

# Herstellung von Seltenerdcyaniden

Von

**K. Rossmanith**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. September 1966)

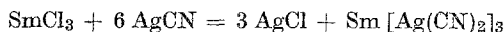
Seltenerd-cyanoargentate  $M[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3$  wurden hergestellt ( $M = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$  und  $\text{Y}$ ), die aus wäßriger Lösung mit 3—4 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  kristallisieren. Pr-cyanoargentat wurde entwässert und mit Li reduziert; hierbei konnte das in Tetrahydrofuran (*THF*) unlösliche  $\text{Pr}(\text{CN})_3$  im Gemisch mit anderen Stoffen erhalten werden. Da sich  $\text{LiCN}$  als in *THF* löslich erwies, wurde die Herstellung aus  $\text{AgCN}$  und Li in *THF* in Gegenwart von Naphthalin verbessert.  $\text{LiCN}$  wurde mit Seltenerdbromid-*THF*-Solvaten in *THF* umgesetzt; hierbei fielen die bisher unbekanntenen einfachen Erdcyanide aus, die sehr zersetzlich sind und nach dem Trocknen die Zusammensetzung  $M(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{THF}$  besaßen ( $M = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$  und  $\text{Y}$ ). Die Umsetzung verläuft bei den Verbindungen der Ceriterden schwieriger als bei denen der Yttererden; die Cyanide von La und Ce wurden nur mit überschüssigem *THF* erhalten.

Rare-earth cyanoargentates  $M[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3$  were prepared ( $M = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$  and  $\text{Y}$ ), crystallising from aqueous solution with 3—4 moles of water. Pr-cyanoargentate was dehydrated and reduced with Li yielding some  $\text{Pr}(\text{CN})_3$ , insoluble in tetrahydrofurane (*THF*), in mixture with other substances. Because  $\text{LiCN}$  proved to be soluble in *THF*, the preparation from  $\text{AgCN}$  and Li in *THF* in the presence of naphthalene was refined.  $\text{LiCN}$  was reacted with rare-earth bromide-*THF*-solvates in *THF*, whereupon precipitation occurred of the hitherto unknown, very sensitive to moisture simple rare-earth cyanides, which after drying had the composition  $M(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{THF}$  ( $M = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$  and  $\text{Y}$ ). The reaction is more difficult with the lighter lanthanon bromides than with the heavier ones; the cyanides of La and Ce were prepared only with excess *THF*.

Während komplexe Cyanide der Seltenerdelemente, wie z. B. die Hexacyanoferrate(II) und -(III) schon lange bekannt sind<sup>1</sup>, war es bisher nicht gelungen, die einfachen Seltenerdyanide herzustellen. Versuche in wäßriger Lösung<sup>2</sup> mußten fehlschlagen, weil Cyanid- und Seltenerdionen in Wasser unter quantitativer Hydrolyse reagieren (die Gleichgewichtskonstante der Reaktion  $\text{Sm}^{3+} + 3\text{CN}^- + 3\text{HOH} = \text{Sm}(\text{OH})_3 + 3\text{HCN}$  berechnet sich<sup>3</sup> zu rund  $10^3$ ). Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, die Darstellung der Seltenerdyanide in nichtwäßrigem Medium zu versuchen.

Zunächst wurde die Umsetzung von wasserfreien Erdchloriden mit KCN oder NaCN in Tetrahydrofuran (*THF*) und 1,2-Dimethoxy-äthan (Diglyme) versucht. In der Lösung fand sich kein Cyanid. Wenn überhaupt Umsetzung eingetreten war, mußte das Erdcyanid in dem Äther unlöslich sein. Samariumchlorid reagierte aber mit Natrium- bzw. Kaliumcyanid auch in Isopropylamin und in Methanol nicht, wo bessere Löslichkeitsverhältnisse zu erwarten waren; mit Silbercyanid ergaben sich in *THF* unlösliche Produkte, in Isopropylamin trat kein Umsatz ein.

Es wurde nun flüssiger Cyanwasserstoff als Reaktant bzw. Lösungsmittel untersucht. Die Einwirkung von wasserfreiem Cyanwasserstoff auf Samariumamalgam führte zu einem in *THF* unlöslichen Gemisch, das neben Quecksilber geringe Mengen Samariumcyanid zu enthalten schien. Eine Steigerung des Umsatzes und die Isolierung etwas größerer Mengen gelang jedoch nicht. Auf einige der früher hergestellten Chlorid-bisboranate<sup>4</sup> wurde Cyanwasserstoff einwirken gelassen; sie reagierten unter Bildung von Chlorid-cyanoboranaten, wobei unter Ersatz eines H-Atoms in der  $\text{BH}_4$ -Gruppe Verbindungen mit dem  $\text{BH}_3\text{CN}$ -Rest entstanden<sup>5</sup>. Während Samariumchlorid mit Silbercyanid in *THF* unlösliche Produkte ergeben hatte, erschien die Umsetzung in flüssigem HCN als Lösungsmittel aussichtsreich, da hier AgCl unlöslich, AgCN aber löslich ist. Überraschenderweise ergab die Extraktion des Reaktionsrückstandes mit *THF* überschüssiges Samariumchlorid, während beim Auslaugen mit Wasser in Lösung eine samarium- und cyanhaltige Verbindung nachzuweisen war. Dies ließ eine Umsetzung nach der Gleichung



vermuten.

Diese Reaktion müßte in Wasser zwar rückläufig sein (Gleichgewichtskonstante  $10^{-1,4}$ ) die entsprechende Umsetzung mit dem Jodid sollte

<sup>1</sup> W. Prandtl und S. Mohr, Z. anorg. allgem. Chem. **236**, 243 (1938).

<sup>2</sup> Gmelin-Kraut, VII. Aufl., Bd. VI/2, S. 57, 233 (1932).

<sup>3</sup> Ber. aus dem Ionenprodukt des Wassers, der Dissoziationskonstante des Cyanwasserstoffs und dem Löslichkeitsprodukt des Hydroxids =  $8 \cdot 10^{-23}$  (Th. Moeller und N. Fogel, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4481 (1951)).

<sup>4</sup> K. Rossmanith, Mh. Chem. **95**, 1424 (1964).

<sup>5</sup> K. Rossmanith, Allgem. Prakt. Chem. **17**, 104 (1966).

jedoch in wäßriger Lösung glatt zum Ziele führen (Gleichgewichtskonstante  $10^{4,6}$ ). Dies konnte bestätigt und die Verbindung  $\text{Sm}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  erhalten werden, die sich als ziemlich schwer löslich erwies. Auf Grund dieser Schwerlöslichkeit ließ sie sich einfacher durch Umsetzung einer Samariumchloridlösung mit einer Lösung von Natriumdicyanoargentat erhalten<sup>6</sup>. Die Herstellung der Reihe der Seltenerdycanoargentate  $M[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3$  ( $M = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$  und  $\text{Y}$ ) wurde durchgeführt und ihre Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur be-

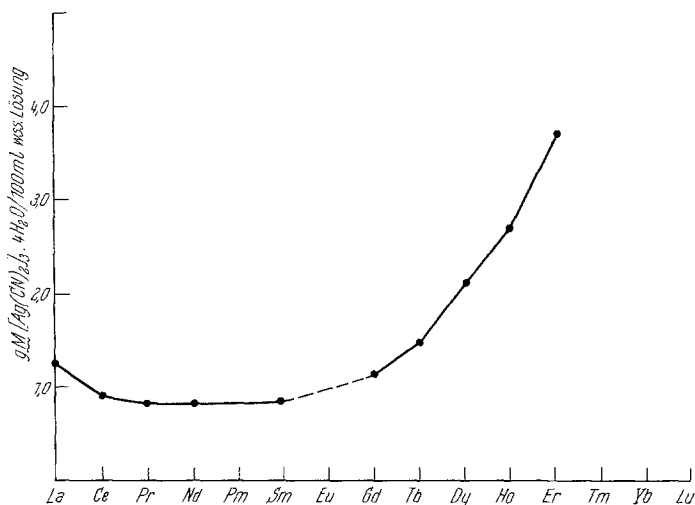


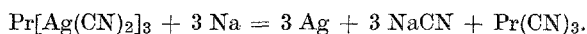
Abb. 1

stimmt (Abb. 1). (Bezüglich des Hydratwassergehalts, der meist etwas kleiner als 4 Mol gefunden wurde, vgl. exper. Teil). Die glatte Form der Löslichkeitskurve macht es sehr wahrscheinlich, daß alle Verbindungen den gleichen Hydratwassergehalt besitzen.

Es wurde nun versucht, diese Verbindungen vorsichtig zu entwässern, um sie als Ausgangsprodukte für die Herstellung der einfachen Cyanide in nichtwäßrigem Medium verwenden zu können. Trotz sehr vorsichtiger Ausführung im Hochvakuum resultierte jedoch stets beträchtliche hydrolytische Zersetzung, nachzuweisen durch das Auftreten von Cyanwasserstoff im weggehenden Gas und durch Analyse des Rückstandes (schon in wäßriger Lösung hatten vor allem die leichter löslichen Cyano-

<sup>6</sup> Auf diesem Wege hatten unabhängig schon früher russische Autoren 5 Seltenerdycanoargentate hergestellt: *R. A. Tschupachina, J. und W. Indukajew und W. W. Sserebrennikow* (J. anorg. Chem. UdSSR **6**, 2713 (1961); Chem. Zbl. **1964**, Nr. 28,0621; später wurden die übrigen Verbindungen (außer denen von Eu, Tm und Yb) beschrieben: *R. A. Tschupachina, N. V. Sheleva und W. W. Sserebrennikow*, Uch. Tomskogo Univ. Nr. **49**, 14 (1964).

argentate Anzeichen hydrolytischer Zersetzlichkeit gegeben). Dennoch wurde die Reduktion dieser teilweise hydrolysierten Präparate versucht. Hierzu wurde von einer in neuerer Zeit bekanntgewordenen (z. B.<sup>7</sup>), interessanten Technik Gebrauch gemacht: die Alkalimetalle bilden mit Äthern und bestimmten Kohlenwasserstoffen, z. B. Naphthalin, lösliche, tief gefärbte Verbindungen, die zu eleganten Reduktionen verwendet werden können. Beim Umsatz von entwässertem Praseodymcyanoargentat mit Na und Naphthalin in *THF* konnte ein Gemisch erhalten werden, welches neben Silber, NaCN und zersetztem Cyanoargentat laut Analyse auch Praseodymcyanid enthielt. Die Bildung erfolgte offenbar nach der Gleichung:



Der Versuch wurde daher mit Lithium und Naphthalin wiederholt, da sich zeigte, daß Lithiumcyanid in *THF* löslich ist. Das vorige Ergebnis wurde bestätigt, doch gelang es nicht, das Gemisch von Silber, zersetztem Cyanoargentat und Praseodymcyanid zu trennen. Extraktion mit *THF* lieferte ein erdfreies Filtrat, womit die Existenz *THF*-unlöslicher Erdcyanide gesichert war.

Es sollten daher doppelte Umsetzungen versucht werden, bei denen alle anderen Partner in *THF* löslich waren. Hierzu wurde die Herstellung von Lithiumcyanid näher untersucht. Dieses Salz konnte früher nur aus wasserfreiem Cyanwasserstoff und Lithium<sup>8</sup> oder besser Lithiumbutyl<sup>9</sup> ziemlich schwierig hergestellt werden. Auf Beobachtungen bei den oben erwähnten Lithiumreduktionen in *THF* fußend, gelang es, eine neue Darstellungsweise ohne Verwendung von wasserfreiem HCN zu finden. Lithium und Silbercyanid setzen sich in *THF* in Gegenwart von Naphthalin unter Bildung einer Lösung um, aus der nach dem Abfiltrieren des gebildeten Silberniederschlags reinstes LiCN in Form des *THF*-Solvats kristallisiert<sup>10</sup>.

Die Umsetzung von Samariumchlorid mit LiCN in *THF* ergab keine feststellbare Reaktion, die mit Erbiumchlorid hingegen führte zu weitgehender Bildung von Erbiumcyanid, wobei allerdings trotz Durchführung unter Rückflußkochen der Austausch nicht vollständig verlaufen war. Demgegenüber ergab die Reaktion von Erbiumbromid mit LiCN in glatter, quantitativer Umsetzung ein wesentlich reineres Erbiumcyanid, für das damit erstmals eine brauchbare Darstellungsweise gefunden war<sup>11</sup>.

<sup>7</sup> L. Homer, P. Beck und H. Hofmann, Chem. Ber. **92**, 2088 (1959).

<sup>8</sup> A. Perret und R. Perrot, Helv. Chim. Acta **15**, 1165 (1932).

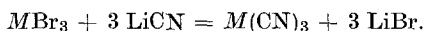
<sup>9</sup> I. B. Johns und H. R. Di Pietro, J. Org. Chem. **29**, 1970 (1964).

<sup>10</sup> K. Rossmannith, Mh. Chem. **96**, 1690 (1965).

<sup>11</sup> K. Rossmannith, Mh. Chem. **96**, 1407 (1965).

Es wurden daher die Herstellung der wasserfreien Seltenerdbromide, ihre Verbindungen mit *THF* und die Löslichkeit in *THF* näher untersucht<sup>12</sup> und die Darstellung von LiCN im Hinblick auf die Herstellung größerer Substanzmengen weiter verbessert. Sämtliche Seltenerdbromide wurden in Form ihrer *THF*-Verbindungen hergestellt und sodann mit LiCN in *THF* zu den entsprechenden Erdecyaniden umgesetzt.

Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung:



Die Seltenerdcyanide fielen als in *THF* völlig unlösliche Niederschläge aus; nach dem Trocknen hatten sie die Zusammensetzung  $M(CN)_3 \cdot 2 THF$ . Sie enthielten noch 7—10% ziemlich fest haftendes LiBr; der Gehalt konnte durch ausgiebiges Waschen mit Äther oder *THF* vermindert werden, doch ließ es die hierbei kaum zu vermeidende Zersetzung geraten erscheinen, im Interesse der höheren Cyanwerte das LiBr zu tolerieren. Da sich zeigte, daß LiBr bei Raumtemperatur kein an der Pumpe stabiles *THF*-Solvat bildet, wurde die Zuordnung des *THF* hierdurch nicht gestört (schon früher war bei den Chlorid-bis-boranaten<sup>4</sup> und den wasserfreien Rhodaniden<sup>13</sup> der Lanthanide in *THF* ein derartiges zähes Festhalten von Lithiumhalogenid beobachtet worden; es scheint dies ein Charakteristikum von Lösungsmitteln niedriger *DK* zu sein). Bei den Cyaniden des Ytterbiums und des Lutetiums war der Lithiumbromidgehalt zwar kleiner als bei den anderen Cyaniden, dafür war jedoch etwas LiCN angelagert.

Hinsichtlich des Ausmaßes der Umsetzung konnte festgestellt werden, daß von Lutetium bis zu etwa Gadolinium schon beim Rühren in der Kälte glatter Umsatz eintrat. Das Filtrat war klar und keine Erde nachweisbar. Ab Samarium traten Anzeichen unvollständigen Umsatzes auf, zunächst ein von partiell substituierten Erdbromiden getrübbtes Filtrat; bei den Verbindungen von Praseodym, Cer und Lanthan fand sich jedoch auch im Cyanidniederschlag Erdbromid; bei den Cyaniden von Cer und Lanthan trat überdies Ölbildung auf, so daß bei diesen beiden Stoffen auf die genaue Feststellung des Solvat-*THF*-Gehalts verzichtet werden mußte.

Insgesamt wurden die Cyanide von 15 Seltenerdmetallen einschließlich Yttrium in Form ihrer *THF*-Solvate hergestellt. Es sind farblose bzw. zart gefärbte, sehr fein kristallisierte, leichte Pulver (mit Ausnahme der etwas anders isolierten, relativ groben Verbindungen von Cer und Lanthan), welche außerordentlich empfindlich sind. Hierbei scheinen nicht nur Wasserspuren wirksam zu sein. In Wasser selbst findet sofort Zersetzung statt, wobei Hydroxid ausfällt und HCN frei wird.

<sup>12</sup> K. Rossmannith, Mh. Chem. **97**, 1357 (1966).

<sup>13</sup> K. Rossmannith, Mh. Chem. **93**, 1121 (1962).

Für den Unterschied in der Reaktionsweise der Seltenerdchloride und -bromide gegenüber LiCN scheint vor allem die sehr hohe Löslichkeit von LiBr in *THF* verantwortlich zu sein, die je 100 ml Lösung zu rund 42 g bestimmt wurde (LiCl hingegen bei Raumtemp. nur 4 g<sup>14</sup>). Daneben könnte auch die unterschiedliche *THF*-Solvatisierung der Bromide gegenüber der der Chloride eine Rolle spielen.

### Experimenteller Teil

Abgesehen von der Herstellung der Seltenerdcyanoargentate wurden alle Operationen unter strengem Ausschluß der feuchten Außenluft mit Hilfe von getrocknetem, von O<sub>2</sub> befreitem N<sub>2</sub> bzw. Ar durchgeführt. Meist wurde die bewährte Umsatzapparatur<sup>15</sup> verwendet; für die Versuche mit fl. HCN diente eine besondere Anordnung<sup>10</sup>. Die Handhabung der Präparate erfolgte in einem mit trockenem N<sub>2</sub> beschickten Schutzkasten.

Als Ausgangsstoffe dienten Seltenerdoxide mit einer Reinheit von 99,9%. Die Lösungsmittel wurden so weit wie irgend möglich wasserfrei gemacht. Für das meist verwendete *THF* diente hierzu 6stdg. Rückflußkochen mit K<sup>16</sup> und Destillation, gefolgt von einer ebensolchen Behandlung mit zerkleinertem CaH<sub>2</sub>; analog wurde auch Diglyme gereinigt, für Diäthyläther genügte 2malige Destillation mit Na. Die reinen Äther wurden über eingepreßtem Na in Kappenflaschen aufbewahrt und bei Bedarf meist noch von LiAlH<sub>4</sub> eindestilliert. Methanol wurde 2mal mit Mg und J<sub>2</sub> entwässert, in einer Kappenflasche aufbewahrt und bei Bedarf von Mg/J<sub>2</sub> eindestilliert.

#### I. Versuche, Erdchloride mit Alkali- bzw. Silbercyanid in Äthern, Methanol und Isopropylamin umzusetzen

Die wasserfr. Erdchloride wurden nach dem Ammonsalz-Vakuumverfahren ebenso wie in früheren Arbeiten hergestellt und als solche eingesetzt. KCN und NaCN wurden je 4 Stdn. bei 150° im H. V. getrocknet, AgCN 8 Stdn. bei 130°.

*Analyse:* Die Erde wurde durch Hydroxidfällung vom Alkali getrennt, als Oxalat umgefällt und zum Oxid verglüht. Aus der verbleibenden Lösung konnte Alkali als Sulfat bestimmt werden. Aus einer weiteren Probe ergab die Titration nach *Volhard* die Summe Cl + CN, in einem anderen Teil wurde das CN nach *Schulek*<sup>17</sup> zerstört und sodann Cl nach *Volhard* titriert.

#### *Löslichkeit von KCN und NaCN in THF und Diglyme*

Je etwa 2 g wurden in 60 ml Lösungsmittel 5—6 Stdn. beim Raumtemp. gerührt, filtriert, dem Filtrat gemessene Teile entnommen, eingedampft und das Alkali als Sulfat bestimmt. Es ergaben sich in mg je 100 ml Lösung:

<sup>14</sup> K. Rossmannith und E. Muckenhuber, Mh. Chem. **92**, 600 (1961).

<sup>15</sup> K. Rossmannith, Österr. Chemiker-Ztg. **63**, 378 (1962).

<sup>16</sup> Nach einem Hinweis aus dem Laboratorium von Prof. Dr. F. Wessely, wofür ich bestens danken möchte.

<sup>17</sup> E. Schulek, Z. analyt. Chem. **112**, 415 (1938).

	<i>THF</i>	Diglyme
KCN	< 0,3	2,3
NaCN	0,4	1,4

### Umsetzungen

Je 1,5 g  $\text{SmCl}_3$  wurden in 40–60 ml Lösungsmittel mit dem Cyanid im Molverhältnis 1:3 über Nacht unter Rückfluß gekocht und gerührt: mit KCN, NaCN und AgCN in *THF*; mit KCN in Diglyme; mit NaCN in Isopropylamin (von KOH eindestilliert) wurde über Nacht gerührt; mit KCN in Methanol 6 Stdn. gerührt.

Aus den Filtraten konnten nur die jeweiligen Solvate isoliert werden:  $\text{SmCl}_3 \cdot 2 \text{THF}$ ,  $\text{SmCl}_3 \cdot 2$  Diglyme<sup>18</sup>,  $\text{SmCl}_3 \cdot 4$  Isopropylamin(?) und  $\text{SmCl}_3 \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ , wobei sich in der *THF*-Lösung mit KCN weniger fand als der Löslichkeit<sup>19</sup> entspricht; mit AgCN entstanden weitgehend unlösliche Produkte.

$\text{PrCl}_3$  ergab mit AgCN (Molverh. 1:3) in 60 ml Isopropylamin bei 2stdg. Rühren keinen Umsatz (im Rückstand fand sich  $\text{Ag:CN} = 1:1,02$ ).

## II. HCN als Lösungsmittel und Reaktant

### Herstellung

Die Apparatur, welche die Herstellung von weitgehend wasserfr. HCN und die Umsetzung hiermit unter Verwendung von trockenem  $\text{N}_2$  als Spülgas gestattete, ist früher beschrieben worden<sup>10</sup>. Meist wurden zu 20 g conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 8 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,4 g  $\text{FeSO}_4$  eine Lösung von 20 g NaCN in 35 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zutropfen gelassen; bei guter Kühlung der Vorlage ergab das etwa 12 ml HCN.

### Umsetzung von Sm-Amalgam mit HCN

4,5 g  $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (laut Analyse; hergestellt durch Auflösen von  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  in Essigsäure und Eindampfen) = 13,0 mMol wurden in 45 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit 2,5 ml conc. Essigsäure versetzt (wichtig). Die Lösung wurde in einem Scheidetrichter 10 Min. mit Na-amalgam geschüttelt, das aus 0,6 g Na durch Eintragen in erwärmtes Hg gewonnen war. Das etwa 0,15proz. Sm-Amalgam wurde 1mal mit Wasser, 2mal mit Alkohol gewaschen und durch ein trockenes Filter mit durchstoßener Spitze in die Vorlage der HCN-Apparatur filtriert. Nach 15 Min. Trocknen an der Pumpe wurden 15 ml Benzol dazugebracht, eingefroren und etwa 12 ml HCN aufdestilliert; dann wurde 5 Stdn. unter kräftiger magnetischer Rührung bei Raumtemp. reagieren gelassen, sodann alle flüchtigen Stoffe abgepumpt. Oberhalb des Quecksilbers befand sich eine graue Schicht, die im Schutzkasten entfernt wurde. Nach Behandlung mit *THF* resultierte ein noch Hg enthaltender Rückstand, der geringe Mengen Sm und CN enthielt (die Bestimmung des CN mußte hier durch Titration nach *Liebig* erfolgen, nachdem das Erdhydroxid abfiltriert worden war).

### Umsetzung von $\text{SmCl}_3$ mit AgCN in HCN

Auf 0,5 g  $\text{SmCl}_3$  (1,95 mMol) und 0,8 g AgCN (Molverhältnis 1:3) wurden etwa 10 ml HCN aufdestilliert und über Nacht magnetisch gerührt. Nach

<sup>18</sup> Die Diglyme-Solvate werden derzeit untersucht.

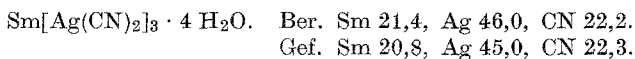
<sup>19</sup> K. Rossmannith und C. Auer-Welsbach, Mh. Chem. 96, 602 (1965).

dem Abpumpen der HCN wurde der Rückstand mit *THF* extrahiert, wobei  $\text{SmCl}_3$  in Lösung ging. Der Extraktionsrückstand gab mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine lösliche, CN-haltige Sm-Verbindung. Die Filtration mußte sehr rasch erfolgen, da der Extraktionsrückstand mit Wasser langsam  $\text{AgCl}$  bildete.

### III. Seltenerdcyanoargentate

#### *Umsetzung von wäßr. $\text{SmJ}_3$ mit $\text{AgCN}$*

Die Lösung von 0,5 g  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (= 2,87 mMol) in verd. HJ wurde eingedampft, um  $\text{J}_2$  zu entfernen; dann wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen und die eingetretene Hydrolyse durch tropfenweisen Zusatz von  $\text{J}_2$ -freier HJ 1:10 beseitigt (Herstellung der  $\text{J}_2$ -freien HJ: conc. HJ mit Cu-Pulver verrühren bis zur Entfärbung, filtrieren und verdünnen). Diese etwa 50 ml betragende Lösung wurde mit 3 g  $\text{AgCN}$  (Molverhältnis 1:7,8) versetzt und 20 Stdn. gerührt. Nach Filtration wurde der Rückstand in Wasser aufgeschlämmt, nochmals 1 Stde. gerührt, filtriert und diese Behandlung solange fortgesetzt, bis keine Sm-haltige Verbindung mehr in Lösung ging (insgesamt 5mal). Die einzelnen Extrakte wurden vereinigt und im Vakuumexsikkator über  $\text{CaCl}_2$  vorsichtig eingedunstet. Insgesamt 1,35 g weiße, kristallisierte Substanz.



#### *Herstellung der Seltenerdcyanoargentate*

*Allgem. Durchführung:* 1 bis 1,1 g des jeweiligen Erdoxids (für Y 0,7 g) wurden in HCl gelöst und die Lösung vorsichtig eingedampft. Das Chlorid wurde in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst (ev. filtriert) und der pH-Wert auf 5–6 gebracht. Die entsprechenden Mengen  $\text{NaCN}$  und  $\text{AgNO}_3$  (Molverhältnis 1:2, Molverhältnis zur Erde 1:3,00–3,04) wurden in je 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst (ab Gd je 10 ml), die Lösungen vereinigt und solange gerührt, bis sich alles  $\text{AgCN}$  aufgelöst hatte, wenn nötig, noch etwas  $\text{NaCN}$  zugegeben; der pH-Wert wurde durch Zusatz von verd. Essigsäure auf 5–6 gebracht, so daß sich der anfangs gebildete Niederschlag gerade noch löste. Sodann wurde die Lösung unter gutem Rühren allmählich zu der Chloridlösung gegeben, 1 Stde. ausgerührt, über eine Glasfritte abgesaugt, 3mal mit wenig kaltem Wasser, 2mal mit Alkohol und 2mal mit Äther gewaschen und der Niederschlag 1 Stde. bei 0,5 mm getrocknet. Beim Stehen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  trat keine nennenswerte Gewichtsabnahme mehr ein.

*Analyse:* Anteile der Probe wurden in Wasser gelöst, mit HCl versetzt und aufgeköcht; nach dem Absitzen über Nacht wurde das  $\text{AgCl}$  filtriert und als solches gewogen. Aus dem Filtrat wurde in üblicher Weise die Erde als Hydroxid gefällt, als Oxalat umgefällt und zum Oxid verglüht. Für die CN-Bestimmung erwies sich das Verfahren von *Schulek* als brauchbar<sup>20</sup>. Durch Zusatz von Bromwasser wird das  $\text{CN}^-$  in  $\text{BrCN}$  übergeführt, das nach Entfernung des überschüssigen  $\text{Br}_2$  mit Phenol auf Zusatz von KJ mit Thio-sulfat titriert werden kann. Um die Aufarbeitung der Erde nicht zu behindern, wurde die in der Originalmethode verwendete Phosphorsäure durch 2*n*- $\text{H}_2\text{SO}_4$  ersetzt, ohne daß ein Unterschied im Ergebnis auftrat. Um die vollständige Umwandlung des  $\text{AgCN}$  in  $\text{AgBr}$  zu sichern, genügte es, für kleine Einwaagen das Bromwasser 20 Min. einwirken zu lassen.

<sup>20</sup> E. Schulek, Z. analyt. Chem. **62**, 337 (1923).



*Ergebnisse:* Die erhaltenen Produkte waren farblose bzw. entsprechend den Farben der hydratisierten Ionen zart gefärbte, gut kristallisierte Substanzen. Ihre Lösungen in Wasser zeigten in der Hitze Neigung zur Hydrolyse unter Ausscheidung von AgCN, besonders bei den Verbindungen der Yttererden. Die Ausbeuten waren bei der beschriebenen Durchführung etwa 65 (La—Gd), etwa 50 (Tb, Dy), 45 (Ho), 34 (Er) und 28% (Y).

Die Analysenwerte sind in der folgenden Tab. zusammengefaßt, ber. auf  $M[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

<i>M</i>	Erde		Ag		CN		Mol H <sub>2</sub> O
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
La	20,10	20,80	46,85	47,50	22,60	22,72	2,73
Ce	20,28	20,49	46,80	47,10	22,58	22,30	3,55
Pr	20,35	20,92	46,70	46,66	22,52	22,10	2,94
Nd	20,72	21,10	46,50	46,90	22,42	22,20	3,31
Sm	21,40	21,50	46,05	45,70	22,21	21,95	3,85
Gd	22,18	22,54	45,62	45,82	22,01	21,95	3,37
Tb	22,35	22,84	45,50	45,40	21,97	21,90	3,17
Dy	22,73	22,73	45,30	45,30	21,85	21,63	4,03
Ho	23,00	22,95	45,12	45,30	21,80	21,63	4,10
Er	23,28	22,65	45,00	46,50	21,70	21,97	5,08
Y	13,87	13,84	50,50	51,12	24,38	23,55	4,08

Die letzte Spalte enthält die aus den gefundenen Erdwerten berechneten Molzahlen H<sub>2</sub>O. Läßt man die Werte von La (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird stets zu hoch) und Er (das Präparat war nicht völlig rein) außer acht, so ist aus den gefundenen Zahlen keine sichere Entscheidung zwischen den Werten 4 und 3 Mol H<sub>2</sub>O zu treffen. Zum Teil liegt dies an den Unsicherheiten der Analyse (1 Mol H<sub>2</sub>O entspricht rund 2,5 Rel. Proz.), es kann aber auch zunächst ein 4-Hydrat entstehen, welches bei sehr scharfem Trocknen in ein 3-Hydrat übergeht (russische Autoren fanden für ihre Präparate 3 Mol<sup>6</sup>).

Die erhaltenen Substanzen zeigten im Polarisationsmikroskop offenbar isomorphe hexagonale (oder pseudo-hexagonale) Blättchen, die in Richtung der *c*-Achse isotrop waren und senkrecht dazu bezüglich der Kristallkanten symmetrische Auslöschungen zeigten. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen erfolgte oberhalb 300° Zersetzung unter Braunfärbung, wobei die Zersetzungstemperatur von der La- zur Er-Verbindung zu langsam abnahm.

#### *Löslichkeit der Seltenerdycyanoargentate in H<sub>2</sub>O*

Eine hinreichende Menge des jeweiligen Präparats wurde in 50 ml H<sub>2</sub>O gebracht und in einem geschlossenen Kolben bei Raumtemp. 4—5 Stdn. gerührt. Sodann wurde durch ein trockenes Filter in ein trockenes Becherglas filtriert, der erste Anteil verworfen und gemessene Anteile der Lösung entnommen.

Löslichkeit in g  $M[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  je 100 ml wäßriger Lösung bei 25—26° (vgl. Abb. 1):

La 1,21	Nd 0,858	Tb 1,47	Er 3,74
Ce 0,928	Sm 0,853	Dy 2,15	
Pr 0,851	Gd 1,14	Ho 2,70	

*Entwässerung von  $\text{Pr}[\text{Ag}(\text{CN}_2)]_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$* 

Diese erwies sich wegen stets eintretender Zersetzung als sehr schwierig. Für das beste Präparat waren 4 g des Hydrats insgesamt 165 Stdn. in H. V. bei allmählich auf 180° gesteigerter Temp. erhitzt worden. Zur Bestimmung des Zersetzungsgrades wurde eine Probe in einer hinreichenden Menge kaltem Wasser längere Zeit gerührt (die hierbei auftretende zusätzliche hydrolytische Zersetzung wurde gesondert bestimmt; sie betrug nur etwa 2%). Es wurde filtriert und durch Vergleich des Pr-Gehalts im Rückstand zu dem in der Lösung die Zersetzung zu 33% bestimmt. Eine Kontrolle bot die Bestimmung des CN-Gehalts.

*Umsetzung von  $\text{Pr}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3$  mit Na und Li in THF/Naphthalin*

2,7 g des getrockneten, teilweise zersetzten Präparats wurden in 60 ml THF mit der erforderlichen Menge Na und  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  (Molverhältnis 1:1) unter Rückflußkochen und Rühren reduziert (5 Stdn.). Nach Filtration ergab sich ein Rückstand, in dem laut Analyse neben  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ , AgCN, Ag und NaCN ein mäßiger Gehalt an  $\text{Pr}(\text{CN})_3$  vorhanden sein mußte.

Bei Durchführung des Versuches unter Verwendung von Li als Reduktionsmittel (Einsatz 2,9 g  $\text{Pr}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3$ ) ergaben sich für den Rückstand folgende Analysenwerte (die Unterscheidung von Ag und AgCN erfolgte durch Behandlung des gut gewaschenen Niederschlags mit  $\text{HNO}_3$  2:1 und Ausfällung des Ag im Filtrat als AgCl. Im Rückstand verblieb das AgCN):

12,25 mMol CN, 2,41 mMol AgCN, 8,46 mMol Ag, 4,60 mMol Li und 4,27 mMol Pr; das ergibt einen Überschuß von mind. 5,24 mMol CN, der an Pr gebunden sein muß. Der verbliebene Teil des Rückstandes wurde mit 60 ml THF  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht und filtriert; das Filtrat enthielt praktisch kein Pr.

## IV. Seltenerdeyanide

*Verbesserte Herstellung von LiCN*

Die in<sup>10</sup> gegebene Vorschrift konnte wie folgt verbessert werden: Zu 11,5 g AgCN (8 Stdn. bei 130° getrocknet; 85,9 mMol) und 4 g Naphthalin (reinst subl.) werden unter Ar 160 ml THF vom  $\text{LiAlH}_4$  eindestilliert; 0,6 g im Schutzkasten abgewogenes, fein geschnittenes Li werden zugesetzt und unter magnet. Rühren über Nacht unter Rückfluß gekocht. Nach 1stdg. Absitzen wird heiß filtriert; die beim Erkalten des Filtrats auftretende Kristallisation wird durch Zusatz von 30 ml Äther vervollständigt; man filtriert, wäscht mit 20 ml Äther und trocknet 1 Stde. bei 0,5 mm. Schneeweißes, sehr leichtes Pulver, Ausb. etwa 80% (bezüglich Störungen durch Ausbleiben der Kristallisation siehe<sup>10</sup>). Falls das Präparat nicht rein weiß sein sollte, was z. B. bei Verwendung von nicht genügend reinem THF auftreten kann, ist es durch Auflösen in 40 ml eindestilliertem THF in der Hitze, Auskristallisieren, Zusatz von 30 ml Äther, Filtration, Waschen mit 20 ml Äther und Trocknen wie oben leicht völlig zu reinigen.

Da sich beim Trocknen verschiedene Solvatgehalte zwischen 0,75 und etwa 1,5 Mol THF zu ergeben pflegen, muß der THF-Gehalt jedes Präparats durch Analyse bestimmt werden, am einfachsten durch Bestimmung des CN nach Liebig oder besser nach Schulek<sup>20</sup> (vierfacher Verbrauch gegenüber der Methode nach Liebig).

*Umsetzung von LiCN mit ErCl<sub>3</sub>*

1,1 g ErCl<sub>3</sub> = 4,02 mMol wurden mit rund 13 mMol LiCN in 100 ml THF 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen filtriert. Hellrosa Feststoff; Filtrat trüb und erdhaltig.

Er(CN)<sub>3</sub> · 1,90 THF (6,1% LiCl und 5,9% ErCl<sub>3</sub>)

Ber. Er 42,10, CN 17,97. Gef. Er 42,65, CN 15,05.

SmCl<sub>3</sub> reagierte unter ähnlichen Bedingungen nur zu einem sehr geringen Teil.

*Herstellung der Seltenerdbromide und ihrer THF-Solvate*

Diese erfolgte nach der Ammonbromid-Vakuummethode<sup>12</sup>; durch Extraktion mit THF wurden die von Oxidbromid freien Solvate der Formel MBr<sub>3</sub> · nTHF (n = 4, 3,5 und 3) hergestellt und als solche verwendet.

*Untersuchung der Löslichkeit und der Solvatbildung von LiBr in THF*

Wasserfr. LiBr wurde durch Eindampfen von LiBr-Lösung mit NH<sub>4</sub>Br zur Trockne und Absublimieren des überschüssigen Ammonsalzes bei 360° und 0,1 mm hergestellt. 5 g hiervon wurden in der Apparatur in etwa 10 ml THF nach Stehen über Nacht 1 Stde. lang bei Raumtemp. gerührt, die ölige, sehr konzentrierte Lösung filtriert, dem Filtrat 5 ml entnommen, mit H<sub>2</sub>O auf 100 ml aufgefüllt und gemessene Teile durch Br-Bestimmung als AgBr analysiert. Es ergab sich eine angenäherte Löslichkeit von 41,8 g LiBr je 100 ml THF-Lösung bei 20°.

Das Ungelöste wurde 1 Stde. bei 0,1 mm getrocknet und die weiße, trockne Substanz analysiert.

LiBr. Ber. Br 91,9. Gef. 91,7.

*Herstellung der Seltenerdcyanide*

*Allgemeine Durchführung:* Nach zahlreichen Versuchen erwies sich folgende Ausführung als beste: Auf ein Gemisch von 2 bis 2,5 g des jeweiligen Seltenerdbromid-THF-Solvats mit dem THF-Solvat von LiCN (im Molverhältnis 1 : 3,1) wurden 150 ml THF von LiAlH<sub>4</sub> aufdestilliert und 2—3 Stdn. in der Kälte gerührt, evtl. am Schluß ¼ Stde. leicht erwärmt (bei einigen Erdbromiden, sie sich schwieriger umsetzen, wurden die Komponenten einzeln eingebracht). Nach kurzem Absitzen wurde filtriert, gut abtropfen gelassen, die Fritte mit dem Niederschlag ¾ Stdn. bei 0,1 mm getrocknet, abgenommen, der feste Kuchen im Schutzkasten zerkleinert und nochmals 20 Min. getrocknet, um ein definiertes Solvat zu erhalten. Die Ausbeuten waren in den meisten Fällen quantitativ; unvollständiger Umsatz (kenntlich am trüben Filtrat) zeigte sich im besonderen bei den Verbindungen von Ce und La.

Zur Analyse wurde im Schutzkasten in Wägegläser gefüllt.

*Analyse:* Zur CN-Bestimmung diente wieder die Methode nach Schulek<sup>20</sup>. Erde und Li wurden in üblicher Weise als Oxalat bzw. Sulfat bestimmt, Br als AgBr in einer gesonderten Einwaage nach Zerstörung des CN durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nach Schulek<sup>17</sup>.

Bei der Beschreibung der Herstellung der einzelnen Verbindungen soll mit denen der schwersten Yttererden begonnen werden, da hier die Umsetzung

am leichtesten verlief und gegen die Ceriterden zu unvollkommener wurde. Die Cyanide von Yb und Lu wichen jedoch insofern etwas ab, als hier zusätzlich LiCN festgehalten wurde.

*Darstellung von Lu(CN)<sub>3</sub>*

Ansatz 1,8 g LuBr<sub>3</sub> · 3 THF = 2,85 mMol, 1,35 g LiCN · 1,54 THF (Molverh. 1 : 3,29). Farbloses Pulver\*.

Lu(CN)<sub>3</sub> · 2,05 THF (6,9% LiBr, 1,5% LiCN)

Ber. Lu 40,00, CN 19,00. Gef. Lu 40,70, CN 17,73.

*Darstellung von Yb(CN)<sub>3</sub>*

Ansatz 1,8 g YbBr<sub>3</sub> · 3 THF = 2,86 mMol, insges. 10,2 mMol LiCN in Form von 2 verschiedenen Solvaten (1 : 3,57). Farbloses Pulver\*.

Yb(CN)<sub>3</sub> · 2,05 THF (6,9% LiBr, 2,4% LiCN).

Ber. Yb 39,40, CN 19,65. Gef. Yb 39,85, CN 18,85.

*Darstellung von Tm(CN)<sub>3</sub>*

Ansatz 1,8 g TmBr<sub>3</sub> · 3 THF = 2,88 mMol, 0,85 g LiCN · 0,75 THF (1 : 3,39). Farbloses Pulver\*.

Tm(CN)<sub>3</sub> · 2,0 THF (8,1% LiBr).

Ber. Tm 39,70, CN 18,33. Gef. Tm 40,50, CN 17,66.

*Darstellung von Y(CN)<sub>3</sub>*

Ansatz 2,1 g YBr<sub>3</sub> · 3,5 THF = 3,62 mMol, 1,0 g LiCN · 0,75 THF (1 : 3,17). Farbloses Pulver\*.

Y(CN)<sub>3</sub> · 2,25 THF (11,6% LiBr).

Ber. Y 23,90, CN 20,95. Gef. Y 24,40, CN 19,85.

*Darstellung von Er(CN)<sub>3</sub>*

Ansatz 2,5 g ErBr<sub>3</sub> · 3,5 THF = 3,80 mMol, 1,05 g LiCN · 0,75 THF (1 : 3,18). Hellrosa Pulver\*.

Er(CN)<sub>3</sub> · 1,9 THF (6,4% LiBr).

Ber. Er 41,00, CN 19,10. Gef. Er 41,75, CN 18,75.

*Darstellung von Ho(CN)<sub>3</sub>*

Ansatz 2,0 g HoBr<sub>3</sub> · 3,5 THF = 3,09 mMol, 1,6 g LiCN · 1,80 THF (1 : 3,18). Gelblichweißes Pulver\*.

Ho(CN)<sub>3</sub> · 2,1 THF (7,3% LiBr).

Ber. Ho 38,75, CN 18,35. Gef. Ho 39,30, CN 16,80.

\* Filtrat erdfrei und klar.

*Darstellung von Dy(CN)<sub>3</sub>*

Ansatz 2,5 g DyBr<sub>3</sub> · 3,5 THF = 3,82 mMol, 1,8 g LiCN · 1,60 THF (1 : 3,33). Präparat insgesamt 1¾ Stdn. getrocknet, fast farbloses Pulver\*.

Dy(CN)<sub>3</sub> · 1,9 THF (9,0% LiBr).

Ber. Dy 39,12, CN 18,82. Gef. Dy 39,75, CN 17,93.

*Darstellung von Tb(CN)<sub>3</sub>*

Ansatz 2,5 g TbBr<sub>3</sub> · 3,5 THF = 3,84 mMol, 1,8 g LiCN · 1,6 THF (1 : 3,32) Präparat insgesamt 1¾ Stdn. getrocknet, farbloses Pulver. Filtrat leicht getrübt.

Tb(CN)<sub>3</sub> · 1,85 THF (9,7% LiBr).

Ber. Tb 38,70, CN 19,02. Gef. Tb 39,05, CN 18,82.

*Darstellung von Gd(CN)<sub>3</sub>*

Ansatz 2,4 g GdBr<sub>3</sub> · 3,5 THF = 3,70 mMol, 1,4 g LiCN · 1,11 THF (1 : 3,36). Präparat insgesamt 1¾ Stdn. getrocknet, farbloses Pulver. Filtrat leicht getrübt.

Gd(CN)<sub>3</sub> · 2,0 THF (10,2% LiBr).

Ber. Gd 37,20, CN 18,45. Gef. Gd 38,05, CN 17,90.

*Darstellung von Eu(CN)<sub>3</sub>*

Ansatz 1,7 g EuBr<sub>3</sub> · 3,5 THF = 2,64 mMol, 1,1 g LiCN · 1,29 THF (1 : 3,31). Die gelbe Farbe des Bromids (hervorgerufen durch Verunreinigung) verschwand bei Umsatz rasch. Filtrat klar, jedoch Erds Spuren vorhanden. Blaßrosa Pulver.

Eu(CN)<sub>3</sub> · 2,0 THF (10,4% LiBr).

Ber. Eu 36,40, CN 18,67. Gef. Eu 36,78, CN 16,90.

*Darstellung von Sm(CN)<sub>3</sub>*

Ansatz 2,3 g SmBr<sub>3</sub> · 3,5 THF = 3,58 mMol, 1,4 g LiCN · 1,25 THF (1 : 3,18). LiCN zuerst eingebracht, THF aufdestilliert, dann SmBr<sub>3</sub> zugegeben, 4 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Gelblichweißes Pulver, Filtrat getrübt.

Sm(CN)<sub>3</sub> · 2,0 THF (11,5% LiBr).

Ber. Sm 35,70, CN 18,52. Gef. Sm 35,80, CN 16,85.

*Darstellung von Nd(CN)<sub>3</sub>*

Ansatz 2,5 g NdBr<sub>3</sub> · 3,5 THF = 3,93 mMol, 1,5 g LiCN · 1,03 THF (1 : 3,57). Es wurde ein erhöhtes Molverhältnis verwendet und 2 Stdn. unter

\* Filtrat erdfrei und klar.

gelindem Erwärmen gerührt, um vollständigen Umsatz zu sichern. Hellviolette Substanz. Das klare Filtrat enthielt noch 6,6% des eingesetzten Nd.

$\text{Nd}(\text{CN})_3 \cdot 2,1 \text{ THF}$  (10,9% LiBr).

Ber. Nd 34,12, CN 18,22. Gef. Nd 34,80, CN 17,15.

#### *Darstellung von Pr(CN)<sub>3</sub>*

Ansatz 2,5 g  $\text{PrBr}_3 \cdot 4 \text{ THF} = 3,74 \text{ mMol}$ , 1,75 g  $\text{LiCN} \cdot 1,29 \text{ THF}$  (1 : 3,72). Durchführung wie bei  $\text{Nd}(\text{CN})_3$ . Die Substanz war teilweise klebrig, das Filtrat stark getrübt; es enthielt ziemlich viel Pr.

$\text{Pr}(\text{CN})_3 \cdot 2,5 \text{ THF}$  (10,1% LiBr, 3,3%  $\text{PrBr}_3$ ).

Ber. Pr 31,75, CN 16,92. Gef. Pr 32,35, CN 16,10.

#### *Darstellung von Ce(CN)<sub>3</sub>*

Ansatz 2,5 g  $\text{CeBr}_3 \cdot 4 \text{ THF} = 3,74 \text{ mMol}$ , 1,4 g  $\text{LiCN} \cdot 1,0 \text{ THF}$  (1 : 3,56). Zuerst  $\text{LiCN}$  eingebracht, dann  $\text{THF}$  aufdestilliert, dann  $\text{CeBr}_3$  zugegeben. Es bildete sich ein gelbes, an der Wand klebendes Öl, das allmählich erstarrte. Nur  $\frac{1}{2}$  Stde. gerührt, abdekantiert, Kolben mit der Substanz 1 Stde. bei 0,2 mm getrocknet und das Produkt im Schutzkasten isoliert. Das erhaltene Pulver verfärbte sich rasch nach braun; Ausb. 48%.

$\text{Ce}(\text{CN})_3 \cdot 6,4 \text{ THF}$  (5,7% LiBr, 5,5%  $\text{CeBr}_3$ ).

Ber. Ce 20,33, CN 10,20. Gef. Ce 20,40, CN 9,35.

#### *Darstellung von La(CN)<sub>3</sub>*

Ansatz 2,5 g  $\text{LaBr}_3 \cdot 4 \text{ THF} = 3,75 \text{ mMol}$ , 1,45 g  $\text{LiCN} \cdot 1,0 \text{ THF}$  (1 : 3,68). Durchführung wie bei  $\text{Ce}(\text{CN})_3$ , rasch erstarrendes Öl. Nach der Isolierung resultierte ein fast weißes Pulver, Ausb. 54%.

$\text{La}(\text{CN})_3 \cdot 3,25 \text{ THF}$  (7,2% LiBr, 5,5%  $\text{LaBr}_3$ ).

Ber. La 28,90, CN 15,10. Gef. La 29,75, CN 13,35.

#### *Diskussion der Analysenergebnisse*

Die Ermittlung des  $\text{THF}$ -Gehaltes erfolgte aus der Differenz. Für die Zuordnung war die Tatsache maßgebend, daß  $\text{LiBr}$  an der Pumpe kein stabiles  $\text{THF}$ -Solvat bildet (s. oben). Die Formulierung mit 2 Mol  $\text{THF}$  erscheint gut gesichert, bei sehr scharfer Trocknung lagen die Werte meist etwas niedriger; das Solvat scheint also einen merklichen Dampfdruck zu besitzen, so daß die Herstellung völlig solvatreier Cyanide möglich scheint. Für die Verbindungen von La und Ce stellen die gefundenen  $\text{THF}$ -Werte natürlich nur eine obere Grenze dar.

Ein besonderes Problem stellte der  $\text{LiBr}$ -Gehalt dar. Bei allen Verbindungen, bei denen nur  $\text{LiBr}$  angegeben ist, lagen die auf Mol gerechneten Analysenwerte für Li und Br nahe beisammen. Es wurde versucht, den Gehalt an  $\text{LiBr}$  durch Waschen mit Äther, in dem  $\text{LiBr}$  löslich ist, herabzudrücken, z. B. bei der Ho-Verbindung. Hierdurch wurde zwar ein deutlicher, aber nicht sehr großer Effekt erzielt, andererseits sank die Reinheit infolge stärkerer Zersetzung des Cyanids. Nachbehandlung der isolierten Verbindung mit  $\text{THF}$  (angewandt z. B. bei der Er-Verbindung) wirkte ähnlich. Verwendung eines

größeren LiCN-Überschusses drückte zwar ebenfalls den LiBr-Gehalt, jedoch bestand Gefahr, daß zusätzlich LiCN angelagert würde.

Große Schwierigkeiten bereiteten die CN-Werte. Sie lagen stets zu tief, hervorgerufen durch die große Empfindlichkeit der untersuchten Substanzen. Kochen unter Rückfluß (was für den Umsatzgrad günstig war) drückte die Werte stark. So ergab sich z. B. das Er : CN-Verhältnis für 3 Stdn. Rühren bei Raumtemp. zu 2,89, für 4 Stdn. Rückflußkochen zu 1 : 2,67 und für 6½ Stdn. Rückflußkochen zu 1 : 2,08. Weiterer CN-Verlust trat beim Trocknen an der Pumpe ein; in der auf  $-78^{\circ}$  gekühlten Falle fanden sich meist rund 2% des eingesetzten CN, was aber sicher eine untere Grenze des Verlusts darstellt. Aus diesem Grund wurden manche Präparate zunächst nur teilweise getrocknet, hiervon die CN-Analyse ausgeführt, der Rest vollständig getrocknet, die Erde bestimmt und der CN-Gehalt auf die getrocknete Substanz umgerechnet. Dieses Verfahren lieferte aber nur unwesentlich bessere Ergebnisse; die Hauptzersetzung trat also schon am Beginn der Trocknung ein; außerdem sollten ja nach Möglichkeit definierte Solvate erhalten werden. Schließlich wird man für die Analyse selbst schwer vermeidbare CN-Verluste anzusetzen haben.

#### *Eigenschaften der Seltenerdcyanide*

Beim Aufbewahren im Exsikkator über  $P_2O_5$  trat häufig langsame Zersetzung unter Braunfärbung auf; die Verfärbung war besonders stark, wenn noch mehr als 2 Mol *THF* vorhanden waren. Es wäre daher möglich, daß die Verbindungen neben ihrer großen Hydrolysenempfindlichkeit auch eine gewisse Sauerstoffempfindlichkeit zeigen, wobei das *THF* als Überträger wirken könnte. Besonders empfindlich war in dieser Hinsicht die Cerverbindung.

Verschiedene Probleme, die in dieser Arbeit noch offen blieben, sollen bearbeitet werden.