

Herstellung von Neodym(II)-chlorid in Lösung

Kurze Mitteilung

K. Rossmannith

Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 5. Juni 1979. Angenommen 18. Juni 1979)

Preparation of Neodymium(II) Chloride in Solution (Short Communication)

Reduction of the trichloride with lithium metal/naphthalene in tetrahydrofuran (*THF*) gives $\text{NdCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ with loosely bound *THF* which is very soluble in this solvent. Formation of an easily soluble compound from NdCl_3 and LiCl in *THF* solution was also detected.

(*Keywords*: $\text{NdCl}_2 \cdot 2\text{THF}$; Rare earth(II) chlorides)

Kürzlich wurde über die Herstellung der „klassischen“ Seltenerd(II)-chloride EuCl_2 , SmCl_2 und $\text{YbCl}_2 \cdot \text{THF}$ (*THF* = Tetrahydrofuran) aus den entsprechenden Trichloriden in *THF*-Lösung berichtet¹, wobei als Reduktionsmittel Lithium in Gegenwart von Naphthalin unter Argon zur Verwendung gelangte. Hierbei wurden die genannten Verbindungen als in *THF* sehr schwerlösliche (EuCl_2 , SmCl_2) bzw. wenig lösliche ($\text{YbCl}_2 \cdot \text{THF}$) Niederschläge erhalten, welche sich durch Filtration unter Luftabschluß vom entstandenen Lithiumchlorid trennen ließen.

Die Reduktionsversuche in Lösung sollten nun auf andere Seltenerd(III)-chloride ausgedehnt werden, um die Möglichkeit der Herstellung auch von „nichtklassischen“ zwei- bzw. niederwertigen Seltenerdchloriden zu untersuchen.

Von derartigen Verbindungen wurden zuerst NdCl_2 und PrCl_2 ,^{3,4} 1959 von *Druding* und *Corbett* durch Reduktion der geschmolzenen (III)-Chloride mit dem Metall erhalten². Durch weitere Untersuchungen (z. B.^{3,4}) sind bis heute mehrere nichtklassische niederwertige Seltenerdchloride aus Schmelzen erhalten worden (Übersichten^{5,6}), wobei die Zusammensetzung SECl_2 nicht immer ganz erreicht wird; für Neodym sind niederwertige Chloride mit einem $\text{Cl}:\text{Nd}$ -Verhältnis von 2,00, 2,27 und 2,37 bekannt⁶. Nach Messungen der Bildungs-

enthalpie^{7,8} und gestützt durch theoretische Berechnungen⁹ erwies sich NdCl_2 als eines der stabileren nichtklassischen (II)-Chloride; daher wurde seine Darstellung in Lösung zuerst versucht.

Bei der Umsetzung von Neodym(III)-chlorid mit Lithium/Naphthalin in *THF* trat unter Bildung einer dunkelbraunen, fast schwarzen Lösung rasch Reaktion ein; bei der Filtration blieb im Gegensatz zum Verhalten der klassischen Seltenerd(II)-chloride praktisch kein Rückstand. Erst aus der sehr konzentrierten Lösung wurde ein fast schwarzer Niederschlag gefällt, wobei die Ausbeute zuletzt auf über 50% gesteigert werden konnte.

Nach der Analyse lag das $\text{Nd}:\text{Cl}$ -Verhältnis stets bei etwa 1:2,20; außerdem war etwas Lithium vorhanden, dessen Gehalt sich bis auf etwa 0,4% senken ließ. Wird dieses als Lithiumchlorid in Rechnung gestellt (eine röntgenographische Bestätigung wäre noch wünschenswert), so resultierte stets ziemlich genau die Zusammensetzung NdCl_2 . Aus der Gewichtsdiﬀerenz ergab sich, daß noch Lösungsmittel gebunden war. Bei Untersuchung im Hochvakuum zeigte das Solvat einen sehr beträchtlichen Dampfdruck (etwa 60 mm bei 22°C), das abgepumpte Lösungsmittel erwies sich durch seinen Dampfdruck als *THF*. Hiermit ergibt sich auf Grund der vorliegenden chemischen Analysen die Formel $\text{NdCl}_2 \cdot 2\text{THF}$; die Verbindung ergab beim Einbringen in Wasser die erwartete Menge Wasserstoff, doch wäre noch die Bestätigung der Zweiwertigkeit durch magnetische Messung abzuwarten. Die Substanz war stets braunschwarz gefärbt; es ist aber nicht auszuschließen, daß die intensive Färbung von einer Verunreinigung herrührt. Das isolierte $\text{NdCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ löste sich in *THF* sehr gut (mindestens 25 g je 100 ml) und ließ sich praktisch unverändert durch Ether wieder ausfällen, wobei der LiCl -Gehalt abnahm. Die Lösungen von NdCl_2 entfärbten sich — ebenso wie die feste Substanz — sehr rasch bei Luftzutritt.

Ein Reduktionsversuch mit Natrium ergab zwar eine analoge Reduktion; da bei der Ausfällung des Produktes aber viel NaCl ausfiel, erscheint dieser Weg präparativ nicht brauchbar.

Es zeigte sich, daß Neodym(III)-chlorid, das in *THF* nur mäßig löslich ist (0,8 g in 100 ml bei Raumtemp.¹⁰), sich bei Zusatz von wasserfreiem Lithiumchlorid sogar bei Zugabe von Benzol reichlich löst. Aus der Lösung fiel beim Erhitzen ein Niederschlag der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{NdCl}_5 \cdot 1,3\text{THF}$ aus (mit 4,6 Gew.% LiCl).

Die Bildung einer solchen leicht löslichen Verbindung aus dem entstehenden LiCl beschleunigt offenbar wesentlich die Reduktion des NdCl_3 durch Lithium/Naphthalin.

Experimenteller Teil

Das wasserfreie NdCl_3 wurde aus Nd_2O_3 (besser als 99,9%) nach dem Ammonchlorid-Vakuumverfahren hergestellt (vgl. z. B.¹⁰). Die Reinigung der Lösungsmittel, die Handhabung der Ausgangsstoffe und Präparate im Schutzkasten sowie die allgemeine Arbeitstechnik der Umsetzungen unter Verwendung von O_2 -freiem Ar als Schutzgas sind in¹ beschrieben, ebenso die Analyse auf Erde und Cl^- . Für die Li-Bestimmung bewährte sich folgendes Verfahren: Die Probelösung wurde mit 0,1 N-Ba(OH)₂-Lösung auf p_{H} 5–6 neutralisiert (Glaselektrode, Verbrauch I), durch eine Austauschersäule mit Amberlite IR 120 laufen gelassen und dreimal mit je 10 ml H_2O nachgewaschen. Titration der vereinigten Eluate mit obiger Barytlauge gegen Methylrot: Verbrauch II. Es gilt dann: $(\text{II-I}) \cdot \text{Titer} = \text{mmol Li} + 3 \cdot \text{mmol Nd}$. Unter Verwendung des vorher bestimmten Nd-Wertes ergibt sich daraus der Li-Gehalt. Die angegebenen Analysendaten sind Mittelwerte aus gut übereinstimmenden Doppelbestimmungen.

Allgemeine Durchführung der Reduktion

NdCl_3 und Naphthalin wurden unter Luftabschluß in die gut mit Ar gespülte Apparatur gebracht, dann das *THF* und das Li-Metall unter weitgehendem Luftabschluß und Gegenspülen mit Ar. Beim magnetischen Röhren des Ansatzes sah man grüne Schlieren vom Li ausgehen, deren Farbe zunächst immer wieder verschwand (1/4 bis 1/2 h); dann blieb diese plötzlich bestehen und innerhalb von 5 min veränderte sich die Farbe der Lösung von hellgrün über dunkelgrün nach tief braunschwarz, gleichzeitig löste sich das am Boden liegende NdCl_3 rasch auf. Nach verschiedenen Versuchen erwiesen sich zur Vollendung der Reaktion 4 h Röhren in der Kälte als ausreichend. Bei der Filtration blieb stets nur ein sehr geringer Niederschlag auf der Fritte. Nach Ausfällung der Produkte aus den Lösungen wurde erneut filtriert und die Niederschläge auf der Fritte an der Ölpumpe getrocknet, wie in¹ beschrieben.

Direkte Fällung mit Ether

Bei den ersten Versuchen konnte das gesuchte Produkt erst nach Eindampfen erhalten werden; daher wurde später von vornherein in konzentrierter Lösung gearbeitet.

Das Verhältnis Naphthalin:Li wurde von zunächst größer als 1:1 allmählich auf 0,67:1 herabgesetzt. Folgende Durchführung bewährte sich am besten: Ansatz: 3,3 g NdCl_3 (13,17 mmol); 1,0 g Naphthalin (7,80 mmol); 80,7 mg Li (11,63 mmol); 35 ml *THF*.

Nach Durchführung der Reduktion und Filtration wurden 80 ml Ether zugetropft, 1/2 h ausgerührt, filtriert, mit 5 ml Ether gewaschen und der Niederschlag mit Fritte 1/2 h bei zuletzt 0,04 Torr getrocknet. 2,37 g braunschwarze, etwas uneinheitlich gefärbte Substanz, Ausbeute 54,9% d. Th. (bezogen auf Li).

Analyse $\text{NdCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ (2,5% LiCl). Ber. Nd 39,15, Cl 21,31, Li 0,40.
Gef. Nd 39,16, Cl 21,52, Li 0,40.

Die Analysenwerte aus allen Versuchen waren sehr ähnlich, lediglich der *THF*-Gehalt wurde manchmal statt 2 bis herab zu 1,5 Mol gefunden, was durch die recht lose Bindung (siehe unten) verständlich ist.

Umfällen von NdCl₂ aus THF

1,68 g Solvat (mit 1,6 mol *THF* und 5,1% LiCl) wurden in der Apparatur in etwas mehr als 5 ml *THF* glatt gelöst und durch Zusatz von 35 ml Ether wieder ausgefällt. Es resultierten nach Filtration und Trocknen 1,32 g braunschwarze Substanz von praktisch gleicher Zusammensetzung wie das Rohprodukt, jedoch mit 3,2% LiCl. Aus diesem Versuch folgt für NdCl₂ · 2*THF* eine Löslichkeit von mindestens 25 g in 100 ml *THF*.

THF-Abbau, H₂-Bestimmung

1,3 g NdCl₂-Solvat wurden in ein mit Hahn versehenes Zersetzungsgefäß gebracht und dieses über eine als U-Rohr ausgebildete Falle an eine HV-Apparatur mit bekannten Volumina gehängt (eine Apparatur dieses Typs ist früher zur Untersuchung von *SE*-boranaten verwendet worden^{11, 12}).

Nach dem Evakuieren unter Kühlung der Substanz mit fl. N₂ wurde der Hahn zur Hg-Pumpe geschlossen und der Dampfdruck einstellen gelassen. Bei 22 °C wurden 62, bei 54 °C 96 mm gemessen. Nach Kühlung der Falle mit fl. N₂ wurde 2 h bei 50–60 °C belassen; der Dampfdruck der in der Falle befindlichen Flüssigkeit wurde zu 56 mm bei 0 °C bestimmt. Aus 2 Dampfdruckwerten von *THF* (108,4 mm bei 14 und 168 mm bei 24 °C) ergab sich nach der einfachen Formel ein ber. Dampfdruck von 55,4 mm bei 0 °C; das gebundene Solvens ist also *THF*.

Nach Öffnen des Zusatzvolumens wurde das ganze *THF* verdampfen gelassen und seine Menge bestimmt. Nach Evakuieren, Auffrieren von 5 ml ausgekochtem H₂O und Auftauen erfolgte heftige Reaktion unter Entwicklung eines Gases, dessen Menge gemessen wurde. Die zurückgebliebene Substanz wurde analysiert und das Verhältnis H₂:Nd bestimmt: 1,60 mmol H₂ (mit einer gewissen Unsicherheit). Nach der Gleichung: NdCl₂ + H₂O = Nd(OH)Cl₂ + 1/2 H₂ waren 1,59 mmol zu erwarten.

Das Verhältnis *THF*:Nd lag bei nur 1,1, stellt aber eine untere Grenze dar, da Verluste beim Evakuieren oder restliches, fester gebundenes Solvens möglich. Im Filtrat von der Herstellung des vorher eingesetzten Solvats wurde durch vorsichtiges Eindampfen und Behandeln mit verd. HNO₃ ein org. Niederschlag erhalten, der abfiltriert und in Aceton gelöst wurde. Nach Eindunsten blieb ein Rückstand von 0,61 g mit Fp etwa 80 °C, entsprechend 76% des ursprünglich eingesetzten Naphthalins. Berücksichtigt man die Art der Durchführung von Versuch und Isolierung, so erscheint der Schluß berechtigt, daß Naphthalin bei Reduktion nur als Überträger dient.

Verbindungsbildung von NdCl₃ mit LiCl in THF

Wasserfreies LiCl wurde aus einem handelsüblichen p. A. Präparat nach der Ammonchloridvakuummethoden hergestellt. Die Umsetzungen erfolgten nach analoger Arbeitstechnik wie die Reduktion und unter N₂ als Schutzgas.

Folgendes Verfahren bewährte sich am besten:

Ansatz 2,5 g NdCl₃ (9,98 mmol) und 0,85 g LiCl (20,15 mmol).

Die Ausgangssubstanzen wurden in 20 ml *THF* eingebracht, wo sie sich beim Rühren glatt auflösten. Nach Zugabe von 50 ml Benzol (auf einmal) entstand eine hellblaue Lösung mit einem veränderten Nd-Absorptionsspektrum: die Bande bei 575 nm (wäßrige Lösung) war um etwa 15 nm nach größeren Wellenlängen verschoben und dreifach aufgespalten. Die Verbindungsbildung erfolgte deutlich exotherm; beim Erwärmen trat ein Niederschlag auf, der rasch abfiltriert werden mußte, da er sich beim Erkalten

offenbar wieder auflöste. Nach Trocknung (1 h bei zuletzt 0,08 Torr) 2,33 g violettweiße Substanz (51,4% d. Th.) Analyse $\text{Li}_2\text{NdCl}_5 \cdot 1,3 \text{ THF}$ mit 4,6% LiCl:

Ber. Nd 32,06, Li 3,84, Cl 43,26,

Gef. Nd 31,69, Li 3,79, Cl 43,54.

Literatur

- ¹ K. Rossmannith, Mh. Chem. **110**, 109 (1979).
- ² L. F. Druding und J. D. Corbett, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5512 (1959).
- ³ L. F. Druding und J. D. Corbett, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2462 (1961).
- ⁴ G. I. Novikov und O. G. Polyachenok, Zh. Neorg. Khim. **7**, 120 (1962).
- ⁵ R. E. Thoma, Progress in the Science and Technology of the Rare Earths II, S. 106 (Le Roy Eyring, Hrsg.). Oxford: Pergamon Press. 1966.
- ⁶ J. D. Corbett, Proc. 12. Rare Earth Conf. 396, Denver 1976.
- ⁷ O. G. Polyachenok und G. I. Novikov, Zh. Neorg. Khim. **8**, 1567 (1963).
- ⁸ L. A. Moss und J. A. Fahey, Proc. 12. Rare Earth Conf. 443, Denver 1976.
- ⁹ D. A. Johnson, J. Chem. Soc. (London) A **1969**, 2578.
- ¹⁰ K. Rossmannith, Mh. Chem. **100**, 1484 (1969).
- ¹¹ K. Rossmannith, Mh. Chem. **92**, 768 (1961).
- ¹² K. Rossmannith, Mh. Chem. **95**, 1424 (1964).