

Thermogravimetrische Untersuchung von Seltenerdbromid—Tetrahydrofuran-Verbindungen

Von

K. Rossmannith* und H. Blaha

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Jänner 1967)

Die Tetrahydrofuranverbindungen $MBr_3 \cdot 4 THF$ ($M=La, Ce, Pr$), $MBr_3 \cdot 3,5 THF$ ($M=Nd$ bis Er einschließlich Y) und $MBr_3 \cdot 3 THF$ ($M=Tm, Yb, Lu$) wurden thermogravimetrisch untersucht. Die Solvate von La, Ce und Pr ergaben hierbei Verbindungen $MBr_3 \cdot THF$, das von Sm eine der Formel $MBr_3 \cdot 0,5 THF$; $NdBr_3 \cdot 3,5 THF$ zeigte ein Übergangsverhalten. Die übrigen Verbindungen gaben die Solvensmolekeln weitgehend in einem ab. Bei den Solvaten von Tm-, Yb- und Lu-Bromid erfolgte die THF -Abgabe gleichzeitig mit der Bildung von Oxidbromid, bei allen anderen trat solvatreies Bromid als Stufe auf, welches besonders leicht bei Ce und bei den Yttererbromiden bei höherer Temperatur in Oxidbromid überging. $EuBr_3$ zerfiel oberhalb 220° in $EuBr_2$ und Brom.

The tetrahydrofuran compounds $MBr_3 \cdot 4 THF$ ($M=La, Ce, Pr$), $MBr_3 \cdot 3,5 THF$ ($M=Nd$ to Er including Y) and $MBr_3 \cdot 3 THF$ ($M=Tm, Yb, Lu$) were subjected to thermogravimetric analysis. The solvates of La, Ce and Pr gave compounds $MBr_3 \cdot THF$, the Sm-compound one of the formula $MBr_3 \cdot 0,5 THF$; $NdBr_3 \cdot 3,5 THF$ behaved in a transitory manner. The rest of the bromide compounds evolved THF more or less in one stage. The solvates of Tm-, Yb- and Lu-bromide yielded the solvens under simultaneous formation of oxide bromide, all the others showed a plateau of solvent-free bromide which at higher temperatures, especially with Ce and the higher lanthanides, was converted to oxide bromide. $EuBr_3$ decomposed above 220° into $EuBr_2$ and bromine.

* Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. F. Wessely zum 70. Geburtstag gewidmet.

In der Literatur finden sich zahlreiche thermogravimetrische Untersuchungen von Solvaten der Seltenerdverbindungen, jedoch fast ausschließlich von Hydraten. Die meisten Arbeiten befassen sich mit Salzen von Sauerstoffsäuren, vor allem mit den Oxalaten, während bisher nur wenige Untersuchungen über Hydrate der Seltenerdchloride vorliegen. Mayer und Zolotov untersuchten erstmals thermogravimetrisch den Abbau der Seltenerdbromid-hexahydrate¹. Die vorliegende Arbeit soll über die thermogravimetrische Untersuchung von Seltenerdbromid-Tetrahydrofuran(*THF*)-verbindungen berichten.

Nachdem schon früher die Herstellung und der Abbau von *THF*-Verbindungen der Seltenerdchloride beschrieben worden war^{2, 3}, wurde kürzlich über die Herstellung von *THF*-Solvaten der Seltenerdbromide berichtet⁴. Diese bilden entsprechend ihrer Zusammensetzung drei Gruppen: $MBr_3 \cdot 4 THF$ ($M = La, Ce, Pr$), $MBr_3 \cdot 3,5 THF$ ($M = Nd$ bis Er einschließlich Y) und $MBr_3 \cdot 3 THF$ ($M = Tm, Yb$ und Lu). Durch thermogravimetrische Untersuchung sollten die bei der *THF*-Abgabe auftretenden Zwischenstufen festgestellt werden, die für Dampfdruckuntersuchungen von großer Wichtigkeit sind. Besonders bei den Bromiden der Yttererden war beim Abbau eine teilweise Bildung von Oxidbromid zu erwarten (bei der Herstellung aller Seltenerdbromide nach dem Ammonbromid-Vakuumverfahren⁴ war eine mit steigender Ordnungszahl des Erd-elementes wachsende Oxidbromidbildung festgestellt worden).

Zur Durchführung stand eine Thermowaage spezieller Bauart von besonderer Leistungsfähigkeit⁵ zur Verfügung, welche die Erhitzung der Probe in Luft mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1°/min erlaubte; die Empfindlichkeit betrug etwa 0,05 mg (1,7 mm am Schreiber), die garantierte Genauigkeit der Temperaturregistrierung $\pm 0,5\%$ (1 mm am Schreiber entspricht 2°). Die Herstellung der *THF*-Verbindungen erfolgte wie in⁴ beschrieben. Zur thermogravimetrischen Untersuchung wurden die Substanzen im Schutzkasten in den Probenhalter gefüllt und in einem geschlossenen Wägegglas auf einer Halbmikrowaage auf etwa 0,02 mg gewogen. Unmittelbar unter dem Ofenraum der Thermowaage wurde das Wägegglas geöffnet und das Schälchen mit der Substanz eingebracht; die Probe war dabei max. 5 sec. der feuchten Außenluft ausgesetzt (Luftfeuchtigkeit 45—55 rel. Prozent).

Die erhaltenen Thermogramme sind in den Abb. 1 bis 5 wiedergegeben. Um sie besser vergleichen zu können, wurden sie auf eine fiktive Einwaage von 25 mg umgezeichnet⁶. Die folgende Tab. enthält die Einwaagen und die gefundenen Gewichtsabnahmen in mg, die den für die jeweiligen Abbaustufen berechneten Werten gegenübergestellt sind.

¹ I. Mayer und S. Zolotov, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 1905 (1965).

² K. Rossmannith und C. Auer-Welsbach, Mh. Chem. **96**, 602 (1965).

³ K. Rossmannith und C. Auer-Welsbach, Mh. Chem. **96**, 606 (1965).

⁴ K. Rossmannith, Mh. Chem. **97**, 1357 (1966).

⁵ H. Blaha, Dissertat. Universität Wien 1965.

⁶ Die geringfügigen Unterschiede in der Stufenhöhe der *THF*-Abgabe (Doppelpfeile) sind durch das unterschiedliche Formelgewicht der einzelnen Verbindungen bedingt.

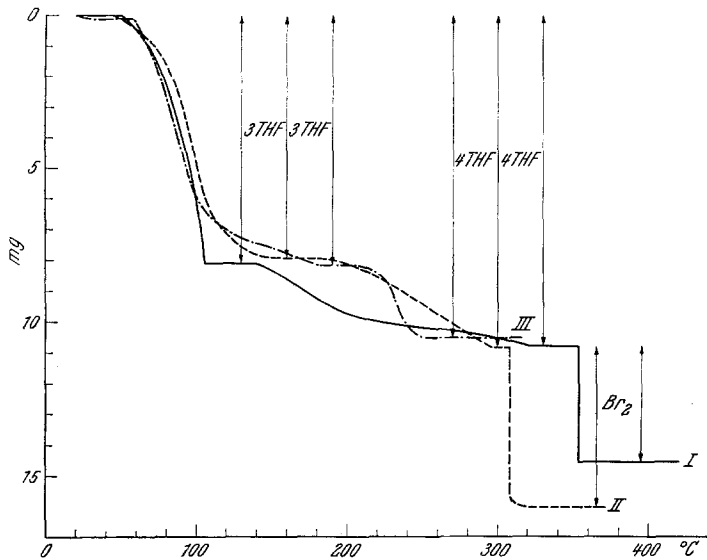


Abb. 1. Abbau von $\text{LaBr}_3 \cdot 4 \text{ THF}$ (I), $\text{CeBr}_3 \cdot 4 \text{ THF}$ (II) und $\text{PrBr}_3 \cdot 4 \text{ THF}$ (III)

Wie ersichtlich, geben alle Verbindungen außer denen des Thuliums, Ytterbiums und Lutetiums ein dem solvatreien Bromid entsprechendes Plateau (*Mayer* und *Zolotov*¹ hatten, mit den entsprechenden Hydraten arbeitend, bei der Wasserabgabe gleichzeitigen Übergang in Oxidbromid

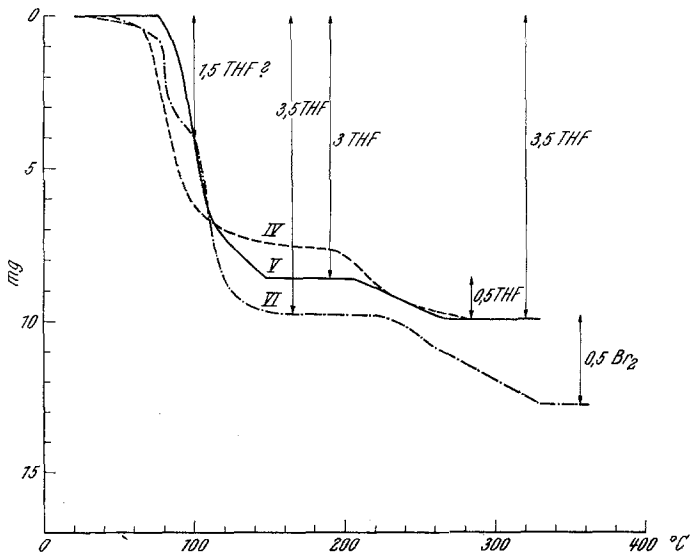


Abb. 2. Abbau von $\text{NdBr}_3 \cdot 3,5 \text{ THF}$ (IV), $\text{SmBr}_3 \cdot 3,5 \text{ THF}$ (V) und $\text{EuBr}_3 \cdot 3,5 \text{ THF}$ (VI)

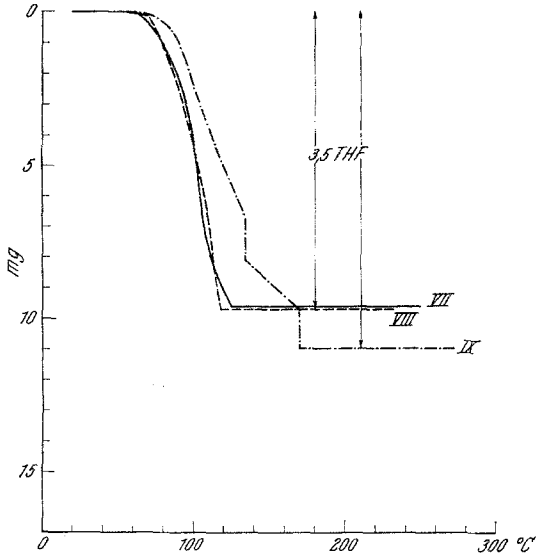


Abb. 3. Abbau von $\text{GdBr}_3 \cdot 3,5 \text{ THF}$ (VII), $\text{TbBr}_3 \cdot 3,5 \text{ THF}$ (VIII) und $\text{YBr}_3 \cdot 3,5 \text{ THF}$ (IX)

gefunden, ein Plateau des reinen, solvatenfreien Bromids trat daher nicht auf). Durch die Menge des insgesamt abgegebenen THF wird die analytisch gefundene Zusammensetzung der Solvate bestätigt. Interessant ist das Verhalten der solvatenfreien Bromide bei weiterem Erhitzen: von Dys-

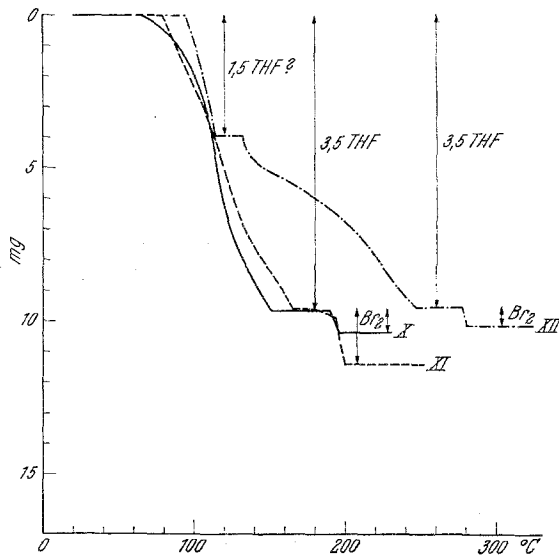
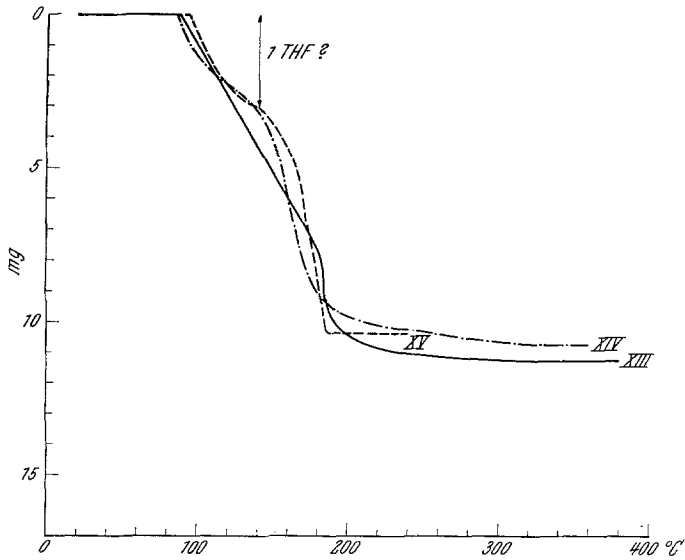


Abb. 4. Abbau von $\text{DyBr}_3 \cdot 3,5 \text{ THF}$ (X), $\text{HoBr}_3 \cdot 3,5 \text{ THF}$ (XI) und $\text{ErBr}_3 \cdot 3,5 \text{ THF}$ (XII)

Abb. 5. Abbau von $\text{TmBr}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ (XIII), $\text{YbBr}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ (XIV) und $\text{LuBr}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ (XV)

Bromid	Einwaage	ber. gef.		ber. gef.		ber. gef.		
La	28,55	3 THF	9,29	9,22	4 THF	12,32	12,38	partielle Brom- abgabe
Ce	23,87	3 THF	7,72	7,64	4 THF	10,32	10,34	
Pr	26,70	3 THF	8,86	8,60	4 THF	11,60	11,28	
Nd	27,80	Stufe bei etwa 2,6 THF		3,5 THF	11,05	11,10	—	
Sm	23,10	3 THF	7,80	7,90	3,5 THF	9,15	9,18	—
Eu	22,93	1,5 THF?	—	—	3,5 THF	8,99	8,97	0,5 Br ₂ * 11,83 11,66
Gd	23,10	—	—	—	3,5 THF	8,97	8,90	—
Tb	21,70	—	—	—	3,5 THF	8,42	8,44	—
Y	18,46	—	—	—	3,5 THF	8,02	8,07	—
Dy	23,17	—	—	—	3,5 THF	8,93	8,92	partielle Bildung von MOBr
Ho	26,25	—	—	—	3,5 THF	10,08	10,07	
Er	22,19	1,5 THF?	—	—	3,5 THF	8,49	8,43	
Tm	30,00	—	—	—	THF-Abgabe gleich- zeitig mit Bildung von Oxidbromid			
Yb	27,44	1 THF?	—	—				
Lu	24,47	1 THF?	—	—				

* Bildung von EuBr_2 .

prosiumbromid an erfolgte teilweiser Übergang in das Oxidbromid in Form einer gesonderten Stufe, wobei die Menge an Oxidbromid mit steigender Ordnungszahl des Erdelementes zunahm; bei den Verbindungen des Thuliums, Ytterbiums und Lutetiums erfolgte der Übergang in Oxid-

bromid bereits während der *THF*-Abgabe. Das bei der Bildung der Oxidbromide abgegebene Brom wurde in einem gekühlten Teil der Apparatur kondensiert und anschließend qualitativ nachgewiesen. Sehr wichtig ist das Verhalten des Europium(III)-bromids: die Thermogravimetrie erbrachte den einwandfreien Nachweis, daß EuBr_3 oberhalb etwa 220° in Europium(II)-bromid und Brom zerfällt. Hierüber herrschte bisher in der Literatur keine volle Einhelligkeit: Einerseits wurde dieser Zerfall bei eigenen präparativen Arbeiten sicher festgestellt und zur Herstellung von EuBr_2 verwendet^{4, 7}; auch von anderer Seite konnte dies bestätigt werden⁸; andererseits berichteten *Taylor* und *Carter*⁹, bei längerem Erhitzen auf 450° i. V. reines EuBr_3 erhalten zu haben. Das Verhalten des CeBr_3 ist im Hinblick auf die große Bildungstendenz des CeO_2 verständlich, auffällig ist jedoch die leichte Bildung von Oxidbromid beim LaBr_3 . Die gefundenen Zersetzungswerte und -temperaturen der solvatreien Bromide dürfen allerdings nicht als völlig konstant angesehen werden, sondern sind etwas abhängig von Materialmenge, Aufheizgeschwindigkeit und anderen Faktoren.

Hinsichtlich der *THF*-Abgabe beim Abbau verhält sich die Gruppe $M\text{Br}_3 \cdot 4 \text{ THF}$ einheitlich; je eine recht stabile Verbindung $M\text{Br}_3 \cdot \text{THF}$ ist nachweisbar. Die Verbindungen $M\text{Br}_3 \cdot 3, 5 \text{ THF}$ verhalten sich nicht einheitlich: $\text{SmBr}_3 \cdot 3,5 \text{ THF}$ gab eine deutliche Zwischenstufe der Zusammensetzung $M\text{Br}_3 \cdot 0,5 \text{ THF}$, während die Neodymverbindung einen Übergang zu der vorhergehenden Gruppe darstellt. Hier liegt die gefundene Stufe zwischen den Zusammensetzungen $M\text{Br}_3 \cdot \text{THF}$ und $M\text{Br}_3 \cdot 0,5 \text{ THF}$; es wäre denkbar, daß NdBr_3 bei tieferer Temperatur mit $3,5 \text{ THF}$ und einer Stufe bei $0,5 \text{ THF}$, bei höherer Temperatur hingegen mit 4 THF und einer Stufe bei 1 THF vorkommt. Die beobachtete Abbaustufe würde dann auf teilweise Umwandlung bei Temperaturerhöhung hindeuten. Die übrigen Verbindungen der Gruppe $M\text{Br}_3 \cdot 3,5 \text{ THF}$ (die Solvate von Europium- bis Erbiumbromid) scheinen das *THF* mehr oder weniger in einem abzugeben. Die Verbindungen vom Typ $M\text{Br}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ verhielten sich analog, wobei jedoch während der *THF*-Abgabe bereits Bildung von Oxidbromid eintrat, so daß hier kein Plateau des solvatreien Bromids erhalten werden konnte. Die Verbindungen des Ytterbiums und Lutetiums zeigten jedoch schwache Schultern bei der Zusammensetzung $M\text{Br}_3 \cdot 2 \text{ THF}$; auch die Europium- und besonders die Erbiumverbindung zeigten bei dieser Zusammensetzung eine offenbar wenig beständige Zwischenverbindung, so daß die *THF*-Molekeln bei den Solvaten der Ytteren den zwar sehr ähnlich, aber nicht ganz gleich fest gebunden sein dürften.

⁷ K. *Rossmannith*, Mh. Chem. **97**, 863 (1966).

⁸ G. *Schiffmacher*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **260**, 186 (1965).

⁹ M. D. *Taylor* und C. P. *Carter*, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 387 (1962).