

Zusatzinformationen zu Europium-Praktisch

Darstellung von wasserfreiem Europiumchlorid (Thionylchlorid Methode)

Das gut gepulverte Hydrat des Europiumschlorsidsⁱ wird im Rundkolben, mit Rückflusskühler und Blasenähler (entstehende saure Gase neutralisieren) vorgelegt. Dazu wird Thionylchlorid (destilliert) gegeben, soviel, dass eine rührbare Suspension entsteht. Das nun verwendete Ölbad soll *nicht* über der Flüssigkeitsgrenze des Reaktionsgutes stehen, da sonst leicht verfärbte Europiumpräparate durch Zersetzung des SOCl_2 erhalten werden. Unter dem Abzug wird jetzt erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist (vier bis fünf Stunden). Nach dem Erkalten wird das überschüssige SOCl_2 dekantiert und Reste im Vakuum bei max. $30\text{ }^\circ\text{C}$ abdestilliert. Vor die Membranpumpe wird eine effektive Kühlfalle geschaltet und mit LN_2 gekühlt. Das System wird vorsichtig belüftet (Schutzgas) und der Inhalt in ein Präparaterohr oder Schlenk überführt. In diesem Gefäß erfolgt die Feintrocknung (LN_2 Kühlfallen und min. 1×10^{-1} mbar, $30\text{ }^\circ\text{C}$) für zwei bis drei Stunden. Für eine längere Lagerung empfiehlt sich das inerte Einschmelzen der Proben in tarierte Ampullen.



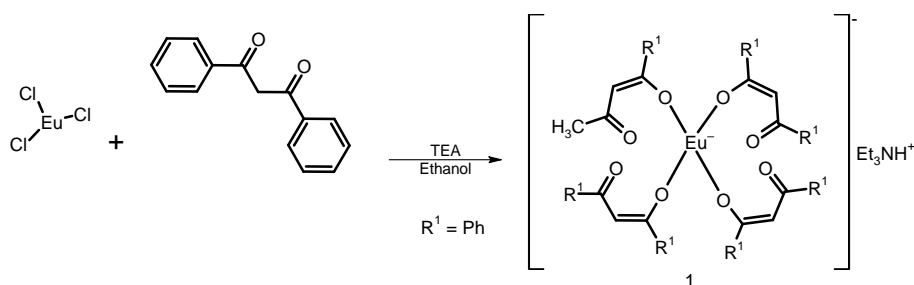
Abbildung 1 Europium(III)chlorid (wasserfrei) als fast farbloses Pulver.

Darstellung von Dibenzoylmethan.

Die Darstellung folgt der bekannten Literatur.ⁱⁱ Mit folgenden Anmerkungen: Acetophenon und insbesondere Benzoessäureester müssen vorher getrocknet und gereinigt werden. Der Quecksilberverschluss des KPG-Rührers wurde durch einen PTFE-Adapter ersetzt, und es wurde unter Stickstoff gearbeitet. Der Stickstoffstrom transportiert das Ethanol effektiv aus der Reaktion in den Kühler. Größere Ansätze wurden mit einem Feststoffdosiertrichter (Normag) für die Zugabe von NaOEt durchgeführt.

Der Organikumsansatzⁱⁱⁱ sollte mit der NaH-Methode durchgeführt werden. Sie ist für kleinere Substanzmengen geeignet. Dibenzoylmethan ist auch im Handel erhältlich.

Synthese des Europiumkomplexes^{iv} 1



Reactant	Formula	FW	K	n	C	m	V	d	Yield
1	Cl_3Eu	258.3230	1	3.8711 mmol		1 g			Based on
2	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$	224.2546	4	15.484 mmol		4.806 g			

Ein einem Dreihalskolben, mit Tropftrichter und Rückflusskühler mit Trockenrohr wird sekuriert und dann Dibenzoylmethan (4,8 g, 15,48 mmol, 4 Äq) zugegeben. Unter Rühren werden circa 100 ml Ethanol (absolut) mit 1,5 g Triethylamin versetzt und bis zur völligen Lösung des Diketons gerührt. Dazu wird eine parallel hergestellte Lösung von Europiumchlorid (1 g, 3,87 mmol, nicht das Hydrat) in 20 ml absolutem Ethanol zugetropft. Sehr bald beginnt ein Feststoff auszufallen. Nachdem alles zugetropft wurde, wird noch mindestens eine Stunde nachgerührt und der Komplex abgesaugt (G4 Fritte). Das Produkt

wird mit Ethanol gewaschen und an der Luft oder *in vacuo* getrocknet. Die Ausbeute wird bestimmt. Es wird auf Tribolumineszenz (Probe im Präparateglas mit einem Glasstab an der Wand zerdrücken) und Lumineszenz getestet, ein Spektrum aufgenommen.

Synthese von Europium(II)iodid/bromid^v analog Ytterbium(II)iodid/bromid^{vi}

Die Synthese wurde aus der Literatur adaptiert.^{vii}

Ein 100 ml Zweihalschlenkkolben (oder Dreihalskolben mit Hahnschliff) wurde mit einem Glasmagnetrührfisch (Teflon wird aufgelöst) und einem Trockeneiskühler (Schliff einfetten!) versehen und sekuriert (A) (Abb. im Artikel). Dann wurde Europium (1 g, feines Pulver der Späne)^{viii} in den Kolben gegeben und dieser sowie der Kühler auf -70 °C abgekühlt. Der Stickstoffschlauch wurde durch einen Ammoniakschlauch (3,8 N, Linde) ersetzt und dann wurden 30-50 ml einkondensiert. Unter Rühren löste sich das Metall. Danach wurde die Zuleitung wieder gegen Stickstoff getauscht. Unter Kühlung wurde nun langsam das Ammoniumhalogenid (1,29 g NH₄Br bzw. 1,78 g NH₄I; 2 Äq, getrocknet) über ein Präparaterohr zugegeben. Es kommt zu einer Gasentwicklung (bei Yb sehr stark). Die Lösung verfärbt sich (Abb. 2)^{ix}. Nach zwei Stunden Rühren wurde die Kühlung gestoppt (keine weitere Kühlmittelzugabe) und der Ammoniak über eine Schlauch/Schliffverbindung in eine Kühlfalle (B in einem Kryostaten (-50 °C)) rekondensiert (Abb. 3). Die Öffnung der Kühlfalle wird mit einem 10 mbar Überdruckventil C abgesichert (ggf. großer Blasenprüfer). Es wird empfohlen, auch hier mit sekurierten Glasapparaturen zu arbeiten. Am nächsten Tag sollte das gesamte NH₃ in der Kühlfalle (B) kondensiert sein, andernfalls wird der Reaktionskolben (Teil A, Abb. 2) vorsichtig mit lauwarmem Wasser erwärmt. Das kondensierte NH₃ kann für einen erneuten Einsatz verwendet werden. Man kann es durch Redestillation über Calcium oder Natrium feintrocknen (besonders über die Aufarbeitung des pyrophoren Rückstandes informieren!).

Der Zweihalschlenk wird nun im Gegenstrom vom Kühler befreit und an eine Feinvakuumpumpe angeschlossen. Die bisher gebildeten Dihalid-Ammoniak-Addukte^x müssen noch thermisch zersetzt werden. Dazu wird zunächst ohne Aufheizen evakuiert (10⁻² mbar), dann nach einigen Stunden langsam auf 120 °C und schließlich auf 180 °C im Ölbad

bei gleichem Vakuum aufgeheizt. Es entsteht ein fast farbloser, intensiv blaugrün fluoreszierender Feststoff.

Der Gehalt an Chlorid kann nach dem Aufschließen argentometrisch bestimmt werden (Stielkugel) oder ein Aliquot thermisch zum Sequioxid oxidiert werden (1000 °C).



Abbildung 2 Europium(II)iodid Synthese. Deutlich ist noch gelöstes Europium zu erkennen, Bodensatz zeigt bereits Europium(II)iodid.

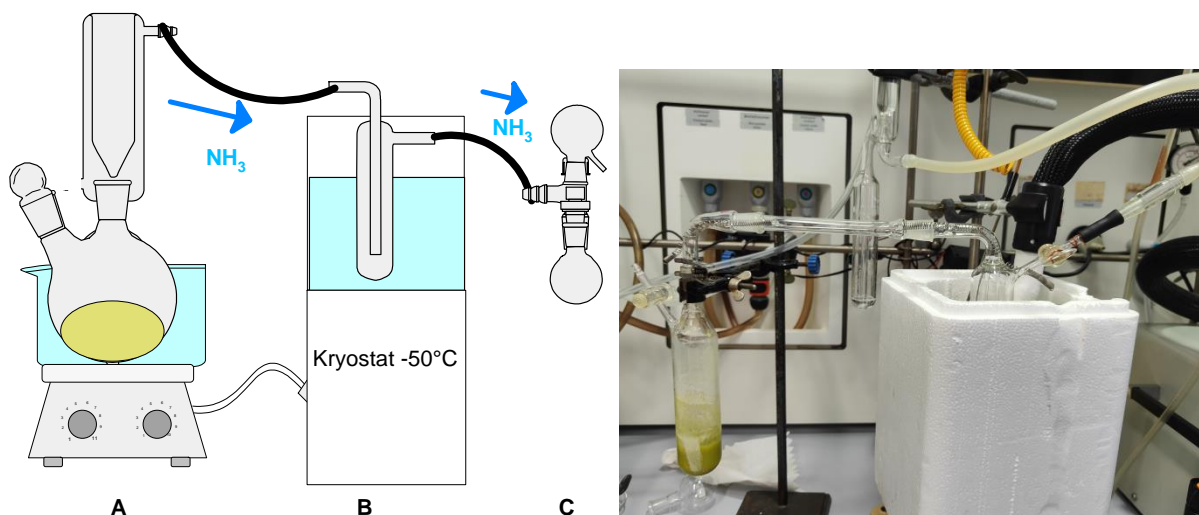


Abbildung 3 Links: Schematischer Aufbau: Ammoniak wird abdestilliert. A = Reaktionslösung Magnetrührer mit Trockeneiskühler, B = Kryostat mit Schlenk zum Kondensieren von Ammoniak, C = Überdruckventil. Rechts: Foto des Aufbaus. Überdruckventil ist mittig dahinter. Trockeneiskühler bereits abgebaut.

Handversuch zum „Europiumleuchten“

Ein Reagenzglas wird ca. 1 cm hoch mit trockenem Ammoniumbromid gefüllt. Es kann bereits Späne und Pulver (eine Spatelspitze) Europium enthalten oder dieses wird erst nach dem Erhitzen zugegeben. Nun wird mit einem Brenner oder Heißluftgebläse (max. Stufe) erhitzt, sobald das Ammoniumsalz sublimiert, beginnt auch die Lumineszenz - blau und meist am Salz rot. Wird das Europium erst nach dem Erhitzen zugegeben, setzt die Lumineszenz sofort ein, durch vorsichtiges Schütteln kann das Metall verteilt werden. Nach dem Abklingen der Emission kann durch erneutes Erhitzen wieder ein Leuchten erzeugt werden.

Reste von Europium, auch aus dem Handversuch, können entweder mittels NaOH als Hydroxid $\text{Eu}(\text{OH})_3$ ausgefällt und so aufgearbeitet werden, oder das Ammoniumsalz wird im Tiegel in der Brennerwärme verdampft. Nach der Thermolyse erhält man Eu_2O_3 , das in die löslichen Salze überführt werden kann.

ⁱ EuCl_3 liegt als Hexahydrat vor, da es hygroskopisch ist, sollte mehr SOCl_2 eingesetzt werden als berechnet, auch um gutes Rühren zu realisieren.

ⁱⁱ *Org. Synth.* **1940**, 20, 32 DOI: 10.15227/orgsyn.020.0032.

ⁱⁱⁱ H. E. O. Becker, R. Beckert *Organikum* Wiley-VCH, 2009, 7.2.1.8, 550.

^{iv} Nach H. Brandl *Prax. Naturwiss. Chem.* **1998**, 47 (7), 7–8.

^v Analog kann auch Ytterbium(II)iodid und Bromid dargestellt werden. Ytterbium löst sich jedoch unter tief lila/blauer Farbe in flüssigen Ammoniak.

^{vi} Ytterbium und Samarium löst sich in flüssigen Ammoniak ähnlich wie Natrium. Nach Zusatz des Ammoniumsalzes tritt Farbveränderung ein. Hier muss zum Rühren ein Glasrührfisch benutzt werden!

^{vii} F.T. Edelman *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, 1997, Thieme Verlag, Vol. 6, S.9.

^{viii} Europium wird mitunter in Blöcken geliefert. Diese können einfach mit einem Seitenschneider zerkleinert werden (Eu ist oft dendritisch). Diese groben Späne sind dann besonders leicht in einer Analysenmühle (IKA) mit etwas Paraffinöl zu zerkleinern. Nach dem Waschen mit Petrolether kann eine Ultraschallbehandlung in Petrolether störende Schichten vom Metall ablösen. Europium (Metall) muss unter Schutzgas gelagert werden.

^{ix} Sollte die blaue Farbe auch bei längerem Nachrühren noch bestehen bleiben, kann etwas mehr Ammoniumsalz eingesetzt werden, kleine Mengen sublimieren bei der Aufarbeitung)

^x K. Howell, L.L. Pytlewski *J. Less-Common Met.* 1969, 19, 4, 399-404.