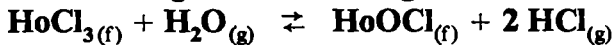


FRITZ WEIGEL und HERMANN HAUG *)

Die Dampfphasenhydrolyse von Lanthaniden(III)-chloriden, I

Wärmetönung und Freie Energie der Reaktion



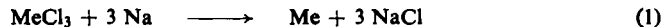
Aus der Transuran-Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 21. Januar 1961)

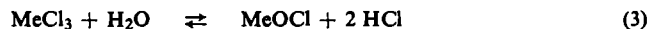
Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Egon Wiberg zum 60. Geburtstag

Mit Hilfe einer *Salvioni*-Quarzfadenwaage wurde die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $\text{HoCl}_{3(f)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{HoOCl}_{(f)} + 2 \text{HCl}_{(g)}$ im Temperaturbereich 712 bis 833°K gemessen. Durch Kombination der Meßwerte mit der ΔC_p -Funktion für die Dampfphasenhydrolyse der Lanthanidtrichloride ΔC_p (kcal/Grad·Mol) = $-2.8 \cdot 10^{-3} - 3.6 \cdot 10^{-7}T + 44 \cdot T^{-2}$ wurde für die Änderung der freien Energie die Funktion ΔF_T^0 (kcal/Mol) = $15.8 + 6.4 \cdot 10^{-3}T \cdot \log T + 1.8 \cdot 10^{-7}T^2 - 22 \cdot T^{-1} - 4.85 \cdot 10^{-2}T$ bzw. für die Enthalpieänderung die Funktion ΔH_T^0 (kcal/Mol) = $15.8 - 2.8 \cdot 10^{-3}T - 1.8 \cdot 10^{-7}T^2 - 44 \cdot T^{-1}$ gefunden. Hieraus ergeben sich die folgenden thermodynamischen Konstanten: $\Delta F_{298}^0 = +6.0$ kcal/Mol, $\Delta F_{785}^0 = -7.7$ kcal/Mol, $\Delta H_0 = 15.8$ kcal/Mol, $\Delta H_{298}^0 = 14.8$ kcal/Mol, $\Delta H_{785}^0 = 13.4$ kcal/Mol, $\Delta S_{298} = 29.7$ cal/Grad·Mol, $\Delta S_{785} = 26.7$ cal/Grad·Mol. Die Bildungswärme von HoOCl wurde zu $\Delta H_{298}^0 = -231.6$ kcal/Mol (bezogen auf eine Bildungswärme von $\Delta H_{298}^0 = -232.8$ kcal/Mol für HoCl_3) bestimmt.

Für die Darstellung der Lanthaniden- und Aktinidenelemente ist neben verschiedenen anderen Reaktionen die Reduktion der wasserfreien Trichloride mit Alkali- oder Erdalkalimetallen von Interesse¹⁻³⁾:



(Me = Lanthaniden- oder Aktinidenelement). Die Reaktionen (1) und (2) werden jedoch empfindlich gestört durch die Anwesenheit der Oxidchloride, die sich nicht ohne weiteres zum Metall reduzieren lassen und so zu einer Verminderung der Reaktionsausbeute führen. Die Oxidchloride entstehen dann, wenn die Trichloride mit Wasser bei höheren Temperaturen gemäß



*) Diplomarb. H. HAUG, Univ. München 1960.

1) H. L. BAUMBACH, S. FRIED, Z. V. JASAITIS, P. L. KIRK, H. P. ROBINSON, R. S. ROSENFELS und E. F. WESTRUM JR., Report CT-3899 (Chicago 1946) (Nucl. Sci. Abstr. 10, 1054 [1950], Referat 8893).

2) F. H. SPEDDING, Report AECD-3208 (ISC-75) [1951] (Nucl. Sci. Abstr. 5, 697 [1951], Referat 4402).

3) D. H. AHMANN, Report AECD-3205 (ISC-68) [1950] (Nucl. Sci. Abstr. 5, 697 [1951], Referat 4401).

reagieren, z. B. wenn die wasserhaltigen Trichloride, wie man sie durch Eindampfen salzsaurer Lösungen erhält, bei höherer Temperatur zu den wasserfreien Verbindungen entwässert werden sollen. Auch wenn dieser Entwässerungsvorgang im HCl-Strom vorgenommen wird, gelingt es nur unter streng kontrollierten Bedingungen, die Bildung der Oxidchloride völlig zu vermeiden.

Zur Festlegung derartiger Bedingungen ist jedoch eine Kenntnis der thermodynamischen Konstanten der Reaktion (3), insbesondere der Bildungswärme der Oxidchloride, erforderlich. Diese Werte lassen sich durch Messung des Temperaturgangs der Gleichgewichtskonstante ermitteln.

Derartige Messungen wurden erstmals von B. M. ABRAHAM und N. R. DAVIDSON⁴⁾ sowie von I. SHEFT und N. R. DAVIDSON⁵⁾ an den Plutoniumchloriden ausgeführt. A. BROIDO, C. W. KOCH und B. B. CUNNINGHAM bestimmten nach einer Mikromethode bei Einsatz von Substanzmengen ≤ 1 mg die Konstante K_p und die thermodynamischen Konstanten für die Reaktion (3) bei den Elementen La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb und Am⁶⁻¹²⁾.

Es erschien im Hinblick auf spätere Untersuchungen an den Aktiniden von Interesse, die Messungen von BROIDO, KOCH und CUNNINGHAM auch auf die höheren Glieder der Lanthanidenreihe auszudehnen. Wir haben aus diesem Grunde die Gleichgewichtskonstante für die Dampfphasenhydrolyse des Holmium(III)-chlorids nach dieser Methode bestimmt.

PRINZIP DER METHODE

Die Messung der Gleichgewichtskonstante der Dampfphasenhydrolyse-Reaktion



die gegeben ist durch die Gleichung

$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (5)$$

beruht darauf, daß ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Wasserdampf, dessen Zusammensetzung (p_{HCl} und $p_{\text{H}_2\text{O}}$) vorgegeben ist, über ein Gemisch von MeCl_3 und MeOCl geleitet wird, das sich auf einer SALVIONI-Quarzfadenwaage befindet. Man

⁴⁾ B. M. ABRAHAM und N. R. DAVIDSON, Report CN-2689, Metallurgical Laboratory, Univ. of Chicago, S. 15–21 [1945] in G. T. SEABORG, J. J. KATZ und W. M. MANNING, The Transuranium Elements – Collected Papers, National Nuclear Energy Series Div. IV, Vol. 14 B, Pt. 1, Paper 6.10; McGraw Hill, New York 1949.

⁵⁾ I. SHEFT und N. R. DAVIDSON, Report CN-3053, Metallurgical Laboratory, Univ. of Chicago [1945] in G. T. SEABORG, J. J. KATZ und W. M. MANNING, l. c.⁴⁾, Paper 6.25.

⁶⁾ A. BROIDO, Dissertat. Berkeley 1950, Report UCRL-666 [1950] (AECD-3012) (Nucl. Sci. Abstr. 5, 292 [1951], Referat 1822).

⁷⁾ C. W. KOCH, Dissertat. Berkeley 1953, Report UCRL-2286 [1953] (Nucl. Sci. Abstr. 8, 90 [1954], Referat 772).

⁸⁾ A. BROIDO und B. B. CUNNINGHAM, Report AECD-2918 [1950] (Nucl. Sci. Abstr. 4, 901 [1950], Referat 6117).

⁹⁾ C. W. KOCH, A. BROIDO und B. B. CUNNINGHAM, J. Amer. chem. Soc. 74, 2349 [1952].

¹⁰⁾ C. W. KOCH und B. B. CUNNINGHAM, J. Amer. chem. Soc. 75, 746 [1953].

¹¹⁾ C. W. KOCH und B. B. CUNNINGHAM, J. Amer. chem. Soc. 76, 1471 [1954] (Pr, Nd).

¹²⁾ C. W. KOCH und B. B. CUNNINGHAM, J. Amer. chem. Soc. 76, 1470 [1954] (Am).

bringt etwa 1 mg Oxid des zu untersuchenden Elements auf die Waagschale und setzt die Waage in ein Reaktionsrohr ein, das mit einem elektrischen Ofen auf eine bestimmte Temperatur erhitzt wird. Mit Hilfe von wasserfreiem Chlorwasserstoffgas wird das Oxid zuerst in das wasserfreie Trichlorid übergeführt und dann in einem mit Wasserdampf beladenen Stickstoffstrom teilweise zu einer Mischung von Trichlorid und Oxidchlorid hydrolysiert.

Während der nun folgenden Messung leitet man einen Stickstoffstrom, der, durch konz. Salzsäure geleitet, mit einem genau definierten Chlorwasserstoff- und Wasserdampf-Partialdruck beladen ist, über die Probe. Es tritt Hydrolyse ein, wenn $p_{\text{HCl}}^2/p_{\text{H}_2\text{O}} < K_p$ ist. Da das Mol.-Gewicht von MeOCl geringer als das von MeCl_3 ist, nimmt die Probe an Gewicht ab, die Waage steigt. Wenn $p_{\text{HCl}}^2/p_{\text{H}_2\text{O}} > K_p$ gewählt wird, verläuft die Reaktion umgekehrt zum Trichlorid hin, das Gewicht der Probe nimmt zu, die Waage sinkt.

Durch geeignete Wahl von p_{HCl} und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ bei gegebener Temperatur läßt sich so die Gleichgewichtskonstante zwischen zwei Grenzen K_{max} und K_{min} einengen, d. h., der Punkt, an dem keine Gewichtsänderung eintritt, innerhalb der Grenzen K_{max} und K_{min} festlegen.

ERGEBNISSE

Für den Fall des Holmiums erhielten wir nach dieser Methode die in Tab. 1 zusammengestellten Werte für die Gleichgewichtskonstante \bar{K}_p (Mittelwert von $K_{p \text{ max}}$ und $K_{p \text{ min}}$) und die Freie Energie ΔF_T^0 :

Tab. 1. Meßwerte für die Ermittlung der thermodynamischen Konstanten von Rk. (4)

$T^\circ\text{K}$	$T^{-1}(\text{K}^{-1})$	p_{Luft} Torr	p_{HCl} Torr	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ Torr	$K_{p \text{ max}}$ $K_{p \text{ min}}$	\bar{K}_p	$\Delta F_T^0(\text{exp})$ kcal/ Mol	$\Delta F_T^0(\text{ber})$ kcal/ Mol	Δ kcal/ Mol
833	$1.2005 \cdot 10^{-3}$	718.0	427.37	1.045	229.97	224.94 ± 5.03	8.96	8.93	-0.03
		718.0	369.55	0.840	219.92				
789	$1.2674 \cdot 10^{-3}$	721.0	355.61	1.139	146.09	142.43 ± 3.66	7.77	7.75	-0.02
		721.9	339.37	1.092	138.77				
747	$1.3387 \cdot 10^{-3}$	708.6	329.98	1.597	89.71	87.08 ± 2.63	6.63	6.62	-0.01
		708.6	302.19	1.423	84.44				
730	$1.3699 \cdot 10^{-3}$	716.9	300.32	1.662	71.41	68.87 ± 2.54	6.09	6.16	+0.07
		716.8	282.52	1.560	66.33				
712	$1.4045 \cdot 10^{-3}$	724.1	265.35	1.626	56.98	55.95 ± 1.03	5.96	5.67	-0.29
		724.2	251.35	1.514	54.91				

Die Werte für $\Delta F_T^0(\text{exp})$ in Tab. 1 wurden aus den \bar{K}_p -Werten nach der Gleichung

$$\Delta F_T^0(\text{exp}) (\text{kcal/Mol}) = -RT \cdot \ln \bar{K}_p = -2.303 RT \cdot \log \bar{K}_p \quad (6)$$

berechnet, die $\Delta F_T^0(\text{ber})$ -Werte wurden aus der von KOCH und CUNNINGHAM angegebenen Gleichung

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

erhalten, der die ΔC_p -Funktion

$$\Delta C_p (\text{kcal/Grad} \cdot \text{Mol}) = -2.8 \cdot 10^{-3} - 3.6 \cdot 10^{-7} T + 44 \cdot T^{-2} \quad (8)$$

zugrunde gelegt ist. Die ΔH_T^0 -Werte ergeben sich dann aus der Funktion:

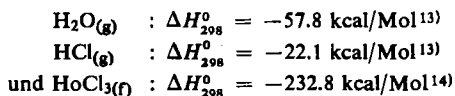
$$\Delta H_0 \text{ (kcal/Mol)} = \Delta H_0 - 2.8 \cdot 10^{-3} T - 1.8 \cdot 10^{-7} T^2 - 44 \cdot T^{-1} \quad (9)$$

Die Konstanten ΔH_0 und I wurden nach Einsetzen der $\Delta F_T^0(\text{exp})$ -Werte in die Gleichung (7) und anschließende Ausgleichsrechnung ermittelt. Im einzelnen ergaben sich die in Tab. 2 zusammengestellten thermodynamischen Konstanten.

Tab. 2. Thermodynamische Konstanten der Rk. (4)

ΔF_{785}^0	=	- 7.7 kcal/Mol *)
ΔH_{785}^0	=	+ 13.4 kcal/Mol *)
ΔS_{785}^0	=	+ 26.7 cal/Mol · Grad *)
ΔF_{298}^0	=	+ 6.0 kcal/Mol
ΔH_{298}^0	=	+ 14.8 kcal/Mol
ΔS_{298}^0	=	+ 29.7 cal/Mol · Grad
ΔH_0	=	+ 15.8 kcal/Mol
I	=	- 48.5 cal/Mol · Grad

Unter Verwendung der folgenden, den Tabellen von ROSSINI¹³⁾ und der Arbeit von H. BOMMER und E. HOHMANN¹⁴⁾ entnommenen Bildungswärmen für



und dem ΔH_{298}^0 -Wert aus Tab. 2 berechnet sich für die Bildungswärme von HoOCl:

$$\Delta H_{298}^0 (\text{HoOCl}(\text{r})) = -231.6 \text{ kcal/Mol.}$$

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Durch die hier angeführten Messungen werden die Untersuchungen von BROIDO, KOCH und CUNNINGHAM nach höheren Gliedern der Lanthanidenelemente hin ausgedehnt. Mit Ausnahme der Messung von KOCH⁷⁾ am Terbium liegen bei den Lanthaniden oberhalb des Gadoliniums noch keine Messungen der Hydrolysegleichgewichte an den Trichloriden vor. Die hier vorliegenden neuen Messungen erlauben es noch nicht, endgültige Schlüsse über das Verhalten der höheren Lanthaniden zu ziehen. Lediglich die folgenden Aussagen können gemacht werden:

1. Die Feststellung von CUNNINGHAM und KOCH, daß die Werte für die Wärmetönungen und Freien Energien der Hydrolysereaktionen mit steigender Kernladungszahl Z in der Reihe der Lanthaniden abnehmen, wird für den Fall des Holmiums bestätigt.

2. Die gefundenen Entropiewerte liegen in der richtigen Größenordnung (ca. 30 cal/Mol · Grad), sind jedoch etwas kleiner als bei den Ceriterden.

*) Die Werte bei 785° K wurden nach Gleichung (6) berechnet, um eine bessere Vergleichsmöglichkeit zu den Werten von BROIDO, KOCH und CUNNINGHAM zu haben, die sich ebenfalls auf diese in der Mitte ihres Meßbereiches gelegene Temperatur beziehen.

¹³⁾ F. ROSSINI, „Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties“, National Bureau of Standards Circular 500 (Febr. 1952).

¹⁴⁾ Z. anorg. allg. Chem. **248**, 373 [1941].

3. Die von BROIDO, KOCH und CUNNINGHAM angegebene Gleichung für $\Delta F_T^0(\text{ber})$, die ursprünglich für den Fall des Lanthans aufgestellt wurde, liefert auch für das Holmium befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Übereinstimmung ist nicht ganz so gut wie im Falle der Nd-Messungen von KOCH und CUNNINGHAM, da die Gleichgewichtskonstante für die Holmiumreaktion um etwa eine Größenordnung höher liegt als diejenige der Neodymreaktion, und weil sich die Messungen wegen des viel ungünstigeren Verhältnisses von $p_{\text{H}_2\text{O}} : p_{\text{HCl}}$ sehr viel schwieriger gestalten.

4. Der experimentelle Wert für ΔS_{298}^0 stimmt befriedigend mit dem Erwartungswert nach der LATIMERSchen Regel¹⁵⁾ überein; es ist nach LATIMER:

$$\begin{aligned} S_{298}^0(\text{HoCl}_3) &= 35.2 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \\ S_{298}^0(\text{HoOCl}) &= 21.9 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \\ S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) &= 45.1 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \\ S_{298}^0(2 \text{ HCl}) &= 89.2 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \\ \Delta S_{298}^0 &= 30.8 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \\ \text{statt } \Delta S_{298}^0(\text{exp}) &= 29.7 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \\ \Delta S_{298}^0 - \Delta S_{298}^0(\text{exp}) &= -1.1 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}. \end{aligned}$$

Abschließend ist zu sagen, daß die Messungen nach der Methode von BROIDO, KOCH und CUNNINGHAM beim Holmium ihre obere Grenze im Rahmen der Lanthanidenreihe erreicht haben dürften, da es mit der ursprünglichen Apparatur dieser Autoren nicht mehr ohne weiteres möglich ist, die jenseits dieser Grenze erforderlichen extremen Partialdruckverhältnisse $p_{\text{HCl}} : p_{\text{H}_2\text{O}}$ herzustellen. Versuche zur Ausdehnung des Verfahrens auf die höchsten Glieder der Lanthanidenreihe unter Verwendung eines besonderen Gasmischsystems sind im Gange.

Dem Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München, Herrn Professor Dr. Dr. h. c. E. WIBERG, sowie dem BUNDESMINISTERIUM FÜR ATOMKERNENERGIE UND WASSERWIRTSCHAFT danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dipl.-Phys. H. SCHÖNWALD vom 1. Physikalischen Institut der Universität München danken wir für die Ausführung der Röntgenspektroanalysen. Herrn Professor Dr. B. B. CUNNINGHAM, Lawrence Radiation Laboratory der University of California, sowie Herrn Dr. C. W. KOCH, Chemistry Department, University of California, beide Berkeley, sind wir für zahlreiche wertvolle Hinweise und Diskussionen zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsmaterialien

Holmium wurde als Holmiumoxid von der Firma Dr. W. Franke, Frankfurt, bezogen. Die garantierte Reinheit von 99.8% wurde röntgenspektrographisch bestätigt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß es erforderlich ist, aus dem Handel bezogene Lanthanidenpräparate vor Gebrauch auf ihre Reinheit zu prüfen, sofern kein ausführlicher Analysenschein beigelegt ist. Das hier gelieferte Präparat entsprach dem von der Firma garantierten Reinheitsgrad.

Chlorwasserstoff wurde einer Stahlflasche der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, entnommen.

¹⁵⁾ W. M. LATIMER, Oxidation Potentials, 4th Ed., Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1959, S. 359 ff.

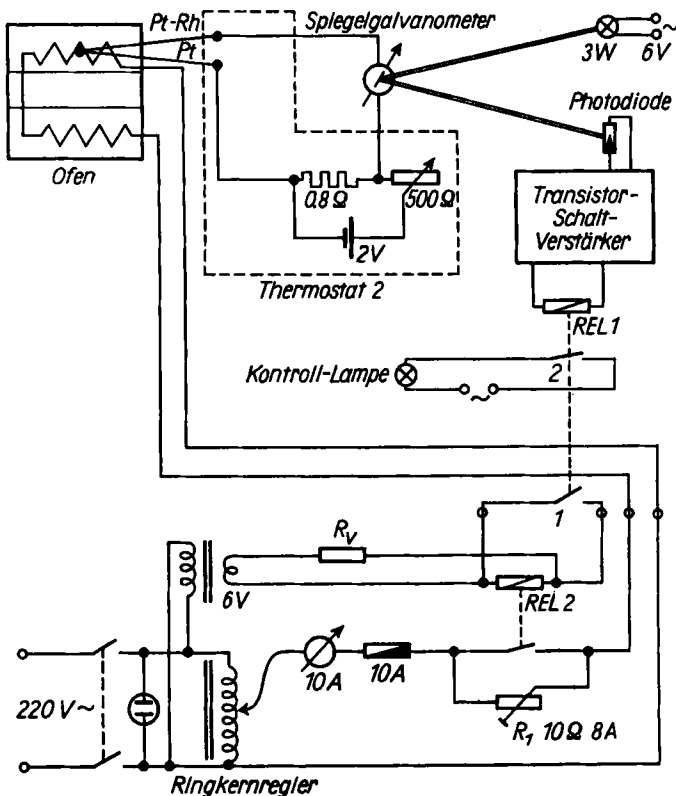
Konz. Salzsäure p. a., Magnesiumperchlorat p. a. und Natronasbest p. a. wurden von der Firma E. Merck, Darmstadt, bezogen. Als Trägergas diente „nachgereinigter Stickstoff“ (99.9%) von der Firma Linde, Nürnberg.

Apparatur

Die verwendete Apparatur entsprach in ihren wesentlichen Teilen der verbesserten Apparatur von KOCH und CUNNINGHAM^{7,11}, von der sie sich jedoch in den folgenden Einzelheiten unterschied:

1. Die Heiztemperatur des Ofens wurde durch eine kombinierte, optisch-elektronische Steuerung konstant gehalten, die auf folgendem Prinzip beruhte:

Die Thermospannung eines direkt in die Heizwicklung des Reaktionsofens eingesetzten PtRh/Pt-Thermoelements wurde über einen Widerstand kompensiert, wobei als Nullinstrument ein Spiegelgalvanometer verwendet wurde. Der vom Spiegel des Galvanometers reflektierte Lichtstrahl steuerte bei Abweichung der Thermospannung vom Sollwert nach unten über eine Photodiode und einen Transistorschaltverstärker ein Relais, wodurch zusätzliche



Elektrische Regelung der Ofentemperatur

Gezeichnete Stellung: Lichtstrahl trifft auf Photodiode, Schaltkontakt (1) am Verstärkerrelais offen, Relais im Heizstromkreis zieht an: Schaltkontakt zu, Schiebewiderstand R_1 kurzgeschlossen, Ofen mit größerer Stromstärke geheizt. Durch Schaltkontakt (2) am Verstärkerrelais Kontrolllampe eingeschaltet = Anzeige des höheren Heizstromes

Leistung auf den Ofen geschaltet wurde. Stieg dadurch die Temperatur über den Sollwert nach oben, so schaltete das Relais auf die kleinere Leistung zurück. Die Abbild. gibt die Prinzipschaltung dieser Ofensteuerung.

Die Anordnung gestattet es, die Ofentemperatur auch bei starken Temperaturschwankungen im Laboratoriumsraum auf ca. $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ konstant zu halten, wobei die Arbeitstemperatur im Ofen zwischen 400 und 600°C liegen kann. Durch den Einbau des Thermofühlers in die Heizwicklung des Ofens werden die Temperaturschwankungen der Heizwicklung so kompensiert, daß sie sich auf das Innere des Reaktionsrohres nicht übertragen können. Zur Erhöhung der Trägheit der Wärmeübertragung und zum Ausgleich des Temperaturgradienten in der Längsrichtung des Reaktionsrohres wird über dieses ein starkwandiges Kupferrohr geschoben. Die sorgfältige Konstanthaltung der Temperatur ist notwendig, weil die im Innern des Reaktionsrohres eingebaute Quarzfaadenwaage sehr stark auf kleinste Temperaturschwankungen reagiert. Beim Aufheizen auf 500°C hob sich z. B. in unserem Falle der Zeiger der Waage um 14.3 mm, um beim Abkühlen wieder in die Ausgangsposition zurückzukehren. Diese „thermische“ Bewegung der Quarzwaage überlagert sich der durch Gewichtsänderung bedingten Bewegung und kann diese völlig überdecken. Hier liegt eine Hauptschwierigkeit der Messungen. Zur Ablesung des Quarzzeigers diente ein ZEISS-Stereomikroskop mit langem Stativarm und eingebautem Okularmikrometer.

2. Alle Lötstellen und der Akkumulator der Kompensationsschaltung wurden in einem Hilfsthermostaten auf konstanter Temperatur ($+20^{\circ}\text{C}$) gehalten.

3. Die Temperaturregelung des Hauptthermostaten erfolgte mittels eines Präzisions-Kontaktthermometers auf $\pm 0.1^{\circ}$.

Gasanalyse

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Gasstromes wurde dieser durch ein mit $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ p. a. gefülltes Wasserabsorptionsrohr und anschließend durch ein HCl -Absorptionsrohr geleitet. Das letztere war mit einer Mischung von Natronasbest und Bimsstein, der ein Verstopfen der Zwischenräume des feinkörnigen Absorptionsmittels verhinderte, sowie mit $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ zur Bindung des bei der HCl -Absorption gebildeten Reaktionswassers beschickt.

Bei den hohen HCl -Partialdrucken der Dampfphasenhydrolyse des HoCl_3 wurde eine Füllung des HCl -Absorptionsrohres bereits bei einer einzigen Analyse verbraucht. In diesem Fall mußte dann darauf geachtet werden, daß die bei der Neutralisation frei werdende große Wärmemenge vor der Wägung abgeführt wurde.

Eine Schwierigkeit der Gasanalyse war dadurch bedingt, daß sich bei dem untersuchten Gleichgewichtssystem die absorbierten Wassermengen im Bereich weniger mg, die Chlorwasserstoffmengen dagegen im Grammbereich bewegten, so daß sich geringfügige Fehler der Wasseranalyse relativ stark auf die Größe der Gleichgewichtskonstanten auswirkten.