

EGON ZANGE

Entwicklung eines Mikroverfahrens zur Darstellung von Boranaten der schweren Lanthaniden

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 18. November 1959)

Die Erdmetallboranate der Zusammensetzung $\text{Me}(\text{BH}_4)_3$ ($\text{Me} = \text{Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu}$) lassen sich durch Umsetzung der entsprechenden Methylate $\text{Me}(\text{OCH}_3)_3$ mit Diboran ($\text{BH}_3 \cdot 2$ in Tetrahydrofuran als Solvate darstellen. Im Hinblick auf geplante analoge Reaktionen in der Reihe der Actiniden wurde mit Erfolg versucht, die Ansatzgröße bei der Darstellung bis auf etwa $20 \mu\text{Mol}$ zu reduzieren.

Da im Rahmen radiochemischer Arbeiten des Instituts beabsichtigt war, die Boranate einiger Actinidenelemente in Ansätzen von etwa $20 \mu\text{Mol}$ darzustellen, erschien es wünschenswert, die bereits bekannten Boranierungsmethoden dahingehend zu prüfen, inwieweit sie es gestatten, einerseits ohne allzugroßen experimentellen Aufwand radioaktive Substanzen zu verarbeiten und andererseits die Ansätze bis zur gewünschten Größenordnung zu reduzieren. Gerade letzteres war von besonderer Wichtigkeit, da erfahrungsgemäß Dimensionsänderungen bei Standardmethoden gelegentlich erhebliche Schwierigkeiten bereiten.

Als Versuchssubstanzen sollten die den Actiniden chemisch verwandten Lanthaniden-Elemente dienen, von denen bisher nur das Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym von E. WIBERG und O. KLEJNOT¹⁾ in Boranate übergeführt worden waren.

Als erfolgreichste Methode hat sich die im Prinzip auf H. I. SCHLESINGER, H. C. BROWN und Mitarbb.²⁾ zurückgehende Umsetzung der Erdmetallmethylate mit Diboran in Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel erwiesen:



Die Unlöslichkeit der Erdmetallmethylate $\text{Me}(\text{OCH}_3)_3$ und die sehr gute Löslichkeit der entstehenden Boranate $\text{Me}(\text{BH}_4)_3 = \text{MeH}_3 \cdot 3\text{BH}_3$ im Solvens erlauben die Isolierung von Reaktionslösungen, in denen nur die Erdmetallboranate nicht flüchtig sind.

Die als Ausgangsstoffe dienenden Erdmetallmethylate können leicht aus den wasserfreien Chloriden und diese wiederum aus den Oxyden über die Zwischenstufe der Chlorid-Hydrate nach deren Entwässerung mit überschüssigem Thionylchlorid erhalten werden. Die bislang bekannten Lanthanidenboranate¹⁾ wurden ebenfalls nach diesem Schema dargestellt, allerdings in Ansätzen zwischen 3 und 6 mMol, so daß die verwendete Arbeitsmethodik nicht unmittelbar übernommen werden konnte.

¹⁾ Dissertat. O. KLEJNOT, Univ. München 1955.

²⁾ H. I. SCHLESINGER, H. C. BROWN und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **75**, 186ff. [1953].

I. BORANIERUNGSREAKTIONEN BEI ANSÄTZEN ZWISCHEN 0.1 UND 1.5 mMOL

Ohne Rücksicht auf die eingesetzten Mengen wurden alle Boranierungsreaktionen in Glasapparaturen (nach Art der in Abbild. 1 dargestellten) bei Raumtemperatur unter Normaldruck in einer Atmosphäre scharf getrockneten Stickstoffs durchgeführt. Zur Isolierung der Produkte ist es stets notwendig, die extrem hydrolyseempfindlichen Reaktionslösungen vorher von unumgesetztem Erdmetallmethylylat und von bei dessen Darstellung entstandenem Natriumchlorid abzutrennen. Dies kann bei Ansätzen bis herab zu etwa 0.1 mMol durch Filtration im Stickstoffstrom geschehen, ohne daß eine stärkere hydrolytische Zersetzung eintritt.

Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile lassen sich aus den THF-Filtraten wie in anderen Fällen, so auch in der Lanthanidenreihe nicht die Boranate selbst, sondern nur deren Solvate erhalten. Der Solvatisierungsgrad dieser Produkte hängt außerordentlich stark von den äußereren Bedingungen bei der Isolierung ab. So scheiden sich z. B. aus hochkonzentrierten Lösungen langsam relativ große Kristalle ab, die pro Moleköl Boranat mehr als 4 Molekülen THF enthalten, während sich aus übersättigten Lösungen kleine Kriställchen mit dem Solvatisierungsgrad 3.5 bilden. Solvate mit etwa 3 Molekülen THF können beim raschen Einengen von Lösungen im Vakuum erhalten werden. Erhitzt man solche Körper im Vakuum 1 Stde. auf 100°, so verlieren sie ungefähr die Hälfte der Solvensmolekülen.

Die Darstellung völlig solvatsfreier Erdmetallboranate ist auf diesem Wege bisher nicht gelungen. Die Möglichkeit einer Temperatursteigerung bei der Entsolvatisierung im Vakuum ist bald erschöpft, da die Grenze der thermischen Stabilität der Erdmetallboranate bei etwa 200° liegt¹⁾. Die Verwendung des leichter flüchtigen Diäthyläthers, der sich aus Solvaten u. U. leichter entfernen ließe, ist nicht möglich, da er sich als Solvens für Boranierungsreaktionen in der Lanthanidenreihe nicht eignet. Versuche ergaben nämlich, daß dann nur partiell boranierte Produkte entstehen, die zudem im Lösungsmittel bei Raumtemperatur wenig löslich sind.

Neben den Erdmetallmethylylatten wurden auch die entsprechenden Tetramethoxyborate mit Diboran zur Reaktion gebracht³⁾, doch resultierten hierbei weder bessere Ausbeuten noch eine größere Reinheit der Boranate gegenüber der überwiegend angewandten Methylylat-Methode.

Im Verlaufe der Untersuchungen wurden die Boranate des Yttriums, Samariums, Europiums, Gadoliniums, Terbiuns, Dysprosiums, Holmiums, Erbiuns, Thuliums, Ytterbiuns und Lutetiums erstmals dargestellt. Ihre Eigenschaften unterscheiden sich erwartungsgemäß nicht von denen der bereits bekannten Erdmetallboranate¹⁾. Hinsichtlich der Farbe gleichen die Solvate der untersuchten Boranate im allgemeinen den entsprechenden anderen Erdmetall(III)-Verbindungen, nur beobachtet man bei ihnen geringere Farbintensitäten. So ist die Farbe des Boranat-Solvats beim Erbium relativ kräftig rosa, beim Holmium bernsteingelb, beim Thulium schwach grünlich und beim Europium blaß gelbgrünlich. Bei den Solvaten des Samarium- und Dysprosiumboranats konnte keine Farbe festgestellt werden, obwohl andere III-Verbindungen beider Elemente, besonders des Samariums, farbig sind.

³⁾ Vgl. H. I. SCHLESINGER, H. C. BROWN, H. R. HOEKSTRA und L. R. RAPP, J. Amer. chem. Soc. **75**, 200 [1953].

II. BORANIERUNGSREAKTION BEI ANSÄTZEN UNTER 0.1 μ MOL

Je weiter man die Ansatzgröße bei den Boranierungen reduziert, umso schwieriger wird die sichere und exakte Handhabung der empfindlichen Substanzen. So sind strengste Maßstäbe bei der Herstellung absoluter Lösungsmittel und beim Ausschluß von Feuchtigkeitsspuren während der Umsetzung und des Aufarbeitungsprozesses anzulegen; denn für die *vollständige* Hydrolyse von beispielsweise 20 μ Mol Erdmetallboranat genügen bereits 4.3 mg Wasser.

Weiterhin erfordert die heterogene Reaktion besonders bei Kleinstansätzen eine starke Turbinierung der Erdmetallmethylat-Suspension, um eine genügend gute Berührung mit dem aus einem hier kapillarartigen Einleitrohr strömenden Diboran zu sichern.

Von ausschlaggebender Bedeutung für eine erfolgreiche Reaktion im Mikromaßstab ist schließlich ein möglichst großer Diboran-Partialdruck innerhalb der Apparatur. Auf den gleichzeitig anwesenden Stickstoff kann nicht verzichtet werden, da er einerseits zum Spülen des Apparaturvolumens vor der Reaktion benötigt wird und andererseits während der Boranierung ein Zurücksteigen der Suspension verhindern muß. Zur Erreichung optimaler Bedingungen wird zweckmäßig ein 10- bis 20facher Diboranüberschuß und ein sehr kleines Gasentwicklungsgefäß verwendet (Abbild. 1), so daß sich von vornherein nur wenig Stickstoff in der Apparatur befindet. Systematische Versuche haben ergeben, daß bei dem angegebenen Diboranüberschuß das Apparaturvolumen, in dem das Diboran gebildet und weitergeleitet wird (schräffierter Teil in Abbild. 1), nicht größer sein darf als das Vier- bis Fünffache desjenigen Diboranvolumens (25°, 1 at), das mit dem jeweils eingesetzten Erdmetallmethylat maximal reagieren kann. Wird das Apparaturvolumen zu groß gewählt, so sinken die Ausbeuten rasch auf wenige Prozente ab.

Das Filtrieren des Reaktionsgemisches mit Glasfritten unter Stickstoff nach der Boranierung ist bei Ansätzen unterhalb von 100 μ Mol nicht mehr möglich. Die in den Sintereinsätzen adsorbierte Feuchtigkeit, die sich kaum vollständig entfernen läßt, kann bei den geringen zu filtrierenden Mengen von leicht hydrolysierbarer Substanz (z. T. weniger als 1 ccm Lösung) nicht vernachlässigt werden. Auch der naheliegende Ausweg einer Verlegung des gesamten Abtrennvorgangs ins Hochvakuum, wo eine bessere Trocknung der Fritten möglich wäre, bleibt unbefriedigend, da es während der Filtration leicht zur Verstopfung der Sintereinsätze kommt, so daß sich ein Teil des Produkts auf diese Weise der Erfassung entzieht.

Die hydrolytische Zersetzung läßt sich aber auf ein Minimum beschränken, wenn das Reaktionsgemisch nach der Boranierung im gleichen Gefäß zentrifugiert und die klare, das Boranat enthaltende Lösung mit Hilfe eines vorher im Hochvakuum getrockneten Tropfrohres (Abbild. 2) in eine bereits an der Hochvakuum-Apparatur befestigte Vorlage dekantiert wird.

Das ausgearbeitete Verfahren erlaubt es, Erdmetallchloride in Ansätzen bis herab zu etwa 20 μ Mol in die Boranate überzuführen.

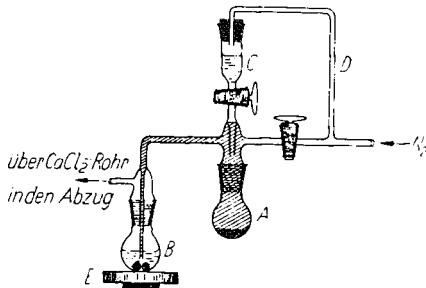
Herrn Dr. F. WEIGEL bin ich für die Überlassung der Erdmetalloxyd-Präparate zu Dank verpflichtet. Ferner dankt das Institut dem BUNDESMINISTERIUM FÜR ATOMKERNENERGIE UND WASSERWIRTSCHAFT für die materielle Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Darstellung der wasserfreien Erdmetallchloride:* 100 bis 200 mg der i. allg. 99.9-proz. Erdmetalloxyd-Präparate wurden mit rauch. Salzsäure zweimal zur Trockne eingedampft und die erhaltenen Erdmetallchlorid-Hydrate durch etwa 30stdg. Rückflußerhitzen mit 3 bis 5 ccm reinstem Thionylchlorid entwässert. Nach Dekantieren des verbliebenen Säurechlorids wurden die Produkte etwa 8 Stdn. bei 120° i. Hochvak. von Resten des Entwässerungsmittels befreit. Die Ausbeuten an Erdmetallchloriden mit Reinheitsgraden zwischen 97 und 99% betrugen 95 bis 97% d. Th. Die so hergestellten Präparate waren in Wasser ohne erkennbare Trübung löslich und damit praktisch frei von Oxychloriden.

2. *Darstellung der Erdmetallmethylyate:* Das Erdmetallchlorid wurde in ein mit trockenem N₂ gespültes, mit zwei Stahlkugeln oder -stiften (als Rührmagneten) und wenig absol. Methanol beschicktes Schliffkölbchen (je nach Ansatzgröße 2 bis 50 ccm Inhalt) eingewogen. Die Zugabe der Rührmagnete unterblieb im Falle des EuCl₃, da in Methanol Reduktion eintritt. Die reaktionsäquivalente Menge Natriummethylat wurde in Form einer eingestellten methanol. Lösung hinzugesetzt, der größte Teil des Methanols anschließend im N₂-Strom abdestilliert, der Rest i. Ölumpenvak. innerhalb von 10 bis 20 Min. bei 100° entfernt und die Apparatur sodann mit trockenem N₂ durchspült. Je nach Ansatzgröße (zwischen 0.02 und 1.5 mMol) wurde das Reaktionsprodukt (Erdmetallmethylyat + Natriumchlorid) in 0.4 bis 20 ccm absol. THF suspendiert.

3. *Darstellung der Boranate:* Für Ansätze von 20 bis 90 μ Mol kam die in Abbild. 1 dargestellte Apparatur, für größere Ansätze eine entsprechend dimensionierte zur Anwendung.



Abbild. 1. Boranierungsapparatur für Ansätze von 20 bis 90 μ Mol.

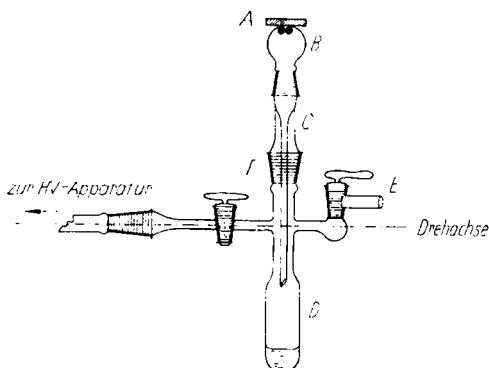
A: NS 12.5-Kölbchen (Inhalt 2 ccm) mit LiBH₄-Ätherat; B: NS 12.5-Reaktionskölbchen (Inhalt 2 ccm) mit in THF suspendiertem Erdmetallmethylyat; C: Tropftrichter mit BF₃-Ätherat; D: Druckausgleich; E: Magnetrührer; das schraffierte Apparaturvolumen beträgt etwa 5 ccm

Vor der Befestigung des Reaktionskölbchens B wurde die Apparatur gründlich mit trockenem N₂ durchgespült. Im Verlaufe von 1/2 bis 2 Stdn. wurde das in bis zu 20fachem Überschuß angewandte Diboran in die stark gerührte Suspension eingeleitet. Gelegentliches leichtes Erwärmen (Fön) des Reaktionsgefäßes steigerte die Boranierungsgeschwindigkeit beträchtlich. Diese Maßnahme bewährte sich besonders bei träge verlaufenden Umsetzungen im Mikrobereich.

a) *Isolierung der Produkte bei Ansätzen über 100 μ Mol:* Das Reaktionsgemisch wurde in N₂-Atmosphäre durch Filtration mittels Glassinternutsche vom Natriumchlorid und evtl. unumgesetzten Erdmetallmethylyat befreit, das Filtrat im N₂-Strom eingeengt, das ausgeschiedene Boranat-Solvat i. Vak. getrocknet und in einer bestimmten Menge absol. THF

unter leichtem Erwärmen gelöst. Aliquote Anteile dieser Lösung dienten zur Analyse der Bestandteile.

b) *Isolierung der Produkte bei Ansätzen unter 100 μMol :* Eine im Hochvak. gut getrocknete Dekantierzvorrichtung (Abbild. 2) wurde mit trockenem N_2 durchspült und das Reaktions-



Abbild. 2.

Dekantierzvorrichtung
für die Isolierung der Boranate
bei Ansätzen unter 100 μMol ;
dargestellt im Zustand
nach dem Dekantieren

kölbchen B nach Zentrifugieren gegen einen durch Hahn E geleiteten N_2 -Strom (Vorrichtung in Abbild. 2 um 180° gedreht zu denken) an das Tropfrohr C angesetzt. Nach Befestigung eines Außenmagneten A, der die Rührkugeln bzw. -stifte im Kölbchen B zu fixieren hatte, wurde die gesamte Anordnung um 180° gedreht, wobei die klare Reaktionslösung in die Zersetzungsfalle D gelangte. Die N_2 -Leitung wurde sofort wieder mit Hahn E verbunden, das Tropfrohr C am Schliff F vom Vorlagegefäß getrennt und — gegen den N_2 -Strom — durch einen normalen Schliff-Tropftrichter ersetzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile i. Hochvak. entfernt. Nach beendeter Zersetzung der Probe mit 5 ccm 2n HCl und Bestimmung des entbundenen Wasserstoffs wurde der Gehalt an Erdmetall und Bor in dem auf 25 ccm aufgefüllten Hydrolysat ermittelt.

4. *Analysenmethoden:* Die **Erdmetalle** wurden nach dem **SCHWARZENBACHSchen Verfahren**⁴⁾ der Rücktitration bei $p_{\text{H}} 10$ gegen Eriochromschwarz T in Anwesenheit von 50% Methanol in der Titrierlösung bestimmt. Diese nur für Scandium angegebene Methode hat sich — auch bei Benützung von $m/100$ ÄDTE — sehr gut bewährt. Daneben wurden (bei neutralwäßriger Zersetzung) die Erdmetalle acidimetrisch gegen Bromkresolpurpur (BKP) titriert. Zur Ermittlung der Reinheitsgrade der Erdmetallchloride diente ferner die Chlorbestimmung nach **VOLHARD**. — Das **Bor** wurde acidimetrisch nach der Mannitmethode mit BKP als Indikator erfaßt. — Der **Wasserstoff** wurde nach saurer Hydrolyse der Probe gasvolumetrisch in einer Hochvak.-Apparatur, bei Kleinstansätzen mit Hilfe einer Mikrogasbürette nach **L. K. NASH**⁵⁾ bestimmt.

5. *Ergebnisse:* Für die einzelnen Größenordnungen repräsentative Ansätze sind in der Tabelle auf S. 657 zusammengefaßt.

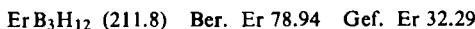
6. *Bestimmung des Solvatisierungsgrades der festen Produkte:* In den verwendeten Boranatlösungen wurde vorher durch Analyse aliquoter Anteile das angenäherte Atomverhältnis Erde : B : H = 1 : 3 : 12 für die gelösten Verbindungen sichergestellt.

a) *$\text{Er}(\text{BH}_4)_3 + 4.24 \text{ THF}$:* Die Erbiumboranatlösung wurde unter Normaldruck im N_2 -Strom stark eingeengt und dann einige Zeit sich selbst überlassen. Die ausgeschiedenen, relativ großen rosafarbenen Kristalle wurden nach Abgießen der Mutterlauge mehrmals mit

⁴⁾ G. SCHWARZENBACH, „Die komplexometrische Titration“, Die chemische Analyse, Bd. 45, 2. Aufl., S. 68, Verlag F. Enke, Stuttgart 1956.

⁵⁾ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18, 505 [1946].

absol. Pentan unter Dekantieren gewaschen und 5 Min. i. Vak. bei Raumtemperatur getrocknet. Die Analysen ergaben das Atomverhältnis Er : B = 1 : 3.01.



Daraus errechnet sich ein $\text{Er}(\text{BH}_4)_3$ -Gehalt der Probe zu 40.91 % und ein THF-Gehalt zu 4.24 Mol pro Mol Boranat.

b) $\text{Yb}(\text{BH}_4)_3 + 3.53 \text{ THF}$: Die Ytterbiumboranatlösung wurde unter den bei a) genannten Bedingungen so stark eingeengt, daß es nach Wegnahme des Wasserbades sofort zur Bildung kleiner Kriställchen kam, die wie bei a) weiterbehandelt wurden. Das ermittelte Atomverhältnis betrug $\text{Yb} : \text{B} = 1 : 3.00$.



Hieraus berechnet sich der $\text{Yb}(\text{BH}_4)_3$ -Gehalt des Solvats zu 46.07 % und der THF-Gehalt zu 3.53 Mol pro Mol Boranat.

c) $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3 + 2.95 \text{ THF}$: Die Dysprosiumboranatlösung wurde bei Raumtemperatur rasch i. Vak. eingedampft, so daß sich das Solvat in Krusten abschied. Die Analyse erbrachte das Atomverhältnis $\text{Dy} : \text{B} = 1 : 2.97$.



Hieraus errechnet sich ein $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3$ -Gehalt der Probe zu 49.32 % und ein THF-Gehalt zu 2.95 Mol pro Mol Boranat.

d) $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 + 1.51 \text{ THF}$: Die Behandlung der Gadoliniumboranatlösung war zunächst wie bei c), doch wurde das feste Solvat anschließend 1 Stde. auf 100° im Ölpumpenvak. erhitzt. Das Atomverhältnis betrug $\text{Gd} : \text{B} = 1 : 3.12$.



Daraus errechnet sich der $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$ -Gehalt des Solvats zu 64.85 % und der THF-Gehalt zu 1.51 Mol pro Mol Boranat.

Zusammenfassung von für die einzelnen Größenordnungen repräsentativen Ansätzen.
Die Boranat-Ausbeuten beziehen sich jeweils auf den analytischen Erdmetallwert

Erdmetallchlorid	Einsatz an Erdmetallchlorid für die Boranierung mg	Ausbeute an Erdmetallboranat $\text{Me}(\text{BH}_4)_3$ mMol	% d.Th.	Verh.-Analyse Erde:B:H
YCl_3	1565.4	8.015	6.012	1:3.2:12.1
SmCl_3	24.35	0.0948	0.0817	1:3.1:11.6
	10.18	0.0396	0.0212	1:3.1:11.0
EuCl_3	30.35	0.1174	0.0625	1:3.1:11.8
	6.02	0.0233	0.0104	1:3.0:11.4
GdCl_3	395.1	1.501	1.325	1:3.2:11.1
TbCl_3	86.8	0.327	0.267	1:3.2:10.9
DyCl_3	299.3	1.113	0.991	1:3.1:11.2
HoCl_3	47.7	0.176	0.142	1:3.1:10.9
ErCl_3	462.9	1.692	1.360	1:3.1:11.5
	227.6	0.832	0.700	1:3.2:11.1
	22.28	0.0814	0.0765	1:3.0:11.2
TmCl_3	64.1	0.233	0.215	1:3.0:11.7
YbCl_3	442.0	1.582	1.218	1:3.1:11.0
LuCl_3	9.20	0.0327	0.0305	1:3.0:11.1