

Herstellung von Tetrahydrofuranverbindungen der Ceriterdiodide

K. Rossmanith

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

Preparation of Tetrahydrofuran Compounds of Cerium Earth Iodides

Summary. The anhydrous iodides of the cerium earth elements were prepared by the ammonium iodide-vacuum method (Samarium and Europium afforded the di-iodides). Extraction with tetrahydrofuran (*THF*) yielded the solvates MI_3nTHF ($M = La, Ce$: $n = 4$; $M = Pr, Nd, Sm, Gd$: $n = 3.5$), together with $EuI_2 \cdot 3.5THF$. The compounds were characterized by chemical analysis; their solubilities in *THF* were determined.

Keywords. Rare earth iodides; Rare earth di-iodides; Tetrahydrofuran solvates

Einleitung

Nachdem schon früher die Tetrahydrofuran-solvate der Seltenerdchloride [1, 2] und -bromide [3] durch Extraktion der wasserfreien Halogenide mit *THF* hergestellt und näher untersucht worden waren, erschien es interessant, die entsprechenden Verbindungen der Seltenerdiodide darzustellen. Für die wasserfreien Seltenerdiodide sollte das bisher bewährte Verfahren der Erhitzung der Hydrate mit Ammoniumhalogenid im Vakuum eingesetzt werden. Die Chloride wurden damit mit weniger als 1% Oxidchlorid erhalten; nur YCl_3 war mit 3.5% $YOCl$ verunreinigt [2, 4]. Die Bromide wiesen bei den Yttererden schon Oxidbromidgehalte um 10% auf, YBr_3 sogar 20% [3]. *Taylor* und *Carter* [5] empfehlen die Ammoniumhalogenid-Vakuummethode zur Herstellung aller Seltenerdhalogenide; auch die Iodide sollten mit Reinheiten über 99% erhalten werden können.

Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung der wasserfreien Iodide nach der genannten Methode erwies sich für die Verbindungen der Ceriterdelemente als brauchbar; aber bereits Gadoliniumiodid hatte einen so hohen Gehalt an $GdOI$, daß die Herstellung der Yttererdverbindungen nicht mehr ausgeführt wurde. Bemerkenswert ist, daß Samarium und Europium als Diiodide anfielen, wie auch *Taylor* und *Carter* [5] feststellten; interessanterweise erwähnen sie nicht das Dibromid des Europiums, das bei der analogen Herstellung der Bromide ausschließlich entstand [3].

Das Ammoniumhalogenid-Vakuumverfahren zur Herstellung der wasserfreien Seltenerdhalogenide ist somit eine bequeme Darstellungsmethode für die Verbindungen EuBr_2 , SmI_2 und EuI_2 . Dies ist auch deshalb bemerkenswert, weil das Diiodid des Samariums heute für organische Reduktionen viel verwendet wird (siehe z.B. Lit. [6]; es wird dort aus dem Metall und Diiodethan oder HgI_2 in *THF* hergestellt, was keine Rückgewinnung des Samariums als Metall erlaubt).

Analog zur höheren Beständigkeit des Europiumdibromids gegenüber dem Tribromid, die sich darin zeigt, daß das trockene Dibromid von Brom nicht oxidiert wird [3], kann auch das Diiodid in Benzol von Iod nicht oxidiert werden. Die durch kontinuierliche Extraktion der wasserfreien Iodide mit *THF* erhaltenen Verbindungen der SEI_3 sind in Tabelle 1 angeführt.

Die beträchtliche (stetig abnehmende) Löslichkeit der Verbindungen von Lanthan bis Neodym steht der Schwerlöslichkeit des Samarium- und Gadolinium-solvats gegenüber (Tabelle 2). Da Unstetigkeiten in der Kurve der Löslichkeit gegen die Ordnungszahl einen Wechsel in der Zusammensetzung des Bodenkörpers anzeigen, erscheint es wahrscheinlich, daß auch die Verbindungen von Praseodym und Neodym ursprünglich 4 Mol *THF* enthielten, infolge loser Bindung aber beim Trocknen zum 3,5-Solvat umgesetzt wurden.

Überraschend ist, daß das Diiodid des Samariums bei der Extraktion mit *THF* das Solvat des Triiodids ergab. Die Tatsache ist durch die Analyse gesichert (Tabelle 2), der Mechanismus jedoch unklar. Am ehesten erscheint eine Reaktion mit dem Lösungsmittel denkbar; auch *Deacon* und *Koplick* erhielten aus dem Metall und HgI_2 die Verbindung $\text{SmI}_3 \cdot 3\text{THF}$ [7]. Europium(II)iodid wurde dagegen nicht oxidiert und ergab extraktiv ein Solvat, welches durch seine hohe Löslichkeit auffällt (Tabelle 2).

Tabelle 1. Ceriterdiiodid-*THF*-Solvate. (Zusammensetzungen und Löslichkeiten)

Substanz	Analyse	ber. (%)	gef. (%)	Löslichkeit (g/100 ml <i>THF</i>)
$\text{LaI}_3 \cdot 4\text{THF}$	La	17.18	17.00	1.75 (23 °C)
$\text{CeI}_3 \cdot 4\text{THF}$	Ce	17.31	17.10	1.12 (22 °C)
$\text{PrI}_3 \cdot 3.5 \text{THF}$	Pr	18.21	18.30	1.05 (24 °C)
$\text{NdI}_3 \cdot 3.5\text{THF}$	Nd	18.56	18.72	0.99 (22 °C)
$\text{GdI}_3 \cdot 3.5\text{THF}$	Gd	19.90	19.55	0.19 (19 °C)

Tabelle 2. Samarium- und Europiumiodid-*THF*-Solvate. (Zusammensetzungen und Löslichkeiten)

Substanz	SE		I		Löslichkeit (g/100 ml <i>THF</i>)
	ber. (%)	gef. (%)	ber. (%)	gef. (%)	
$\text{SmI}_3 \cdot 3.5\text{THF}$	19.20	19.39	48.69	48.60	0.14 (20 °C)
$\text{EuI}_2 \cdot 3.5\text{THF}$	23.08	23.13	38.55	37.65	ca. 5 (20 °C)

Versuche, EuI_2 in *THF* mit Iod zu oxidieren, führten nur zu braunen, ziemlich schwerlöslichen Niederschlägen der ungefähren Zusammensetzung $\text{EuI}_4 \cdot 5\text{THF}$, welche wahrscheinlich als $\text{EuI}(\text{I}_3)$ -Solvate zu formulieren sind. Europium(II)iodid kann also durch Iod auch nicht in *THF* oxidiert werden, wie dies beim Bromid möglich war [3].

Experimentelles

Die verwendete Technik zum Arbeiten unter Ausschluß der feuchten Außenluft, die Reinigung des Lösungsmittels, die Handhabung der Produkte in einem mit trockenem N_2 gefüllten Handschuhkasten und die verwendete Sublimationsapparatur wurden kürzlich beschrieben [4].

Herstellung der wasserfreien Iodide

Der Ansatz (ca. 2 g Erdoxid) wurde in wäßriger HI gelöst, in einer Kasserolle stark eingedampft und 25 g NH_4I zugegeben. Unter ständigem Rühren wurde die Masse bis zur Trockene erhitzt und anschließend in den 500 ml Rundkolben der Sublimationsapparatur transferiert. Im Vakuum einer rotierenden Ölpumpe wurde mit einer geregelten Heizhaube und einem Heizband der Kolben und der vordere Teil der Apparatur langsam erhitzt; eine vorgeschaltete Falle wurde mit CO_2 /Alkohol gekühlt. Im Laufe von 2 h wurde auf etwa 325 °C geheizt (Temperatur gemessen zwischen Heizhaube und Kolben) und bei dieser Temperatur belassen, bis kein NH_4I mehr abgeschieden wurde (Kontrolle durch teilweises Abwickeln des Heizbandes; Dauer ca. 4 h). Das Endvakuum betrug meist etwa 0.2 mm Hg. Nach dem Erkalten wurde N_2 eingelassen, der Kolben abgenommen, rasch verschlossen und der Inhalt im unter N_2 in das Vorratsgefäß gefüllt; die Ausbeuten betrugen 75–85%.

Analysen

Die Proben wurden unter N_2 in Wägegläser gefüllt, diese auf der analytischen Waage gewogen und rasch in Bechergläser mit Wasser entleert (Zischen, Trübung durch SEOI); nach Ansäuern mit etwas HNO_3 wurde SE durch Oxalatfällung und Verglühen zum Oxid, I durch Fällung mit AgNO_3 , Absaugen des AgI durch einen Porzellansintertiegel und Trocknen bestimmt (Mittelwerte aus Doppelbestimmungen).

Analysen auf SE und I ergaben zwei unabhängige Werte für den Gehalt an SEOI. Mittelwerte: La 2.4%, Pr 5.5%, Nd 8.0%, Gd fast 44%; die offenbar O_2 -empfindliche Ce-Verbindung enthielt laut Analyse 4.7% CeO_2 . Für die Verbindungen von Sm und Eu ergaben sich folgende Zusammensetzungen:

		ber. (%)	gef. (%)		ber. (%)	gef. (%)
SmI_2 mit 8.2% SmOI:	Sm	38.35	38.35	I	61.20	61.20
EuI_2 mit 1.5% EuOI:	Eu	37.65	37.85	I	62.26	62.25

Farbe der erhaltenen Iodide: grau (La, Eu), gelblich (Gd) oder grün (Pr, Nd); SmI_2 war orange gelb (diese Farbe verschwand sofort beim Auflösen in Wasser).

Herstellung der Selteneriodid-THF-Solvate

Diese erfolgte in einer geschlossenen Apparatur [4], welche durch einen Durchflußextraktor mit Glasfritte erweitert war, unter gereinigtem N_2 (Cu-Turm, Silikagel, P_4O_{10}). Die Iodide wurden im Handschuhkasten auf etwas ausgeglühtem Kieselgur in den Extraktor gebracht, dieser in die Apparatur eingefügt, etwa 70 ml *THF* von LiAlH_4 eindestilliert (kräftige Erwärmung) und die Extraktion unter Erwärmen mit einer Heizhaube und gleichzeitigem magnetischem Rühren laufen gelassen, bis die Substanz im Extraktor nicht mehr abnahm (über Nacht). Unter ständigem Rühren wurde abkühlen gelassen und nach einiger Zeit bei Raumtemperatur filtriert (unter N_2 -Druck durch

Drehen der Apparatur). Die Fritte mit dem Niederschlag wurde abgenommen und an der Ölpumpe getrocknet, bis das lose anhaftende *THF* entfernt war (etwa 20 min) und die Substanz unter N_2 entnommen. Aus dem Filtrat wurden zur Ermittlung der Löslichkeit zweimal je 10 ml abpipettiert, eingedampft und im Rückstand die Erde bestimmt. Es ergaben sich die in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen und Löslichkeiten; die Ausbeuten betrugen 60% und mehr.

Die Verbindungen von La, Pr und Nd waren weiß, hellgrün und blaßviolett, die von Ce und Gd bräunlich. An trockener Luft sind sie offenbar weitgehend beständig; eine verschlossen aufbewahrte Probe von $LaI_3 \cdot 4THF$ zeigte nach 6 Wochen nur leichte Braunfärbung und 1.5% Oxidiodid, während die Cerverbindung etwas luftempfindlich zu sein scheint.

Bei der Extraktion von SmI_2 entstand ein gelbes Solvat des SmI_3 , aus EuI_2 dagegen eine bräuliche Verbindung des $Eu(II)$ -iodids (Tabelle 2). Nach Auflösen in *THF* und Fällen mit Ether resultierte daraus hellbraunes, sehr luftempfindliches $EuI_2 \cdot 2THF$ (Eu: ber.: 27.60%, gef.: 27.10%; I: ber.: 46.10%, gef.: 46.20%). Der Übergang höherer Solvate in niedrigere bei Behandlung mit Ether wurde bereits beim Übergang von Sm- und $GdCl_3 \cdot 3.5THF$ in die Solvate mit 2 Molekülen *THF* beobachtet [2].

Oxidationsversuche mit EuI_2

A) In Benzol: EuI_2 und I_2 wurden im Molverhältnis 2:1 in Benzol gerührt (RT, 1 h), der Niederschlag abfiltriert und kurz an der Pumpe getrocknet. Es resultierte EuI_2 mit 7.5% $EuOI$ (Eu: ber.: 38.40%, gef.: 38.10%; I: ber.: 61.10%, gef.: 60.95%).

B) In *THF*: 2 g EuI_2 wurden in die Apparatur gebracht und 30 ml *THF* zugesetzt, wobei sich das Solvat bildete. Anschließend wurde eine Lösung von 0.7 g Iod in 45 ml Benzol zugetropft, wobei ein brauner Niederschlag auftrat. Nach gutem Rühren wurde filtriert und 40 min bei 0.5 mm Hg getrocknet. Es resultierten 2.35 g braunes Pulver (Eu: ber.: 16.04%, gef.: 15.85%; I: ber.: 53.57%, gef.: 52.60%; bezogen auf $EuI_4 \cdot 4THF$).

Aus reinem *THF* wurden ähnliche Produkte erhalten; die Löslichkeit ergab sich zu 1.50 g in 100 ml *THF* (22 °C). Beim Versetzen der Lösungen mit $AgNO_3$ bildete sich ein dunkler Niederschlag, bei Zusatz von Wasser trat Iodausscheidung ein.

Die wahrscheinlichste Formulierung der Substanz und ihrer Reaktion mit Wasser scheint $Eu(I_3) \rightarrow EuI_3 + 1/2 I_2$ zu sein, d.h. EuI_2 wird auch in *THF* nicht oxidiert (im Gegensatz zum entsprechenden Bromid). Versuche, durch Verwendung eines Iodüberschusses (1:4) eine Verbindung $Eu(I_3)_2$ entsprechend EuI_6 zu erhalten, führten nur zu einer Zusammensetzung etwas unterhalb von $EuI_5 \cdot nTHF$.

Literatur

- [1] Rossmannith K, Auer-Welsbach C (1965) *Monatsh Chem* **96**: 602
- [2] Rossmannith K (1969) *Monatsh Chem* **100**: 1484
- [3] Rossmannith K (1966) *Monatsh Chem* **97**: 1357
- [4] Rossmannith K, Unfried P (1995) *Monatsh Chem* **126**: 687–694
- [5] Taylor MD, Carter CP (1962) *J Inorg Nucl Chem* **24**: 387
- [6] Kagan HB, Namy JL (1986) *Tetrahedron* **42**: 6573
- [7] Deacon GB, Koplick AJ (1979) *J Inorg Nucl Chem Letters* **15**: 263

Received December 20, 1994. Accepted January 5, 1995