

Die Gehalte an Oxidbromid nahmen also mit steigender Ordnungszahl des Erdelements zu, im Gegensatz zu den Angaben von *Taylor* und *Carter*<sup>6</sup>, nach denen die Werte bei allen 4 hergestellten Bromiden zwischen 0,2 und 0,6% lagen; dieser Unterschied könnte jedoch durch die etwas andere apparative Durchführung bedingt sein. Beim Auflösen in Wasser gab sich das Oxidbromid durch Auftreten einer Trübung zu

<sup>3</sup> K. Rossmannith und C. Auer-Welsbach, Mh. Chem. **96**, 602 (1965).

<sup>4</sup> K. Rossmannith, Mh. Chem. **96**, 1407 (1965).

<sup>5</sup> M. D. Taylor, Chem. Rev. **62**, 503 (1962).

<sup>6</sup> M. D. Taylor und C. P. Carter, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 387 (1962).

erkennen; bei den höheren Erdbromiden fiel diese jedoch viel schwächer aus, als nach dem Oxidbromidgehalt zu erwarten war. Das Oxidbromid scheint hier zumindest teilweise wasserlöslich zu sein (außerdem ist mit Hydrolyse zu rechnen); das steht in Übereinstimmung mit der Angabe von *Brauer* und Mitarb.<sup>7</sup>, die feststellten, daß die Oxidbromide der Seltenerdelemente hygroskopisch sind. Daraus geht hervor, daß die Trübung beim Auflösen der Bromide in Wasser, besonders bei denen der höheren Erdmetalle, kein geeignetes Kriterium für die Größe des Oxidbromidgehaltes ist.

Abweichendes Verhalten zeigte das Bromid des Europiums; während *Taylor* und *Carter* berichteten, daß bei ihrer Durchführung des Ammoniumbromid-Vakuumverfahrens, welche Erhitzen auf 450° erfordert, ein 99,8proz. Bromid des dreiwertigen Europiums entstanden sei, trat bei der eigenen Methodik, bei der nur bis 360° erhitzt wird, quantitativ Abbau zu Europium(II)-bromid ein, wie schon kürzlich berichtet<sup>8</sup> und wie auch von anderer Seite bestätigt wurde<sup>9</sup>.

Die Herstellung der *THF*-Verbindungen der Seltenerdbromide und die Bestimmung der Löslichkeit erfolgte mit verschiedenen Verbesserungen ähnlich wie bei den Chloriden<sup>3</sup> mit Hilfe der *THF*-Extraktion, wobei das Oxidbromid zurückblieb. Eine besondere Behandlung war für die Europiumverbindung nötig, da das Verfahren hier, wie schon besprochen, nur das Europium(II)-bromid liefert, dessen *THF*-Solvat schon früher hergestellt worden ist<sup>8</sup>. Wurde auf dieses bei Raumtemperatur Brom einwirken gelassen, so erwies sich der nach Abpumpen des überschüssigen Broms hinterbleibende Rückstand nach Extraktion als  $\text{EuBr}_2 \cdot 2 \text{THF}$ . Da infolge der guten Durchfeuchtung des  $\text{EuBr}_2$  kinetische Hemmungen unwahrscheinlich sind, scheinen  $\text{EuBr}_2$  und Brom bei Raumtemperatur nebeneinander stabil zu sein. Die leichte Oxydation von Europium(II) zu Europium(III) in wäßriger Lösung (Normalpotential — 0,43 Volt) scheint daher nur auf Hydratationseffekten zu beruhen. Wenn dies richtig ist, so sollte die Solvatisierung in *THF* eine ähnliche, wenn auch geringere, Stabilisierung der dreiwertigen Stufe hervorrufen können. Die Oxydation des Europium(II)-bromids durch Brom wurde daher in *THF* vorgenommen, wo sie auch glatt verlief, und hernach in üblicher Weise das reine *THF*-Solvat des Europium(III)-bromids gewonnen.

Die *THF*-Verbindungen der Seltenerdbromide sind farblose bzw. zart gefärbte, kristallisierte Verbindungen; sie sind frei von Oxidbromid: die extractive Überführung in die *THF*-Verbindungen stellt daher eine gute Reinigungsmethode für die Seltenerdbromide dar. Die *THF*-Solvate

<sup>7</sup> *H. Bärnighausen, G. Brauner* und *N. Schultz*, *Z. Anorg. allgem. Chem.* **338**, 250 (1965).

<sup>8</sup> *K. Rossmannith*, *Mh. Chem.* **97**, 863 (1966).

<sup>9</sup> *G. Schöffmacher*, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci* **260**, 186 (1965).

können in vielen Fällen direkt als Ausgangsmaterial für weitere Umsetzungen dienen. Hinsichtlich der nach dem Trocknen i. Vak. resultierenden analytischen Zusammensetzung wurden 3 Typen gefunden:  $MeBr_3 \cdot 4 THF$  (Lanthan-, Cer- und Praseodymbromid),  $MeBr_3 \cdot 3,5 THF$  (Neodym- bis Erbiumbromid einschließlich Yttriumbromid) und  $MeBr_3 \cdot 3 THF$  (Thulium-, Ytterbium- und Lutetiumbromid)<sup>10</sup>.

Die Löslichkeit der Seltenerd-bromide in *THF* bei Raumtemperatur wurde bestimmt (Bild). Die Abhängigkeit der gefundenen Werte von

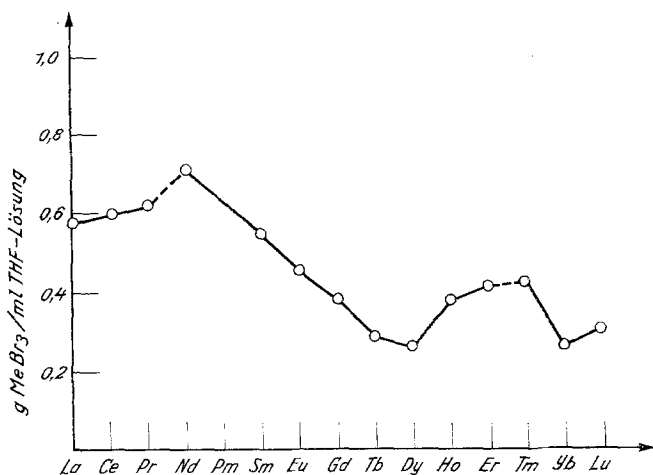


Abb. 1. Löslichkeit der Seltenerd-bromide in *THF*.

der Ordnungszahl zeigt, daß die einzelnen Typen auf eigenen Kurvenzügen liegen; es erscheint daher der Schluß berechtigt, daß den verschiedenen Typen der isolierten Stoffe in der Lösung bei Raumtemperatur verschiedene Bodenkörpertypen entsprechen.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den für die Chloride gefundenen<sup>3</sup>, so zeigen sich beträchtliche Unterschiede; während die *THF*-Verbindungen der Seltenerdchloride (im wesentlichen) 2 Zusammensetzungstypen geben (mit 2 und etwa 3,5 Mol *THF*), deren Löslichkeit stark voneinander abweicht, so zeigen die (bis auf Lanthanbromid) wesentlich weniger löslichen Bromide 3 Typen, die jedoch in Zusammensetzung und Löslichkeit ähnlicher sind. Auffällig ist ferner, daß bei den Chloriden die der Ceriterden eine kleinere, die der Yttererden eine höhere Anzahl von Solvatmolekeln gebunden haben, während es bei den Bromiden umgekehrt ist. Zweifellos könnten hier Abbau- und Dampfdruckstudien,

<sup>10</sup> Die Verbindungen des La und Ce wurden schon früher beschrieben: S. Herzog, K. Gustav, E. Krüger, H. Obereuder und R. Schuster, Z. Chem. 3, 428 (1963).

wie sie für die *THF*-Verbindungen der Chloride durchgeführt wurden<sup>11</sup>, weitere Aufschlüsse geben. Arbeiten in dieser Richtung sind im Gange.

### Experimenteller Teil

*Herstellung der wasserfreien Bromide:* Je nach der zur Verfügung stehenden Menge wurden 2–8 g des jeweiligen Seltenerdoxids in  $\text{HBr}$  gelöst,  $\text{NH}_4\text{Br}$  im Molverhältnis 1:6 hinzugefügt und vorsichtig eingedampft. Die trockene Masse wurde in einen 500 ml Rundkolben gebracht, der über eine horizontale Sublimationsbirne und 2 Fallen mit der Ölpumpe verbunden war; die erste Falle diente zum Auffangen mitgerissener Feststoffteilchen, die zweite wurde auf  $-78^\circ$  gekühlt. Durch elektrische Heizung des Rundkolbens (2 Heizhauben) und des zur Birne führenden Rohres (Heizband) wurde die Temp. langsam auf  $360^\circ$  gesteigert und mit dem vorgeschalteten Leistungsregler konstant gehalten. Das Endvak. betrug 0,2–0,3 Torr. Die Sublimation war beendet, wenn sich beim Abwickeln des Heizbandes an der freigelegten Fläche kein  $\text{NH}_4\text{Br}$  mehr niederschlug; je nach Substanzmenge waren hierzu 3–6 Stunden nötig. Nach dem Abkühlen wurde der Kolben mit dem wasserfr. Bromid unter  $\text{N}_2$ -Schutz abgenommen, verschlossen und das Präparat im Schutzkasten unter trockenem  $\text{N}_2$  abgefüllt.

*Bestimmung des Oxidbromidgehaltes* kann erfolgen:

a) Durch Auflösen des wasserfr. Bromids in einem Lösungsmittel, in dem das Oxidbromid nicht löslich ist. Für diesen Zweck mußte Wasser ausscheiden, weil sich zeigte, daß die Bromide der schweren Yttererden sich in Wasser mit nur mäßiger Trübung auch dann lösen, wenn der anderweitig bestimmte Gehalt an Oxidbromid relativ hoch ist. Hingegen löste sich z. B.  $\text{NdBr}_3$  mit 0,6%  $\text{NdOBr}$  bereits mit leichter Trübung in Wasser. Bei den Ceriterden scheint daher das Oxidbromid in Wasser weitgehend unlöslich zu sein (es kann auch Hydrolyse zu Hydroxid und Bromid stattfinden). Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich jedoch *THF*; bei der später zu beschreibenden Extraktion blieb das Oxidbromid zurück; es wurde in  $\text{HNO}_3$  gelöst, daraus die Erde als Oxalat gefällt und zum Oxid verglüht.

b) Durch Bestimmung der Erde: bei genügend hohem Oxidbromidgehalt erwies es sich am besten, das Bromid vorsichtig in verd.  $\text{HNO}_3$  zu lösen und die Erde in üblicher Weise durch Oxalatfällung und Verglühen zum Oxid zu bestimmen.

c) Die Bestimmung des  $\text{Br}^-$  scheint weniger empfehlenswert, weil bei der sehr heftigen Reaktion des wasserfr. Bromids mit Wasser viel Wärme entwickelt wird und es leicht zu  $\text{HBr}$ -Verlusten kommen kann, wenn nicht besondere Vorkehrungen getroffen werden.

*Ergebnisse:* Im Folgenden werden einige Oxidbromidgehalte angeführt, wie sie sich bei den verwendeten Darstellungsbedingungen ergaben. Hiervon wurden die kleinen Gehalte nach a) aus dem Rückstand der *THF*-Extraktion, die größeren nach b) bestimmt. Letztere zeigten je nach Charge starke Schwankungen, ferner zeigten größere Ansätze desselben Bromids im allgemeinen höhere Gehalte an Oxidbromid.

Der auffallend hohe  $\text{YOBr}$ -wert des  $\text{YBr}_3$  dürfte mit der sehr lockeren Beschaffenheit des Pulvers zusammenhängen, die auch bei der Herstellung zu starkem Spritzen Anlaß gab.

<sup>11</sup> K. Rossmanith und C. Auer-Welsbach, *Mh. Chem.* **96**, 606 (1965).

Bromid	Ansatz Oxid, in g	% MeOBr	Meth.	Farbe
LaBr <sub>3</sub>	8,6	0,1	a	farblos
CeBr <sub>3</sub>	8,2	0,3	a	farblos
PrBr <sub>3</sub>	9	0,6	a	hellgrün
NdBr <sub>3</sub>	9	0,6	a	hellviolett
SmBr <sub>3</sub>	4	1,8	b	blaßgelb
TbBr <sub>3</sub>	4	2,5	b	farblos
DyBr <sub>3</sub>	4	3,2	b	gelblich
HoBr <sub>3</sub>	4	2,5	b	gelblich
ErBr <sub>3</sub>	8	8,6	b	rosa
TmBr <sub>3</sub>	2	10,1	a	farblos
YbBr <sub>3</sub>	3	9,7	a	farblos
LuBr <sub>3</sub>	2	10	a	farblos
YBr <sub>3</sub>	6,8	20	a	farblos

#### Herstellung der THF-Verbindungen

Das THF war nach<sup>1-3</sup> gereinigt, die Handhabung der Präparate erfolgte im Schutzkasten unter trockenem N<sub>2</sub>. Anstelle der in<sup>3</sup> benutzten Apparatur wurde die in<sup>12</sup> beschriebene, verbesserte Ausführung verwendet, die durch einen zwischen Kolben und Rückflußkühler eingefügten Extraktor erweitert war. Dieser bestand aus einem Rohr mit einer Glasfritte G 3 mit seitlich angebrachtem Glasrohr; die Fritte war mit einer dünnen Schicht trockener Kieselgur beschickt, um Durchlaufen von Oxidbromid zu vermeiden. Die Dämpfe des Lösungsmittels gelangten durch das seitlich angebrachte Glasrohr in den Rückflußkühler, wurden hier kondensiert und tropften auf das Extraktionsgut. Die Apparatur konnte, wie üblich, in beiden Richtungen mit trockenem, von O<sub>2</sub> befreitem N<sub>2</sub> gespült und (nach Abnahme des Rückflußkühlers) zur Druckfiltration um die horizontale Achse geschwenkt werden.

Zunächst wurden 3—8 g des wasserfr. Erdbromids im Schutzkasten in den Extraktor gebracht und dieser im N<sub>2</sub>-Schutz an die Apparatur angesetzt. Mit einem speziellen Eindestillierkolben wurden 100 ml THF vom LiAlH<sub>4</sub> vorsichtig eindestilliert und die Extraktion wie in<sup>3</sup> vor sich gehen gelassen. Beim Eindestillieren des THF mußte sehr sorgfältig verfahren werden, da die Reaktion mit dem wasserfr. Bromid stark exotherm ist und hierbei leicht etwas Zersetzung unter Braunfärbung der Lösung eintreten kann. Wegen der im Vergleich zu den Chloriden geringeren Löslichkeit der Bromide dauerte diese Art der Ausführung aber recht lang; erst nach 60—80 Stdn. waren die Präparate wenigstens zum Teil extrahiert. Es wurde erkalten gelassen, 5 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, das ausgeschiedene Solvat filtriert, sodann das Frittenrohr unter Stickstoffschutz abgenommen und 1 Stde. bei 0,1 mm getrocknet.

Eine große Zeitersparnis konnte erzielt werden, wenn zunächst das THF in den Kolben der Apparatur eindestilliert und sodann das wasserfr. Bromid eingebracht wurde. Nach kurzem Rühren wurde das gebildete Solvat filtriert, 20 Min. bei 0,1 mm getrocknet und im Schutzkasten in den Extraktor gebracht.

Extraktion und Isolierung der THF-Verbindung erfolgte wie oben. Bei den Bromiden der Ceriterden konnte so schon in 5—8 Stdn. vollständige Extraktion erzielt werden, so daß durch Erdbestimmung im Extraktionsrück-

<sup>12</sup> K. Rossmannith, Österr. Chemiker-Ztg. **63**, 378 (1962).

stand der Oxidbromidgehalt ermittelt werden konnte. Bei den höheren Yttererden, bei denen der Oxidbromidgehalt wesentlich höher lag, war die Zeiterparnis bei diesem Verfahren immer noch beträchtlich. Die Beschleunigung bei der verbesserten Durchführung beruht offenbar auf der starken Volumszunahme, die bei der Reaktion des wasserfr. Bromids mit *THF* eintritt. Erfolgt diese bereits im Frittenrohr des Extraktors, wie bei der einfachen Durchführung, so wird der Querschnitt des Rohres weitgehend verlegt, so daß die Lösung nur sehr langsam durchlaufen kann.

### Ergebnisse

Die hergestellten Verbindungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Zur Analyse wurde in gewogenen Anteilen der Erdgehalt wie oben bestimmt und daraus der *THF*-Gehalt berechnet.

Verbindung	Farbe	Erde, Ber.	Erde, gef.
LaBr <sub>3</sub> · 4 <i>THF</i>	farblos	20,81	20,95
CeBr <sub>3</sub> · 4 <i>THF</i>	farblos	20,97	21,10
PrBr <sub>3</sub> · 4 <i>THF</i>	hellgrün	21,07	21,15
NdBr <sub>3</sub> · 3,5 <i>THF</i>	hellviolett	22,65	22,70
SmBr <sub>3</sub> · 3,5 <i>THF</i>	blaßgelb	23,40	23,55
GdBr <sub>3</sub> · 3,5 <i>THF</i>	farblos	24,20	24,27
TbBr <sub>3</sub> · 3,5 <i>THF</i>	farblos	24,40	24,48
DyBr <sub>3</sub> · 3,5 <i>THF</i>	fast farblos	24,82	24,90
HoBr <sub>3</sub> · 3,5 <i>THF</i>	leicht gelb	25,10	25,23
YBr <sub>3</sub> · 3,5 <i>THF</i>	farblos	15,30	15,43
ErBr <sub>3</sub> · 3,5 <i>THF</i>	rosa	25,39	25,38
TmBr <sub>3</sub> · 3 <i>THF</i>	farblos	27,00	26,85
YbBr <sub>3</sub> · 3 <i>THF</i>	farblos	27,53	27,15
LuBr <sub>3</sub> · 3 <i>THF</i>	farblos	27,72	27,25

Die erhaltenen Substanzen waren alle fein kristallinisch und lösten sich in Wasser völlig klar auf. An der Luft trat schnell Zerfließen ein, sie sind also gegen feuchte Luft ähnlich empfindlich wie die wasserfr. Bromide selbst.

### Herstellung von EuBr<sub>3</sub> · 3,5 *THF*

Bei Anwendung der beschriebenen Methode zur Bromidherstellung auf das hydratisierte Europium(III)-bromid erhält man anstelle von EuBr<sub>3</sub> ein mit Oxidbromid verunreinigtes EuBr<sub>2</sub>, wie schon kürzlich beschrieben<sup>8</sup>. Um zu wasserfr. EuBr<sub>3</sub> zu gelangen, sollte daher versucht werden, EuBr<sub>2</sub> mit Br<sub>2</sub> zu oxydieren:

Ausgehend von 2,4 g Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde zunächst nach der allgemeinen Vorschrift das wasserfr. EuBr<sub>2</sub> hergestellt und auf dieses noch im Darstellungskolben i. Vak. etwa 5 ml Br<sub>2</sub> aufkondensiert, das vorher mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> behandelt worden war. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. war das ganze EuBr<sub>2</sub> mit Br<sub>2</sub> durchtränkt und tief braun. Nach 1,5stdg. Einwirkung wurde das überschüss. Br<sub>2</sub> abgepumpt (3/4 Stdn. bei 0,1 mm). Das zurückgebliebene Präparat wurde, wie oben beschrieben, 70 Stdn. mit 100 ml *THF* extrahiert, wobei die Extraktion sehr langsam vor sich ging. Filtration und Trocknung bei 0,1 mm lieferten 2,15 g eines fast farblosen, leicht gelb werdenden Präparats, das sich

als  $\text{EuBr}_2 \cdot 2 \text{THF}$  erwies, das damit (ohne nennenswerte Oxydation!) erstmals in etwas größerer Menge hergestellt worden war.

$\text{EuBr}_2 \cdot 1,83 \text{THF}$ . Ber. Eu 34,25, Br 36,03. Gef. Eu 34,50, Br 35,70.

Nun wurde der Rest des  $\text{EuBr}_2 \cdot 2 \text{THF}$  sowie der Rest des  $\text{EuBr}_2$  von der Extraktion in das vorige Filtrat gebracht und mit Hilfe des Eindestillierkolbens 1,5 ml  $\text{Br}_2$  vom  $\text{P}_2\text{O}_5$  vorsichtig eindestilliert (kräftiger  $\text{N}_2$ -Strom). Bei gutem Rühren reagierte das  $\text{EuBr}_2$  unter Volumsvergrößerung zu einem gelben Präparat. Nach 1,5stdg. Reaktion wurde filtriert, die Substanz 20 Min. bei 0,1 mm getrocknet, im Schutzkasten in den Extraktor gefüllt und (aus Gründen der Substanzersparnis) mit dem vorigen Filtrat extrahiert. Bereits nach 3 Stdn. war alles extrahiert; nach dem Abkühlen wurde filtriert und die  $\text{THF}$ -Verbindung  $\frac{3}{4}$  Stdn. bei 0,1 mm getrocknet; 3,8 g gelbes Präparat. Die gelbe Farbe, die auch im Filtrat auftrat, ist offenbar auf ein Nebenprodukt zurückzuführen; sie verschwand beim Auflösen in Säure nach kurzer Zeit, blieb aber beim Waschen mit  $\text{THF}$  erhalten. Diese Verbindung dürfte aus der Reaktion von  $\text{Br}_2$  mit dem Lösungsmittel oder (wahrscheinlicher) einer Verunreinigung desselben stammen.

$\text{EuBr}_3 \cdot 3,5 \text{THF}$ . Ber. Eu 23,58, Br 37,20. Gef. Eu 23,64, Br 35,57.

#### Löslichkeit der Seltenerd-bromide in $\text{THF}$

Bei der Herstellung der  $\text{THF}$ -Verbindungen war vor dem Filtrieren 5 Stdn. bei Raumtemp. gerührt worden.

Nach der Filtration wurden dem Filtrat 2mal je 25 ml entnommen, eingedampft, der Rückstand in verd.  $\text{HNO}_3$  aufgenommen, die Erde als Oxalat gefällt und zum Oxid verglüht. Daraus berechnete sich die Löslichkeit. Auf Thermostatierung wurde verzichtet, da wegen der ganzen Eigenart des Arbeitens im nichtwäßr. Lösungsmittel bei der gewählten Art der Durchführung ohnehin nur angenäherte Werte zu erwarten waren. Die Löslichkeit von  $\text{EuBr}_3$  wurde mit dem isolierten  $\text{THF}$ -Solvat in frischem  $\text{THF}$  durchgeführt. Die folgende Tab. enthält die Löslichkeiten in g solvatfreiem Erdbromid je 100 ml  $\text{THF}$ -Lösung bei 21—23° C (gerundet).

La 0,57 g	Sm 0,55 g	Dy 0,26 g	Yb 0,25 g
Ce 0,60 g	Eu 0,45 g	Ho 0,38 g	Lu 0,30 g
Pr 0,62 g	Gd 0,38 g	Er 0,41 g	Y 0,16 g
Nd 0,71 g	Tb 0,29 g	Tm 0,41 g	