

稀土元素异硫氰酸盐与二甲基乙酰胺

配合物的标准生成焓的测定^{*}

蒋本杲 孙同山 马华宪 尹敬执^{**}
(山东大学化学系, 济南)

本文测量了 298.15K 时 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Yb、Y 十一种稀土元素异硫氰酸盐水合物 $RE(NCS)_3 \cdot nH_2O$ 在二甲基乙酰胺(DMA)水溶液中的积分溶解热以及相应的十一种稀土元素异硫氰酸盐二甲基乙酰胺配合物 $RE(NCS)_3 \cdot mDMA$ 在水中的积分溶解热。借助于本文所设计的热化学循环, 用本文所测得的积分溶解热数据和文献数据, 求得了这十一种 $RE(NCS)_3 \cdot mDMA$ 的标准生成焓, 进而计算出了它们的晶格能。此外, 还对 Tb、Er、Tm、Lu 四种 $RE(NCS)_3 \cdot mDMA$ 的相应数据进行了估算。

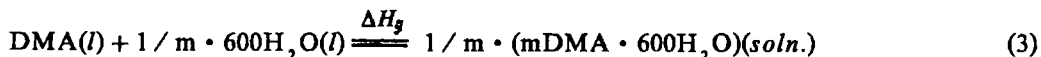
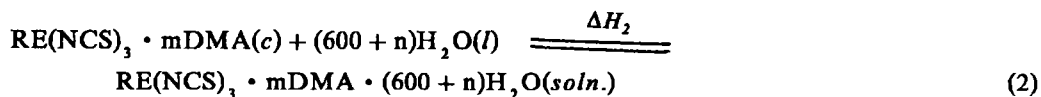
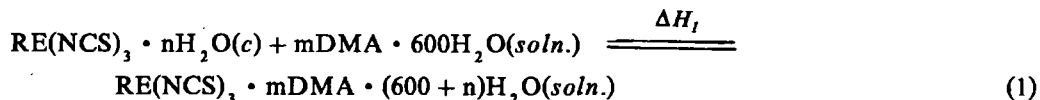
关键词: 标准生成焓 二甲基乙酰胺 稀土 异硫氰酸盐

引言

稀土元素异硫氰酸盐能同众多的配体形成配合物, 在配位化学的研究中引起人们很大的兴趣。

二甲基乙酰胺是酰胺类有机配体的一种代表, 是一种优良的有机溶剂。它与稀土元素异硫氰酸盐形成的配合物, 曾有人进行过研究^[1-3], 但尚未见到用热化学实验方法研究这类配合物的热力学性质的报导, 查不到它们的热力学参数。

$RE(NCS)_3 \cdot mDMA$ 的标准生成焓未曾有人测定过, 为了对其进行测定, 本文设计了下述热化学循环:



本文于1987年10月28日收到。

* 中国科学院科学基金资助的课题。

** 尹敬执同志为山东大学兼任教授。

$$(1) + m \times (3) - (2) = (4)$$



$$\Delta H_4 = \Delta H_1 + m \times \Delta H_3 - \Delta H_2$$

RE=La、Ce、Pr、Nd 时, $n=7$ 、 $m=5$;

RE=Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Yb、Y 时, $n=6$ 、 $m=4$ 。

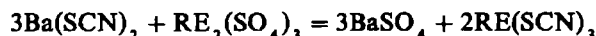
上述热化学循环中的 ΔH_1 和 ΔH_2 为本文作者的实测值, ΔH_3 系根据文献[4]计算而得。算出 ΔH_4 后, 利用已知的 $\Delta H_{\text{f,RE}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{c})}^\circ$ [5]、 $\Delta H_{\text{f,DMA}(\text{l})}^\circ$ [6]、 $\Delta H_{\text{f,H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ$ [7] 数据, 计算出了上述十一种 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}(\text{c})$ 的标准生成焓。

实 验 部 分

一、试剂的纯化和试样的制备

(1)DMA 的纯化: 将实验试剂 DMA(上海试剂厂第三分厂生产)先用分析纯 KOH 干燥几天, 然后滤去 KOH, 再进行两次常压蒸馏, 收集 164.5–165.5℃ 的馏分, 测得其折光率 $n_D^{20} = 1.4379$, 与文献值一致, 其红外光谱图与标准谱图也完全相符。

(2)水合物 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的制备: 以纯度为 99.9–99.99% 的稀土氧化物(上海跃龙化工厂产品)、优级纯 H_2SO_4 , 分析纯 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 优级纯 NH_4SCN 为原料, 首先制得 $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 然后根据复分解反应:



从溶液中制得 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 将重结晶后的晶体置于盛有 50–53% H_2SO_4 的干燥器内保持恒重, 经组成分析和美国产 NICOLET P3/F 型四园单晶衍射仪结构测定^[8], 均证明, $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的组成为: 当 RE=La、Ce、Pr、Nd 时, $n=7$; 当 RE=Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 时, $n=6$ 。RE(III)离子与 $(n-1)$ 个 H_2O 的氧原子以及 3 个 NCS^- 的氮原子配位, 另一个 H_2O 以结构水的形式存在。发射光谱分析结果表明, 所得 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的纯度不低于 99.9%。

(3)配合物 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}$ 的制备: 参考文献[1,2], 采取如下的合成方法: 称取一定量的水合物 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 加入比计算量稍过量的 DMA, 待水合物溶解后, 放入盛有无水 CaCl_2 的真空干燥箱中, 待有固体析出后, 再取出放入盛有无水 CaCl_2 的干燥器中, 固体则继续析出。实验证明, 经过 2 个月左右的时间以后, 所得固体配合物在无水 CaCl_2 干燥器中均能保持恒重。

组成分析和 C、H、N 元素分析的结果证明, $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}$ 的组成为: 当 RE=La、Ce、Pr、Nd 时, $m=5$; 当 RE=Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 时, $m=4$ 。与文献[1,2]的结果相符。

配合物 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}$ 的红外光谱分析结果也与文献[1,2]基本一致。

拍摄了配合物 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}$ 以及相应的水合物 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的 X-射线粉末衍射图, 结果证明样品各属不同物相。

(4)DMA 水溶液的配制: 用称重法配制 DMA 与 H_2O 的摩尔比为 5:600 和 4:600 的溶液。

二、量热计及量热实验

所用量热计系改装过的 RD-I 型热导式自动量热计(四川大学科仪厂生产), 其量热元件的热电堆由 144 对镍铬-考铜热电偶串联而成, 对 2 焦耳以上的热效应能准确测量。

为了考核量热系统的可靠性, 测量了 $298.15 \pm 0.1\text{K}$ 时 $\text{tris}(\sim 0.1\text{g})$ 与 $\text{HCl}(0.1011\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}, 20\text{ml})$ 的反应热, 结果为 $-29.760 \pm 0.089\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与文献值 $-29.790 \pm 0.013\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [9] 一致, 证明量热系统是可靠的。

为了考核量热系统的可靠性, 还测量了 $298.15 \pm 0.1\text{K}$ 时 1mol KCl 在 $200\text{mol H}_2\text{O}$ 中的积分溶解热, 结果为 $17.541 \pm 0.035\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与文献值 $17.524 \pm 0.028\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [9] 相符, 再次证明量热系统是可靠的。

鉴于两个结构完全相同的量热元件是对称地分布在量热计的恒温铝块中, 以对抗方式联结, 组成孪生体系, 所以在量热实验中, 要注意从各方面尽量使“工作”和“参比”双方对称等同。

将准确称量的固体样品装入安瓿球, 往反应管内移入适量的 DMA 水溶液 (或二次蒸馏水), 用乳胶管将安瓿球同内管相联, 用橡皮塞将内管固定在反应管内, 在玻璃反应管外壁和量热容器内壁间充以液体石蜡以增加导热性能。“参比”内装入等量的终态溶液以及与内管相连的一个已打破的安瓿球。将“工作”和“参比”分别插入量热计的恒温铝块中恒温, 温度控制在 $298.15 \pm 0.1\text{K}$ 。待达到热平衡, 基线稳定后, 向下移动内管(内管在橡皮塞内可滑动), 使安瓿球与反应管的底接触, 由于玻璃安瓿球的底很薄, 一触即破。安瓿球打破后, 立即用三通管将“工作”和“参比”与搅拌器相联, 开动搅拌器充吸空气, 对“工作”和“参比”同时搅拌。由于在搅拌器和三通管之间装有一起缓冲作用的玻璃管, 气体先进入这个玻璃管, 再进入对称的“三通管”, 所以能均匀地分成两股分别进入“工作”和“参比”。同时搅拌可以消除搅拌热、蒸发热以及其他因素引起的误差。

对打破安瓿球的热效应做了校正实验, 证明可忽略不计。

本文测量了 $298.15 \pm 0.1\text{K}$ 时十一种 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在 DMA 水溶液中的积分溶解热 ΔH_1 以及相应的十一种 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}$ 在水中的积分溶解热 ΔH_2 , 测量次数一般均在 9 次以上, 结果列在表 1 中。

本文的数据表示方法是: $x = \bar{x} \pm 2\sigma$ 。

结 果 与 讨 论

一、积分溶解热测定结果以及热化学循环总反应热的计算结果

表 1 热化学循环中的各项 $\Delta H(298.15 \pm 0.1\text{K})$

Table 1 Heats of the Thermochemical Cycle

RE	ΔH_1 (kJ/mol)	ΔH_2 (kJ/mol)	$\Delta H_3^{[4]}$ (kJ/mol)	ΔH_4 (kJ/mol)
La	14.038 ± 0.068	16.335 ± 0.125	-20.376	-104.18
Ce	14.712 ± 0.093	16.826 ± 0.084	-20.376	-103.99
Pr	14.698 ± 0.055	5.493 ± 0.043	-20.376	-92.681
Nd	14.766 ± 0.060	3.1499 ± 0.0325	-20.376	-90.264
Sm	12.799 ± 0.056	3.0412 ± 0.0250	-20.456	-72.066
Eu	13.563 ± 0.078	3.0779 ± 0.0303	-20.456	-71.339
Gd	13.478 ± 0.041	2.1671 ± 0.0192	-20.456	-70.513
Tb	(13.300)	(2.0794)	-20.456	(-70.603)
Dy	13.123 ± 0.085	1.9916 ± 0.0186	-20.456	-70.693
Ho	14.407 ± 0.084	1.9605 ± 0.0190	-20.456	-69.378
Er	(12.694)	(0.0322)	-20.456	(-69.162)
Tm	(12.479)	(-0.9475)	-20.456	(-68.398)
Yb	12.265 ± 0.096	-1.9272 ± 0.0184	-20.456	-67.632
Lu	(12.051)	(-2.9069)	-20.456	(-66.866)
Y	10.569 ± 0.057	-2.6971 ± 0.0192	-20.456	-68.558

note: In parenthesis, estimated value of Tb is the interpolation of Gd and Dy, estimated values of Er, Tm, Lu are the interpolation of Dy and Yb.

二、 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}(c)$ 的标准生成焓的计算

$$\Delta H_{f, \text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}(c)}^\circ = \Delta H_4 + \Delta H_{f, \text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(c)}^\circ + m \times \Delta H_{f, \text{DMA}(l)}^\circ - n \times \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}(l)}^\circ$$

$$\Delta H_{f, \text{DMA}(l)}^\circ = -278.32 \text{ kJ/mol}^{[6]}$$

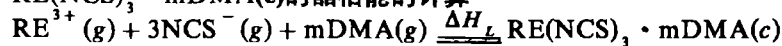
$$\Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}(l)}^\circ = -285.83 \text{ kJ/mol}^{[7]}$$

$$\Delta H_{f, \text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(c)}^\circ \text{ 全部引自文献[5](包括估算值)}$$

表2 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}(c)$ 和 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(c)$ 的标准生成焓 ΔH_f° (298.15K)Table 2 Standard Molar Enthalpies of Formation of $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}(c)$ and $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(c)$

RE	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔH_f° $[\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(c)]^a$ (kJ/mol)	ΔH_f° $[\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}(c)]$ (kJ/mol)
La	-104.18	-2491.7	-1986.7
Ce	-103.99	-2483.0	-1977.8
Pr	-92.681	-2488.3	-1971.8
Nd	-90.264	-2479.2	-1960.2
Sm	-72.066	-2185.8	-1656.2
Eu	-71.339	-2101.1	-1570.7
Gd	-70.513	-2182.3	-1651.1
Tb	(-70.603)	(-2193)	(-1662)
Dy	-70.693	-2190.6	-1659.6
Ho	-69.378	-2202	-1670
Er	(-69.162)	(-2199)	(-1667)
Tm	(-68.398)	(-2198.9)	(-1665.6)
Yb	-67.632	-2167.8	-1633.7
Lu	(-66.866)	(-2195.5)	(-1660.7)
Y	-68.558	-2206	-1673

note: estimated values in parenthesis

三、 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}(c)$ 的晶格能的计算

$$\Delta H_L^\circ = \Delta H_f^\circ[\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}(c)] - \Delta H_f^\circ[\text{RE}^{3+}(g)] - 3\Delta H_f^\circ[\text{NCS}^-(g)] - m\Delta H_f^\circ[\text{DMA}(g)]$$

$$\Delta H_L^\circ = \Delta U_L^\circ + \Delta nRT$$

$$\therefore \Delta U_L^\circ = \Delta H_{f, \text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}(c)}^\circ - \Delta H_{f, \text{RE}^{3+}(g)}^\circ - 3\Delta H_{f, \text{NCS}^-(g)}^\circ - m\Delta H_{f, \text{DMA}(g)}^\circ - \Delta nRT$$

La → Nd, $\Delta n = -9$; Sm → Lu(包括Y), $\Delta n = -8$

$$\Delta H_{f, \text{DMA}(g)}^\circ = \Delta H_{f, \text{DMA}(l)}^\circ [6] + \Delta H_{v, \text{DMA}}^\circ [10] = -278.32 + 49.15 = -229.17 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta H_{f, \text{NCS}^-(g)}^\circ$ 用文献[11]的方法计算:

$$\Delta H_{f, \text{NCS}^-(g)}^\circ = \Delta H_{f, \text{NCS}^-(aq)}^\circ [7] - \Delta H_{h, \text{NCS}^-(g)(ab)}^\circ [12] - \Delta H_{f, \text{H}^+(aq)(ab)}^\circ [11]$$

$$= 76.44 - (-243.53) - 406.68 = -81.71 \text{ kJ/mol}$$

表 3 $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}(c)$ 的晶格能 ΔU_L° (298.15K)

Table 3 Lattice Energies of $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}(c)$

RE	$\Delta H_{f, \text{RE}(g)}^\circ [13]$ (kJ/mol)	$I_1 + I_2 + I_3^{[13]}$ (0K) (kJ/mol)	$I_1 + I_2 + I_3$ (298.15K) (kJ/mol)	$\Delta H_{f, \text{RE}^{3+}(g)}^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H_{f, \text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}(c)}^\circ$ (kJ/mol)	ΔU_L° $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}(c)$ (kJ/mol)
La	431.0	3456	3474.6	3905.6	-1986.7	-4479
Ce	420.1	3523	3541.6	3958.7	-1977.8	-4523
Pr	356.9	3628	3646.6	4003.5	-1971.8	-4562
Nd	326.9	3697	3715.6	4042.5	-1960.2	-4589
Sm	206.7	3869	3887.6	4094.3	-1656.2	-4569
Fu	177.4	4036	4054.6	4232.0	-1570.7	-4621
Gd	397.5	3750	3768.6	4166.1	-1651.1	-4636
Tb	388.7	3790	3808.6	4197.3	(-1662)	(-4678)
Dy	290.4	3898	3916.6	4207.0	-1659.6	-4685
Ho	300.6	3923	3941.6	4242.2	-1670	-4731
Er	316.4	3934	3952.6	4269.0	(-1667)	(-4754)
Tm	232.2	4044	4062.6	4294.8	(-1665.6)	(-4779)
Yb	155.6	4194	4212.6	4368.2	-1633.7	-4820
Lu	427.6	3910	3928.6	4356.2	(-1660.7)	(-4835)
Y	421.3	3776	3794.6	4215.9	-1673	-4707

note 1: $\Delta H_{f, \text{RE}^{3+}(g)}^\circ = \Delta H_{f, \text{RE}(g)}^\circ + \sum_1^3 I_{\text{RE}(298.15\text{K})}$ (I_{RE} —ionization potential of RE)

note 2: $\sum_1^3 I_{\text{RE}(298.15\text{K})} = \sum_1^3 I_{\text{RE}(0\text{K})} + 3(5/2RT)^{[14]}$

同文献[5]中 $-\Delta H_{f, \text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}}^\circ$ 和 $-\Delta H_{f, \text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}}^\circ$ 与镧系元素原子序数的关系相似, 用

$-\Delta H_{f, \text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}}^\circ$ 对镧系(Ln)元素的原子序数作图, 得图 1, 在曲线的 Eu 和 Yb 处出现两个骤降的陡谷值, 反映出镧系元素性质递变的“双峰效应”。呈现“双峰效应”的根本原因在于 Eu 和 Yb 没有 5d 电子, 但又分别具有比较稳定的半充满的 $4f^7$ 和全充满的 $4f^{14}$, 这导致第三电离势以至第一、二、三电离势的总和(见表 3)在 Eu 和 Yb 处出现两个极大值。而电离是消耗能量的, 在成键能量上的这一特点使 Eu 和 Yb 生成上述化合物时放出的热量骤减。

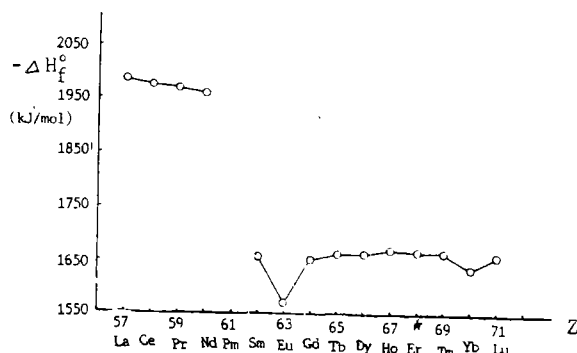


图 1 $-\Delta H_{f, \text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}}^\circ$ 与
镧系元素原子序数的关系

Fig.1 Relation of $-\Delta H_{f, \text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}}^\circ$ -
atomic number of lanthanoid

同文献[5]中 $-\Delta U_{L, \text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}}^\circ$ 和 $-\Delta U_{L, \text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}}^\circ$ 与镧系元素原子序数的关系相似, 用 $-\Delta U_{L, \text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}}^\circ$ 对镧系元素的原子的序数作图得图 2, 随着离子半径的镧系收缩, $-\Delta U_{L, \text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}}^\circ$ 依次增大, 这是因为晶格能与组成晶体的离子的半径成反比。

$\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{DMA}$ 晶格能落在 $\text{Dy}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{DMA}$ 和 $\text{Ho}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{DMA}$ 的晶格能之间, 这又一次证明钇(Y)归属于重稀土。

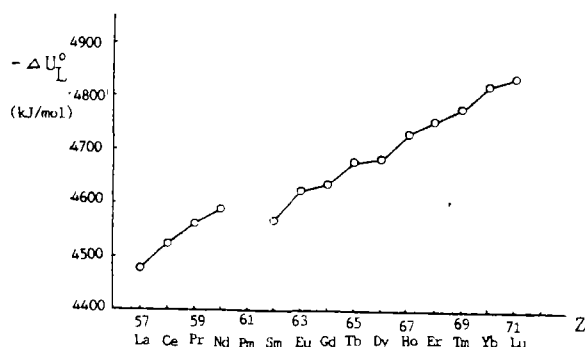


图 2 $-\Delta U_{L, \text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}}^\circ$ 与
镧系元素原子序数的关系

Fig.2 Relation of $-\Delta U_{L, \text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}}^\circ$ -
atomic number of lanthanoid

参 考 文 献

- [1] Vicentini, G., Perrier, M., *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **39**, 149(1967).
- [2] Vicentini, G., Najjar, R. and Airolidi, C., *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **41**, 375(1969).
- [3] Vicentini, G., Zinner, L. B., Felicissimo, A. M. P. and Zinner, K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1611(1979).
- [4] Dicave, S. and Carli, A., *Brit. Chem. Eng. Process Technol.*, **17**, 439(1972).
- [5] Yin, J.-Z., Jiang, B.-G., Sun, T.-S. and Liu, Y.-F., Abstracts Volume of Sino-Japanese Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, Hangzhou, China, P.186(1986).
- [6] Vasil'eva, T. F., Zhil'tsova, E. N., Vvedenskii, A. A., *Zh. Fiz. Khim.*, **46**(2), 541(1972).

- [7] Wagman, D. D. et al., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, NBS Tech. Note, 270-3, U. S. Government Printing office, Washington, (1968).
- [8] Zhu, N.-J., Jiang, B.-G. et al., New Frontiers in Rare Earth Science and Applications, Vol.1, Science Press, Beijing, China, P.304(1985).
- [9] Rychly, R. and Pekarek, V., *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, 391(1977).
- [10] Petrov, V. M., *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, (1), 100-2(1974).
- [11] 尹敬执, 化学教育, 增刊 I, 4(1981).
- [12] 尹敬执, 化学教育, **6**, 4(1983).
- [13] Morss, L. R., *Chem. Revs.*, **76**, 827(1976).
- [14] Philip George and Donald S. McClure, Progress in Inorganic Chemistry, Vol.1, Interscience Publishers, Inc., New York, P.413(1959).

DETERMINATION OF STANDARD ENTHALPIES OF FORMATION FOR THE COMPLEXES OF RARE EARTH ISOTHIOCYANATES WITH DIMETHYLACETAMIDE

Jiang Bengao Sun Tongshan Ma Huaxian Yin Jingzhi

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan)

Fifteen solid complexes of rare earth (except Sc, Pm) isothiocyanates with N, N-dimethylacetamide (DMA) were synthesized. They were characterized by chemical analysis, infrared spectra, X-ray diffraction, differential thermal and thermogravimetric analyses.

Both integral heats of solution of $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}$ (for RE = La, Ce, Pr, Nd, $m = 5$; for RE = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb, Y, $m = 4$) in water and those of $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (for RE = La, Ce, Pr, Nd, $n = 7$; for RE = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb, Y, $n = 6$) in aqueous DMA solution have been measured calorimetrically at 298.15K. By means of the thermochemical cycle suggested in this paper, using the data measured and picked from references [4-7], the standard enthalpies of formation for eleven $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}$ as stated above were calculated. Furthermore, corresponding data for other four $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}$ (RE = Tb, Er, Tm, Lu, $m = 4$) were estimated. Plot $-\Delta H_f^\circ$ of $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}$ against the atomic numbers of the elements in Ln-series, "double peak" are observed at the positions of Eu and Yb.

The lattice energies of $\text{RE}(\text{NCS})_3 \cdot m\text{DMA}$ were also calculated.

Keywords: standard enthalpies of formation dimethylacetamide
 rare-earth isothiocyanate