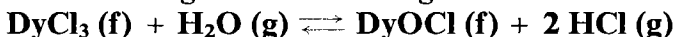


Fritz Weigel und Victor Wishnevsky\*)

Die Dampfphasenhydrolyse von Lanthaniden(III)-chloriden, 2<sup>1)</sup>

### Wärmetönung und Gibbs-Energie der Reaktion



### Wärmetönung der polymorphen Umwandlung $\beta\text{-DyCl}_3 \rightarrow \gamma\text{-DyCl}_3$

Aus der radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 28. Juni 1968)

Mit Hilfe einer Halbmikromethode wird die Dampfphasenhydrolyse des Dysprosium(III)-chlorids in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Aus den Hydrolysedaten und parallel dazu ausgeführten Röntgenuntersuchungen wird auf die Existenz zweier polymorpher Modifikationen des  $\text{DyCl}_3$  geschlossen und damit ältere Befunde von *Bommer* und *Hohmann* bestätigt. Die Bildungsenthalpie von Dysprosium(III)-oxidchlorid wird zu  $\Delta H_{298}^0 = -234.3$  bzw.  $-234.7$  kcal/Mol gefunden, für die Wärmetönung der Transformation  $\beta\text{-DyCl}_3 \rightarrow \gamma\text{-DyCl}_3$  ergab sich ein Wert von 2.6 kcal/Mol.

In der ersten Mitteilung dieser Reihe<sup>1)</sup> findet sich die Anwendung einer von *Broido*, *Koch* und *Cunningham*<sup>2-8)</sup> entwickelten Methode auf die Messung der Gleichgewichtskonstante  $K_p$  der Reaktion



für den Fall  $\text{M} = \text{Ho}$  beschrieben. Damit war erstmals ein Element aus der Gruppe der Yttererden durchgemessen worden, nachdem *Cunningham* und Mitarbb. die Ceriterden  $\text{La}^{2,3,5)}$ ,  $\text{Pr}^{2,3)}$ ,  $\text{Nd}^{3,7)}$ ,  $\text{Sm}^{2,3,6)}$  und  $\text{Gd}^{3,6)}$ , sowie das Actinid  $\text{Am}^{2-4,8)}$  gemessen hatten und beim  $\text{Tb}^{3)}$  einige sehr stark streuende Meßpunkte erhalten hatten. Mit der Anwendung auf Holmium(III)-chlorid war die obere Grenze der Leistungsfähigkeit der Apparatur erreicht, da mit der ursprünglich angegebenen

\*) Teilauszug, Dissertat. V. *Wishnevsky*, Univ. München 1967.

1) 1. Mittel.: *F. Weigel* und *H. Haug*, Chem. Ber. **94**, 1548 (1961).

2) *A. Broido*, Dissertat., Berkeley 1950, Report UCRL-666 (AECD-3012) (1950); Nucl. Sci. Abstr. **5**, 292 (1951), Referat 1822.

3) *C. W. Koch*, Dissertat., Berkeley 1953, Report UCRL-2286 (1953); Nucl. Sci. Abstr. **8**, 90 (1954), Referat 772.

4) *A. Broido* und *B. B. Cunningham*, Report AECD-2918 (1950); Nucl. Sci. Abstr. **4**, 901 (1950), Referat 6117.

5) *C. W. Koch*, *A. Broido* und *B. B. Cunningham*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2349 (1952).

6) *C. W. Koch* und *B. B. Cunningham*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 796 (1953).

7) *C. W. Koch* und *B. B. Cunningham*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1471 (1954).

8) *C. W. Koch* und *B. B. Cunningham*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1470 (1954).

Anordnung Gasgemische mit extrem hohem HCl-Partialdruck, wie für die Untersuchung der Elemente jenseits des Holmiums (Er, Tm, Yb und Lu) erforderlich, nicht erzeugt werden konnten.

Es bestand die Absicht, auch die genannten Elemente zu messen, sowie die Messungen auf hochradioaktive Elemente, wie Promethium und einige Actiniden, auszudehnen. Somit mußte die ursprüngliche Apparatur so modifiziert werden, daß sie

a) die Möglichkeit bot, auch die extremsten Partialdruckverhältnisse  $p_{\text{HCl}} : p_{\text{H}_2\text{O}}$ , wie sie etwa für die Messung von  $\text{LuCl}_3$  zu erwarten standen, zu realisieren und derartige Gemische quantitativ zu analysieren;

b) für Messungen an hochradioaktiven Stoffen geeignet war.

Zur Erprobung der modifizierten Apparatur bot sich das Dysprosium(III)-chlorid an, das in einem von früheren Messungen bereits überstrichenen Bereich (zwischen  $\text{GdCl}_3$  und  $\text{HoCl}_3$ ) liegt und bisher noch nicht untersucht worden war.

## Ergebnisse

Die Messungen am Dysprosium(III)-chlorid, vorgenommen nach der in der 1. Mitteilung beschriebenen Arbeitsweise, aber mit der modifizierten Apparatur, zeigten ein überraschendes Ergebnis: Die Meßwerte von  $\log \bar{K}_p$  als Funktion von  $T^{-1}$  liegen nämlich nicht, wie bei allen anderen bisher untersuchten Elementen beobachtet, auf einer Geraden, sondern auf deren zwei, die parallel gegeneinander verschoben sind. Tab. 1a gibt die gemessenen  $\bar{K}_p$ -Werte und die daraus berechneten Werte der Gibbs-Energie für die „obere“ dieser beiden Geraden, Tab. 1b das gleiche für die „untere“ der beiden Geraden.

Tab. 1a. Meßwerte zur Ermittlung der thermodynamischen Parameter von Reaktion (1) für  $\text{DyCl}_3$  („obere“ Meßreihe)

$T$ (°K)	$T^{-1}$ (°K <sup>-1</sup> )	$p_{\text{Luft}}$ (Torr)	$p_{\text{HCl}}$ (Torr)	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ (Torr)	$K_p^{\text{max}}$ $K_p^{\text{min}}$	$\bar{K}_p$	$\Delta G_T^0$ (kcal/Mol)		$\Delta$ (kcal/Mol)
							exp.	gem.	
877	$1.140 \cdot 10^{-3}$	722.0	514.90	0.8102	430.6	$400.9 \pm 29.7$	-10.44	-10.40	-0.04
		722.2	486.16	0.8379	371.2				
850	$1.176 \cdot 10^{-3}$	718.2	529.24	1.178	312.8	$299.9 \pm 12.9$	-9.63	-9.71	+0.08
		718.2	505.64	1.172	287.0				
827	$1.209 \cdot 10^{-3}$	719.2	474.10	1.105	267.6	$256.3 \pm 11.2$	-9.11	-9.12	+0.01
		719.3	457.22	1.122	245.1				
793	$1.261 \cdot 10^{-3}$	717.7	419.40	1.251	185.0	$180.9 \pm 4.1$	-8.19	-8.24	+0.05
		717.7	412.57	1.266	176.9				
757	$1.321 \cdot 10^{-3}$	725.9	405.27	1.546	139.8	$131.5 \pm 8.3$	-7.34	-7.30	-0.04
		725.7	385.88	1.590	123.2				
740	$1.351 \cdot 10^{-3}$	713.5	361.83	1.513	113.9	$109.5 \pm 4.4$	-6.90	-6.85	-0.05
		713.1	348.64	1.522	105.1				
711	$1.406 \cdot 10^{-3}$	713.7	326.68	1.778	79.00	$75.04 \pm 3.96$	-6.10	-6.09	-0.01
		713.8	302.45	1.694	71.08				
709	$1.410 \cdot 10^{-3}$	719.5	451.08	3.524	75.97	$72.94 \pm 3.03$	-6.04	-6.04	$\pm 0$
		719.3	404.04	3.072	69.91				
								Maximalabweichung	+0.08
								Mittlere Abweichung	$\pm 0.04$

Die Werte für  $\Delta G_T^0(\text{exp.})^*$  in den Tabellen 1a und 1b berechnen sich aus den  $\bar{K}_p$ -Werten nach der Gleichung:

$$\Delta G_T^0(\text{exp.}) \text{ (kcal/Mol)} = -R T \cdot \ln \bar{K}_p = -2.303 \cdot R T \cdot \log \bar{K}_p \quad (2)$$

Tab. 1b. Meßwerte zur Ermittlung der thermodynamischen Parameter von Reaktion (1) für  $\text{DyCl}_3$  („untere“ Meßreihe)

$T$ (°K)	$T^{-1}$ (°K <sup>-1</sup> )	$p_{\text{Luft}}$ (Torr)	$p_{\text{HCl}}$ (Torr)	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ (Torr)	$K_p$ max $K_p$ min	$\bar{K}_p$	$\Delta G_T^0$ (kcal/Mol) exp.	gem.	$\Delta$ (kcal/ Mol)
761	$1.314 \cdot 10^{-3}$	715.5 716.2	307.94 269.12	1.809 1.568	68.96 60.76	$64.86 \pm 4.10$	-6.31	-6.33	+0.02
743	$1.346 \cdot 10^{-3}$	713.7 715.0	291.32 276.10	1.946 1.990	57.38 50.41	$53.89 \pm 3.48$	-5.88	-5.82	-0.06
731	$1.368 \cdot 10^{-3}$	716.2 716.0	262.35 240.10	1.935 1.937	46.81 39.17	$42.99 \pm 3.82$	-5.46	-5.47	+0.01
721	$1.387 \cdot 10^{-3}$	707.7 708.4	252.74 242.87	2.161 2.212	38.89 35.09	$36.99 \pm 1.90$	-5.17	-5.20	+0.03
708	$1.412 \cdot 10^{-3}$	723.3 722.8	233.07 196.19	2.017 1.729	35.43 29.30	$32.36 \pm 3.06$	-4.89	-4.83	-0.06
Maximalabweichung									-0.06
Mittlere Abweichung									$\pm 0.03$

Die  $\Delta G_T^0$ (ber.)-Werte wurden aus der von *Koch* und *Cunningham* angegebenen Gleichung

$$\Delta G_T^0(\text{ber.}) (\text{kcal/Mol}) = \Delta H_0 + 6.4 \cdot 10^{-3} T \cdot \log T + 1.8 \cdot 10^{-7} T^2 - 22 T^{-1} + I T \quad (3)$$

berechnet, der die  $\Delta C_p$ -Funktion

$$\Delta C_p (\text{kcal/Grad} \cdot \text{Mol}) = -2.8 \cdot 10^{-3} - 3.6 \cdot 10^{-7} T + 44 T^{-2} \quad (4)$$

zugrunde gelegt ist. Durch Integration von (4) über  $T$  ergibt sich für  $\Delta H_T$  dann der Ausdruck

$$\Delta H_T (\text{kcal/Mol}) = \Delta H_0 - 2.8 \cdot 10^{-3} T - 1.8 \cdot 10^{-7} T^2 - 44 T^{-1} \quad (5)$$

Die Konstanten  $\Delta H_0$  und  $I$  wurden durch Einsetzen von  $\Delta G_T^0(\text{exp.})$  in Gl. (3) und anschließende Ausgleichsrechnung bestimmt.

Die Auswertung der Daten aus den Tabellen 1a und 1b mittels der Gleichungen (2) (3) (4) und (5) lieferte die in Tab. 2 zusammengestellten thermodynamischen Parameter. Die Temperaturen  $T = 298^\circ\text{K}$  und  $T = 785^\circ\text{K}$  wurden wegen der besseren Vergleichbarkeit mit den Daten von *Broido*, *Koch* und *Cunningham* gewählt.

Tab. 2. Thermodynamische Parameter der Reaktion (1) bei 298 und 785°K

Parameter	Obere Meßreihe	Untere Meßreihe
$\Delta G_{785}^0$ (kcal/Mol)	-8.0	-7.0
$\Delta H_{785}$ (kcal/Mol)	+12.4	+15.0
$\Delta S_{785}^0$ (cal/Mol · Grad)	26.0	28.0
$\Delta G_{298}^0$ (kcal/Mol)	+5.2	+7.2
$\Delta H_{298}$ (kcal/Mol)	+13.8	+16.4
$\Delta S_{298}^0$ (cal/Mol · Grad)	28.9	30.9
$\Delta H_0$ (kcal/Mol)	+14.7 <sub>2</sub>	+17.2 <sub>8</sub>
$I$ (cal/Mol · Grad)	-47.6 <sub>1</sub>	-49.5 <sub>5</sub>

\*) In den unter<sup>1-9)</sup> zitierten Arbeiten steht statt  $\Delta G_T^0$  das Symbol  $\Delta F_T^0$  (bzw. allgemein  $F$  statt  $G$ ) und „Freie Energie“ statt „Gibbs-Energie“. In Anpassung an die internationale Nomenklatur werden in dieser und den folgenden Arbeiten dieser Reihe die Bezeichnungen  $G$  und *Gibbs-Energie* verwendet.

9) *H. Haug*, Diplomarb., Univ. München 1960.

Vergleicht man die beiden Meßreihen in Tab. 2, so stellt man fest, daß alle  $\Delta H$ -Werte der oberen Meßreihe um ca. 2.6 kcal/Mol kleiner sind als die  $\Delta H$ -Werte der unteren Meßreihe. Wenn man nun aus den Daten der Tab. 2 die Bildungswärme von DyOCl zu berechnen versucht, wobei für  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  und  $\text{HCl}(\text{g})$  die Werte

$$\Delta H_{298}^0[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = -57.8 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta H_{298}^0[\text{HCl}(\text{g})] = -22.1 \text{ kcal/Mol}$$

einzusetzen sind, so ergibt sich aus den beiden Meßreihen nur dann ein einheitlicher Wert für die Bildungswärme des erfahrungsgemäß nur in *einer* Kristallform kristallisierenden DyOCl, wenn für jede der beiden Meßreihen ein *unterschiedlicher Wert* für  $\Delta H_{298}^0[\text{DyCl}_3(\text{f})]$  eingesetzt wird, wobei sich die beiden Werte um ca. 2.6 kcal/Mol unterscheiden müssen.

In einer Arbeit von *Bommer* und *Hohmann*<sup>10)</sup> über die Bildungswärmen von Lanthaniden(III)-chloriden finden sich tatsächlich für das Dysprosium(III)-chlorid *zwei* Werte, die sich um 3 kcal/Mol unterscheiden. Sie entsprechen zwei verschiedenen Modifikationen des Dysprosium(III)-chlorids, die als  $\beta$ - und  $\gamma$ -DyCl<sub>3</sub> bezeichnet werden. Die Zahlenwerte sind die folgenden:

$$\Delta H_{298}^0[\beta\text{-DyCl}_3(\text{f})] = -237.5 \pm 0.8 \text{ kcal/Mol}$$

$$\text{und } \Delta H_{298}^0[\gamma\text{-DyCl}_3(\text{f})] = -234.5 \pm 0.8 \text{ kcal/Mol.}$$

Werden diese Werte bei der Berechnung von  $\Delta H_{298}^0[\text{DyOCl}(\text{f})]$  herangezogen, so erhält man:

a) für die untere Meßreihe mit  $\Delta H_{298}^0[\beta\text{-DyCl}_3(\text{f})]$ :

$$\Delta H_{298}^0[\text{DyOCl}(\text{f})] = -234.7 \text{ kcal/Mol,}$$

b) für die obere Meßreihe mit  $\Delta H_{298}^0[\gamma\text{-DyCl}_3(\text{f})]$ :

$$\Delta H_{298}^0[\text{DyOCl}(\text{f})] = -234.3 \text{ kcal/Mol.}$$

Das Auftreten zweier Hydrolysegeraden beim DyCl<sub>3</sub> ist damit zwanglos erklärbar: Die obere Gerade entstammt der Hydrolyse von  $\gamma$ -DyCl<sub>3</sub>, die untere Gerade der Hydrolyse von  $\beta$ -DyCl<sub>3</sub>.

Der Beweis für diese Annahme konnte jedoch erst dann endgültig als erbracht gelten, als es gelang, die beiden von *Bommer* und *Hohmann*<sup>10)</sup> postulierten Modifikationen von DyCl<sub>3</sub> auch röntgenographisch nachzuweisen. Wir haben zu diesem Zweck sowohl alle bei der Dampfphasenhydrolyse auftretenden dysprosiumhaltigen Bodenkörper, als auch auf präparativem Wege dargestelltes DyCl<sub>3</sub> und DyOCl röntgenographisch untersucht.

Während nun vom  $\gamma$ -DyCl<sub>3</sub> und vom DyOCl saubere, mit den Literaturangaben übereinstimmende Röntgendiagramme erhalten werden konnten (Tab. 3 und 4), bot die Darstellung von gut durchkristallisiertem, für Röntgenaufnahmen geeignetem  $\beta$ -DyCl<sub>3</sub> bislang noch erhebliche Schwierigkeiten. Nach *Bommer* und *Hohmann*<sup>10)</sup> sollte  $\beta$ -DyCl<sub>3</sub> mit TbCl<sub>3</sub> isomorph sein, das nach *Forrester* et al.<sup>11)</sup> orthorhombisch kristallisiert, nach *Spedding* und *Daane*<sup>12)</sup> jedoch auch wie DyCl<sub>3</sub> in einer monoklinen

<sup>10)</sup> *H. Bommer* und *E. Hohmann*, *Z. anorg. allg. Chem.* **248**, 373 (1941).

<sup>11)</sup> *J. D. Forrester*, *A. Zalkin*, *D. H. Templeton* und *J. C. Wallmann*, *Inorg. Chem.* **3**, 185 (1964).

<sup>12)</sup> *F. H. Spedding* und *A. H. Daane*, *Report IS-350*, S. 30 (1961); *Nucl. Sci. Abstr.* **16**, 1887 (1962), Referat 14614.

Form auftritt. Überdies wurde vor kurzem in der gleichen Region beim  $GdCl_3$  eine orthorhombische Modifikation aufgefunden<sup>13)</sup>, die im  $TbCl_3$  bzw.  $PuBr_3$ -Gitter kristallisiert. Zwar konnten wir  $DyCl_3$ -Präparate herstellen, deren Röntgendiagramme eindeutig von den Diagrammen der Verbindungen  $\gamma$ - $DyCl_3$ ,  $DyOCl$  und  $Dy_2O_3$  verschieden waren, doch waren die einzelnen Interferenzen so unscharf, daß ein Vergleich mit  $TbCl_3$  nicht eindeutig möglich war. Die Röntgenbefunde bestätigen daher bedingt (vorbehaltlich genauerer Röntgendiagramme) die Existenz von  $\beta$ - $DyCl_3$ , wie sie sich aus den thermodynamischen Messungen ergibt, doch kann nichts darüber ausgesagt werden, ob  $\beta$ - $DyCl_3$  mit dem orthorhombischen  $TbCl_3$  von *Forrester* et al.<sup>11)</sup> isomorph ist. Die Existenz der monoklinen  $\gamma$ -Modifikation des  $DyCl_3$  ist jedoch als gesichert anzusehen.

Tab. 3. Auswertung des Röntgendiagramms von  $\gamma$ - $DyCl_3$  ( $CuK_{\alpha}$ -Strahlung, Ni-Folie vor dem Film) mit Hilfe der von *Templeton* und Mitarb.<sup>14)</sup> angegebenen Gitterkonstanten:  $a = 6.91 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.97 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.40 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.2^\circ$ . Raumgruppe  $C2/m - C_{2h}^3$ , monoklin,  $YCl_3$ -Typ

Nr.	$l$	$\Theta_{\text{korr.}}$	$\sin^2\Theta_{\text{gem.}}$	$\sin^2\Theta_{\text{ber.}}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	3	6.86	0.0142	0.0143	+1	1 0 0
2	8	7.45	0.0168	{ 0.0166 0.0167	{ -2 -1	{ 0 2 0 0 0 1
3	3	7.87	0.0187	0.0185	-2	1 1 0
4	8	13.18	0.0520	{ 0.0516 0.0517	{ -4 -3	{ $\bar{2}$ 0 1 1 3 0
5	2	13.74	0.0565	{ 0.0572 0.0573	{ +7 +8	{ $\bar{1}$ 3 1 2 0 0
6	1	15.88	0.0749	0.0739	-10	2 2 0
7	10	16.42	0.0799	{ 0.0793 0.0795	{ -6 -4	{ $\bar{2}$ 0 2 1 3 1
8	7	18.09	0.0964	{ 0.0959 0.0961 0.0963	{ -5 -3 -2	{ $\bar{2}$ 2 2 $\bar{1}$ 3 2 2 0 1
9	2	21.42	0.1334	{ 0.1327 0.1330 0.1331	{ -7 -4 -3	{ $\bar{3}$ 1 2 3 1 0 0 4 2
10	6	22.03	0.1407	{ 0.1404 0.1408	{ -3 +1	{ $\bar{2}$ 0 3 1 3 2
11	8	22.81	0.1503	0.1502	-1	0 0 3
12	9	24.19	0.1678	0.1683	+5	$\bar{1}$ 3 3
13	4	26.67	0.2015	{ 0.2009 0.2011 0.2022	{ -6 -4 +7	{ $\bar{2}$ 6 1 $\bar{4}$ 0 1 $\bar{4}$ 0 2
14	4	27.73	0.2166	{ 0.2161 0.2164 0.2166	{ -5 -2 $\pm 0$	{ 0 6 2 3 3 1 0 4 3
15	5	28.65	0.2298	0.2291	-7	4 0 0

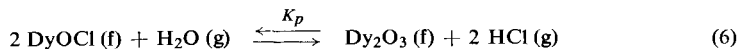
<sup>13)</sup> A. L. Harris und C. R. Veale, J. inorg. nuclear Chem. **27**, 1437 (1965).

<sup>14)</sup> D. H. Templeton und G. F. Carter, J. physic. Chem. **58**, 940 (1954).

Tab. 4. Auswertung des Röntgendiagramms von DyOCl (CuK $\alpha$ -Strahlung, Ni-Folie vor dem Film) mit Hilfe der folgenden Gitterkonstanten:  $a = 3.90 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.59 \text{ \AA}$ . Raumgruppe P4/nmm – D $_{4h}^7$ , tetragonal, PbFCl-Typ

Nr.	$l$	$\Theta_{\text{korr.}}$	$\sin^2 \Theta_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	6	13.32	0.0533	0.0526	-7	1 0 1
2	6	16.23	0.0781	0.0779	-2	1 1 0
3	10	17.83	0.0938	0.0937	-1	1 0 2
4	2	20.54	0.1231	0.1231	$\pm 0$	0 0 3
5	3	21.37	0.1327	0.1326	-1	1 1 2
6	4	23.25	0.1558	0.1558	$\pm 0$	2 0 0
7	1	24.38	0.1704	0.1695	-9	2 0 1
8	5	26.59	0.2003	0.2010	-7	1 1 3
9	5	27.20	0.2089	0.2084	-5	2 1 1

Röntgendiagramme von Proben, die der Dampfphasenhydrolyse unterworfen worden waren, zeigten in keinem Fall Dy $_2$ O $_3$ -Linien. Dies bedeutet, daß die Dampfphasenhydrolyse unter den von uns gewählten Bedingungen stets im Bereich der Reaktion (1) blieb und die 2. Hydrolysestufe (6)



unter den gegebenen Bedingungen nicht realisiert wird. Als Bodenkörper können daher lediglich  $\beta$ -DyCl $_3$ ,  $\gamma$ -DyCl $_3$  und DyOCl auftreten.

Bisher völlig ungeklärt ist jedoch die Frage, welche Einflüsse im Verlauf eines Hydrolyseversuches zur primären Ausbildung von  $\beta$ -DyCl $_3$  bzw.  $\gamma$ -DyCl $_3$  bei der vorausgehenden Chlorierung führen. Systematische Syntheseversuche mit dem Ziel, die eine oder andere Modifikation darzustellen, lassen noch kein klares Bild erkennen. Möglicherweise beeinflussen geringe Mengen fremder Lanthaniden (z.B. Terbium) die Keimbildung, doch sind noch weitere Untersuchungen zur Klärung dieses Sachverhalts notwendig.

## Diskussion der Ergebnisse

Durch die hier beschriebenen Untersuchungen wird die beim Dysprosium(III)-chlorid noch bestehende Lücke in der Reihe der Dampfphasenhydrolysemessungen der Lanthaniden(III)-chloride LaCl $_3$  – HoCl $_3$ <sup>1-9)</sup> geschlossen. Im einzelnen lassen sich die folgenden Aussagen machen:

1) Dysprosium(III)-chlorid liefert bei der Dampfphasenhydrolyse  $K_p$ -Werte, die sich auf zwei Geraden anordnen lassen, wenn man  $\ln K_p$  gegen  $1/T$  aufträgt. Die sich daraus berechnenden Enthalpiewerte unterscheiden sich um 2.6 kcal für die beiden Wertegruppen. Dieses Verhalten läßt sich befriedigend nur durch die Existenz zweier polymorpher Modifikationen von DyCl $_3$  deuten. Die Befunde von *Bommer* und *Hohmann*<sup>10)</sup>, die 1941 die Existenz zweier derartiger Modifikationen,  $\beta$ - und  $\gamma$ -DyCl $_3$  mit einem Unterschied von 3 kcal/Mol in den Bildungswärmen beschrieben haben, werden damit bestätigt.

2) Der Unterschied von 2.6 kcal/Mol in den Wärmetönungen muß seine Ursache in den verschiedenen Gitterenergien der beiden Modifikationen haben. Er ist mithin identisch mit der Wärmetönung für die Umwandlung:



3) Die Wärmetönung und *Gibbs*-Energie der Hydrolyse-reaktion von  $\beta$ -DyCl<sub>3</sub> ordnet sich zwanglos in die Reihe der übrigen Lanthaniden(III)-chloride ein. Dies gilt jedoch nicht für die entsprechenden Parameter des fast immer bevorzugten  $\gamma$ -DyCl<sub>3</sub>, die höher als die Parameter von Holmium(III)-chlorid liegen<sup>1,9)</sup>, das wie  $\gamma$ -DyCl<sub>3</sub> im YCl<sub>3</sub>-Typ kristallisiert. Eine Erklärung für dieses Verhalten steht noch aus.

4) Die gefundenen Entropiewerte liegen in vernünftiger Größenordnung (ca. 30 cal/Mol·Grad), analog zu den am HoCl<sub>3</sub> berechneten Entropiewerten.

5) Innerhalb des erfaßten Temperaturintervalls besteht gute Übereinstimmung zwischen  $\Delta G_T^0(\text{exp.})$  und  $\Delta G_T^0(\text{ber.})$ . Die von *Broido*, *Koch* und *Cunningham* angegebenen Gleichungen für  $\Delta G_T^0(\text{ber.})$  und  $\Delta C_p$  geben den Verlauf dieser Parameter im betrachteten Intervall also richtig wieder. Inwieweit die Gleichungen für  $\Delta G_T^0(\text{ber.})$  und  $\Delta C_p$  auch außerhalb des im Experiment erfaßten Temperaturintervalls noch zutreffen, kann nicht gesagt werden.

6) Nach der Regel von *Latimer*<sup>15)</sup> läßt sich für  $\Delta S_{298}^0$  der Reaktion (1) ein Erwartungswert berechnen. Er ergibt sich aus den Entropiewerten der Reaktionspartner wie folgt:

$$\begin{aligned} S_{298}^0(\text{DyOCl}) &= 21.8 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \\ + S_{298}^0(2\text{HCl}) &= 89.2 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \\ - S_{298}^0(\text{DyCl}_3) &= 35.0 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \\ - S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) &= 45.1 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \\ &= \Delta S_{298}^0 = 30.9 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{298}^0(\beta\text{-DyCl}_3) = 30.9 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad},$$

$$\Delta S_{298}^0(\gamma\text{-DyCl}_3) = 28.9 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}$$

$$\Delta S_{298}^0 - \Delta S_{298}^0(\beta\text{-DyCl}_3) = 0$$

$$\Delta S_{298}^0 - \Delta S_{298}^0(\gamma\text{-DyCl}_3) = 2 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}$$

Wie man sieht, entsprechen die aus den experimentellen Daten ermittelten Werte für  $\Delta S_{298}^0$  gut dem Erwartungswert von *Latimer*.

7) Die ursprüngliche Apparatur<sup>1-9)</sup> konnte soweit verbessert werden, daß sie auch die Erfassung extremer  $K_p$ -Werte ermöglicht und damit den gesamten Bereich der Yttererden bis hinauf zum Lutetium der Messung erschließt. Durch die Art des Aufbaus konnte sie überdies auf die Messung hochradioaktiver Stoffe angepaßt werden. In weiteren Mitteilungen dieser Reihe soll über inzwischen nahezu abgeschlossene Messungen an weiteren Gliedern der Lanthanidenreihe berichtet werden.

Dem Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München, Herrn Professor Dr. *E. Wiberg* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln, Herrn Dr. *H. Haug*, Kernforschungszentrum Karlsruhe, für zahlreiche wertvolle Hinweise bei apparativen Fragen. Weiterhin sprechen wir unseren Dank aus den Herren Prof. Dr. *B. B. Cunningham*, LRL Berkeley, Prof. Dr. *D. H. Templeton*, LRL Berkeley, und Herrn Dr. *C. W. Koch*, Chemistry Department, University of California, Berkeley, für zahlreiche wertvolle Diskussionen und die Überlassung unveröffentlichter Daten. Dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung, Bonn, sowie der Kommission für Transuranforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

<sup>15)</sup> *W. M. Latimer*, Oxidation Potentials 4th Ed., S. 359ff., Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1959.

## Beschreibung der Versuche

### Ausgangsmaterialien

**Neodym (Eichsubstanz):**  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (99.9%) der Firma Research Chemicals Inc., Burbank, Calif.

**Dysprosium:**  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (99.9%) der Firma Research Chemicals Inc., Burbank, Calif.

**HCl-Gas:** Handelsübliches HCl-Gas wurde aus der Bombe entnommen.

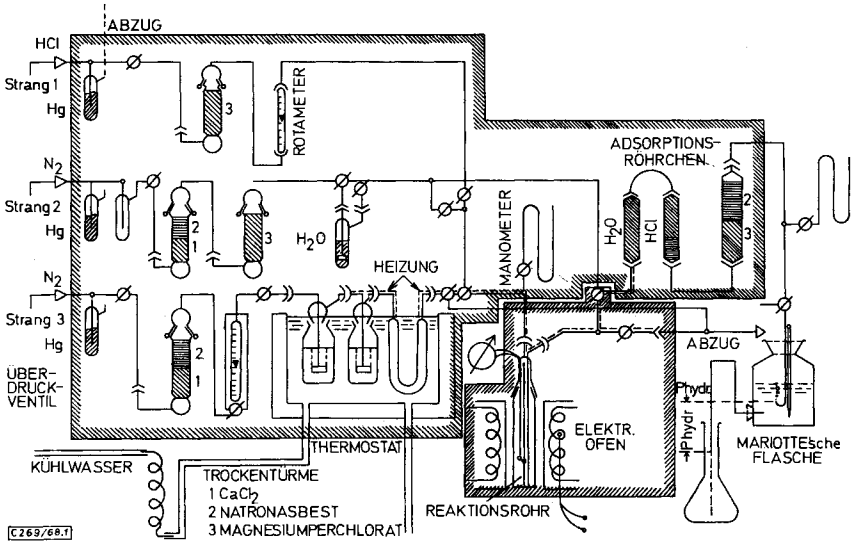
**$\text{N}_2$ -Gas:** Bombenstickstoff, nachgereinigt, der Firma Linde's Eismaschinen.

**Magnesiumperchlorat:** Merck p.a.

**Natronasbest:** Merck p.a.

Alle Lanthanidenpräparate wurden von Herrn Dr. *M. van Ghemen* nach der Kupferfunkenmethode emissionsspektroskopisch überprüft, die angegebene Reinheit von 99.9% konnte bei den verwendeten Präparaten bestätigt werden.

### Apparatur



Abbild. 1. Gesamtskizze der Apparatur; aktiver Teil, inaktiver Teil

Abbild. 1 zeigt die verwendete Apparatur im Schema. Sie entspricht in ihren Grundzügen der klassischen Apparatur von *Broido, Koch und Cunningham*. Im Hinblick auf die Untersuchung hochradioaktiver Stoffe wurde jedoch die ganze Apparatur derart in das Innere einer Berkeley-Pianobox<sup>16)</sup> eingebaut, daß die Gasvorbereitung mit dem Hauptthermostaten in den „inaktiven“ Teil der Box, der Ofen mit dem Reaktionsrohr und alle möglicherweise mit radioaktivem Material in Berührung kommenden Teile der Apparatur in den „aktiven“ Teil der Box eingebaut wurden (vgl. dazu die Begrenzungslinien in Abbild. 1). Die ver-

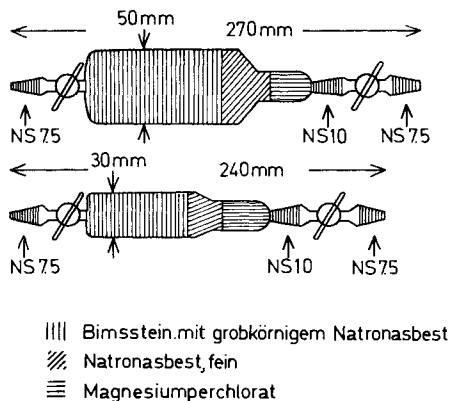
<sup>16)</sup> *F. Weigel*, Proceedings, 8th Hot Laboratory and Equipment Conference, San Francisco Dez. 1960, Report TID-7599, S. 210–19 (1960); Nucl. Sci. Abstr. 15, 628 (1961), Referat 4826.



wendeten Gase wurden über drei getrennte Stränge zugeleitet, die sich erst kurz vor dem Reaktionsrohr vereinigen. Im Strang 1 wird HCl-Gas aus der Bombe über ein Magnesiumperchlorat-Trockenrohr und ein korrosionsfestes Rotameter zugeführt. Im Strang 2 wird N<sub>2</sub> aus der Bombe über CaCl<sub>2</sub>, Natronasbest und Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> getrocknet und in die Zuführung zur Meßzelle eingespeist. Es kann entweder trocken oder (nach Beladung mit definierten Mengen H<sub>2</sub>O) als Hydrolysegas für die 100proz. Hydrolyse verwendet werden. Im Strang 3 schließlich wird N<sub>2</sub> aus der Bombe über CaCl<sub>2</sub> und Natronasbest getrocknet und durch ein Rotameter den Blubberflaschen im Hauptthermostaten zugeführt. Es dient als Trägergas für das in diesem Thermostaten erzeugte HCl/H<sub>2</sub>O-Gemisch. Die aus Quarz bestehende Meßzelle entspricht genau den Angaben von *Cunningham* und *Koch*. Sie befindet sich im Innern eines aufklappbaren Heraeus-Rohrofens Typ KH 40/3, dessen Temperatur mit Hilfe der in der 1. Mitteilung beschriebenen Regelvorrichtung konstant gehalten wurde.

### Gasanalyse

Die Gasanalyse erfolgte nach dem gleichen Verfahren, wie in der 1. Mitteilung beschrieben, doch mit einem grundsätzlichen Unterschied: Da mit sehr großen HCl-Partialdrücken gearbeitet wurde, mußten die HCl-Absorptionsrohre so groß dimensioniert werden, daß auch HCl-Mengen in der Größenordnung >10 g noch quantitativ absorbiert und gravimetrisch bestimmt werden konnten. Abbild. 2 zeigt zwei verschiedene Typen dieser Absorptionsrohre: Oben ein Rohr für höhere, unten ein solches für kleinere Partialdrücke.



[269/68.2]

Abbild. 2. HCl-Absorptionsröhrchen, oben für höhere, unten für geringere HCl-Partialdrücke

[269/68]