

# Herstellung von Europium(II)-bromid-boranat

Von

**K. Rossmannith**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 8. März 1966)

$\text{EuBr}_2$  läßt sich nach der Ammoniumbromidmethode verhältnismäßig leicht herstellen, da das primär gebildete  $\text{EuBr}_3$  dabei in  $\text{EuBr}_2$  und Brom zerfällt. Das Solvat  $\text{EuBr}_2 \cdot 2\text{THF}$  wurde isoliert.  $\text{EuBr}_2$  reagiert in  $\text{THF}$  mit  $\text{LiBH}_4$  zu farblosem Europium(II)-bromid-boranat,  $\text{EuBr}(\text{BH}_4)$ .

$\text{EuBr}_2$  can be obtained relatively easily by the ammonium bromide method, as the primarily formed  $\text{EuBr}_3$  dissociates into  $\text{EuBr}_2$  and bromine. The solvate  $\text{EuBr}_2 \cdot 2\text{THF}$  was isolated.  $\text{EuBr}_2$  reacts in  $\text{THF}$  with  $\text{LiBH}_4$  forming colourless Europium (II)-bromide-borane  $\text{EuBr}(\text{BH}_4)$ .

Während von dreiwertigen Seltenerdelementen zahlreiche verschiedenartige Boranatverbindungen hergestellt worden sind, waren von der zweiwertigen Stufe, welche bei Samarium, Europium und Ytterbium auftritt, bisher keine Verbindungen mit der  $\text{BH}_4$ -Gruppe bekannt. Ein Hinweis auf die Existenz derartiger Stoffe wurde beim Abbau von Samariumchlorid-bis-boranat,  $\text{SmCl}(\text{BH}_4)_2$ , im Hochvakuum gefunden; hierbei trat teilweise Reduktion zur zweiwertigen Stufe ein, doch konnte das entstehende Substanzgemisch bis jetzt noch nicht getrennt werden<sup>1</sup>.

Beim Umsatz von Europium(III)-chlorid mit Lithiumboranat in Tetrahydrofuran ( $\text{THF}$ ) bildet sich Europium(II)-chlorid, welches in  $\text{THF}$  unlöslich ist und ausfällt<sup>2</sup>. Das Chlorid des Europium(II) vermag also mit Lithiumboranat in  $\text{THF}$  nicht zu reagieren. Es sollte daher die Reaktion mit Europium(II)-bromid versucht werden, da sich bei anderen Reaktionen in nichtwässrigen Lösungsmitteln schon öfter charakteristische Unterschiede der einzelnen Halogenide gezeigt haben. Zur Herstellung des Bromids erwies sich überraschenderweise folgende Methode als geeignet: das Hydrat des Europium(III)-bromids wird mit Ammonium-

<sup>1</sup> K. Rossmannith, Mh. Chem. **92**, 768 (1961).

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

bromid im Vak. langsam auf  $360^\circ$  erhitzt; beim Absublimieren des überschüssigen  $\text{NH}_4\text{Br}$  zerfällt jedoch, wie sich zeigte, das wasserfreie  $\text{EuBr}_2$  in Europium(II)-bromid und Brom, so daß auf diese Weise das früher nur schwierig erhältliche  $\text{EuBr}_2$  verhältnismäßig einfach gewonnen werden kann (den Zerfall von  $\text{EuBr}_3$  in  $\text{EuBr}_2$  und Brom beim Erhitzen über  $200^\circ$  fand vor kurzem unabhängig *G. Schiffmacher*)<sup>3</sup>.

Beim Versuch, das so hergestellte  $\text{EuBr}_2$  mit *THF* zu extrahieren, wurde die relativ schwer lösliche Verbindung  $\text{EuBr}_2 \cdot 2 \text{THF}$  erstmals isoliert. Da für die Herstellung größerer Mengen die Extraktion ziemlich lange Zeit beanspruchen würde, während welcher partielle Zersetzung zu befürchten war, wurde jedoch das wie oben hergestellte  $\text{EuBr}_2$  direkt als Ausgangsmaterial verwendet.

Es zeigte sich, daß das in *THF* sehr wenig lösliche Europium(II)-bromid bei Zugabe von  $\text{LiBH}_4$  und gutem Rühren in eine ebenfalls schwerlösliche, farblose und deutlich kristallisierte Verbindung übergeht. Die abfiltrierte und getrocknete Substanz erwies sich nach der Analyse als Europium(II)-bromid-boranat,  $\text{EuBrBH}_4$ , dem noch etwas  $\text{LiBr}$  anhaftete. Die Verbindung ist gegen Spuren Sauerstoff sehr empfindlich; schon in der Umsatzapparatur färbte sie sich leicht gelbgrün, sogar bei der Handhabung im Schutzkasten, dessen trockene Stickstofffüllung nur wenig Sauerstoff enthielt, trat manchmal allmähliche Erwärmung bis zur Rauchbildung ein.

Eine Bildung von Europium(II)-bis-boranat,  $\text{Eu}(\text{BH}_4)_2$ , aus  $\text{EuBr}(\text{BH}_4)$  und Lithiumboranat fand nicht statt, hingegen dürfte zur Darstellung dieser Verbindung der Umsatz mit Diboran aussichtsreich sein. Die Verbindung  $\text{EuBr}(\text{BH}_4)$  zeigt in Herstellung und einigen Eigenschaften Ähnlichkeiten mit dem kürzlich bekanntgewordenen<sup>4</sup> Magnesiumchlorid-boranat  $\text{MgCl}(\text{BH}_4)$ .

### Experimenteller Teil

Zur Herstellung des wasserfr.  $\text{EuBr}_2$  diente die schon früher für die Darstellung der wasserfr. Erdchloride verwendete Apparatur<sup>5</sup>; die Umsetzung mit  $\text{LiBH}_4$  wurde in einer speziellen Anordnung<sup>6</sup> unter trockenem, von  $\text{O}_2$  befreitem  $\text{N}_2$  durchgeführt. Die Handhabung der Präparate erfolgte in einem mit trockenem  $\text{N}_2$  gefüllten Schutzkasten.

Für die Analyse wurden die Einwaagen sehr vorsichtig mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt, Methanol und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt und die Borsäure als Methyl ester abdestilliert; nach Abrauchen der überschüssigen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde die Erde von Li durch Hydroxidfällung getrennt, als Oxalat gefällt und zum Oxid verglüht; im Filtrat der Hydroxidfällung wurde das Li durch Abrauchen

<sup>3</sup> *G. Schiffmacher*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **260**, 182 (1965).

<sup>4</sup> *W. E. Becker* und *E. C. Ashby*, Inorg. Chem. **4**, 1816 (1965).

<sup>5</sup> *A. Brukl* und *K. Rossmannith*, Mh. Chem. **90**, 481 (1959).

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

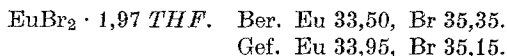
zum Sulfat bestimmt. Die Bromidbestimmung erfolgte als AgBr in einer gesonderten Einwaage.

#### Herstellung von $\text{EuBr}_2$

2,4 g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  wurden in verd. HBr gelöst, 8 g  $\text{NH}_4\text{Br}$  hinzugefügt und die Lösung vorsichtig eingedampft; die getrocknete Masse kam in einen Rundkolben, der über eine Sublimationsbirne und 2 Fallen mit der Vakuumpumpe verbunden war. Durch elektrische Heizung wurde die Temp. langsam auf  $360^\circ$  gesteigert, bis  $\frac{1}{2}$  Stde. lang kein  $\text{NH}_4\text{Br}$  mehr sublimierte (Gesamtdauer 4 Stdn., Endvak. 0,3 mm). In der auf  $-78^\circ$  gekühlten Falle fand sich eine beträchtliche Brommenge. Das farblose, körnige Präparat (3,8 g) enthielt 49,70% Eu (ber. für  $\text{EuBr}_2$  48,75%), was eine Beimengung von 7,4%  $\text{EuOBr}$  anzeigt. (Dieser Wert dürfte jedoch etwas zu hoch sein.)

#### Herstellung von $\text{EuBr}_2 \cdot 2\text{THF}$

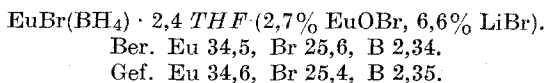
$\text{EuBr}_2$  aus einem wie oben beschriebenen Ansatz wurde in ein Frittenrohr mit seitlichem Glasrohr gebracht, welches in die Umsatzapparatur eingebracht werden konnte, und 90 ml  $\text{THF}$  mit Hilfe eines speziellen Kolbens direkt von  $\text{LiAlH}_4$  aufdestilliert. Sodann wurde der Eindestillierkolben entfernt und die Extraktion unter magnet. Rührung vor sich gehen gelassen: das heiße Lösungsmittel gelangte durch das seitliche Glasrohr des Frittenrohrs in den Rückflußkühler, wurde hier kondensiert, tropfte auf das Extraktionsgut und lief durch die Fritte in den Kolben zurück. Nach 48stdg. Extraktion wurde die Heizung abgestellt, noch 6 Stdn bei  $21^\circ$  gerührt und der ausgeschiedene Feststoff abfiltriert. Es resultierten 0,83 g einer schwach gelbgrünen, kristallisierten Substanz.



Die Eu-Bestimmung in gemessenen Volumteilen des Filtrats würde eine Löslichkeit von 0,25 g  $\text{EuBr}_2$  pro 100 ml  $\text{THF}$  bei Raumtemp. ergeben; das erscheint im Hinblick auf die sehr langsame Extraktion zu hoch, unter anderem durch eine merkliche, durchgelaufene Zersetzungstrübung. Diese beginnende Zersetzung, die sich in geringerem Maße auch im Eu-Gehalt des Präparats bemerkbar machte, ließ es nicht geraten erscheinen, die Extraktion noch länger fortzusetzen.

#### Herstellung von $\text{EuBr}(\text{BH}_4)$

1,65 g  $\text{EuBr}_2$  und 0,25 g  $\text{LiBH}_4$  (Molverhältnis 1:2,15) wurden in die Apparatur gebracht und 60 ml  $\text{THF}$  von  $\text{LiAlH}_4$  aufdestilliert. Nach 4stdg. magnet. Rühren bei Raumtemp. wurde filtriert, gut abtropfen gelassen und der Rückstand mit der Fritte 1 Stde. bei 0,1 mm getrocknet. Es resultierten 2,05 g schwach grünlichweiße Substanz, die sich leicht gelbgrün verfärbte und fast das gesamte eingesetzte Eu enthielt.



Die B-Analyse mußte sehr sorgfältig ausgeführt werden, um Verluste durch Entweichen von  $\text{B}_2\text{H}_6$  zu vermeiden.