

Herstellung der klassischen Seltenerd(II)-chloride in Lösung

Kurt Rossmannith

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

(Eingegangen 2. Juni 1978. Angenommen 12. Juni 1978)

Preparation of the Classical Rare Earth(II) Chlorides in Solution

Using the reduction of the trichlorides by lithium metal/naphthalene in tetrahydrofurane (*THF*), SmCl_2 and EuCl_2 were prepared in solventfree state, very sparingly soluble in *THF*. The reduction of YbCl_3 , combined with extraction to eliminate the oxide chloride content, yielded the compound $\text{YbCl}_2 \cdot \text{THF}$, much more soluble in *THF* than YbCl_3 .

(Keywords: Europium(II) chloride; Rare earth(II) chlorides (classical); Samarium(II) chloride; Ytterbium(II) chloride · *THF*)

Es ist schon lange bekannt, daß die Elemente Europium, Samarium und Ytterbium zweiwertig aufzutreten vermögen, wobei die Beständigkeit ihrer Verbindungen in der angegebenen Reihenfolge abnimmt. Die (II)-Chloride EuCl_2 , SmCl_2 und YbCl_2 wurden zunächst auf trockenem Wege durch Reduktion der (III)-Chloride mit Wasserstoff hergestellt¹, neuerdings durch das elegante Verfahren von *de Kock* und *Radtke*², welches auf der Umsetzung der (III)-Oxide mit Ammoniumchlorid und Zink in einer Zinkchloridschmelze bei 200° beruht. Die Entfernung der überschüssigen Reaktanten erfolgt im Hochvakuum bei zuletzt 550°C. Durch die bei diesem Verfahren nötigen erhöhten Temperaturen besteht aber Gefahr, daß die empfindlichen Seltenerdchloride mit Spuren von Luft reagieren können. Es wäre daher die Darstellung der (II)-Chloride in Lösung interessant. Ursprünglich wurde nur das rote SmCl_2 aus alkoholischer Lösung erhalten, nach *Brinkl* durch Reduktion mit Calciumamalgam³, nach *Clifford* und *Beachell*⁴ mit Magnesium und HCl ; da es sich um

Trennverfahren handelte, wurde das Präparat als solches nicht rein isoliert. YbCl_2 wurde nach Wissen des Verfassers bisher aus Lösung noch nicht erhalten, EuCl_2 zunächst nur als Dihydrat, welches in starker HCl ziemlich schwerlöslich ist⁵. In einer früheren Arbeit konnte der Verfasser zeigen, daß solvatfreies EuCl_2 in Tetrahydrofuran(*THF*)-Lösung durch Reduktion des Trichlorids mit Lithiumboranat LiBH_4 erhalten werden kann⁶. Diese Reaktion ist aber zur Darstellung größerer Mengen weniger günstig und läßt sich nicht auf die Chloride von Samarium und Ytterbium anwenden, da diese unter analogen Bedingungen die Chlorid-bis-Borate $\text{SmCl}(\text{BH}_4)_2$ bzw. $\text{YbCl}(\text{BH}_4)_2$ ergeben.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Herstellung zunächst der klassischen Seltenerd(II)-chloride durch Reduktion mit Lithiummetall in Gegenwart von Naphthalin in *THF* als Lösungsmittel zu untersuchen. Diese Reaktion hatte sich zur Herstellung von reinem Lithiumcyanid gut bewährt⁸, welche nach der Reaktionsgleichung erfolgt: $\text{AgCN} + \text{Li} \rightarrow \text{Ag} + \text{LiCN}$.

Die dort verwendete Arbeitstechnik, welche das Arbeiten unter reinem Argon bei praktisch völligem Ausschluß der Außenluft erlaubte, erschien auch für das vorliegende Problem geeignet, allerdings mußte besonders großer Wert auf Sauerstofffreiheit gelegt werden.

Es ergab sich, daß die Reduktion von SmCl_3 , EuCl_3 und YbCl_3 durch Li-Naphthalin in allen drei Fällen glatt verläuft nach der Gleichung:



Im Falle von Samarium- und Europium(III)-chlorid entstanden rasch sehr feinkristalline Niederschläge von SmCl_2 bzw. EuCl_2 , die in *THF* schwerlöslich sind. Die Löslichkeit bei Raumtemperatur wurde zu 30 mg SmCl_2 bzw. 45 mg EuCl_2 in 100 ml *THF*-Lösung bestimmt. Diese Verbindungen ließen sich daher in hoher Ausbeute durch Filtration isolieren; unter den angewendeten Versuchsbedingungen wurden sie solvatfrei erhalten.

Um Ytterbium(II)-chlorid rein herzustellen, mußte zunächst der Oxidchloridgehalt des rohen YbCl_3 entfernt werden, der sich zu etwa 10% ergeben hatte. Dies geschah zunächst durch vorherige extractive Herstellung von reinem $\text{YbCl}_3 \cdot 3\text{THF}$, die schon früher untersucht wurde⁹, und dessen Verwendung zur Reduktion. Als noch günstiger erwies sich die sogleich mit der Extraktion verbundene Reduktion. Beide Verfahren lieferten die bisher unbekannt Verbindung $\text{YbCl}_2 \cdot \text{THF}$. Auffällig ist der Unterschied in der Löslichkeit gegenüber jener der Verbindungen von Samarium und Europium: während sich deren (II)-Chloride in *THF* als viel schwerer löslich erwiesen als die entsprechenden (III)-Chloride⁹, löste sich YbCl_2 in *THF* mehr als

viermal so gut wie YbCl_3 (4,62 g in 100 ml *THF*-Lösung gegenüber 0,98 g).

SmCl_2 (rot) war in Wasser mit roter Farbe löslich, die innerhalb von etwa 5 min verschwand. An normaler Luft mäßig beständig, ging es erst beim Erwärmen in eine sauerstoffhaltige Verbindung der ungefähren Zusammensetzung $\text{SmCl}_3 \cdot \text{SmOCl}$ über. Das grauweiße EuCl_2 löste sich in Wasser ohne ersichtliche Zersetzung. $\text{YbCl}_2 \cdot \text{THF}$ fiel als gelbliches Pulver an, löslich in Wasser zu einer grünlichen Lösung, die sich sehr schnell unter Niederschlagsbildung trübte.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsstoffe dienten Sm_2O_3 , Eu_2O_3 und Yb_2O_3 in einer Reinheit besser als 99,9%. Zur Herstellung der wasserfreien (III)-Chloride diente das Ammonchlorid-Vakuumverfahren in der üblichen Ausführung, vgl. z. B.⁹. Hierbei liegt der Gehalt an Oxidchlorid für die beiden ersten bei maximal 0,5%, während für YbCl_3 mit wesentlich mehr Oxidchlorid gerechnet werden muß. Naphthalin (reinst, sublimiert) war im Vak. über H_2SO_4 getrocknet.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden so weit wie möglich wasserfrei gemacht und von gelöster Luft befreit: *THF* wurde mindestens 6 h mit Kaliummetall unter Rückfluß gekocht und destilliert, sodann nochmals 6 h mit fein zerkleinertem CaH_2 (techn.) unter Rückfluß gekocht und wiederum destilliert. Alle Operationen erfolgten unter getrocknetem und vom O_2 befreiten Stickstoff (Kupferturm). Zur Reinigung von Diethylether genügte zweimaliges Rückflußkochen und Destillation über Na. Die reinen Ether wurden über frisch eingepreßtem Na in lichtgeschützten Kappenflaschen aufbewahrt und bei Bedarf meist noch vom LiAlH_4 eindestilliert.

Die Einwaage der Ausgangsprodukte sowie die Handhabung der erhaltenen Präparate erfolgte in einem Handschuhkasten mit ausspülbarer Schleuse, der mit völlig trockenem Stickstoff beschickt war (P_2O_5 , CaH_2). Die weitgehende Sauerstofffreiheit des Schutzgases wurde durch ein Kreislaufsystem mit Umlaufpumpe, Kupferturm und Trockenrohr mit Zeolith 5 Å gewährleistet.

Alle Umsetzungsoperationen wurden unter strengem Ausschluß der Außenluft in einer Apparatur des bewährten Typs¹⁰ ausgeführt. Als Schutzgas diente reinstes Ar; erst wenn das Li ganz umgesetzt war, wurde meist Stickstoff verwendet, der auf analoge Weise gereinigt war.

Analyse: Die gewogenen Analysenproben wurden in H_2O unter Zusatz von etwas verd. HNO_3 gelöst, die Lösung im Meßkolben aufgefüllt und aliquote Teile titriert. Zur Erdbestimmung diente die kürzlich ausgearbeitete¹¹ komplexometrische Titration unter Verwendung von Methylthymolblau als Indikator, Chlorid wurde potentiometrisch mit 0,05 M AgNO_3 -Lösung bestimmt. Die angegebenen Analysendaten sind Mittelwerte aus gut übereinstimmenden Doppelbestimmungen.

Allgemeine Durchführung der Reduktionsversuche

Die Ansätze von wasserfreiem (III)-Chlorid und Naphthalin wurden im Schutzkasten abgewogen und in die gut getrocknete und mit Ar gespülte Apparatur zusammen mit einem Rührmagnet eingebracht, sodann das *THF*

von LiAlH_4 eindestilliert. Das Li-Metall wurde im Schutzkasten von Krusten befreit, gewogen, fein geschnitten und in die Apparatur eingebracht, sodann wurde unter Rühren mit einem Magnetrührer und Erhitzen mit einer Heizhaube unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.

Die ausgeschiedenen Produkte wurden über die Glasfritte der Umsetzungsapparatur abfiltriert, mit *THF* gewaschen, die Fritte mit dem Niederschlag im Gasschutz abgenommen, rasch verschlossen und an der Ölpumpe bei zuletzt etwa 0,05 Torr getrocknet (Falle mit flüssigem N_2 als Schutz). Nach Einlassen von gereinigtem N_2 wurde die Fritte abgenommen und in den Schutzkasten eingeschleust. Vor dem Öffnen der Fritte wurde einige Stunden lang die Gasatmosphäre im Kreislauf über den erhitzten Kupferturm gepumpt, um den Sauerstoff möglichst weitgehend zu entfernen, sodann die Substanz zur Analyse auf tarierte Wägegläser verteilt, die ausgeschleust und auf der analytischen Waage gewogen wurden.

Herstellung von SmCl_2

Ansatz 3 g SmCl_3 , 1,5 g Naphthalin (je 11,7 mmol) und etwa 80 mg Li (11,5 mmol) in 60 ml *THF*. Reaktion etwa 6 h in der Hitze, nach dem Erkalten über Nacht weiter gerührt, um ein gut filtrierbares Produkt zu erhalten. Am nächsten Tag Filtration, 2mal mit je 5 ml *THF* gewaschen. Das Filtrat darf nur gelb sein; ein gelbrotes oder gar rotes Filtrat deutet auf Durchlaufen von zu feinem Präparat bzw. auf zu grobe Fritte. Niederschlag 20 min an der Pumpe getrocknet, Ausbeute 2,4 g (92% d. Th.).

Analyse SmCl_2 (97%): Ber. Sm 65,91, Cl 31,08.
Gef. Sm 65,44, Cl 30,81.

Rote, sehr feinkristalline Substanz; löslich in H_2O mit purpurroter Farbe, die allmählich verschwindet (bei Proben um 150 mg SmCl_2 in 50 ml ausgekochtem H_2O bei Raumtemp. war Färbung nach 5–7 min verschwunden). An normaler Luft über nicht allzu lange Zeit offenbar beständig; auffälligerweise trat im Schutzkasten gelegentlich Zersetzung unter Aufglimmen ein, wenn die Atmosphäre zwar trocken, aber nicht genügend O_2 -frei war. Es wird angenommen, daß hier Reste von Li-Naphthalin als „Zünder“ für die nachfolgend beschriebene Oxidation fungierten, die sich jedoch an der feuchten Außenluft nicht halten können.

Verhalten an der Außenluft: etwa 200 mg SmCl_2 wurden in einer trockenen Porzellanschale mit einem Brenner langsam erwärmt. Nach einiger Zeit erfolgte in der Wärme, von einer Stelle ausgehend, Reaktion unter Bildung eines grauen Produkts, das jedoch kein SmOCl war, sondern eine Analyse in der Nähe von $\text{SmCl}_3 \cdot \text{SmOCl}$ lieferte.

*Löslichkeit von SmCl_2 in *THF**

0,8 g SmCl_2 wurden in der Apparatur mit 40 ml vom LiAlH_4 aufdestilliertem *THF* bei Raumtemp. 2 h gerührt und dann filtriert. Da etwas von dem sehr feinkristallinen SmCl_2 durchgelaufen war, wurde nochmals über vorher ausgeglühte Kieselgur filtriert. Durch Sm-Bestimmung in gemessenen Teilen des praktisch farblosen Filtrats ergab sich eine Löslichkeit von 31 mg SmCl_2 in 100 ml *THF*-Lösung bei 22°C.

Untersuchung des Bodenkörpers: die Restsubstanz aus der 1. Filtration (an der Pumpe getrocknet) ergab:

SmCl_2 (97,4%). Ber. Sm 66,19, Cl 31,21.
Gef. Sm 66,18, Cl 31,12.

Herstellung von EuCl₂

Ansatz: 3 g EuCl₃, 1,5 g Naphthalin (11,6 bzw. 11,7 mmol), etwa 80 mg Li (11,5 mmol) in 60 ml *THF*. Die Reaktion war offenbar bereits nach 3 h beendet, es wurde kurz weitergerührt, filtriert, 2 mal mit insgesamt 15 ml *THF* gewaschen und 35 min an der Pumpe getrocknet. Ausbeute 2,32 g (89,6 % d. Th.), Analyse EuCl₂ (97,5 %):

Ber. Eu 66,48, Cl 31,01.

Gef. Eu 66,18, Cl 31,22.

Grauweißes Pulver, in H₂O unter Zischen zu einer etwas getrübbten Lösung löslich, die offenbar recht beständig ist. Auf Zusatz von HNO₃ Gelbfärbung, die nur langsam verschwand; bei der Cl⁻-Titration erwies sich ein Zusatz von etwas H₂O₂ als vorteilhaft.

Löslichkeit von EuCl₂ in THF

2 g EuCl₂ wurden in der Apparatur mit 50 ml von LiAlH₄ aufdestilliertem *THF* 3,5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach einigem Stehen wurde filtriert, wobei zunächst etwas Substanz durchlief. Die Vorlage wurde rasch gewechselt und nur das klare Filtrat aufgefangen. Eu-Bestimmung in gemessenen Teilen des Filtrats ergab eine Löslichkeit von 45 mg EuCl₂ in 100 ml *THF*-Lösung bei 25 °C. Analyse des Bodenkörpers (an der Pumpe getrocknet) ergab:

EuCl₂ (97,5 %). Ber. Eu 66,48, Cl 31,01.

Gef. Eu 66,11, Cl 31,00.

Herstellung von YbCl₃ · 3 THF

Diese erfolgte nach der früher⁹ ausgearbeiteten Vorschrift. 7 g des rohen YbCl₃ aus dem Ammonchlorid-Vakuumverfahren wurden in der allgemeinen Umsetzungsapparatur unter N₂ im Durchflußextraktor mit 100 ml vom LiAlH₄ aufdestillierten *THF* etwa 24 h extrahiert, über Nacht erkalten gelassen, filtriert und Niederschlag mit Fritte 20 min an der Pumpe getrocknet. Ausbeute 10,1 g reinweißes Pulver.

Analyse YbCl₃ · 3 *THF*. Ber. Yb 34,91, Cl 21,45.

Gef. Yb 34,50, Cl 21,31.

Aus dem Filtrat wurde durch Yb-Bestimmung gemessener Volumina die Löslichkeit bestimmt; sie ergab sich zu 0,98 g YbCl₃ in 100 ml *THF*-Lösung bei 22° in guter Übereinstimmung mit dem früher⁹ gefundenen Wert von 1,08 g.

Der Rückstand der Extraktion, auf YbOCl berechnet, ergab einen Gehalt von 7,8 %, während die direkte Analyse des rohen Chlorids 10,0 % Oxidchlorid ergeben hatte, eine Erhärtung der alten Vermutung, daß bei den Yttererdchloriden die aus dem Extraktionsrückstand bestimmten Oxichloridwerte zu klein ausfallen. Die Oxidchloride der Yttererden sind also offenbar in *THF* etwas löslich.

Herstellung von YbCl₂ · THF aus YbCl₃ · 3 THF

Ansatz: 3,53 g YbCl₃ · 3 *THF* (7,1 mmol), 1 g Naphthalin (7,80 mmol) und etwa 50 mg Li (7,20 mmol) in 60 ml *THF*.

Nach 20 h Reaktionsdauer war das Li verschwunden; es wurde noch warm

filtriert und der Niederschlag auf der Fritte 30 min an der Pumpe getrocknet. Ausbeute 1,7 g gelbweißes Pulver (73,3 % d. Th.).

Analyse $\text{YbCl}_2 \cdot 1,13 \text{ THF}$. Ber. Yb 53,17, Cl 21,80.
Gef. Yb 53,01, Cl 22,35.

Direkte Herstellung von $\text{YbCl}_2 \cdot \text{THF}$ aus rohem YbCl_3

Ansatz: 3,3 g rohes YbCl_3 (10,7 mmol reines YbCl_3), 1,5 g Naphthalin (11,7 mmol) und etwa 75 mg Li (10,8 mmol) in 80 ml *THF*. Naphthalin und Li wurden in die Apparatur gebracht, das YbCl_3 in den aufgesetzten Durchflußextraktor, sodann das *THF* vom LiAlH_4 vorsichtig aufdestilliert. Die Extraktion wurde 5 h laufen gelassen, über Nacht bei Raumtemp. gerührt, sodann Kühler und Durchflußextraktor entfernt und ein Tropftrichter aufgesetzt (N_2 -Schutz). Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit 10 ml *THF* gewaschen und auf der Fritte 30 min an der Pumpe getrocknet. Ausbeute 1,3 g gelbweißes Pulver (38,4 % d. Th.).

Analyse $\text{YbCl}_2 \cdot \text{THF}$. Ber. Yb 54,75, Cl 22,43.
Gef. Yb 54,37, Cl 22,72.

Da das Produkt sich als in *THF* ziemlich leicht löslich erwies, wurde ein weiterer Versuch mit 4,4 g rohem YbCl_3 unter Extraktion über Nacht durchgeführt, der 61,4 % d. Th. eines analog zusammengesetzten Präparats ergab. $\text{YbCl}_2 \cdot \text{THF}$ löst sich in H_2O zu einer grünlichen Lösung, die sich sehr rasch unter Niederschlagsbildung trübt.

*Löslichkeit von $\text{YbCl}_2 \cdot \text{THF}$ in *THF**

3,8 g $\text{YbCl}_2 \cdot \text{THF}$ wurden in der Apparatur mit 50 ml *THF* (von LiAlH_4 aufdestilliert) 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration wurden aus dem klaren, hellgrünen Filtrat gemessene Volumina entnommen und in diesen nach dem Eindampfen Yb bestimmt. Es ergab sich eine Löslichkeit von 4,62 YbCl_2 in 100 ml *THF*-Lösung bei 25°C. Bei der Durchführung der Reduktionsversuche war offenbar Löslichkeitserniedrigung durch Naphthalin eingetreten.

Literatur

- 1 W. Klemm und W. Schüth, Z. anorg. allg. Chem. **184**, 353 (1929).
- 2 C. W. de Kock und D. D. Radtke, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 3687 (1970).
- 3 A. Brukl, Angew. Chem. **52**, 151 (1939).
- 4 A. F. Clifford und H. C. Beachell, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2730 (1948).
- 5 H. N. McCoy, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1756 (1935).
- 6 K. Rossmannith und E. Muckenhuber, Mh. Chem. **92**, 600 (1961).
- 7 A. Brukl und K. Rossmannith, Mh. Chem. **90**, 481 (1959).
- 8 K. Rossmannith, Mh. Chem. **96**, 1690 (1965).
- 9 K. Rossmannith, Mh. Chem. **100**, 1484 (1969).
- 10 K. Rossmannith, Österr. Chemiker-Ztg. **63**, 37 (1962).
- 11 K. Rossmannith, Mh. Chem. **108**, 681 (1977).