

# Die Abbaustufen von Tetrahydrofuranverbindungen der Seltenerdechloride

Von

K. Rossmannith und C. Auer-Welsbach \*

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 27. Januar 1965)

Die Ermittlung der Abbaustufen von Seltenerdechlorid-Tetrahydrofuran-(*THF*)-Verbindungen durch „isothermen kinetischen Abbau“ bestätigte die früher auf Grund der Zusammensetzung und Löslichkeit in *THF* getroffene Gruppeneinteilung. Die Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{MeCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$  ergaben eine Zwischenstufe  $\text{MeCl}_3 \cdot 0,5 \text{ THF}$ , die der Formel  $\text{MeCl}_3 \cdot 3,3\text{—}3,6 \text{ THF}$  je eine Phase  $\text{MeCl}_3 \cdot \text{THF}$  und  $\text{MeCl}_3 \cdot 0,5 \text{ THF}$ . Abweichend verhielten sich die Addukte von La, Ce und Yb. Die Dampfdruckwerte von  $\text{PrCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$  und  $\text{NdCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$  wurden bei verschiedenen Temperaturen gemessen und daraus die jeweilige Zersetzungsenthalpie bestimmt. Durch direktes Erhitzen im Hochvakuum konnte das *THF* aus allen Verbindungen (außer der des Yb) völlig entfernt werden.

The isothermally determined degradation steps of the compounds of the chlorides of the rare earths with tetrahydrofurane (*THF*) correspond with the grouping which had already been found following their composition and solubilities in *THF*. The compounds of the composition  $\text{MeCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$  gave an intermediate  $\text{MeCl}_3 \cdot 0.5 \text{ THF}$ , the compounds  $\text{MeCl}_3 \cdot 3.3\text{—}3.6 \text{ THF}$  formed the intermediate phases  $\text{MeCl}_3 \cdot \text{THF}$  and  $\text{MeCl}_3 \cdot 0.5 \text{ THF}$ . The adducts of La, Ce and Yb did not correspond to this generalisation. The vapor pressures above  $\text{PrCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$  and  $\text{NdCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$  were determined at different temperatures, and the corresponding enthalpies of decomposition were calculated. Heating in a high vacuum completely removes all *THF* except from the Yb compounds.

---

\* Frau Prof. Dr. E. Cremer zum Geburtstag gewidmet.

In der voranstehenden Arbeit wurde festgestellt, daß die Verbindungen der Seltenerdchloride mit Tetrahydrofuran (*THF*) nach ihrer analytisch gefundenen Zusammensetzung und nach ihrer Löslichkeit in *THF* in verschiedene Gruppen zerfallen: Die Verbindungen des Lanthans und Cers hatten 1,4—1,5 Mol *THF* je Mol Erdchlorid, die von Praseodym, Neodym, Samarium und Gadolinium (erste Hauptreihe) je 2 Mol, die Chloride von Dysprosium, Holmium, Yttrium und Erbium je 3,3—3,6 Mol (zweite Hauptreihe) und die Ytterbiumverbindung 2,9 Mol. Entsprechend den verschiedenen Bodenkörpertypen zeigten diese Gruppen auch deutlich verschiedene Löslichkeitswerte in *THF*. Aufgabe der vorliegenden Arbeit sollte es sein, diese bemerkenswerten Unterschiede innerhalb der Lanthanidenreihe durch Abbaustudien näher zu untersuchen, weiter sollte durch einzelne Dampfdruckmessungen Aufschluß über die Festigkeit der *THF*-Bindung erhalten werden und endlich waren die Bedingungen für die vollständige Entfernung des Lösungsmittels zu finden.

Es zeigte sich, daß der übliche isotherme Abbau für unsere Verbindungen nicht geeignet ist, da hierbei die Abgabe des Lösungsmittels außerordentlich langsam erfolgt, sodaß während dieser langen Zeiträume in der Wärme Zersetzungsreaktionen des *THF* mit dem Seltenerdchlorid unvermeidlich sind. Um diese Zersetzung zu vermeiden, muß der Abbau stets so durchgeführt werden, daß die erhitzte Substanz nur mit *THF* von sehr geringem Druck in Berührung kommt. Nach verschiedenen Versuchen bewährte sich hier eine Methode, welche auf der Geschwindigkeit der Lösungsmittelabgabe beruht, wobei durch Kühlung eines Teils der vorher evakuierten Apparatur laufend *THF* ausgefroren und in bestimmten Zeitabständen gemessen wird. Werden die bei der gewählten Temperatur in der Zeiteinheit abgegebenen Lösungsmittelmengen gegen die Gesamtmenge aufgetragen, so ergeben sich charakteristische Kurven, aus denen sich die Zusammensetzung des nächstniedrigen Solvats recht genau ergibt (dessen Abbau kann gegebenenfalls bei höherer Temperatur weiter untersucht werden). Voraussetzung für dieses Verfahren des „isothermen kinetischen Abbaus“ ist ein genügender Dampfdruckunterschied der einzelnen Stufen und damit im allgemeinen ein genügender Unterschied in der Abbaugeschwindigkeit bei einer bestimmten Temperatur. Die Methode dürfte auch in anderen, ähnlich gelagerten Fällen brauchbare Ergebnisse liefern. Bei der Anwendung auf die *THF*-Verbindungen der Seltenerdchloride wurden folgende Resultate erzielt:

$\text{LaCl}_3 \cdot 1,36 \text{ THF}$  ging direkt in das lösungsmittelfreie Chlorid über, ohne daß eine intermediäre Phase festgestellt werden konnte, wogegen  $\text{CeCl}_3 \cdot 1,46 \text{ THF}$  eine Zwischenverbindung  $\text{CeCl}_3 \cdot 0,75 \text{ THF}$  ergab. Die Verbindungen der ersten Hauptreihe  $\text{MeCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$  (es wurden die Addukte von Praseodym-, Neodym- und Samariumchlorid untersucht) gaben bei Abbaupertemperaturen um  $110^\circ$  zunächst 1,5 Mol *THF* ab; die zurückblei-

bende Verbindung  $\text{MeCl}_3 \cdot 0,5 \text{ THF}$  ließ sich nur im Falle des Praseodymadduktes bei höherer Temperatur zum solvatreien Chlorid abbauen, bei den andern trat rasch Zersetzung ein. Unter den gewählten Bedingungen konnte eine Verbindung  $\text{MeCl}_3 \cdot \text{THF}$  nirgends nachgewiesen werden.

Wesentlich anders verhielten sich die Verbindungen der zweiten Hauptreihe  $\text{MeCl}_3 \cdot 3,3\text{--}3,6 \text{ THF}$  (untersucht wurden die Solvate von Dysprosium- und Erbiumchlorid). Die Abbaustufen waren hier infolge der offensichtlich ähnlicheren Dampfdruckwerte der einzelnen Phasen wesentlich undeutlicher zu sehen als bei den bisher untersuchten Verbindungen: sie sind daher mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Schon bei Temperaturen um  $50^\circ$  führte der Abbau zu Solvaten der Zusammensetzung  $\text{MeCl}_3 \cdot \text{THF}$ , die bei höheren Abbaustemperaturen in Verbindungen der ungefähren Zusammensetzung  $\text{MeCl}_3 \cdot 0,5 \text{ THF}$  übergingen; beim Versuch eines weiteren Abbaus trat Zersetzung ein. Unter den gewählten Bedingungen waren dies die einzigen Zwischenverbindungen; insbesondere konnte eine Phase  $\text{MeCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$  in keinem Falle nachgewiesen werden. Die eigentlichen Verbindungen der zweiten Hauptreihe dürften daher die Zusammensetzung  $\text{MeCl}_3 \cdot 3,5$  oder  $4 \text{ THF}$  gehabt haben und waren bei der Trocknung etwas abgebaut worden, was bei ihrem hohen Dampfdruck verständlich ist. Schließlich verhielt sich  $\text{YbCl}_3 \cdot 2,9 \text{ THF}$  abweichend; zunächst bildete sich  $\text{YbCl}_3 \cdot 0,75 \text{ THF}$ , das bei höherer Temperatur eine Verbindung mit  $0,20\text{--}0,25 \text{ THF}$  lieferte, die sich bei weiterem Erhitzen unter Schwarzfärbung zersetzte. Die Untersuchung der Abbaustufen der Seltenerdchlorid-*THF*-Addukte bestätigte also die Gruppeneinteilung, die sich schon aus der analytischen Zusammensetzung und der Löslichkeit ergeben hatte.

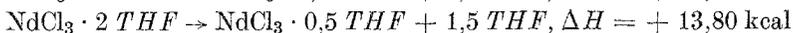
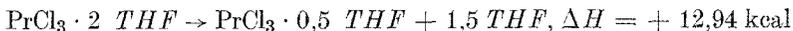
Bei Versuchen zur Dampfdruckmessung ausgewählter Systeme in Abhängigkeit von der Temperatur ergaben die Verbindungen der zweiten Hauptreihe Schwierigkeiten durch ihren schon bei Raumtemperatur hohen Dampfdruck und die besonders langsame Gleichgewichtseinstellung. Bei  $\text{SmCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$  und  $\text{GdCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$ , die nach ihrem Verhalten stets eindeutig zur ersten Hauptreihe gehört hatten, zeigte sich eine interessante Erscheinung: wurden diese durch Abpumpen des *THF* bei erhöhter Temperatur, Aufkondensieren von *THF* und Entfernen des überschüssigen Lösungsmittels bei Raumtemperatur für die Dampfdruckbestimmung „aktiviert“, so verhielten sie sich danach wie Verbindungen der zweiten Hauptreihe; sie gaben bereits beim Abfrieren bei Raumtemperatur Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{SmCl}_3 \cdot \text{THF}$  und  $\text{GdCl}_3 \cdot \text{THF}$ . Wurden sie jedoch erhitzt, so wandelten sie sich offenbar langsam in die bei höherer Temperatur stabilen Formen um, da keine konstanten Dampfdruckwerte erhalten werden konnten.

Von der ersten Hauptreihe eigneten sich daher für Dampfdruckmessungen nur die Verbindungen des Praseodyms und des Neodyms. Es

wurde viel Sorgfalt auf die Erzielung wohl definierter, aktiver Verbindungen verwendet; aus der Temperaturabhängigkeit der Drucke ergaben sich mit Hilfe der *Clausius—Clapeyronschen* Gleichung

$$\log p_2 1,5 - \log p_1 1,5 = \frac{\Delta H}{4,57} (1/T_1 - 1/T_2)$$

zwischen 60 und 80° folgende Werte:



Das *THF* ist bei den Vertretern der ersten Hauptreihe also verhältnismäßig fest gebunden, wobei die Bindungsfestigkeit mit steigendem Atomgewicht zunimmt, wie wegen der Lanthanidenkontraktion zu erwarten ist. In der zweiten Hauptreihe ist hingegen die Bindungsfestigkeit wesentlich geringer anzunehmen, wie der schon bei Raumtemperatur beträchtliche Dampfdruck beweist.

Bei der Untersuchung der Bedingungen für die völlige *THF*-Entfernung konnte festgestellt werden, daß alle untersuchten Verbindungen bis auf *eine* beim direkten Erhitzen an der Hochvakuumpumpe das Lösungsmittel ohne Zersetzung vollständig abgaben; Zersetzung trat stets ein beim Addukt des Ytterbiums. Die Verbindung  $\text{GdCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$  konnte vom *THF* nur befreit werden, wenn sie vorher durch teilweises Abpumpen des Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur und Wiederaufkondensieren von *THF* vorbehandelt worden war, eine weitere Stütze für die erwähnte Umwandlung. Die Möglichkeit der vollständigen Entfernung des *THF* durch Erhitzen im Hochvakuum ist für präparative Zwecke von Bedeutung, da die nach der Ammonchloridmethode hergestellten wasserfreien Chloride, insbesondere die der Yttererden, Oxidchlorid enthalten; dieses wird bei der Umwandlung in die *THF*-Verbindungen entfernt, da es in *THF* nicht löslich ist. Durch Abbau des *THF* kann dann reines, solvatreies Chlorid erhalten werden.

Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. *A. Brukl*, danken wir herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein förderndes Interesse.

### Experimenteller Teil

Die Herstellung, Handhabung und Analyse der Erdchlorid-*THF*-Verbindungen ist in der vorhergehenden Arbeit beschrieben worden. Für den isothermen kinetischen Abbau diente ein Abbaukölbchen mit langem Hals, das über einen Hahn mit dem Hauptvolumen verbunden war; dieses trug einen langen, schmalen Kühlfinger und ein Hg-Manometer und war über einen weiteren Hahn mit einer Hg-Dampfstrahl-Diffusionspumpe verbunden. Alle Volumina waren genau bekannt; die Schiffe und Hähne wurden mit

Apiezon M oder L gedichtet. Die Erhitzung der Probe erfolgte mit einer elektrischen Heizhaube, die mit Hilfe eines Reglers über längere Zeit auf recht konstanter Temperatur gehalten werden konnte. Die angegebenen Abbautemperaturen beziehen sich stets auf die Außenseite des Kölbchens.

### Allgemeine Durchführung

Das zu untersuchende Solvat wurde im Schutzkasten in das tarierte Abbaukölbchen eingebracht, dieses gewogen, eingekühlt, kurz ausgepumpt, darauf der Hahn am Kölbchen geschlossen und die übrige Apparatur gut evakuiert; dann wurde die Verbindung zur Pumpe geschlossen, der Hahn am

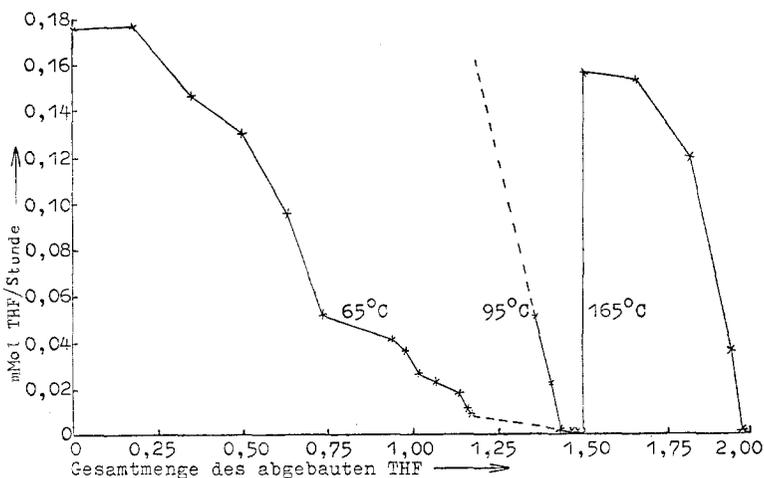


Abb. 1

Zersetzungskölbchen geöffnet, das Präparat auf die gewünschte Abbautemperatur gebracht und der Kühlfinger mit Alkohol—Trockeneis gekühlt. In regelmäßigen Zeitabständen wurde die Verbindung zum Abbaukölbchen unterbrochen; wir ließen die Flüssigkeit im Kühlfinger verdampfen und bestimmten ihre Menge durch Druckmessung mit dem angeschlossenen Hg-Manometer.

#### Abbau von $\text{PrCl}_3 \cdot 2,00 \text{ THF}$

Der Einsatz betrug 1,37 mMol (alle Einsätze lagen zwischen 1,3 und 1,7 mMol). Die erste Phase wurde bei 95°C abgebaut; folgende Abbautgeschwindigkeiten wurden gemessen:

Stdn.	mMol THF/Std.	Stdn.	mMol THF/Std.	Stdn.	mMol THF/Std.
1	1,356	18	0,0022	26	0,0003
1	0,0520	6	0,0010	28	0,0002
1	0,0230	18	0,0005	48	< 10 <sup>-4</sup>

Sie sind in der Abbildung gegen die Gesamtmolmenge THF je Mol eingesetzter Verbindung aufgetragen. Insgesamt waren 1,50 Mol THF je

Mol  $\text{PrCl}_3$  abgegeben worden, die Restverbindung war also  $\text{PrCl}_3 \cdot 0,50 \text{ THF}$ . Die Temp. wurde auf  $165^\circ$  erhöht, bis wieder eine nennenswerte Abbau-geschwindigkeit auftrat, und der Abbau fortgesetzt:

Stdn.	mMol <i>THF</i> /Stde.	Stdn.	mMol <i>THF</i> /Stde.
1	0,1570	1	0,0370
1	0,1540	17	0,0010
1	0,1200	72	$< 10^{-4}$

Die *THF*-Abgabe war praktisch vollständig (99,8% des eingesetzten *THF*); das Chlorid hatte eine etwas hellere Farbe und löste sich in Wasser ohne nennenswerten Rückstand. Durch einen zweiten Abbau bei  $65^\circ$  (er ist in der Abbildung ebenfalls eingetragen) wurde bestätigt, daß bei der Zusammensetzung  $\text{PrCl}_3 \cdot \text{THF}$  keine Verbindung auftritt. Die folgenden Abbauversuche wurden analog durchgeführt und werden nur kurz wiedergegeben.

#### Abbau von $\text{LaCl}_3 \cdot 1,36 \text{ THF}$

Bei einer Abbautemp. von  $130^\circ \text{C}$  ging die *THF*-Abgabe ohne Zwischenstufe allmählich zurück; nach 283 Stdn. kamen weniger als  $10^{-4}$  mMol *THF*/Stde. 99,1% des *THF* wurden abgegeben.

#### Abbau von $\text{CeCl}_3 \cdot 1,46 \text{ THF}$

Die Abbautemp. der ersten Phase betrug  $95^\circ \text{C}$ ; nach 238 Stdn. wurden weniger als  $10^{-4}$  mMol *THF*/Stde. abgegeben, zurück blieb  $\text{CeCl}_3 \cdot 0,77 \text{ THF}$ , das bei  $165^\circ \text{C}$  weiter abgebaut wurde. Nach 90 Stdn. kamen weniger als  $10^{-4}$  mMol *THF*/Stde. 98,4% des *THF* wurden abgegeben.

#### Abbau von $\text{NdCl}_3 \cdot 1,99 \text{ THF}$

Die Abbautemp. der ersten Phase betrug  $100^\circ \text{C}$ ; nach 190 Stdn. kamen weniger als  $10^{-4}$  mMol *THF*/Stde., die Restverbindung war  $\text{NdCl}_3 \cdot 0,50 \text{ THF}$ . Nach Temperaturerhöhung begann dieses *THF* abzugeben, jedoch trat rasch Zersetzung ein unter Braunfärbung der Substanz, Gasabgabe (bei  $-78^\circ$  nicht kondensierbar) und Flüssigkeitsbildung. Bei  $300^\circ$  destillierte ein sehr schwerflüchtiges, gelbgrünes Öl. Die Restsubstanz hinterließ beim Lösen in  $\text{HNO}_3$  braunschwarze Flocken, die Analyse ergab einen Mindergehalt von 10 Rel.% Cl. Ein Kontrollabbau bei  $70^\circ$  bestätigte, daß die 1,5 Mol *THF* ohne Zwischenstufe abgegeben werden.

#### Abbau von $\text{SmCl}_3 \cdot 1,98 \text{ THF}$

Die Abbautemp. betrug  $105^\circ$ ; nach 150 Stdn. kamen weniger als  $10^{-4}$  mMol *THF*/Stde. Restsubstanz war  $\text{SmCl}_3 \cdot 0,48 \text{ THF}$ ; weiterer Abbau wurde nach den Erfahrungen beim Nd nicht versucht. Ein Kontrollversuch bei  $75^\circ$  bestätigte, daß keine Verbindung  $\text{SmCl}_3 \cdot \text{THF}$  gebildet wird.

#### Abbau von $\text{DyCl}_3 \cdot 3,45 \text{ THF}$

Die Abbautemp. lag bereits bei  $50^\circ \text{C}$ . Zu Beginn des Versuches mußte das Abbaukölbchen sehr gut gekühlt werden, um beim erstmaligen Evakuieren *THF*-Verluste zu vermeiden. Nach 218 Stdn. kamen nur mehr  $2 \cdot 10^{-4}$  mMol *THF*/Stde. die Restverbindung war  $\text{DyCl}_3 \cdot 0,98 \text{ THF}$ . Sie wurde bei  $130^\circ$  weiter abgebaut, bis nach 130 Stdn. nur mehr  $2 \cdot 10^{-4}$  mMol/Stde. abgegeben wurden; als Restverbindung verblieb  $\text{DyCl}_3 \cdot 0,47 \text{ THF}$ . Weiter erfolgte

bereits bei 140—150° Zersetzung unter Braunfärbung. Ein Kontrollabbau bei 30° zeigte, daß unter den gewählten Bedingungen offensichtlich keine weitere Zwischenverbindung entsteht.

#### *Abbau von $\text{ErCl}_3 \cdot 3,47 \text{ THF}$*

Die Abbautemp. betrug 65° C, nach 195 Stdn. kamen nur mehr  $2 \cdot 10^{-4}$  mMol *THF*/Stde; die Restverbindung  $\text{ErCl}_3 \cdot 0,99 \text{ THF}$  wurde bei 140° weiter abgebaut, bis nach 235 Stdn. nur mehr  $2 \cdot 10^{-4}$  mMol *THF*/Stde. abgegeben wurden. Als Restverbindung verblieb  $\text{ErCl}_3 \cdot 0,48 \text{ THF}$ , das sich bereits oberhalb 150° zu zersetzen begann. Ein Kontrollversuch bei 38° bestätigte, daß unter den gewählten Bedingungen keine weitere Phase gebildet wird.

#### *Abbau von $\text{YbCl}_3 \cdot 2,92 \text{ THF}$*

Die Abbautemp. betrug 75° C; nach 189 Stdn. kamen nur mehr  $3 \cdot 10^{-4}$  mMol *THF*/Stde., Restverbindung war  $\text{YbCl}_3 \cdot 0,73 \text{ THF}$ . Diese wurde bei 130° weiter abgebaut, bis nach 112 Stdn. nur mehr  $3 \cdot 10^{-4}$  mMol *THF*/Stde. abgegeben wurden. Als Restverbindung blieb  $\text{YbCl}_3 \cdot 0,22 \text{ THF}$  zurück, das sich ab 200° unter Schwarzfärbung und Bildung von nicht kondensierbarem Gas zersetzte.

#### *Apparatur zur Dampfdruckbestimmung*

Wegen der langen Dauer der Druckeinstellungen wurden zwei Apparaturen gleichzeitig verwendet, von denen jede aus einem Abbaukölblehen mit Hahn und einem mit Hg-Manometer (und außerdem Kühlfinger und Zusatzgefäß) versehenen Rohr bestand; sie standen über je einen Hahn mit der HV-Pumpe in Verbindung. Beide Kölblehen befanden sich in demselben Ultrathermostaten (Gebr. Haake NBe), dessen Temperaturkonstanz besser als  $\pm 0,1^\circ$  war (Ölfüllung Shell Voluta 45, Flammpt. 210°). Die Hg-Manometer, deren Vergleichsschenkel evakuiert werden konnten, wurden mit einem schwenkbaren Meßmikroskop der Fa. Pye bei Beleuchtung der Kuppe von hinten auf 0,01 mm abgelesen.

#### *Dampfdruckmessungen an $\text{PrCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$ und $\text{NdCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$*

Die im Schutzkasten eingefüllten Substanzen wurden zunächst durch teilweises Abpumpen und Wiederaufkondensieren des Lösungsmittels aktiviert (der Vorgang wurde wiederholt), da hierdurch eine schnellere Dampfdruckeinstellung zu erfolgen schien. Es war nun sehr wichtig, das überschüssige Lösungsmittel völlig zu entfernen, möglichst ohne die Verbindung selbst abzubauen, da an *THF* bereits etwas verarmte Produkte eine wesentlich langsamere Dampfdruckeinstellung zeigen. Das geschah durch einwöchiges vorsichtiges Abfrieren bei Raumtemp. (RT). Zur Prüfung wurden die Kölblehen auf 60° erwärmt, wobei sich ein Dampfdruck einstellte, der nach Entfernung der Heizung innerhalb weniger Min. wieder völlig zurückging. Mit diesen Präparaten wurden nun die Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen gemessen, wobei sich jeder Druckwert 4—6 Wochen einstellen konnte. Eine gewisse Schwierigkeit bereiteten Schwankungen der Raumtemp.; vergleichende Messungen mußten daher bei stets gleicher RT vorgenommen werden. Nach jeder Dampfdruckmessung wurde das Lösungsmittel wieder auf die Präparate zurückkondensiert, um eingedrungene Luft messen und korrigieren zu können (diese betrug jedoch maximal 0,05 Torr). Nach jeder Messung wurde außer-

dem der Nullpunkt der Manometer bestimmt und die Messung auf diesen bezogen. Die Dampfdruckmessungen ergaben folgende Werte:

	$\text{PrCl}_3 \cdot 2 \text{THF}$	$\text{NdCl}_3 \cdot 2 \text{THF}$
60°	6,25 Torr	4,70 Torr
70°	9,28 Torr	7,13 Torr
80°	13,07 Torr	10,34 Torr

Die nach den Druckmessungen analysierten Präparate ergaben jedes fast 2 Mol *THF*; es war also gelungen, das überschüssige Lösungsmittel zu entfernen, ohne das Produkt nennenswert abzubauen.

Aus  $\Delta H = -4,57 \cdot 1,5 \cdot \frac{\Delta \log p}{\Delta 1/T}$  ergaben sich 12,94 bzw. 13,80 kcal für die Enthalpiedifferenz zwischen  $\text{MeCl}_3 \cdot 2 \text{THF}$  und  $\text{MeCl}_3 \cdot 0,5 \text{THF}$ .

#### *Direkter Abbau der THF-Verbindungen*

Da es bei der Nd-Verbindung und bei den folgenden beim isothermen kinetischen Abbau nicht gelungen war, das *THF* ohne Zersetzung vollständig zu entfernen, versuchten wir, dies durch direktes Erhitzen an der HV-Pumpe zu erreichen. Das Abbaukölbchen wurde im Schutzkasten mit etwa 1 mMol Substanz beschickt und bei RT evakuiert, bis der mit einem *McLeod*-Manometer kontrollierte Druck mindestens  $10^{-5}$  Torr betrug. Mit der elektrischen Heizhaube wurde langsam erwärmt, bis eine deutliche Druckzunahme auftrat (gelegentlich bis  $10^{-3}$  Torr) und die Temp. solange konstant gehalten, bis wieder  $10^{-5}$  Torr erreicht waren; ein derartiger Abbau dauerte 10—20 Stdn.; schließlich wurde bis auf 350° erhitzt. Auf diese Weise konnte  $\text{SmCl}_3 \cdot 2 \text{THF}$  vom Lösungsmittel vollständig befreit werden, wobei lediglich eine kaum merkliche Braunfärbung des Präparates eintrat. Die Analyse ergab eine Minderung des Chlorgehalts um 2%, die sicher zum Teil auf Wasserspuren zurückzuführen ist. Wegen des höheren Dampfdrucks der Nd-Verbindung war es nicht nötig, den Versuch mit dieser zu wiederholen. Bei der Gd-Verbindung hingegen trat ab 210° rasch Zersetzung des gebundenen *THF* ein, erkennbar an der rasch zunehmenden Braunfärbung; bei 300° destillierte aus dem dunklen Produkt ein gelbgrünes, sehr schwerflüchtiges Öl. Wurde die Gd-Verbindung jedoch an der Pumpe 6 Stdn. auf 150—160° erhitzt und auf das teilweise abgebaute Solvat *THF*, das mit  $\text{LiAlH}_4$  getrocknet worden war, im Überschuß aufkondensiert (vorsichtshalber wurde dieser Vorgang wiederholt), so ließ sich dann auch hier das *THF* in üblicher Weise völlig entfernen.

Von den Verbindungen der zweiten Hauptreihe ließ sich  $\text{DyCl}_3 \cdot 3,46 \text{THF}$  durch Erhitzen bis 350° leicht vollständig vom *THF* befreien; die Restverbindung zeigte einen Mindergehalt von nur (rel.) 1% des Cl. Ebenso verhielt sich  $\text{ErCl}_3 \cdot 3,47 \text{THF}$ , so daß eine Prüfung der Ho- und Y-Verbindung unterbleiben konnte. Lediglich  $\text{YbCl}_3 \cdot 2,92 \text{THF}$  ließ sich auf keine Weise direkt abbauen, bei 250° trat stets Zersetzung unter Schwarzfärbung ein.