

Die Dampfphasenhydrolyse von Lanthaniden(III)-chloriden, 5<sup>1)</sup>

### Wärmetönung und Gibbs-Energie der Reaktion

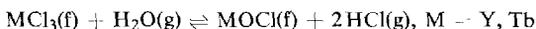


Fritz Weigel und Victor Wishnevsky\*

Radiochemische Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Meiserstraße 1

Eingegangen am 8. März 1973

Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion



wurden mit Hilfe der in der 2. Mitteilung<sup>1b)</sup> beschriebenen Apparatur in geeigneten Temperaturbereichen als Funktionen der Temperatur gemessen. Unter Verwendung der in der 2. Mitteilung angegebenen Gleichungen für  $\Delta C_p$ ,  $\Delta G_T^0$  und  $\Delta H_T^0$  wurden die thermodynamischen Parameter für obige Reaktion mit  $\text{M} = \text{Y}$  und  $\text{Tb}$  bestimmt. Unter Zugrundelegung neuerer, revidierter Werte für die Bildungswärmen von  $\text{YCl}_3$  und  $\text{TbCl}_3$  ergaben sich für die Bildungswärmen der entsprechenden Oxidchloride:  $\Delta H_{298}^0 [\text{YOCl}] = -238.6 \text{ kcal/mol}$  und  $\Delta H_{298}^0 [\text{TbOCl}] = -234.0 \text{ kcal/mol}$ .

### The Vapor Phase Hydrolysis of Lanthanide(III) Chlorides, 5<sup>1)</sup>

#### Heat and Free Energy of the Reaction

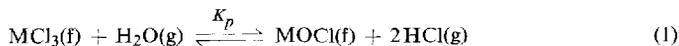


The equilibrium constants for the reaction



have been measured as functions of the temperature in suitable temperature ranges, using the method described in the second report of this series<sup>1b)</sup>. Using the equations given for  $\Delta C_p$ ,  $\Delta G_T^0$  and  $\Delta H_T^0$  in the second report<sup>1b)</sup> the thermodynamic parameters for the above reaction with  $\text{M} = \text{Y, Tb}$ , have been determined. Based on more recent values of the heats of formation of  $\text{YCl}_3$  and  $\text{TbCl}_3$ , the following values for the heats of formation of the oxychlorides have been obtained:  $\Delta H_{298}^0 [\text{YOCl}] = -238.6 \text{ kcal/mol}$ ,  $\Delta H_{298}^0 [\text{TbOCl}] = -234.0 \text{ kcal/mol}$ .

In den ersten vier Mitteilungen dieser Reihe berichteten wir über die Messungen des Dampfphasenhydrolysegleichgewichts



für  $\text{M} = \text{Ho}^{1a)}$ ,  $\text{Dy}^{1b)}$ ,  $\text{Er}^{1c)}$ ,  $\text{Tm}^{1c)}$ ,  $\text{Yb}^{1d)}$ ,  $\text{Lu}^{1d)}$ . In der vorliegenden 5. Mitteilung berichten wir über die Messungen mit  $\text{M} = \text{Y}$  und  $\text{M} = \text{Tb}$ .

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

1b) 2. Mitteil.: F. Weigel und V. Wishnevsky, Chem. Ber. 102, 5 (1969).

1c) 3. Mitteil.: F. Weigel und V. Wishnevsky, Chem. Ber. 103, 193 (1970).

1d) 4. Mitteil.: F. Weigel und V. Wishnevsky, Chem. Ber. 105, 95 (1972).

Die Meßmethode, bereits früher eingehend beschrieben<sup>1a, 1b)</sup>, beruht wiederum auf der experimentellen Realisierung der Gleichung (2) aus der 3. Mitteilung<sup>1c)</sup>:

$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = K_p(T) \quad (2)$$

Es wurde wiederum die Gewichtszu- bzw. -abnahme eines  $\text{MCl}_3$ -Präparates auf einer *Salvioni*-Quarzfadenwaage gemessen, wobei  $p_{\text{HCl}}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  und die Temperatur vorgegeben wurden. Der durch Gleichung (2) definierte  $K_p$ -Wert wurde durch Eingabeln zwischen einem Maximal- und Minimalwert bestimmt.

## Ergebnisse

### Yttrium(III)-chlorid \*)

Die Messung am  $\text{YCl}_3$  war von uns schon vor längerer Zeit ausgeführt, aber noch nicht veröffentlicht worden, da wir gehofft hatten, auch über analoge Messungen am  $\text{ScCl}_3$  berichten zu können. Diese Messungen am Scandiumsystem erwiesen sich jedoch als unerwartet schwierig, da bei der Hydrolyse nicht das einfache Oxidchlorid  $\text{ScOCl}$  entsteht, sondern komplizierte, noch nicht sehr gut definierte Scandiumoxidchloride mit komplizierterer Stöchiometrie<sup>2)</sup>. Unter den für unsere Messungen gewählten Reaktionsbedingungen entsteht kein röntgenographisch definiertes  $\text{ScCl}_3$ . Wir konnten dasselbe jedoch nach der Methode von *Klemm*<sup>2a)</sup> bei höheren Temperaturen leicht erhalten. Die Untersuchungen an diesem System wurden daher vorläufig zurückgestellt, so daß wir nunmehr nur die Messungen am Yttriumsystem bekanntgeben.

Im System  $\text{YOCl}$  treten unter den von uns gewählten Bedingungen ausschließlich die Verbindungen  $\text{YCl}_3$  und  $\text{YOCl}$  auf, zwischen denen sich das Gleichgewicht einstellt. Die zweite, zum  $\text{Y}_2\text{O}_3$  führende Hydrolysestufe wurde in keinem Fall beobachtet. Sowohl  $\text{YCl}_3$  als auch  $\text{YOCl}$  konnten in den Reaktionsprodukten röntgenographisch nachgewiesen werden.  $\text{YCl}_3$  kristallisiert stets monoklin in der  $\gamma$ -Form der Lanthaniden(III)-chloride<sup>3)</sup>; auf eine Angabe der von uns gemessenen Röntgen-  
daten kann verzichtet werden, da sie weitgehend mit den von *Templeton* und *Carter* publizierten Daten<sup>3,4)</sup> übereinstimmen. Für  $\text{YOCl}$  wurde stets der gleiche tetragonale  $\text{PbFCl}$ -Typ gefunden, der auch bei den Oxidchloriden  $\text{LaOCl} \dots \text{DyOCl}$  beobachtet wird. Eine andere Modifikation wurde nicht gefunden. Auch hier stimmen unsere Röntgen-  
daten sehr gut mit den ASTM-Daten<sup>5)</sup> überein.

Bemerkenswert ist die ungewöhnlich große Reaktionsfreudigkeit der im Hydrolysegleichgewicht  $\text{YCl}_3/\text{YOCl}$  auftretenden Verbindungen. Sie ist wahrscheinlich durch die Sonderstellung des Yttriums gegenüber den „echten“ Lanthaniden bedingt und wesentlich höher als bei jenen. Das Yttriumsystem wurde daher von uns mehrfach

\*) Die Messungen am Yttrium(III)-chlorid wurden im Rahmen der Dissertation von *V. Wishnevsky*, Univ. München 1967, ausgeführt.

2) *R. Holzmann*, München 1970, unveröffentlichte Ergebnisse.

2a) *W. Klemm*, Privatmitteilungen an *F. Weigel* und *R. Holzmann*, 1972.

3) *D. H. Templeton* und *C. F. Carter*, *J. Phys. Chem.* **58**, 940 (1954).

4) ASTM-Karte Nr. 8—253.

5) ASTM-Karte Nr. 12—786.

Tab. 1. Meßwerte zur Ermittlung der thermodynamischen Parameter von Reaktion (I) für  $M = Y$ 

$T$ (K)	$T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	$p_{Luft}$ (Torr)	$p_{HCl}$ (Torr)	$p_{H_2O}$ (Torr)	$K_p$ max $K_p$ min	$K_p$	$\Delta G_p^0$ (kcal/mol) exp.	$\Delta G_p^0$ (kcal/mol) ber.	$\Delta$ (kcal/mol)
884	1.1312	710.4 710.6	508.71 495.98	1.2500 1.2989	272.4 249.2	260.8 ± 11.6	-9.77	-9.78	+0.01
854	1.1710	707.5 707.5	473.44 461.91	1.3920 1.3963	211.9 201.1	206.5 ± 5.40	-9.04	-9.04	± 0
820	1.2195	713.7 713.7	426.48 419.13	1.5753 1.5808	151.9 146.2	149.0 ± 2.85	-8.15	-8.18	+0.03
789	1.2674	728.2 720.0	453.07 423.56	2.3451 2.2190	115.2 106.4	110.8 ± 4.40	-7.38	-7.39	+0.01
748	1.3369	710.0 710.2	335.14 331.53	2.0534 2.0706	71.98 69.85	70.91 ± 1.065	-6.33	-6.33	± 0
723	1.3831	710.0 710.0	297.30 292.45	2.1484 2.1534	54.13 52.26	53.19 ± 0.935	-5.71	-5.70	-0.01
704	1.4205	707.0 707.0	264.38 262.17	2.2266 2.2474	41.30 40.24	40.77 ± 0.530	-5.18	-5.20	+0.02
									Maximalabweichung ± 0.03
									Mittlere Abweichung ± 0.01

anstelle des ursprünglich verwendeten Neodymsystems zur Eichung der Apparatur bei sehr hohen  $K_p$ -Werten, wie bei der Yb- und Lu-Messung<sup>1d)</sup> verwendet. Es diente weiterhin zur Entwicklung derjenigen Meßvariante, bei der  $p_{\text{HCl}} : p_{\text{H}_2\text{O}}$  bei konstanter Thermostatentemperatur langsam verringert wird, während man  $K_p$  durch fortlaufende Analysen bei konstanter Ofentemperatur eingabelt (vgl. hierzu auch Dissertation *V. Wishnevsky*\*).

Tab. 1 gibt die Auswertung der Hydrolysedaten von  $\text{YCl}_3$ , in Tab. 2 finden sich die daraus abgeleiteten thermodynamischen Parameter, die durch numerische Auswertung der Beziehungen (2) bis (5) der 2. Mitteilung<sup>1b)</sup> erhalten wurden. Der Zahlenwert für die Bildungswärme von  $\text{YOCl}$  hängt davon ab, welcher Wert für  $\Delta H_{298}^0 [\text{YCl}_3]$  angesetzt wird. Dementsprechend erhält man die folgenden Werte:

	$\Delta H_{298}^0 [\text{YCl}_3]$ (kcal/mol)	$\Delta H_{298}^0 [\text{YOCl}]$ (kcal/mol)
I	-234.8 <sup>6)</sup>	-234.2
II	-232.697 <sup>7)</sup>	-232.1
III	-239.168 <sup>8)</sup>	-238.6

Der unter III angegebene Wert (-238.6 kcal/mol) scheint gegenwärtig der zuverlässigste zu sein, da er auf den sehr präzisen Messungen von *Montgomery* und *Hubert*<sup>8)</sup> beruht. Für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl}$  wurden die folgenden Bildungswärmen verwendet:

$$\Delta H_{298}^0 [\text{H}_2\text{O}] = -57.8 \text{ kcal/mol}^{9)}$$

$$\Delta H_{298}^0 [\text{HCl}] = -22.1 \text{ kcal/mol}^{9)}$$

Tab. 2. Thermodynamische Parameter der Reaktion (1) mit  $M = \text{Y}$  für  $T = 298 \text{ K}$  und  $T = 785 \text{ K}$

Parameter	
$\Delta G_{785}^0$ (kcal/mol)	-7.3
$\Delta H_{785}^0$ (kcal/mol)	+12.8
$\Delta S_{785}^0$ (cal/mol·Grad)	+25.6
$\Delta G_{298}^0$ (kcal/mol)	+5.7
$\Delta H_{298}^0$ (kcal/mol)	+14.2
$\Delta S_{298}^0$ (cal/mol·Grad)	+28.5
$I$ (cal/mol·Grad)	-47.13

### Terbium(III)-chlorid

Die Messungen am Terbium(III)-chlorid erwiesen sich als ungewöhnlich schwierig. Infolge seines recht niederen Schmelzpunktes (588°C, niedrigster Schmp. in der Reihe der Lanthaniden(III)-chloride) tendiert das  $\text{TbCl}_3$  zum Sintern, was zu einer erheblichen Reaktionsträgheit führt. (Möglicherweise schmelzen auch kleine Bereiche durch Bildung eines Eutektikums zwischen  $\text{TbCl}_3$  und  $\text{TbOCl}$ , wie es auch im System  $\text{PuCl}_3/\text{PuOCl}$ <sup>10)</sup> bei 8.0 mol-%  $\text{PuOCl}$  auftritt.) Auch zunächst reaktionsfähig

6) *H. Bommer* und *E. Hohmann*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **248**, 373 (1941).

7) *F. H. Spedding* und *J. P. Flynn*, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1474 (1954).

8) *R. L. Montgomery* und *T. D. Hubert*, *BM-RI-5659* (1960).

9) *F. D. Rossini*, *D. Wagman*, *W. H. Evans*, *S. Leline* und *I. Jaffe*, *NBS Circular 500*, Part I, 2. Aufl. (Juli 1961).

10) *J. A. Reavis* und *J. A. Leary*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 1205 (1966).

Tab. 3. Meßwerte zur Ermittlung der thermodynamischen Parameter von Reaktion (1) für M = Tb

T (K)	T <sup>-1</sup> (K <sup>-1</sup> )	p <sub>Luft</sub> (Torr)	p <sub>HCl</sub> (Torr)	p <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (Torr)	K <sub>p</sub> max K <sub>p</sub> min	K <sub>p</sub>	ΔG <sub>T</sub> <sup>0</sup> (kcal/mol) exp.	ber.	Δ (kcal/mol)
851	1.1751 · 10 <sup>-3</sup>	717.2 718.5	444.37 424.94	1.451 <sub>0</sub> 1.468 <sub>8</sub>	179.1 161.8	170.4 ± 8.65	-8.68	-8.77	+0.09
835	1.1976 · 10 <sup>-3</sup>	717.7 717.5	504.97 489.02	2.112 <sub>0</sub> 2.110 <sub>8</sub>	158.9 149.1	154.0 ± 4.90	-8.35	-8.30	-0.05
827	1.2092 · 10 <sup>-3</sup>	706.7 706.1	423.72 416.13	1.701 <sub>3</sub> 1.710 <sub>0</sub>	138.9 133.2	136.0 ± 2.85	-8.07	-8.06	-0.01
803	1.2453 · 10 <sup>-3</sup>	713.3 713.5	404.73 375.66	2.054 <sub>9</sub> 2.172 <sub>2</sub>	104.9 85.48	95.4 ± 9.50	-7.27	-7.35	+0.08
781	1.2804 · 10 <sup>-3</sup>	720.3 719.8	358.97 346.98	2.151 <sub>7</sub> 2.236 <sub>4</sub>	78.80 70.83	74.81 ± 3.985	-6.69	-6.70	+0.01
758	1.3193 · 10 <sup>-3</sup>	720.7 721.3	319.74 308.22	2.329 <sub>9</sub> 2.340 <sub>7</sub>	57.74 53.49	55.57 ± 2.170	-6.05	-6.02	-0.03
739	1.3532 · 10 <sup>-3</sup>	716.2 716.0	303.0 <sub>0</sub> 295.5 <sub>6</sub>	3.015 <sub>1</sub> 2.981 <sub>9</sub>	40.07 38.55	39.31 ± 0.760	-5.39	-5.44	+0.05

Maximalabweichung: +0.09  
Mittlere Abweichung: ±0.05

scheinende Proben zeigten häufig nach Beginn des Versuches bald eine starke Reaktionsträgheit, die so weit ging, daß nach 2–3 h Versuchsdauer häufig die Reaktionsrichtung nicht mehr feststellbar war. Durch diesen Effekt und den Schmp. von  $\text{TbCl}_3$  konnten die Versuche nur bis auf eine Maximaltemperatur von 851 K ausgedehnt werden, schon bei 856–857 K war weitgehende Sinterung eingetreten. Über die gleichen Schwierigkeiten berichtete auch *Koch*, der im Rahmen seiner Dissertation<sup>11)</sup> auch Messungen über die Dampfphasenhydrolyse des Terbium(III)-chlorids untersuchte, die Ergebnisse aber dann nicht veröffentlichte.

Die Reaktionsträgheit des Systems manifestiert sich bereits bei der Darstellung von  $\text{TbCl}_3$  aus  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  vor Beginn des Versuches. Das tiefbraune  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  überzieht sich zunächst mit einer dünnen Schicht von Chlorierungsprodukten, durch die weiteres Chlorierungsagens nur schwer einzudiffundieren scheint.

Durch ein besonderes Präparationsverfahren gelang es uns jedoch, ein Oxid zu erhalten, das zumindest für die Dauer einer Meßreihe reaktionsfähig blieb: Man bringt zu diesem Zweck auf die Waagschale des Reaktionsgefäßes die gewünschte Menge des trockenen Oxalates, das zunächst bei 500–520°C in situ zum Oxid abgebaut wird. Das Abbauprodukt wird sofort weiter zum Trichlorid chloriert. Die röntgenographische Kontrolle der einzelnen Reaktionsprodukte zeigte, daß tatsächlich das Oxalat zum Oxid abgebaut wird, das dann ins Trichlorid übergeht.

Bei den endgültigen  $\text{TbCl}_3$ -Hydrolyseversuchen wurde für Meßpunkte *unterhalb* von  $T \approx 780$  K (510°C) die Präparation bei 510°C ausgeführt, dann in wenigen Minuten der Ofen auf die gewünschte Meßtemperatur abgekühlt; für Meßpunkte *oberhalb* von 510°C wurde bei 510°C präpariert, dann die Temperatur bis zur gewünschten Meßtemperatur gesteigert.

Bei Einhaltung der im letzten Abschnitt beschriebenen Bedingungen gelang es – trotz gelegentlich eintretender Reaktionsträgheit – die Hydrolysekurve des  $\text{TbCl}_3$  recht genau zu vermessen und die Werte von *Koch*<sup>11)</sup> zu revidieren.

Die Dampfphasenhydrolyse von  $\text{TbCl}_3$  unter den von uns gewählten Bedingungen führt stets auf ein Gleichgewicht zwischen  $\text{TbCl}_3$  und  $\text{TbOCl}$ . Ein anderes Oxidchlorid oder  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  tritt nicht auf. Vom  $\text{TbCl}_3$  wurde stets die orthorhombische Form<sup>12)</sup> beobachtet. Das als Hydrolyseprodukt auftretende  $\text{TbOCl}$  ist stets tetragonal,  $\text{PbFCl}$ -Typ, wie auch die benachbarten Lanthaniden(III)-oxidchloride. Eine andere Modifikation, wie sie bei Er, Tm, Yb und Lu auftritt, wurde nie beobachtet. Tab. 3 gibt eine Übersicht über die Hydrolysedaten von  $\text{TbCl}_3$ , in Tab. 4 sind die sich aus den Daten von Tab. 3 ergebenden thermodynamischen Parameter zusammengestellt.

Aus diesen Daten und bei Verwendung des von *Stuve*<sup>13)</sup> gemessenen Wertes für die Bildungswärme des Terbium(III)-chlorids  $\Delta H_{298}^0 [\text{TbCl}_3] = -238.33 \pm 1.50$  kcal/mol und der Bildungswärmen für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl}$  nach *Rossini*<sup>9)</sup> erhielten wir für die Bildungswärme des Terbiumoxidchlorids:

$$\Delta H_{298}^0 [\text{TbOCl}] = -234.0 \text{ kcal/mol}$$

<sup>11)</sup> C. W. Koch, Dissertation Univ. Berkeley 1953, UCRL-2286.

<sup>12)</sup> J. D. Forrester, A. Zalkin, D. H. Templeton und J. C. Wallmann, Inorg. Chem. 3, 185 (1964).

<sup>13)</sup> J. M. Stuve, BM-RI 7046 (1967).

Tab. 4. Thermodynamische Parameter der Reaktion (1) mit  $M = \text{Tb}$  für  $T = 298 \text{ K}$  und  $T = 785 \text{ K}$ 

Parameter	
$\Delta G_{785}^0$ (kcal/mol)	-6.8
$\Delta H_{785}^0$ (kcal/mol)	+16.5
$\Delta S_{785}^0$ (cal/mol·Grad)	+29.7
$\Delta G_{298}^0$ (kcal/mol)	+8.2
$\Delta H_{298}^0$ (kcal/mol)	+17.9
$\Delta S_{298}^0$ (cal/mol·Grad)	+32.6
$I$ (cal/mol·Grad)	-51.33

Tab. 5. Auswertung des Röntgendiagramms von  $\text{TbCl}_3$  ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Ni-Folie vor dem Film) mit Hilfe der folgenden Gitterkonstanten:  $a = 3.85 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.81 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.62 \text{ \AA}$ ,  $\text{PuBr}_3$ -Typ, Raumgruppe  $D_{2h}^{17}$ - $Cmcm$  orthorhombisch, 4 Einheiten in der Elementarzelle

Nr.	$I$	$\Theta_{\text{kor.}}$	$\sin^2\Theta_{\text{gem.}}$	$\sin^2\Theta_{\text{ber.}}$	$\Delta \cdot 10^4$	$hkl$
1	8	7.47	0.0170	0.0170	$\pm 0$	020
2	4	10.32	0.0321	0.0320	-1	002
3	5 br	12.74	0.0486	{ 0.0479 0.0490	{ -7 +4	{ 102 022
4	5 br	13.24	0.0524	0.0521	-3	111
5	2	16.04	0.0763	{ 0.0761 0.0762	{ -2 -1	{ 041 112 013
6	10	16.99	0.0854	0.0861	+7	131
7	1	17.40	0.0894	0.0890	-4	023
8	4	18.54	0.1008	0.1001	-7	042
9	8	20.01	0.1170	0.1161	-9	113
10	1	21.26	0.1315	0.1320	+5	014
11	1	22.52	0.1467	0.1464	-3	150
12	4	23.00	0.1527	0.1534	+7	060
13	1	23.88	0.1639	0.1638	-1	210
14	1	24.98	0.1783	{ 0.1783 0.1784	{ $\pm 0$ +1	{ 152 053
15	2-3	25.53	0.1857	0.1853	-4	062
16	1	25.98	0.1919	0.1915	-4	202
17	1	26.53	0.1995	0.1998	+3	005
18	1-2	27.18	0.2087	0.2087	$\pm 0$	070
19	2	29.90	0.2485	0.2486	+1	170

In Tab. 5 sind die Röntgendaten für das von uns erhaltene  $\text{TbCl}_3$  zusammengestellt. Bei der Indizierung ergaben sich dabei für die Gitterkonstanten  $b$  und  $c$  Werte, die um  $0.1 \text{ \AA}$  von den von *Templeton* und Mitarb. angegebenen Werten abwichen. Die Ursache dieser Diskrepanz wurde nicht weiter untersucht.

## Diskussion und Ergebnisse

Mit den vorliegenden Messungen sind die Dampfphasenhydrolyseuntersuchungen an Lanthaniden(III)-chloriden bis auf Ce und Eu im wesentlichen abgeschlossen.  $\text{CeCl}_3$  und  $\text{EuCl}_3$  sollen zu einem späteren Zeitpunkt mit speziell dafür zu entwickelnden Methoden gesondert untersucht werden.

Zu den im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausgeführten Messungen ist folgendes zu sagen:

1) Die  $\ln K_p = f(T^{-1})$ -Gerade für  $\text{YCl}_3$  liegt zwischen der Hydrolysegeraden für  $\text{HoCl}_3$  und derjenigen für  $\beta\text{-DyCl}_3$ . Die Steigung ist etwas flacher als diejenige der Nachbargeraden. Anomalien irgendwelcher Art wurden nicht beobachtet. Die Reaktion erfolgte, wie bereits erwähnt, trägheitsfrei.

2) Die  $\ln K_p = f(T^{-1})$ -Gerade für  $\text{TbCl}_3$  liegt zwischen derjenigen für  $\beta\text{-DyCl}_3$  und derjenigen für  $\text{GdCl}_3$ . Die von uns gemessenen Daten zeigen geringere Streuung als die von *Koch*<sup>11)</sup> gemessenen, innerhalb der Fehlergrenzen besteht jedoch mit den höherliegenden Punkten von *Koch* Übereinstimmung. Eine Oxidation von  $\text{Tb}^{3+}$  zu  $\text{Tb}^{4+}$ , die theoretisch denkbar gewesen wäre, wurde in keinem Fall beobachtet. Die Reaktion erfolgte häufig sehr träge, was die Messungen langwierig und schwierig machte. Der  $\Delta H_{298}^0$ -Wert von *Koch* (20.2 kcal/mol) ist im Vergleich zu den  $\Delta H_{298}^0$ -Werten der Nachbareremente etwas zu hoch, unser Wert  $\Delta H_{298}^0 = 17.9$  kcal/mol fügt sich jedoch zwanglos ein.

3) Zwischen  $\Delta G_T^0(\text{gem.})$  und  $\Delta G_T^0(\text{ber.})$  besteht sowohl beim  $\text{YCl}_3$  als auch beim  $\text{TbCl}_3$  sehr gute Übereinstimmung. Die Gleichungen von *Broido*, *Koch* und *Cunningham* für  $\Delta G_T^0(\text{ber.})$  und  $\Delta C_p$  sind also auch auf  $\text{YCl}_3$  und  $\text{TbCl}_3$  anwendbar.

4) Die gemessenen Entropiewerte liegen in der richtigen Größenordnung. Nach der Regel von *Latimer*<sup>14)</sup> ergibt sich für die Erwartungswerte der Entropie  $\Delta S_{298}^0$ :

	M = Y	M = Tb
$S_{298}^0$ [MOCl] (cal/mol·Grad)	19.4	21.7
+ $S_{298}^0$ [2HCl] (cal/mol·Grad)	89.2 <sup>9)</sup>	89.2 <sup>9)</sup>
- $S_{298}^0$ [MCl <sub>3</sub> ] (cal/mol·Grad)	32.7	35.0
- $S_{298}^0$ [H <sub>2</sub> O] (cal/mol·Grad)	45.1 <sup>9)</sup>	45.1 <sup>9)</sup>
= $\Delta S_{298}^0$ (cal/mol·Grad)	30.8	30.8
$\Delta S_{298}^0$ (exp.) (cal/mol·Grad)	29.1	32.6
Differenz	-1.7	+1.8

Herrn Prof. Dr. D. H. Templeton, Lawrence Berkeley Laboratory und Chemistry Department, Univ. of California, Berkeley, und Herrn Dr. C. W. Koch, Chemistry Department, Univ. of California, Berkeley, danken wir für wertvolle Diskussionen und für die Überlassung von Pulverdaten von  $\text{TbCl}_3$ ; dem Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft, der Kommission für Transuranforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit; Fräulein Helga Zebisch für die Mitwirkung bei den teilweise sehr langwierigen und besonders beim Tb mühsamen Versuchen.

<sup>14)</sup> W. M. Latimer, Oxidation Potentials, 2nd Ed., 4th Printing, S. 359 ff., Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1959.

## Experimenteller Teil

### *Ausgangsmaterialien*

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

*Yttrium*:  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99.9%) der Firma Kurt Rasmus, Hamburg.

*Terbium*:  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (99.9%) der Firma Kurt Rasmus, Hamburg.

*HCl-Gas*: Handelsübliches Bomben-HCl.

*N<sub>2</sub>-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* und Herrn *W. Schuster* spektrographisch nach der Kupferfunkenmethode auf Reinheit geprüft. Die angegebene Reinheit von 99.9% konnte für alle Präparate bestätigt werden.

### *Apparatives*

Die Dampfphasenhydrolysemessungen wurden in der in Abb. 1 der 2. Mitteil.<sup>1b)</sup> beschriebenen Apparatur ausgeführt. Arbeits- und Analysenmethoden waren die gleichen wie dort beschrieben, doch wurden Thermostaten- und Ofentemperaturen den hier geforderten Bedingungen angepaßt und so eingestellt, daß sie den hier zu realisierenden  $K_p$ -Werten entsprachen.

[70/73]