

Neue Pyridiniumchlorometallatverbindungen der Seltenerdelemente

K. Rossmanith und P. Unfried

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

New Pyridiniumchlorometallate Compounds of the Rare Earth Elements

Summary. Reaction of the rare earth chlorides with pyridinium chloride in tetrahydrofuran (*THF*) under anhydrous conditions gave nearly insoluble precipitates of the composition $(pyH)_3RECl_6 \cdot THF$ (*RE* = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb, and Lu). They were characterized by chemical analysis and IR spectroscopy; decomposition *in vacuo* was studied, yielding the hitherto unknown complexes $(pyH)_3RECl_6$ (*RE* = La, Ce, Pr, Sm, Tb, Ho, Y, Tm, and Lu).

Keywords. Pyridiniumchlorometallates of rare earth elements; Rare earth pyridiniumchlorometallate *THF* Solvates.

Einleitung

Die wasserfreien Seltenerdchloride sind in Tetrahydrofuran (*THF*) löslich, wobei Löslichkeiten von etwa 0.13 g ($LaCl_3$) bis 1.5 g ($SmCl_3$) je 100 ml Lösungsmittel bei Raumtemperatur gefunden wurden; als Bodenkörper treten Solvate mit 1.5, 2, 3.5 und 3 Mol *THF* auf [1, 2]. Diese Löslichkeit wurde bereits von Wilkinson und Birmingham zur Herstellung der Seltenerdcyclopentadienide ausgenutzt [3], später von Rossmanith bei der Darstellung der Chlorid-*bis*-boranate $SECl(BH_4)_2 \cdot 2THF$ [4, 5] und der wasserfreien Thiocyanate [6].

Bei Versuchen, Neodymchlorid in *THF*-Lösung durch Lithium/Naphthalin zu reduzieren, welche zur Darstellung des nichtklassischen Neodym(II)-chlorids aus der Lösung führten [7], wurde festgestellt, daß die Löslichkeit des $NdCl_3$ durch Gegenwart von Lithiumchlorid stark erhöht wird. Aus der Lösung konnte ein Niederschlag isoliert werden, der sich als ein (unreiner) Chlorokomplex $Li_3NdCl_6 \cdot 1.3 THF$ formulieren läßt. Die Seltenerdchloride bilden zwar in wäßriger Lösung praktisch keine Chlorokomplexe (K_1 für Ce^{3+} wurde zu etwa 1 gefunden [8]), doch stellte Jørgensen fest, daß in alkoholischer Lösung starke Komplexbildung eintritt, die bei Wasserzusatz wieder verschwindet [9].

Es erschien daher interessant, die offenbar auf Komplexbildung beruhende starke Erhöhung der Löslichkeit von $NdCl_3$ in *THF* bei Zusatz von Lithiumchlorid näher zu untersuchen. Insbesondere sollte versucht werden, aus diesen Lösungen schwerlösliche Komplexsalze auszufällen. Hierfür schien Pyridiniumchlorid geeignet, da Pyridiniumhexachlorometallate von La, Pr und Ce mit Solvat-Alkohol bereits erhalten wurden [10], während Ryan und Jørgensen sowie Choca, Ferraro

und Nakamoto über die Herstellung der solvatfreien Verbindungen von Nd, Eu, Gd, Dy, Er und Yb aus HCl-gesättigtem Äthanol berichteten [11, 12]. Aus wässriger Lösung erhaltene kristallwasserhaltige Doppelchloride mit Pyridiniumchlorid, wie z.B. das Ce(III)-salz [13], sollen hier außer Betracht bleiben da sie nicht ohne Zersetzung entwässert werden können. In der vorliegenden Arbeit wurden alle Umsetzungen mit den wasserfreien Salzen unter strengem Wasserausschluß in *THF* durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Komplexbildung von Lithiumchlorid mit Neodymchlorid in Lösung war die drastische Veränderung des Absorptionsspektrums gegenüber der wässrigen Lösung aufgefallen [7]: die Banden bei 741 und 795 nm (angeregte Zustände $^4F_{7/2}$ und $^4F_{5/2}$) waren viel schwächer, desgleichen jene bei 521 nm ($^4G_{7/2}$); dadurch änderte sich die Farbe der Lösung von violett auf blau. Auffällig war die dreifache Aufspaltung der (verschobenen) Bande bei 590 nm ($^4G_{5/2}$). Ein Vergleich der Lösungen von NdCl_3 in Wasser und in *THF* zeigte aber, daß diese Veränderungen im Prinzip bereits beim Wechsel der Lösungsmittel eintreten. Die Farbänderung bei der Auflösung von NdCl_3 in *THF* ist aber in Gegenwart von Lithiumchlorid besonders auffällig, weil dabei eine viel höhere Konzentration erreicht wird als im reinen Lösungsmittel. Es wurde versucht, durch Verfolgung der Größe der erwähnten Aufspaltung in Abhängigkeit vom Lithiumchloridgehalt Aufschlüsse über die Komplexbildung in Lösung zu erhalten. Hierbei ergaben sich aber nur sehr kleine Änderungen.

Auf Zusatz von trockenem Pyridiniumchlorid trat bei längerem Rühren Reaktion ein, erkennbar an der Veränderung der Beschaffenheit des Niederschlags. Dieser hatte die Zusammensetzung $SE:\text{Cl} = 1:6$, solange das Erdchlorid im (geringen) Überschuß war; ein molarer Überschuß an Pyridiniumchlorid ergab wegen dessen sehr geringer Löslichkeit höhere Chloridwerte. Ein Zusatz von Lithiumchlorid, welcher die Löslichkeit der Erdchloride stark erhöht, erwies sich als überflüssig. Auch bei größeren Ansätzen (Erdchlorideinsatz größer als die Löslichkeit in der verwendeten Menge *THF*) trat bei längerem Rühren vollständiger Umsatz zu den kristallinen, sehr hell gefärbten Produkten ein. Auf diese Weise wurden die Chloride sämtlicher Seltenerdelemente mit Pyridiniumchlorid umgesetzt, die Produkte unter wasserfreien Bedingungen abfiltriert und i.V. getrocknet. Sie lieferten die in Tabelle 1 wiedergegebenen Analysenwerte, wobei sich der *THF*-Gehalt aus der Differenz ergab.

Die hergestellten Verbindungen haben im Mittel die Zusammensetzung $(\text{pyH})_3 \cdot SE\text{Cl}_6 \cdot THF$. Die Produkte sind leichte, sehr feinkristalline Feststoffe; die Nd- und Er-verbindungen sind schwach bläulich bzw. rosa, die Verbindungen von Pr und Tm blaß grünlich, die von Sm, Dy und Ho schwach gelblich, der Rest weiß. Sie erwiesen sich als fast unlöslich in *THF*, im Gegensatz zu den wasserfreien Seltenerdchloriden, die in *THF* teilweise beträchtlich löslich sind. Die Verbindungen wurden ferner durch ihre Infrarotspektren charakterisiert; diese zeigen die Anwesenheit von gebundenem *THF*.

Bei der Untersuchung des Abbaus einer Probe von $(\text{pyH})_3\text{NdCl}_6 \cdot 2THF$ im Vakuum war bei 0.2 mm Hg schon nach 5 min ein Gehalt von $0.93 \cdot THF$ erreicht,

Tabelle 1. Pyridiniumhexachlorometallat-THF-Solvate der Seltenerdelemente

<i>SE</i>	THF (mol)	<i>SE_{ber}</i> (%)	<i>SE_{gef}</i> (%)	<i>Cl_{ber}</i> (%)	<i>Cl_{gef}</i> (%)
La	1.00	20.92	21.19	32.03	31.98
Ce	0.90	21.29	21.24	32.32	32.34
Pr	1.10	20.93	20.86	31.59	31.42
Nd	1.10	21.32	21.24	31.44	31.09
Sm	0.90	22.50	22.87	31.83	32.08
Eu	0.90	22.68	22.99	31.75	31.66
Gd	1.10	22.80	22.37	30.84	31.29
Tb	0.95	22.36	22.37	31.26	31.24
Dy	0.95	23.76	23.72	31.10	31.03
Ho	1.00	23.90	23.94	30.82	30.75
Y	1.00	14.48	14.85	34.64	34.72
Er	0.95	24.28	24.33	30.88	30.90
Tm	1.00	24.78	24.79	30.46	30.71
Lu	1.00	24.99	24.87	30.38	30.34

Tabelle 2. Pyridiniumhexachlorometallate von Seltenerdelementen

<i>SE</i>	<i>SE_{ber}</i> (%)	<i>SE_{gef}</i> (%)	<i>Cl_{ber}</i> (%)	<i>Cl_{gef}</i> (%)
La	23.47	23.59	35.93	35.74
Ce	23.62	23.87	35.86	35.55
Pr	23.72	24.19	35.81	35.68
Sm	24.92	24.90	35.25	34.97
Tb	25.97	25.91	34.76	34.37
Ho	27.72	27.57	34.56	34.04
Y	16.41	16.82	39.25	39.00
Tm	27.16	27.22	34.20	34.47
Lu	27.86	27.49	33.87	33.43

nach 1 h 0.80 · THF; bei 0.03 mm Hg und Raumtemperatur wurden 10 h benötigt, um das Solvat-THF völlig zu entfernen. Bei 50 °C wurde dagegen das gesamte THF in weniger als 4 Stunden abgegeben; der Rückstand war offenbar unzersetzes, solvatfreies Produkt (Nd: ber. 24.15, gef. 24.31; Cl: ber. 35.61, gef. 35.85). Der Verlauf des Abbaus stützt also die Existenz von Verbindungen mit 1 mol THF. Die Solvate der La-, Ce- und Pr-Komplexe haben offenbar einen höheren Dampfdruck und geben das Lösungsmittel leichter ab als die Nd-Verbindung. Ab dem Tb-Komplex liegt der Dampfdruck jedoch so niedrig, daß die THF-Entfernung bei Temperaturen um 80 °C im Hochvakuum durchgeführt werden mußte; das Restprodukt war bis zu dieser Temperatur unzersetzt. Diese schwierige Abgabe des Solvat-THF erscheint überraschend, wenn man bedenkt, daß bei der Methode von Ryan und Jørgensen [11] der Solvat-Alkohol offenbar schon beim Trocknen im Vakuumexsikkator abgegeben wurde.

Die solvatfreien Komplexverbindungen können also prinzipiell durch Abbau des THF im Vakuum erhalten werden. Obwohl ihre Darstellung bequemer nach Ryan und Jørgensen [11] erfolgen könnte, wurden dennoch alle jene THF-Verbindungen, deren solvatfreie Komplexe noch nicht beschrieben wurden, im Vakuum abgebaut und die erhaltenen solvatfreien Pyridiniumchlorometallate durch Elementaranalyse charakterisiert (Tabelle 2). Die Verbindungen haben gleichartige, etwas intensivere Farben als die THF-Solvate und sind wie diese sehr hygroskopisch. Die IR-Spektren der bereits bekannten Verbindungen sind in Lit. [12] publiziert.

Experimentelles

Reinigung des Lösungsmittels

Alle Operationen erfolgten unter trockenem N₂. Das verwendete THF wurde zunächst längere Zeit über NaOH bzw. fein geschnittenem Na stehen gelassen, sodann in einen Kolben gegossen, K in kleinen Stücken eingeschnitten und 6 h unter Rückfluß gekocht. Nach Prüfung auf Abwesenheit von Peroxiden (Ti-Reagens) wurde unter Verwerfen eines kleinen Vorlaufes destilliert, etwas zerkleinertes CaH₂ zugegeben und nach Stehen über Nacht in eine schwarz umwickelte Kappenflasche destilliert; in das fertige Lösungsmittel wurde Na-Draht eingepreßt.

Handhabung der Produkte

Hierzu diente ein geräumiger, mit Schleuse versehener Handschuhkasten der mit N₂ gefüllt war. Der H₂O-Gehalt wurde durch CaH₂ und P₂O₅ sehr niedrig gehalten. Mit einer Handwaage konnten darin Einwaagen auf etwa 10 mg genau vorgenommen werden.

Herstellung der wasserfreien Chloride

Diese erfolgte aus den Chloridhydraten nach der Ammoniumchlorid-Vakuum-Methode, die schon von Brukl [14] erfolgreich angewendet wurde. Die Apparatur war ähnlich der Anordnung von Reed, Hopkins und Audrieth [15], die jedoch vom Oxid ausgehen, was weniger günstig ist [16]. Die Chloridhydrat-NH₄Cl-Vakuum-Methode wurde von Rossmannith zuerst bei der Herstellung der Seltenerdchlorid-*bis*-boranate [4] eingesetzt und sodann weiter entwickelt [2].

Für einen 20 g – Ansatz werden 13.5 g SE₂O₃ in HCl gelöst, 25 g NH₄Cl zugegeben und in einer Kasserolle eingeengt, bis der größte Teil des Wassers verdampft ist, aber noch praktisch keine NH₄Cl-Entwicklung stattfindet. Die Masse wird in den Kolben (500 ml) der Sublimationsapparatur, an welchen sich ein abgewinkeltes Rohr mit kugelförmiger Erweiterung und 2 Fallen anschließen, transferiert; das Ganze kann mit einer rotierenden Ölpumpe evakuiert werden. Der Reaktionskolben und der untere Teil des Rohres werden mit Heizhauben und mit einem Heizband elektrisch beheizt, wobei die Temperatur im Lauf mehrerer Stunden langsam gesteigert wird, bis das eingesteckte Thermometer Endtemperatur anzeigt. Diese Temperatur wird gehalten, bis kein NH₄Cl mehr weggeht (beim teilweisen Abwickeln des Heizbandes kein Niederschlag am Glas mehr). Nach dem Abkühlen wird der Kolben rasch abgenommen, verschlossen, und der Inhalt im Handschuhkasten in das Vorratsgefäß gefüllt. Die Endtemperatur konnte bis auf etwa 300 °C gesenkt werden, ohne daß die Reaktionsdauer von etwa 7–8 h merklich vergößert wurde. Durch Dichtung des Schliffes am Kolben mit einem bis 300 °C beständigem Vakuumfett sowie Kühlung der zweiten Falle mit flüssigem N₂ (die erste Falle diente zur Zurückhaltung von Staub) konnte das Vakuum auf etwa 0.07 mm Hg gesenkt werden (gemessen mit einem verkürzten Kompressionsmanometer, das an der Apparatur drehbar befestigt war). Das Sublimat aus Kugel und Falle sowie die Reste in der Kasserolle wurden in Wasser

gelöst und die mitgerissenen Erdreste mit NH_3 gefällt und zu den Rückständen gegeben; insgesamt traten keine Erdverluste ein.

Es wurde nur ein Teil der verwendeten wasserfreien Chloride neu hergestellt; bei einigen wurde (nach Kontrollanalysen) auf alte Vorräte zurückgegriffen, bei Tm und Lu wurden (ebenfalls nach Analysen auf SE und Cl) die früher hergestellten oxidchloridfreien *THF*-Solvate eingesetzt.

Herstellung von wasserfreiem LiCl

66 g eines nur mäßig feuchten Präparats wurden mit 100 g NH_4Cl vermischt und das NH_4Cl absublimiert (oben beschriebenen Apparatur, 320 °C, 6.5 h, 0.35 mm Hg).

Analysen

Zur Analyse von Ausgangsmaterialien und Produkten wurde eine passende Menge im Handschuhkasten auf der Handwaage eingewogen, das verschlossene Wägeglas auf der analytischen Waage genau gewogen, der Inhalt rasch in ein kleines Becherglas geleert und das Wägeglas zurückgewogen. Die Substanz wurde in Wasser unter Zusatz von etwas verd. HNO_3 gelöst und die Lösung in einem Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt.

Seltenerdbestimmung: je 35 ml Lösung wurden herauspipettiert, in einem Becherglas verdünnt, in der Hitze mit Ammonoxalat-Oxalsäure gefällt und einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Stehen über Nacht wurde durch Weißband filtriert und im Pt-Tiegel mit einem Mekerbrenner zum Oxid verglüht.

Die Chloridbestimmung wurde potentiometrisch ausgeführt. Die Apparatur bestand aus einem kleinen Gefäß, in dem magnetisch gerührt werden konnte und das über eine Agar-Brücke (mit ges. NH_4NO_3 -Lösung gefüllt) mit einem anderen Gefäß in Verbindung stand, in das eine Kalomelektrode in 3 MKCl eintauchte. Als zweite Elektrode diente ein blanker Ag-Draht. Je 5 ml der Analysenlösung wurden mit 0.05 M AgNO_3 -Lösung, die gegen 0.05 M NaCl-Lösung gestellt war, bis zum Äquivalenzpunkt titriert (größte Steilheit der Kurve mV gegen ml). Die Analysenwerte sind in der Regel Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

Die Analysen der neu herstellten bzw. von früher vorhandenen SECl_3 ergaben immer Oxidchloridwerte kleiner als 1%; lediglich das neu hergestellte YCl_3 enthielt 3.5% YOCl. Letzteres scheint in Wasser und vielleicht sogar in *THF* etwas löslich zu sein, da die Werte allgemein etwas höher lagen als die aus dem Rückstand der Extraktion mit *THF* erhaltenen [2].

Apparatur zum Arbeiten unter weitestgehendem Wasserausschluß

Mit kleinen Veränderungen wurde die bei früheren präparativen Arbeiten benutzte, in Lit. [17] beschriebene Apparatur verwendet. Sie besteht aus gleichartigen Zweihalsschliffkolben und Glasfritten, die auf einem drehbaren Gestell angeordnet sind. Nach erfolgter Umsetzung wird das Filtergut durch Drehen auf die Fritte gebracht und unter N_2 -Druck abfiltriert. Das Filtrat befindet sich dann in einem gleichartigen Kolben, wo es entsprechend weiterbehandelt werden kann. Alle Operationen erfolgen unter getrocknetem, durch einen Cu-Turm von O_2 befreitem N_2 -Strom; wenn kurzzeitig geöffnet werden muß, so geschieht dies im N_2 -Gegenstrom. Die Apparatur gestattet ferner Zutropfen oder Eindestillieren von Flüssigkeiten sowie Abdestillieren des Lösungsmittels unter N_2 -Atmosphäre. Feststoffe wurden im Handschuhkasten auf der Handwaage in ein kleines Schliffgefäß eingewogen und im N_2 -Gegenstrom in die Apparatur eingebracht.

Absorptionspektren in Lösung

Je 0.5 g NdCl_3 wurden in 25 ml *THF* eingebracht und 70, 140, 170 und 220 mg LiCl zugesetzt, entsprechend einem Molverhältnis von 0.82, 1.65, 2.0 und 2.60. Die Lösungen wurden in verschließbare

Küvetten gebracht und die (dreifache) Aufspaltung der Bande bei 590 nm gemessen (Spektralphotometer JASCO 7800). Dabei wurden die Werte 15.5, 16.0 17.0 und 16.6 nm erhalten. Diese Unterschiede sind zu klein, um daraus auf Komplexbildung in Lösung schließen zu können.

Umsetzung mit Pyridiniumchlorid

0.5 g NdCl_3 und etwa 50 mg LiCl wurden mit 60 ml THF übergossen; nach etwa 1 h erfolgte völlige Auflösung zu einer klaren, blauen Lösung. Auf Zusatz von 0.7 g *py*-HCl trat langsam Umsetzung mit dem sehr schwerlöslichen Salz ein (6 h Röhren, Stehen über Nacht, nochmals 2 h Röhren, Filtration, Trocknen der Fritte mit dem Niederschlag an der Ölzpumpe, bis keine Abkühlung mehr auftrat). Die Analyse ergab die Zusammensetzung $(\text{pyH})_3\text{NdCl}_6 \cdot 0.4\text{THF}$ (Nd: ber. 23.04, gef. 23.27; Cl: ber. 33.97, gef. 33.51). Da das Produkt sehr schwerlöslich war, während die SECl_3 in THF zumindest teilweise löslich sind, erübrigte sich in der Folge der Zusatz von LiCl.

Allgemeine Durchführung zur Herstellung der Pyridiniumchlorometallatverbindungen

py-HCl wurde durch Umsetzung von reinem *py* mit konz. HCl, Eindampfen und Trocknen im Vakuumexsikkator hergestellt und im Handschuhkasten aufbewahrt. Die nötige Menge wurde mit dem wasserfreien SECl_3 (bzw. in 2 Fällen der entsprechenden Menge THF-Solvat) gemeinsam eingewogen, mit dem Schliffgefäß in die gut getrocknete und mit N_2 gespülte Apparatur gebracht und das wasserfreie THF zugefügt. Nach Versuchen, bei denen die Mengenverhältnisse variiert wurden, bewährte sich am besten, das *py*-HCl in geringem Unterschuß gegenüber dem Molverhältnis 1:3 zu verwenden, da sich dieses, wenn ganz trocken, als in THF sehr wenig löslich erwies (etwa 50 mg je 100 ml THF). Es wurde meist mit einem Einsatz von 1–1.5 g SECl_3 und 40 ml THF gearbeitet, mit einem Magnetrührer über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, sodann kurz absitzen gelassen und filtriert. Nach gutem Abtropfen wurde die Fritte mit dem Niederschlag abgenommen, verschlossen und an der rot. Ölzpumpe etwa 20 min getrocknet (Gasballast, etwa 0.2 mm Hg, Falle mit flüssigem N_2 gekühlt). Sodann wurde die Fritte abgenommen und verschlossen, der zusammengebackene Niederschlag im Handschuhkasten zerkleinert und nochmals kurz an der Pumpe getrocknet; zu langes Trocknen führte zumindest bei den leichteren SE zu THF-Verlusten. Von dem erhaltenen Produkt wurde ein entsprechender Teil zur Analyse eingesetzt; falls sich noch ein Überschuß an THF zeigte, wurde nochmals kurz nachgetrocknet.

IR-Spektren

Die Messungen der im Handschuhkasten vorbereiteten Präparate (KBr/Nujol-Technik) wurden mit einem IR-Spektrometer (Fa. PERKIN-ELMER; 1605-FTIR) ausgeführt; es wurde festgestellt, daß bei dieser Arbeitstechnik während der Messung praktisch kein Wasser aufgenommen wurde (kurzes Öffnen der Platten ergab jedoch rasche, im anschließend aufgenommenen Spektrum deutlich sichtbare Hydrolyse).

Von den für die beschriebenen Verbindungen charakteristischen Banden (Abb. 1) seien vier besonders hervorgehoben, welche dem Pyridiniumion bzw. dem THF-Molekül zuzuordnen sind. Sie liegen für Pyridiniumchlorid bei 1633.5 cm^{-1} (1), 752.7 cm^{-1} (2) und 680.6 cm^{-1} (3) bzw. für das THF-Molekül bei 912.2 cm^{-1} (4, eher schwach). Trägt man die in den THF-Solvaten der Pyridiniumchlorometallate der Seltenerdionen gemessenen Wellenzahlen gegen die Ordnungszahl auf (Abb. 2), so erhält man ab der Sm-Verbindung eine signifikante Verschiebung zu niedrigeren (1) bzw. höheren (2,3,4) Wellenzahlen, woraus geschlossen werden kann, daß hier wohl zwei Verbindungs-typen unterschiedlicher Struktur (Typ A: La–Nd; Typ B: Sm–Lu, Y) vorzuliegen scheinen. In den Spektren der Nd- bzw. Sm-Verbindung sind vom jeweils anderen Strukturtyp noch schwache Banden als Schultern bzw. untergeordnete Doppelpeaks erkennbar.

Als Beispiel für das IR-Spektrum eines solvatfreien Komplexes wurde die Nd-Verbindung untersucht. Das IR-Spektrum entsprach dem der Verbindungen des Typs B völlig, woraus auf eine große strukturelle Ähnlichkeit geschlossen werden darf; eine genaue Strukturaufklärung war bisher infolge Fehlens von Einkristallen noch nicht möglich.

Abbauversuche

Hierzu wurde die Ausgangsverbindung in ein vorher evakuiert gewogenes horizontales Schliffrohr mit Hahn gebracht, kurz evakuiert und durch Wägung der Einsatz bestimmt. Sodann wurde laufend mit der rot. Ölzpumpe evakuiert und durch Wägung der Verlauf des Abbaus verfolgt (teilweise auch durch Analyse der entstandenen Produkte). Der Abbau einer (frisch präparierten) Nd-Verbindung wurde ausführlicher untersucht. Wegen der zur vollständigen Entfernung des THF bei Raumtemperatur nötigen Zeit erwies es sich als zweckmäßig, bei höherer Temperatur zu arbeiten, indem das Zersetzungsröhr während des Abpumpens in einen heizbaren Metallkasten mit Sichtfenster und Thermometer gebracht wurde (vgl. Kugelrohrdestillation; der mit Vakuumfett gedichtete Schliff und der Hahn blieben außerhalb der Erhitzungszone). Folgende Bedingungen führten zur praktisch vollständigen THF-Abgabe: rotierende Ölzpumpe, Falle mit flüssigem N₂ gekühlt, etwa 0.03 mm Hg, 50 °C; La 2 h, Ce 3 h, Pr 7 h, Sm 2.5 h. Ab der Tb-Verbindung mussten energischere Bedingungen verwendet werden: 3–4 h

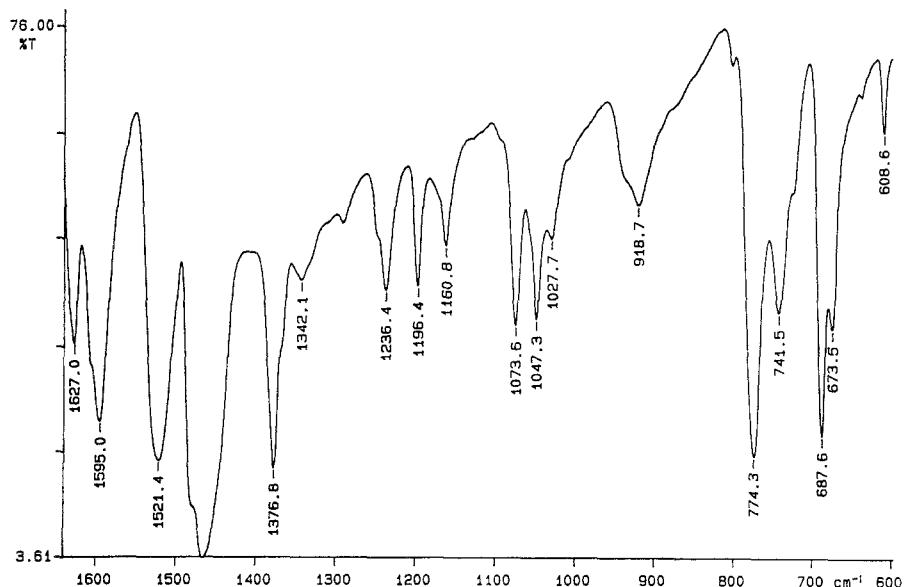


Abb. 1. IR-Spektrum von $(\text{pyH})_3\text{TmCl}_6 \cdot \text{THF}$

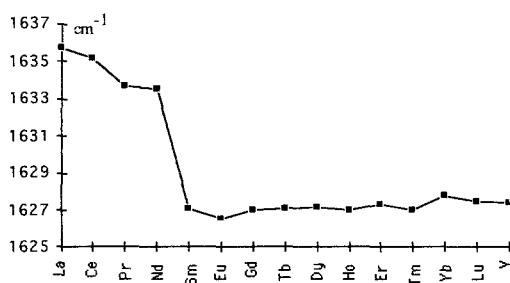


Abb. 2. Veränderung der pyridiniumion-Bande (1) für die THF-Solvate der Chlorometallate von SE = La–Lu, Y

80–95 °C im Hochvakuum einer Hg-Diffusionspumpe. Es trat hierbei noch keine Zersetzung ein; höhere Temperaturen führten jedoch zur Abgabe von *py*·HCl.

Löslichkeiten, Hydrolyse

Anhaltspunkte über die Löslichkeit der Hexachlorometallate in THF wurden aus Versuchen gewonnen, bei denen kein Überschuß an SECl_3 eingesetzt war (Eindampfen des Filtrats, Erdbestimmung im Rückstand). Die Löslichkeiten waren sehr gering, es waren nur wenige mg bzw. gar kein Erdoxid nachweisbar. Zur Feststellung der Hydrolyse wurde eine gewogene Menge des solvatfreien Nd-Komplexes im offenen Wägeglas der feuchten Raumluft ausgesetzt (67% rel. Feuchtigkeit); nach 2 h betrug die Gewichtszunahme 17%, nach 4 h 22%, nach 6 h 28% (erste Tröpfchen entsprechend über 7 Mol H_2O); nach Tagen bildete sich eine Lösung (67% Gewichtszunahme).

Literatur

- [1] Rossmanith K., Auer-Welsbach C. (1965) Monatsh. Chem. **96**: 602
- [2] Rossmanith K. (1969) Monatsh. Chem. **100**: 1484
- [3] Wilkinson G., Birmingham J. M. (1954) J. Am. Chem. Soc. **76**: 6210
- [4] Brukl A., Rossmanith K. (1959) Monatsh. Chem. **90**: 481
- [5] Rossmanith K., Muckenhuber E. (1961) Monatsh. Chem. **92**: 600
- [6] Rossmanith K. (1962) Monatsh. Chem. **93**: 1121
- [7] Rossmanith K. (1979) Monatsh. Chem. **110**: 1019
- [8] Mayer S. W., Schwartz S. D. (1951) J. Am. Chem. Soc. **73**: 222
- [9] Jørgensen C. K. (1956) Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd. **30**: Nr. 22
- [10] Meyer R. J., Koss M. (1902) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**: 2622
- [11] Ryan J. L., Jørgensen C. K. (1966) J. Phys. Chem. **70**: 2845
- [12] Choca M., Ferraro J. R., Nakamoto K. (1975) J. Inorg. Nucl. Chem. **37**: 1425
- [13] Didchenko R. (1959) Trans. AIME **215**: 401
- [14] Brukl A. (1939) Angew. Chem. **52**: 151
- [15] Reed J. B., Hopkins B. S., Audrieth L. M. (1939) Inorg. Synth. I: 28
- [16] Taylor M. D. (1962) Chem. Revs. **62**: 503
- [17] Rossmanith K. (1962) Österr. Chemiker-Ztg. **63**: 378

Received November 8, 1994. Accepted November 16, 1994