

## Tetrahydrofuranverbindungen der Seltenerdchloride (Neue Vertreter, Löslichkeit, Umwandlungen)

Von

**K. Rossmannith**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 21. Mai 1969)

Die Tetrahydrofuran-(*THF*-)Solvate der Chloride von Eu, Tb, Tm und Lu wurden durch Extraktion mit *THF* erstmalig hergestellt, die der meisten anderen Seltenerdchloride in verbesserter Reinheit. Der *THF*-Gehalt der Solvate beträgt: La und Ce 1,5 Mol, Nd und Pr 2 Mol, Sm bis Tm (einschließlich Y) 3,5 Mol, Yb und Lu 3 Mol Lösungsmittel je Mol Chlorid. Die Solvate mit 3,5 *THF* gehen beim Behandeln mit Äther oder Benzol bei Raumtemp. in solche mit 2 Mol *THF* über (neu hergestellt wurden die 2-Solvate von Eu, Tb und Dy). Die Löslichkeit der stabilen Solvate in *THF* bei 22° wurde bestimmt.

*Tetrahydrofuran Solvates of Rare Earth Metals (New Compounds, Solubilities, Reactions)*

The tetrahydrofuran (*THF*) solvates of the chlorides of Eu, Tb, Tm and Lu have been prepared for the first time by extraction of the chlorides with *THF*. This same methods allowed the preparation of analogous compounds of most other rare earth chlorides with improved purity. The *THF*-content of the solvates is: La and Ce 1.5 moles, Nd and Pr 2 moles, Sm to Tm, including Y 3.5 moles, Yb and Lu 3 moles solvent per mole chloride. The solvates with 3.5 *THF* change to 2 mol *THF* upon treatment with ether or benzene (newly prepared where the 2-mole solvates of Eu, Tb and Dy). The solubilities of the stable solvates in *THF* at 22° where determined.

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde die Herstellung von Tetrahydrofuran-(*THF*-)Solvaten der damals in ausreichender Menge verfügbaren

<sup>1</sup> K. Rossmannith und C. Auer-Welsbach, Mh. Chem. **96**, 602 (1965).

Seltenerdchloride beschrieben, später wurden die entsprechenden Solvate der Bromide ausführlich untersucht<sup>2, 3</sup>; im Vergleich dazu blieben bei den Chloriden noch einige Fragen offen:

Die Verbindungen von Europium, Terbium, Thulium und Lutetium waren noch nicht dargestellt, weiters entsprach die analytische Zusammensetzung bei mehreren Verbindungen nicht genau dem Wert 3,5 *THF* und die Formeltypen mit 1,5 und 3 *THF* waren noch nicht völlig gesichert. Außerdem traten bei Dampfdruckuntersuchungen<sup>4</sup> der Verbindungen  $\text{SmCl}_3 \cdot 2 \text{THF}$  und  $\text{GdCl}_3 \cdot 2 \text{THF}$  Abweichungen auf, wonach die bei Raumtemperatur beständigen Solvate dieser Chloride 3,5 Mol *THF* zu enthalten scheinen.

In vorliegender Arbeit sollten daher nicht nur die Solvate der bisher nicht untersuchten Chloride, sondern auch die der meisten übrigen neu hergestellt sowie ihre Löslichkeit in *THF* bestimmt werden, da die inzwischen erzielten Fortschritte in der Handhabung wasserempfindlicher Substanzen eine Kontrolle der älteren Löslichkeitswerte wünschenswert erscheinen ließen.

Hinsichtlich der Darstellung der wasserfreien Seltenerdchloride konnte gezeigt werden, daß bei sehr vorsichtiger Durchführung des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Vakuumverfahrens alle Lanthanidchloride mit weniger als 1,5% Oxidchlorid hergestellt werden können.

Die Solvate resultierten daraus durch extraktive Behandlung mit *THF*, Filtration und kurzes Trocknen an der Pumpe; diese sind nunmehr für alle Seltenerdchloride bekannt. Nach der analytischen Zusammensetzung sind 4 Gruppen scharf unterschieden: die Verbindungen von Lanthan und Cer enthalten je 1,5 Mol *THF*, die von Praseodym und Neodym je 2 Mol; die Chloride von Samarium bis Erbium einschließlich Yttrium haben 3,5 Mol, die von Ytterbium und Lutetium je 3 Mol *THF*.

Die neuen Vertreter fügen sich in die Reihe zwanglos ein, die schon früher erhaltenen Solvate sind nunmehr in größerer Reinheit bestätigt, jedoch mit 2 bemerkenswerten Ausnahmen: Samarium- und Gadoliniumchlorid wurden früher mit 2 Mol, jetzt hingegen mit 3,5 Mol *THF* erhalten. Die einzige wesentliche Abweichung gegenüber dem früher verwendeten Präparationsverfahren liegt aber nur darin, daß die abfiltrierten Niederschläge nicht, wie früher, mit Äther gewaschen wurden. Es wurde daher das Verhalten der fraglichen Solvate gegen Äther untersucht. Dabei ergab sich, daß zumindest die leichteren der Solvate mit 3,5 *THF* beim Behandeln mit Äther, ja sogar beim Rühren mit Benzol in der Kälte glatt in Solvate mit 2 Mol *THF* übergehen. Auf diese Weise wurden

<sup>2</sup> K. Rossmannith, Mh. Chem. **97**, 1357 (1966).

<sup>3</sup> K. Rossmannith und H. Blaha, Mh. Chem. **98**, 1060 (1967).

<sup>4</sup> K. Rossmannith und C. Auer-Welsbach, Mh. Chem. **96**, 606 (1965).

auch die bisher unbekanntenen 2-Solvate von Europium, Terbium und Dysprosium erhalten. Die im System Erdchlorid—*THF* bei Raumtemperatur stabile Phase ist also bereits ab Samarium das 3,5-Solvat. Die Abweichungen der Verbindungen von Samarium und Gadolinium finden damit ihre zwanglose Aufklärung.

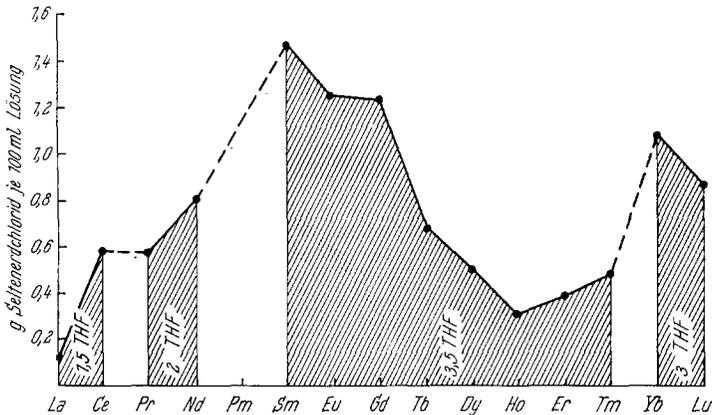


Abb. 1. Löslichkeit der Seltenerdchloride in *THF*

Die neue Gruppeneinteilung wird durch die Löslichkeitskurve in *THF* von Raumtemperatur gestützt, bei der die Verbindungen gleichen Formeltyps auf zusammengehörigen Linienzügen liegen.

Der Gang der Löslichkeit entspricht dem früher gefundenen, die Absolutwerte sind jedoch meist niedriger. Die Wasserfreiheit der Bedingungen konnte also gegenüber früher noch etwas gesteigert werden.

## Experimenteller Teil

### Herstellung der wasserfreien Chloride

Diese erfolgte analog der Vorschrift für die Bromide<sup>3</sup>, jedoch mit einem Molverhältnis von  $SECl_3$ -Hydrat zu  $NH_4Cl$  wie 1 : 11,5. Das Endvak. konnte auf 0,1—0,05 Torr gesenkt werden, der Zeitbedarf auf 3—3½ Stdn. für 3—4 g Chlorid.

Der Oxidchloridgehalt ergab sich aus dem Rückstand der vollständig durchgeführten *THF*-Extraktion durch Erdbestimmung. Für die Größe des Oxidchloridgehalts scheint vor allem die Güte des Endvakuums bestimmend zu sein. Er betrug ungefähr: für die Chloride von La bis Sm unter 0,5%, von Eu bis Gd 0,5%, für Tb—Lu 1—1,5%.

### Herstellung der *THF*-Solvate

Die Durchführung erfolgte, wie bei den Bromiden beschrieben<sup>3</sup>, in einer Spezialapparatur mit sorgfältig gereinigtem *THF*, eindestilliert von  $LiAlH_4$ , unter strengem Ausschluß der feuchten Außenluft unter  $O_2$ -freiem  $N_2$ . Nach

völliger Beendigung der Extraktion wurde erkalten gelassen, mind. 4 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, filtriert und die Fritte mit dem Niederschlag je nach Verbindung und Menge 25—40 Min. bei 0,5 Torr getrocknet. Die Trocknungszeit ist vor allem bei den 3,5-Solvaten wegen des relativ hohen Dampfdrucks heikel. In einzelnen Fällen zeigte die Analyse nach dem Trocknen einen zu hohen Gehalt an Lösungsmittel; es wurde dann noch kurz nachgetrocknet.

#### Verbindungen

Zur Analyse wurden in gewogenen Anteilen (Einfüllung im Schutzkasten unter trockenem  $N_2$ ) die *SE*-Metalle als Oxalat gefällt und zum Oxid verglüht.

Verbindung	Farbe	<i>SE</i> -Met. ber.	<i>SE</i> -Met. gef.
$LaCl_3 \cdot 1,5 THF$	farblos	39,30	39,75
$NdCl_3 \cdot 2 THF$	hellviolett	36,53	37,05
$SmCl_3 \cdot 3,5 THF$	blaßgelb	29,53	29,00
$EuCl_3 \cdot 3,5 THF$	farbl., rosa Stich	29,76	29,55
$GdCl_3 \cdot 3,5 THF$	farblos	30,48	30,60
$TbCl_3 \cdot 3,5 THF$	farblos	30,70	30,90
$DyCl_3 \cdot 3,5 THF$	fast farblos	31,18	31,39
$YCl_3 \cdot 3,5 THF$	farblos	19,86	20,19
$HoCl_3 \cdot 3,5 THF$	hellgelb	31,50	31,63
$ErCl_3 \cdot 3,5 THF$	rosa	31,80	31,65
$TmCl_3 \cdot 3,5 THF$	farblos	32,02	31,85
$YbCl_3 \cdot 3 THF$	farblos	34,91	34,70
$LuCl_3 \cdot 3 THF$	farblos	35,16	35,20

Die Sm-Verbindung hatte nach 40 Min. Trocknen 28,65% Sm, obiger Wert wurde nach mehrtäg. Stehen im Exsikkator erhalten (geschlossenes Wäageglas). Der Dampfdruck der Verbindung bei Raumtemp. ist also sehr beträchtlich.

#### Umwandlungen

Je etwa 1,5 g der 3,5-Solvate wurden in der Apparatur mit 30 ml Äther übergossen, bei Raumtemp. etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. gerührt, abfiltriert und Fritte samt Niederschlag etwa 20 Min. bei 0,5 Torr getrocknet. Bei der Tb-Verbindung wurde statt Äther Benzol verwendet und 30 Min. getrocknet. Es ergaben sich folgende Verbindungen:

Verbindung	Farbe	<i>SE</i> -Met. ber.	<i>SE</i> -Met. gef.
$SmCl_3 \cdot 2 THF$	blaßgelb	37,50	37,48
$EuCl_3 \cdot 2 THF$	farbl., rosa Stich	37,75	38,57
$TbCl_3 \cdot 2 THF$	farblos	38,81	38,90
$DyCl_3 \cdot 2 THF$	fast farblos	39,34	40,55

Die entsprechende Gd-Verbindung wurde schon früher beschrieben<sup>1</sup>.

#### Löslichkeit der wasserfreien Chloride in THF

Die Bestimmung erfolgte entweder wie in<sup>1</sup> durch Analyse des *SE*-Gehaltes gemessener Anteile der bei den Präparationen anfallenden, bei Raumtemp.

gesättigten Lösungen oder mit den isolierten Solvaten und frischem Lösungsmittel; die Werte gelten für 100 ml Lösung bei etwa 22° C.

NdCl <sub>3</sub>	0,812 g	TbCl <sub>3</sub>	0,685 g	TmCl <sub>3</sub>	0,486 g
SmCl <sub>3</sub>	1,47 g	DyCl <sub>3</sub>	0,512 g	YbCl <sub>3</sub>	1,08 g
EuCl <sub>3</sub>	1,26 g	HoCl <sub>3</sub>	0,307 g	LuCl <sub>3</sub>	0,880 g
GdCl <sub>3</sub>	1,25 g	ErCl <sub>3</sub>	0,397 g	YCl <sub>3</sub>	0,252 g

Die Löslichkeiten der 3,5-Solvate in Äther sind sehr gering und lagen unter 10 mg; TbCl<sub>3</sub> · 3,5 THF löste sich in Benzol zu etwa 60 mg Chlorid je 100 ml Lösung (22° C).