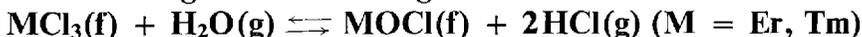


Fritz Weigel und Victor Wishnevsky *)

Die Dampfphasenhydrolyse von Lanthaniden(III)-chloriden, 3¹⁾

Wärmetönung und Gibbs-Energie der Reaktion



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

(Eingegangen am 30. Juli 1969)

Mit Hilfe der in der 2. Mitteilung^{1b)} beschriebenen Apparatur wurden die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion



für $\text{M} = \text{Er}$ und Tm in geeigneten Temperaturbereichen als Funktionen der Temperatur gemessen. Unter Verwendung der in der 2. Mitteilung angegebenen Gleichungen für ΔC_p , ΔG_T^0 und ΔH_T^0 wurden die thermodynamischen Parameter für die obigen Reaktionen bestimmt. Die Bildungswärme von Erbiumoxidchlorid wurde zu $\Delta H_{298}^0[\text{ErOCl}] = -231.0$ kcal/Mol, diejenige von Thuliumoxidchlorid zu $\Delta H_{298}^0[\text{TmOCl}] = -229.5$ kcal/Mol gefunden.

The Vapor Phase Hydrolysis of Lanthanide(III)-Chlorides, 3¹⁾

Heat and Free Energy of the Reaction $\text{MCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MOCl}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$

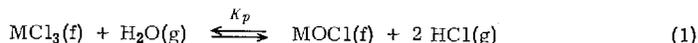
($\text{M} = \text{Er}, \text{Tm}$)

By means of the apparatus described in the second report of this series^{1b)}, the equilibrium constants of the reaction



were measured as functions of the reaction temperature for $\text{M} = \text{Er}$ and Tm in suitable temperature ranges. Using the equations for ΔC_p , ΔG_T^0 , and ΔH_T^0 given in the second report, the thermodynamic parameters of the above reactions were determined. The heat of formation of erbium oxychloride was found to be $\Delta H_{298}^0[\text{ErOCl}] = -231.0$ kcal/Mole, that of thulium oxychloride to be $\Delta H_{298}^0[\text{TmOCl}] = -229.5$ kcal/Mole.

In der 1. und 2. Mitteilung dieser Reihe¹⁾ haben wir über die Messungen des Dampfphasenhydrolysegleichgewichts



mit $\text{M} = \text{Ho}$ und Dy berichtet. Die Messungen konnten nunmehr auf $\text{M} = \text{Er}$ und Tm ausgedehnt werden.

*) Auszug aus der Dissertat. V. Wishnevsky, Univ. München 1967.

¹⁾ ^{1a)} 1. Mittel.: F. Weigel und H. Haug, Chem. Ber. 94, 1548 (1961); ^{1b)} 2. Mittel.: F. Weigel und V. Wishnevsky, Chem. Ber. 102, 5 (1969).

Die verwendete, bereits in den vorhergehenden Mitteilungen eingehend beschriebene Meßmethode beruht auf der Verfolgung der Gewichtszu- bzw. -abnahme einer Probe von ca. 1 mg der aus $MCl_3 + MOCl$ bestehenden Untersuchungssubstanz, die sich auf der Waagschale einer *Salvioni*-Quarzfadenwaage befindet, die ihrerseits in ein Reaktionsrohr aus Quarz eingebaut ist, das von einem aus H_2O -Dampf, HCl -Gas und N_2 als Trägergas bestehenden Gasgemisch durchströmt wird. Die Zusammensetzung dieses Gasgemisches und die Temperatur des das Reaktionsrohr umgebenden elektrischen Ofens sind die für die Gleichgewichtseinstellung entscheidenden Parameter. Entsprechen alle diese Parameter (Temperatur, HCl -Partialdruck p_{HCl} und H_2O -Partialdruck p_{H_2O}) den Gleichgewichtsbedingungen, die durch die Gleichung

$$K_p = \frac{p_{HCl}^2}{p_{H_2O}} = K_p(T) \quad (2)$$

(K_p = Gleichgewichtskonstante, T = Temperatur in °K) gegeben sind, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit in Gl. (1) von rechts nach links die gleiche wie von links nach rechts, d. h. das Gewicht der Waagschale bleibt konstant. Liegt p_{HCl} über dem Gleichgewichtsdruck, so tritt Gewichtszunahme infolge Reaktion zum Trichlorid ein, liegt p_{HCl} unter dem Gleichgewichtsdruck, so erfolgt Hydrolyse zum Oxidchlorid unter Gewichtsabnahme. Durch Eingabeln zwischen solchen p_{HCl}/p_{H_2O} -Verhältnissen, bei denen eine Gewichtszunahme auftritt und solchen, bei denen Gewichtsabnahme erfolgt, läßt sich der wahre Wert von K_p für jede der Arbeitstemperaturen ermitteln. Aus der Temperaturabhängigkeit von K_p ist ΔG^0 für die Reaktion (1) zugänglich, und damit sind auch die übrigen thermodynamischen Parameter dieser Reaktion erfaßbar.

Als erster hat *Cunningham* mit seiner Schule²⁾ dieses Verfahren laboratoriumsreif entwickelt und zur Messung der Reaktion (1) mit $M = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb$ und Am benutzt. *Weigel* und Mitarbb.¹⁾ haben die in ihren Grundlagen von *Broido*²⁾ angegebene und von *Koch*²⁾ verbesserte Apparatur weiter entwickelt und die Reaktion (1) für $M = Dy$ und Ho gemessen, wobei Nd als Eichsubstanz zum Anschluß an die Werte von *Cunningham* und Mitarbb. benutzt wurde. Die von *Weigel* und *Wishnevsky*^{1b)} eingeführten Verbesserungen ermöglichen nunmehr die Erfassung auch solcher Fälle der Reaktion (1), bei denen K_p durch ein extremes Verhältnis der Partialdrücke p_{HCl} und p_{H_2O} zueinander gekennzeichnet ist. Dies ist u. a. der Fall bei $M = Er$ und Tm . Die Reihe der Lanthanidenelemente, die nach dem von *Cunningham* und seiner Schule entwickelten Verfahren gemessen wurden, ist damit bis auf die letzten Glieder (Yb und Lu) fast komplett, es fehlen dann lediglich noch Ce , Pm und Eu . Bei Ce und Eu bieten, wie Erfahrungen in unserem Laboratorium gezeigt haben, die Messungen wegen des Auftretens zweier im Festkörper stabiler Valenzen Schwierigkeiten. Pm war bislang wegen seiner hohen Radioaktivität nicht gemessen worden, doch gelang es vor kurzem einer Arbeitsgruppe unter der Leitung von *Weigel*, auch das Gleichgewicht (1) für den Fall $M = Pm$ zu messen. Über diese Messungen wurde wegen der dabei auftretenden Besonderheiten an anderer Stelle berichtet³⁾.

²⁾ Ausführliche Literaturangaben hierzu vgl. 1. und 2. Mitteil.¹⁾

³⁾ *F. Weigel, V. Wishnevsky, V. Scherer und M. van Ghemen, Radiochimica Acta* **11**, 38 (1969).

Ergebnisse

Erbium(III)-chlorid

Das Ergebnis der Hydrolyse von ErCl_3 war insofern überraschend, als die Hydrolysegerade $\ln K_p = f(T^{-1})$ nur knapp oberhalb derjenigen von HoCl_3 , aber noch unterhalb derjenigen von $\gamma\text{-DyCl}_3$ ¹⁾ verläuft. Die Reaktionsfreudigkeit ist nicht sehr hoch, doch war das Gleichgewicht auch beim niedrigsten Meßpunkt (696°K) noch meßbar. Bei der Hydrolyse von ErCl_3 (Röntgendiagramm s. Tab. 3) war mit einer Komplikation zu rechnen: Nach *Templeton* und *Dauben*⁴⁾ tritt das Hydrolyseprodukt ErOCl in zwei Modifikationen auf. Eine röntgenographische Untersuchung der festen Phasen zeigte, daß – im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Elementen – das Röntgendiagramm des Hydrolyseprodukts diffuse Linien zeigte, die beim Tempern im N_2 -Strom jedoch scharf werden. Das Hydrolyseprodukt von TmCl_3 (s. u.) zeigte ein damit fast identisches Diagramm. Die beiden Röntgendiagramme entsprechen in ihrer Liniensequenz nicht den Oxidchloriden vom PbFCl -Typ (vgl. Tab. 4 in der 2. Mitteil.^{1b)}), sondern entsprechen einem Typ, der bisher nur für $M = \text{Er, Tm, Yb}$ und Lu beobachtet wurde und dessen Struktur erst vor kurzem für den Fall des YbOCl aufgeklärt worden ist. Die Hydrolyse von ErCl_3 führt unter den von uns gewählten Bedingungen stets zu ErOCl , die 2. Hydrolysestufe (Er_2O_3) wird nicht erreicht. Tab. 1 gibt die Auswertung der Hydrolysedaten von ErCl_3 , in Tab. 2 sind die sich daraus berechnen-

Tab. 1. Meßwerte zur Ermittlung der thermodynamischen Parameter von Reaktion (1) für $M = \text{Er}$

T (°K)	T^{-1} (°K ⁻¹)	p_{Luft} (Torr)	p_{HCl} (Torr)	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ (Torr)	K_p $K_{p\text{min}}^{\text{max}}$	\bar{K}_p	ΔG_T^0 (kcal/Mol) exp. ber.	Δ (kcal/Mol)
869	$1.151 \cdot 10^{-3}$	714.5	539.17	1.099	348.0	333.5 ± 14.5	-10.03 -10.00	-0.03
828	$1.208 \cdot 10^{-3}$	714.5	517.30	1.064	319.0	229.5 ± 7.75	-8.94 -8.94	0
797	$1.255 \cdot 10^{-3}$	723.9	490.94	1.430	221.8	168.7 ± 4.70	-8.12 -8.12	0
767	$1.304 \cdot 10^{-3}$	723.7	437.29	1.451	173.4	119.0 ± 4.90	-7.28 -7.32	+0.04
737	$1.357 \cdot 10^{-3}$	723.5	426.62	1.460	164.0	88.67 ± 1.96	-6.56 -6.52	-0.04
721	$1.387 \cdot 10^{-3}$	720.4	390.97	1.623	123.9	70.27 ± 1.96	-6.09 -6.10	+0.01
696	$1.437 \cdot 10^{-3}$	721.1	375.39	1.625	114.1	52.58 ± 1.19	-5.48 -5.43	-0.05
		720.5	344.41	1.722	90.64			
		720.3	336.59	1.719	86.71			
		719.2	319.86	1.864	72.24			
		720.5	311.29	1.867	68.31			
		718.5	285.43	1.993	53.78			
		718.6	279.09	1.994	51.39			

Maximalabweichung: -0.05
Mittlere Abweichung: ± 0.02

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

Parameter	
ΔG_{785}^0 (kcal/Mol)	-7.8
ΔH_{785} (kcal/Mol)	+13.0
ΔS_{785}^0 (cal/Mol · Grad)	26.5
ΔG_{298}^0 (kcal/Mol)	+5.6
ΔH_{298} (kcal/Mol)	+14.4
ΔS_{298}^0 (cal/Mol · Grad)	29.5
ΔH_0 (kcal/Mol)	15.28
I (cal/Mol · Grad)	-48.03

⁴⁾ D. H. Templeton und C. H. Dauben, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6069 (1953).

den thermodynamischen Parameter zusammengestellt, wobei zur Berechnung die Gleichungen (2) bis (5) der 2. Mittelteil,^{1b)} verwendet wurden. Die Bildungswärme des Erbium(III)-oxidchlorids ergibt sich daraus zu

$$\Delta H_{298}^0[\text{ErOCl}] = -231.0 \text{ kcal/Mol}$$

Tab. 3. Auswertung des Röntgendiagramms von ErCl_3 ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Ni-Folie vor dem Film) mit Hilfe der folgenden Gitterkonstanten: $a = 6.82 \text{ \AA}$, $b = 11.89 \text{ \AA}$, $c = 6.51 \text{ \AA}$, $\beta = 110.7^\circ$, YCl_3 -Typ, Raumgruppe $\text{C2/m} - \text{C}_{2h}$, monoklin, 4 Einheiten in der Elementarzelle

Nr.	I	$\Theta_{\text{korr.}}$	$\sin^2\Theta_{\text{gem.}}$	$\sin^2\Theta_{\text{ber.}}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	7.27	0.0160	$\begin{cases} 0.0160 \\ 0.0168 \end{cases}$	$\begin{matrix} 0 \\ +8 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \end{matrix}$
2	2	8.11	0.0199	$\begin{cases} 0.0188 \\ 0.0198 \\ 0.0202 \end{cases}$	$\begin{matrix} -11 \\ -1 \\ +3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{matrix}$
3	2.5	8.99	0.0244	0.0240	-4	$\bar{1} \ 1 \ 1$
4	1	11.06	0.0368	0.0366	-2	$\bar{1} \ 2 \ 1$
5	3	12.34	0.0457	0.0456	-1	$1 \ 1 \ 1$
6	5	13.17	0.0519	$\begin{cases} 0.0524 \\ 0.0527 \end{cases}$	$\begin{matrix} +5 \\ +8 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 & 3 & 0 \\ 2 & 0 & 1 \end{matrix}$
7	1	14.06	0.0590	0.0584	-6	$2 \ 0 \ 0$
8	1	15.41	0.0706	0.0696	-10	$\bar{2} \ 2 \ 1$
9	9	16.37	0.0794	0.0793	-1	$1 \ 3 \ 1$
10	3	18.09	0.0964	0.0960	-4	$\begin{matrix} 2 & 0 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{matrix}$
11	2	20.47	0.1223	0.1211	-12	$0 \ 5 \ 1$
12	3	22.48	0.1461	0.1465	+4	$\begin{matrix} 1 & 5 & 1 \\ 2 & 4 & 2 \end{matrix}$
13	6.5	24.17	0.1676	$\begin{cases} 0.1673 \\ 0.1684 \end{cases}$	$\begin{matrix} -3 \\ +8 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0 & 6 & 1 \\ \bar{3} & 3 & 2 \end{matrix}$

Thulium(III)-chlorid

Im Falle des Thulium(III)-chlorids verlief die Hydrolyse etwa mit gleicher Geschwindigkeit wie diejenige von ErCl_3 , doch waren die ermittelten K_p -Werte bedeutend höher als diejenigen von ErCl_3 . Die $\ln K_p = f(T^{-1})$ -Gerade für die Hydrolyse von TmCl_3 lag infolgedessen oberhalb der oberen Meßreihe von DyCl_3 . Damit liegt erstmalig ein Fall vor, der mit der klassischen Anordnung von *Broido*, *Koch* und *Cunningham*²⁾ nicht mehr hätte erfaßt werden können, aber ohne weiteres im Arbeitsbereich der von uns modifizierten Anordnung liegt. Tab. 4 gibt die Meßwerte zur Bestimmung von \bar{K}_p , sowie die sich daraus ergebenden ΔG_T^0 -Werte im Vergleich zu den berechneten ΔG_T^0 -Werten. Die sich aus den ΔG_T^0 -Werten nach Gleichung (2) bis (5)^{1b)} errechnenden thermodynamischen Parameter für die Dampfphasenhydrolyse von TmCl_3 sind schließlich in Tab. 5 zusammengestellt. Die Bildungswärme des Thulium(III)-oxidchlorids ergibt sich daraus zu

$$\Delta H_{298}^0[\text{TmOCl}] = -229.5 \text{ kcal/Mol}$$

Genau wie beim ErCl_3 führt auch die Hydrolyse von TmCl_3 zu der „YbOCl-Modifikation“ von TmOCl . (Die beim ErOCl noch existierende, im PbFCl -Typ

Tab. 4. Meßwerte zur Ermittlung der thermodynamischen Parameter von Reaktion (1) für $M = Tm$

T (°K)	T^{-1} (°K ⁻¹)	p_{Luft} (Torr)	p_{HCl} (Torr)	p_{H_2O} (Torr)	K_p $K_p^{\rho_{max}}$ $K_p^{\rho_{min}}$	\bar{K}_p	ΔG_f^0 (kcal/Mol) exp.	ΔG_f^0 (kcal/Mol) ber.	Δ (kcal/Mol)
880	$1.130_5 \cdot 10^{-3}$	707.5	600.81	0.9890	500.5	483.9 ± 16.6	-10.80	-10.77	-0.03
848	$1.179 \cdot 10^{-3}$	707.6 707.9	582.52 539.88	0.9553 1.0085	467.4 380.3	373.0 ± 7.30	-9.97	-9.95	-0.02
831	$1.203_5 \cdot 10^{-3}$	707.9	529.46	1.009	365.7	320.4 ± 12.2	-9.52	-9.51	-0.01
802	$1.247 \cdot 10^{-3}$	722.0	518.24	1.063	332.6	245.6 ± 9.90	-8.77	-8.75	-0.02
768	$1.302 \cdot 10^{-3}$	715.0	468.94	1.225	255.5	172.3 ± 5.10	-7.85	-7.87	+0.02
743	$1.346 \cdot 10^{-3}$	722.4	426.00	1.345	177.4	131.5 ± 4.00	-7.20	-7.22	+0.02
722	$1.385 \cdot 10^{-3}$	722.6	414.20	1.350	167.2	107.6 ± 4.45	-6.71	-6.67	-0.04
700	$1.428_5 \cdot 10^{-3}$	727.8	395.37	1.518	135.5	82.30 ± 1.63	-6.13	-6.09	-0.04
		727.8	384.14	1.523	127.5				
		723.8	374.01	1.642	112.1				
		723.4	362.05	1.671	103.2				
		713.2	332.58	1.734	83.94				
		712.5	326.05	1.734	80.67				

Maximalabweichung: -0.04
Mittlere Abweichung: ±0.02

Tab. 5. Thermodynamische Parameter der Reaktion (1) mit $M = Tm$ für $T = 298^\circ K$ und $T = 785^\circ K$

Parameter	
ΔG_{785}^0 (kcal/Mol)	-8.4
ΔH_{785} (kcal/Mol)	+12.1
ΔS_{785}^0 (cal/Mol·Grad)	26.1
ΔG_{298}^0 (kcal/Mol)	+4.8
ΔH_{298} (kcal/Mol)	+13.5
ΔS_{298}^0 (cal/Mol·Grad)	29.2
ΔH_0 (kcal/Mol)	14.4 ₁
I (cal/Mol·Grad)	-47.5 ₈

Tab. 6. Auswertung des Röntgendiagramms von $TmCl_3$ (CuK_α -Strahlung, Ni-Folie vor dem Film) mit Hilfe der folgenden Gitterkonstanten: $a = 6.79 \text{ \AA}$, $b = 11.87 \text{ \AA}$, $c = 6.51 \text{ \AA}$, $\beta = 110.6^\circ$. YCl_3 -Typ, Raumgruppe $C2/m - C_{2h}^3$, monoklin, 4 Einheiten in der Elementarzelle

Nr.	l	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gem.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	9	7.25	0.0159	{ 0.0160 0.0169	{ +1 +10	{ 0 0 1 0 2 0
2	8	13.25	0.0525	{ 0.0527 0.0532	{ +2 +7	{ 1 3 0 2 0 1
3	1	13.93	0.0580	{ 0.0571 0.0578	{ -9 -2	{ 1 0 2 1 3 1
4	1	15.32	0.0698	{ 0.0588 0.0700	{ +8 +2	{ 2 0 0 2 2 1
5	10	16.38	0.0795	{ 0.0794 0.0796	{ -1 -1	{ 1 3 1 2 0 2
6	4.5	18.13	0.0968	{ 0.0964 0.0965	{ -4 -3	{ 2 0 1 2 2 2
7	2	20.43	0.1218	0.1214	-4	0 5 1
8	3	22.10	0.1415	0.1422	-7	2 1 3
9	6.5	23.12	0.1542	0.1538	-4	3 3 1
10	9	24.32	0.1696	{ 0.1695 0.1702	{ -1 +6	{ 3 3 2 2 1 2
11	1	25.41	0.1841	0.1849	+8	3 1 1
12	3	27.09	0.2074	{ 0.2066 0.2081	{ -8 +7	{ 0 0 7 4 0 1
13	2	28.25	0.2240	0.2250	+10	4 2 1
14	3	29.02	0.2353	0.2952	-1	4 0 0

krystallisierende Modifikation tritt beim TmOCl nicht auf.) Zur röntgenographischen Identifizierung von TmOCl konnten daher keine Daten der ASTM-Kartei herangezogen werden. Die Identität wurde hier durch Vergleich mit Originalmessungen von *Templeton*⁵⁾ sichergestellt. Auch im Fall von TmCl_3 tritt unter den gewählten Hydrolysebedingungen nur die 1. Hydrolysestufe (TmOCl) auf, nicht jedoch die 2. Stufe (Tm_2O_3). Tab. 6 gibt die Auswertung des Röntgendiagramms von TmCl_3 .

Diskussion der Ergebnisse

Durch die vorliegenden Untersuchungen konnten die Messungen der Dampfphasenhydrolyse der Lanthaniden(III)-chloride soweit vervollständigt werden, daß jetzt nur noch wenige Elemente fehlen. Es sind dies CeCl_3 , EuCl_3 und TbCl_3 , bei denen orientierende Vorversuche ergeben hatten, daß mit Komplikationen bei der Messung zu rechnen ist, nämlich Oxydation zu Ce^{4+} , Polymorphie (?) bei TbCl_3 und Reduktion zu Eu^{2+} . In diesen Fällen müssen die Messungen nach Sonderverfahren vorgenommen werden. Die Messungen an den höchsten Gliedern der Lanthanidenreihe (YbCl_3 und LuCl_3) stehen kurz vor dem Abschluß. Es wird darüber zu einem späteren Zeitpunkt berichtet.

Zu den im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Messungen kann folgendes gesagt werden:

1) Die $\ln K_p = f(T^{-1})$ -Geraden für ErCl_3 und TmCl_3 liegen erwartungsgemäß oberhalb der entsprechenden Geraden für $\beta\text{-DyCl}_3$, doch liegt die Gerade für ErCl_3 noch unterhalb derjenigen von $\gamma\text{-DyCl}_3$. Würde ErCl_3 bei der Hydrolyse in diejenige Modifikation von ErOCl übergehen, die im PbFCl -Typ kristallisiert, so wäre zu erwarten, daß die ErCl_3 -Gerade ebenfalls oberhalb der $\gamma\text{-DyCl}_3$ -Geraden liegt. Da jedoch das Umgekehrte der Fall ist, so muß die im YbOCl -Typ kristallisierende ErOCl -Modifikation eine größere Gitterenergie besitzen als die tetragonal im PbFCl -Typ kristallisierende Form. Bei TmCl_3 tritt eine derartige Komplikation nicht auf, die Hydrolysegerade liegt hier in der erwarteten Position.

2) Im Falle von TmCl_3 treten erstmals K_p -Werte in der Größenordnung 500 auf. Der höchste gemessene K_p -Wert ($K_{p\text{max}} = 500.5$) liegt ca. 270 Einheiten über dem höchsten K_p -Wert bei HoCl_3 ¹⁾ ($K_{p\text{max}} = 229.97$), mit dem die Grenze der klassischen Apparatur von *Broido*, *Koch* und *Cunningham* erreicht war. Es ist damit der experimentelle Beweis geführt, daß die von uns entwickelte verbesserte Version der klassischen Apparatur den Anforderungen entspricht, die bei Ausdehnung der Messungen auf die höchsten Glieder der Lanthanidenreihe zu erwarten sind.

3) Auch bei der Hydrolyse von ErCl_3 und TmCl_3 besteht zwischen $\Delta G_p^0(\text{exp.})$ und $\Delta G_p^0(\text{ber.})$ recht gute Übereinstimmung. Die Gleichungen von *Broido*, *Koch* und *Cunningham* für $\Delta G_p^0(\text{ber.})$ und ΔC_p sind demgemäß auch auf die Hydrolyse von ErCl_3 und TmCl_3 in den hier gemessenen Temperaturintervallen anwendbar.

4) Die gefundenen Entropiewerte liegen auch hier, wie bisher bei allen von uns untersuchten Fällen, in der richtigen Größenordnung. Nach der Regel von *Latimer*⁶⁾ ergibt sich der Erwartungswert für die Entropie ΔS_{298}^0 wie folgt:

⁵⁾ D. H. Templeton, Privatmitteil. an F. Weigel (Juni 1967).

	M = Er	M = Tm
S_{298}^0 [MOCl] (cal/Mol·Grad)	21.9	22.0
– S_{298}^0 [2 HCl] (cal/Mol·Grad)	89.27 ¹⁾	89.27 ¹⁾
– S_{298}^0 [MCl ₃] (cal/Mol·Grad)	35.2	35.3
– S_{298}^0 [H ₂ O] (cal/Mol·Grad)	45.17 ¹⁾	45.17 ¹⁾
= ΔS_{298}^0 (cal/Mol·Grad)	30.8	30.8
ΔS_{298}^0 (exp.) (cal/Mol·Grad)	29.5	29.2
Differenz:	1.3	1.6

Herrn Dr. *H. Haug*, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie, danken wir für zahlreiche Hinweise bei apparativen Fragen, ferner danken wir den Herren Prof. Dr. *B. B. Cunningham* und Prof. Dr. *D. H. Templeton*, Lawrence Radiation Laboratory, Berkeley, sowie 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, der *Kommission für Transuranforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien

Neodym (Eichsubstanz): Nd₂O₃ (99.9%) der Firma Research Chemicals Inc., Burbank, Calif.

Erbium: Er₂O₃ (99.9%) der Firma Research Chemicals Inc., Burbank, Calif.

Thulium: Tm₂O₃ (99.9%) der Firma Kurt Rasmus, Hamburg.

HCl-Gas: Handelsübliches HCl-Gas wurde einer Bombe entnommen.

N₂-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 untersucht und auf ihre Reinheit geprüft. Die angegebene Reinheit von 99.9% wurde für alle Präparate bestätigt.

Apparatives

Die Dampfphasenhydrolysemessungen wurden in der in Abbild. 1 der 2. Mitteil.^{1b)} gezeigten Apparatur ausgeführt. Arbeitsweise und Analysenmethoden waren die gleichen wie dort beschrieben. Lediglich Thermostaten- und Ofentemperatur wurden so gewählt, daß $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{HCl} und die Temperatur im Reaktionsgefäß den jeweils zu erwartenden, individuellen Werten von K_p entsprachen.

¹⁾ *W. M. Latimer*, Oxidation Potentials, 4th Ed., S. 359 ff., Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1959.

²⁾ Zahlenwerte nach *Rossini*: NBS Circular 500, USGPO Washington.