

Fritz Weigel und Victor Wishnevsky

Die Dampfphasenhydrolyse von Lanthaniden(III)-chloriden, 4¹⁾

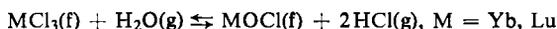
Wärmetönung und Gibbs-Energie der Reaktion



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

(Eingegangen am 20. September 1971)

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



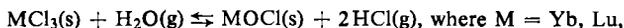
in geeigneten Temperaturbereichen als Funktionen der Temperatur gemessen. Unter Verwendung der in der 2. Mitteilung angegebenen Gleichungen für ΔC_p , ΔG_T^0 und ΔH_T^0 wurden die thermodynamischen Parameter für die obigen Reaktionen bestimmt. Die Bildungswärme von Ytterbium(III)-oxidchlorid wurde zu $\Delta H_{298}^0[\text{YbOCl}] = -229.8$ kcal/Mol, diejenige von Lutetium(III)-oxidchlorid zu $\Delta H_{298}^0[\text{LuOCl}] = -228.2$ kcal/Mol gefunden.

The Vapor Phase Hydrolysis of Lanthanide(III) Chlorides, 4¹⁾

Heat and Free Energy of the Reaction

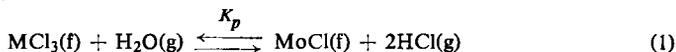


By means of the apparatus described in the second report of this series^{1b)}, the equilibrium constants of the reaction



were measured within suitable temperature ranges as functions of reaction temperature. 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 ytterbium(III) oxychloride was found to be $\Delta H_{298}^0[\text{YbOCl}] = -229.8$ kcal/mole, that of lutetium(III) oxychloride to be $\Delta H_{298}^0[\text{LuOCl}] = -228.2$ kcal/mole.

In der 1. Mitteil. dieser Reihe^{1a)} haben wir über die Messung des Dampfphasenhydrolysegleichgewichts



für $\text{M} = \text{Ho}$ berichtet, in der 2. Mitteil.^{1b)} über analoge Messungen mit $\text{M} = \text{Dy}$ und in der 3. Mitteil.^{1c)} über entsprechende Messungen an $\text{M} = \text{Er}$ und Tm . In der vorliegenden 4. Mitteil. wird nunmehr über die Ausdehnung der Messungen auf $\text{M} = \text{Yb}$ und Lu berichtet.

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.: E. Weigel und V. Wishnevsky, Chem. Ber. 103, 193 (1970).

Es erübrigt sich, an dieser Stelle erneut auf die Meßmethode einzugehen, da diese früher eingehend beschrieben wurde²⁾. Auch im vorliegenden Fall gilt die Gleichung (2) aus der 3. Mitteil.:

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

Gearbeitet wurde wiederum in der Weise, daß die Gewichtszu- bzw. Gewichtsabnahme eines MCl_3 -Präparates auf einer *Salvioni*-Quarzfadenwaage bei gegebener Temperatur $T^\circ\text{K}$ und vorgegebenem Partialdruckverhältnis $p_{\text{HCl}}:p_{\text{H}_2\text{O}}$ gemessen wurde und der durch Gleichung (2) definierte K_p -Wert zwischen einem Maximal- und einem Minimalwert eingegabelt wurde. Gegenüber den vorhergegangenen Messungen boten jedoch diejenigen an Yb und Lu eine Besonderheit: Es mußte bei extrem hohen HCl-Partialdrücken gearbeitet werden, außerdem war beim Yb darauf zu achten, daß unter den gewählten Arbeitsbedingungen keine Reduktion zu Yb^{2+} auftreten konnte.

Ergebnisse

Ytterbium(III)-chlorid

Die erwartete Reduktion von YbCl_3 zu YbCl_2 wurde nicht beobachtet. Auch beim Arbeiten mit Stickstoff als Trägergas konnten im Bodenkörper nur YbCl_3 und YbOCl röntgenographisch nachgewiesen werden. Die voll durchchlorierten Produkte erwiesen sich röntgenographisch als reines YbCl_3 (Tab. 3), als Endprodukt der Dampfphasenhydrolyse erscheint YbOCl , das hexagonal kristallisiert und isomorph mit $\beta\text{-ErOCl}$ ist. Eine Indizierung mit den von *Eick*³⁾ erstmals bestimmten Gitterkonstanten $a = 3.726 \text{ \AA}$ und $c = 55.60_6 \text{ \AA}$ war jedoch mit genügender Genauigkeit nicht möglich. Das bei der Dampfphasenhydrolyse entstandene YbOCl fiel nämlich stets in stark gittergestörter Form an, so daß die Röntgendiagramme diffuse Linien zeigten. Der Vergleich mit auf andere Weise erhaltenem YbOCl zeigte jedoch weitgehende Analogie, so daß die Identität des Hydrolyseproduktes mit YbOCl wohl außer Zweifel steht.

Unter den von uns gewählten Hydrolysebedingungen tritt stets das hexagonale, gittergestörte YbOCl auf. Die zweite, zum Yb_2O_3 führende Hydrolysestufe wurde nie beobachtet. Die Hydrolysegeschwindigkeit von frisch bereitetem YbCl_3 war genügend hoch, um auch bei starker Annäherung an den wahren K_p -Wert noch meßbare Gewichtszu- bzw. -abnahme auftreten zu lassen. Es war infolgedessen möglich, bei allen Meßtemperaturen die K_p -Werte mit relativ hoher Genauigkeit zu messen.

Tab. 1 gibt die Auswertung der Hydrolysedaten von YbCl_3 , in Tab. 2 sind die sich daraus berechnenden thermodynamischen Parameter zusammengestellt, wobei zur Berechnung die Beziehungen (2) bis (5) der 2. Mitteil.^{1b)} benutzt wurden. Wird für die Bildungswärme von YbCl_3 der von *Stuve*⁴⁾ gemessene Wert $\Delta H_{298}^0[\text{YbCl}_3] = -229.4 \text{ kcal/Mol}$ zugrundegelegt, so ergibt sich für die Bildungswärme von Ytterbium(III)-oxidchlorid:

$$\Delta H_{298}^0[\text{YbOCl}] = -229.8 \text{ kcal/Mol}$$

²⁾ Ausführliche Literaturangaben vgl. 1.—3. Mitteil.¹⁾

³⁾ H. A. Eick, Privatmitteil. an F. Weigel, Michigan State University, 27. April 1971.

⁴⁾ J. M. Stuve, Report BM-RI-6705 (1965).

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

T (°K)	T^{-1} (°K ⁻¹)	p_{Luft} (Torr)	p_{HCl} (Torr)	p_{H_2O} (Torr)	K_{pmax} K_{pmin}	\bar{K}_p	ΔG_p° (kcal/Mol) exp. ber.	Δ (kcal/Mol)
875	$1.1429 \cdot 10^{-3}$	709.7 709.9	625.2 ₉ 608.2 ₃	0.8150 0.8274 ₅	631.2 588.3	609.7 ± 21.5	-11.14 -11.18	+0.04
839	$1.1919 \cdot 10^{-3}$	718.0 718.3	571.8 ₆ 557.7 ₆	0.8981 0.9108	479.1 449.4	464.2 ± 14.9	-10.23 -10.25	+0.02
816	$1.2255 \cdot 10^{-3}$	721.8 721.8	554.4 ₃ 545.7 ₆	1.022 ₂ 1.048 ₂	395.7 373.9	384.8 ± 10.9	-9.65 -9.65	0
786	$1.2723 \cdot 10^{-3}$	722.4 722.3	492.7 ₈ 479.0 ₆	1.039 ₂ 1.059 ₀	307.5 285.1	296.3 ± 11.2	-8.88 -8.86	-0.02
764	$1.3089 \cdot 10^{-3}$	708.8 709.0	442.2 ₆ 432.7 ₉	1.050 ₀ 1.057 ₁	245.3 233.1	239.2 ± 6.10	-8.31 -8.28	-0.03
743	$1.3459 \cdot 10^{-3}$	727.2 727.0	434.0 ₇ 426.1 ₃	1.313 ₂ 1.319 ₁	188.8 181.1	184.9 ± 3.85	-7.70 -7.73	+0.03
721	$1.3870 \cdot 10^{-3}$	720.8 721.1	433.1 ₃ 420.3 ₉	1.687 ₃ 1.699 ₂	146.3 136.8 ₅	141.6 ± 4.70	-7.09 -7.15	+0.06
699	$1.4306 \cdot 10^{-3}$	723.1 723.6	388.8 ₆ 379.1 ₆	1.706 ₆ 1.722 ₃	116.6 109.8	113.2 ± 3.40	-6.56 -6.56	0

Maximalabweichung +0.06
Mittlere Abweichung 0.025

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

Parameter	
ΔG_{785}^0 (kcal/Mol)	-8.8
ΔH_{785} (kcal/Mol)	+11.8
ΔS_{785}^0 (cal/Mol·Grad)	+26.3
ΔG_{298}^0 (kcal/Mol)	+4.5
ΔH_{298} (kcal/Mol)	+13.2
ΔS_{298}^0 (cal/Mol·Grad)	+29.1
ΔH_0 (kcal/Mol)	+14.13
I (cal/Mol·Grad)	-47.89

Tab. 3. Auswertung des Röntgendiagramms von YbCl_3 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, Ni-Folie vor dem Film) mit Hilfe der folgenden Gitterkonstanten: $a = 6.73 \text{ \AA}$, $b = 11.68 \text{ \AA}$, $c = 6.38 \text{ \AA}$, $\beta = 110.4^\circ$, YCl_3 -Typ, Raumgruppe $\text{C2/m} - \text{C}_{2h}^3$, monoklin, 4 Einheiten in der Elementarzelle

Nr.	I	$\Theta_{\text{kor.}}$	$\sin^2\Theta_{\text{gem.}}$	$\sin^2\Theta_{\text{ber.}}$	$\Delta \cdot 10^4$	$h k l$
1	10	7.26	0.0159	0.0166	+6	0 0 1
2	9	13.39	0.0536	{ 0.0541 0.0544	{ +5 +8	{ 1 3 0 $\bar{2}$ 0 1
3	9	16.59	0.0815	{ 0.0817 0.0823 0.0983	{ +2 +8 -3	{ 1 3 1 $\bar{2}$ 0 2 2 0 1
4	5	18.30	0.0986	{ 0.0986 0.0989	{ 0 +3	{ $\bar{1}$ 3 2 2 3 0
5	3	20.51	0.1227	0.1225	-2	$\bar{3}$ 1 1
6	1	21.01	0.1285	{ 0.1291 0.1294	{ +6 +9	{ $\bar{1}$ 4 2 2 4 0
7	2	22.11	0.1416	0.1426	+10	1 3 2
8	2	22.71	0.1491	0.1495	+4	0 0 3
9	8	23.32	0.1567	0.1567	0	0 6 0
10	7	24.58	0.1730	{ 0.1730 0.1736	{ 0 +6	{ 1 4 2 3 3 0
11	3	27.33	0.2108	{ 0.2110 0.2116	{ +2 +8	{ $\bar{2}$ 6 1 4 0 1
12	3	28.44	0.2268	0.2269	+1	$\bar{3}$ 5 1
13	3	29.35	0.2402	{ 0.2397 0.2404	{ -5 +2	{ 2 4 2 $\bar{1}$ 5 3

Lutetium(III)-chlorid

Im Fall der Hydrolyse des Lutetium(III)-chlorids wurde mit $K_p \text{ max} = 745.5$ der im Verlauf der gesamten Untersuchungsreihe bisher höchste K_p -Wert realisiert und damit die erwartete Leistungsfähigkeit der in der 2. Mitteil. beschriebenen Apparatur bestätigt. Als Bodenkörper wurden bei der Hydrolyse von LuCl_3 röntgenographisch LuCl_3 und LuOCl nachgewiesen, die 2. Hydrolysestufe Lu_2O_3 wurde unter den von uns gewählten Bedingungen nicht erhalten. Das voll durchchlorierte Ausgangsprodukt erwies sich röntgenographisch als im YCl_3 -Typ monoklin kristallisiertes LuCl_3 , das Produkt der 1. Hydrolysestufe ist LuOCl , das im Typ von $\beta\text{-ErOCl}$ kristallisiert und

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

T (°K)	T^{-1} (°K ⁻¹)	p_{Luft} (Torr)	p_{HCl} (Torr)	p_{H_2O} (Torr)	K_{pmax} K_{pmin}	\bar{K}_p	ΔG_p° (kcal/Mol) exp. ber.	Δ (kcal/Mol)
877	$1.1403 \cdot 10^{-3}$	720.5 720.7	635.3 ₁ 624.1 ₀	0.7123 ₇ 0.7215 ₅	745.5 710.3	727.9 ± 17.6	-11.48 -11.49	+0.01
839	$1.1919 \cdot 10^{-3}$	720.5 720.5	563.8 ₈ 548.9 ₁	0.7421 ₈ 0.7507 ₃	563.7 528.1	545.9 ± 17.8	-10.50 -10.49	-0.01
806	$1.2407 \cdot 10^{-3}$	719.2 719.2	520.4 ₄ 507.8 ₂	0.8530 ₆ 0.8737 ₈	417.8 388.3	403.0 ± 14.75	-9.60 -9.63	+0.03
786	$1.2723 \cdot 10^{-3}$	719.2 719.4	486.5 ₅ 472.7 ₂	0.8913 ₀ 0.9013 ₈	349.5 326.2	337.8 ± 11.65	-9.09 -9.09	0
762	$1.3123 \cdot 10^{-3}$	720.7 720.6	492.2 ₆ 483.8 ₅	1.157 ₉ 1.170 ₁	275.4 263.3	269.3 ± 6.00	-8.47 -8.46	-0.01
737	$1.3569 \cdot 10^{-3}$	713.2 714.3	442.2 ₆ 433.4 ₂	1.204 ₉ 1.215 ₄	213.6 203.4	208.5 ± 5.1	-7.82 -7.80	-0.02
719	$1.3908 \cdot 10^{-3}$	719.9 720.1	414.4 ₂ 404.6 ₈	1.339 ₇ 1.343 ₇	168.7 160.4	164.5 ± 4.15	-7.29 -7.31	+0.02
702	$1.4245 \cdot 10^{-3}$	717.9 718.2	382.5 ₄ 369.6 ₆	1.366 ₉ 1.363 ₅	140.9 131.9	136.4 ± 4.5	-6.85 -6.85	0

Maximalabweichung +0.03
Mittlere Abweichung ±0.01

isomorph mit dem von Eick³⁾ beschriebenen YbOCl ist. Auch hier waren bei den durch Dampfphasenhydrolyse erhaltenen Produkten keine scharfen Röntgendiagramme zu beobachten, die Identifizierung stützt sich auf den Vergleich der Röntgendiagramme mit solchen von LuOCl und YbOCl, die auf anderem Wege erhalten wurden.

Auch beim frisch bereiteten LuCl₃ war die Hydrolysegeschwindigkeit bei allen Untersuchungstemperaturen hoch genug, daß auch in nächster Nähe der wahren K_p -Werte noch meßbare Gewichtszu- und -abnahmen beobachtet werden konnten. Eine recht genaue Bestimmung der K_p -Werte war somit auch in diesem Falle möglich.

Tab. 4 gibt die Auswertung der Hydrolysedaten von LuCl₃, in Tab. 5 sind die sich daraus berechneten thermodynamischen Parameter zusammengestellt, wobei wiederum die in der 2. Mittelteil.^{1b)} angegebenen Gleichungen (2) bis (5) verwendet wurden. Setzt man für die Bildungswärme von LuCl₃ den von Bommer und Hohmann⁵⁾ gemessenen Wert $\Delta H_{298}^0[\text{LuCl}_3] = -227,8 \text{ kcal/Mol}$ an, so ergibt sich für die Bildungswärme von LuOCl:

$$\Delta H_{298}^0[\text{LuOCl}] = -228,2 \text{ kcal/Mol}$$

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

Parameter	
ΔG_{785}^0 (kcal/Mol)	-9.1
ΔH_{785} (kcal/Mol)	+11.7
ΔS_{785}^0 (cal/Mol · Grad)	+26.5
ΔG_{298}^0 (kcal/Mol)	+4.4
ΔH_{298} (kcal/Mol)	+13.1 ₅
ΔS_{298}^0 (cal/Mol · Grad)	+29.4
ΔH_0 (kcal/Mol)	-14.0 ₇
I (cal/Mol · Grad)	-48.1 ₁

Diskussion und Ergebnisse

Durch die vorliegenden Messungen konnten die Dampfphasenhydrolyseuntersuchungen an Lanthaniden(III)-chloriden nunmehr bis zum Ende der Lanthanidenreihe vorgetrieben werden. Es fehlen in der jetzt fast lückenlosen Reihe nur noch die Trichloride CeCl₃ und EuCl₃, deren Untersuchung aus den in der 3. Mittelteil.^{1c)} genannten Gründen zunächst zurückgestellt wurde.

Die Messungen am TbCl₃ stehen kurz vor dem Abschluß, es wird darüber zu einem späteren Zeitpunkt berichtet.

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

1) Die $\ln K_p = f(T^{-1})$ -Geraden für YbCl₃ und LuCl₃ liegen wie erwartet oberhalb der entsprechenden Geraden von TmCl₃. Irgendwelche Anomalien treten nicht auf.

2) Im Gegensatz zu EuCl₃, das unter den Bedingungen der Dampfphasenhydrolyse zu EuCl₂ bzw. Eu²⁺ reduziert wird, tritt im Fall von YbCl₃ keine Reduktion zum zweiwertigen Zustand auf. Es ist infolgedessen nicht erforderlich, in O₂ als Trägergas zu arbeiten.

⁵⁾ H. Bommer und E. Hohmann, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 373 (1941).

Tab. 6. Auswertung des Röntgendiagramms von LuCl_3 ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Ni-Folie vor dem Film) mit Hilfe der folgenden Gitterkonstanten: $a = 6.72 \text{ \AA}$, $b = 11.60 \text{ \AA}$, $c = 6.39 \text{ \AA}$, $\beta = 110.4^\circ$, YCl_3 -Typ, Raumgruppe $\text{C2/m} - \text{C}_{2h}^3$, monoklin, 4 Einheiten in der Elementarzelle

Nr.	l	$\Theta_{\text{korr.}}$	$\sin^2\Theta_{\text{gem.}}$	$\sin^2\Theta_{\text{ber.}}$	$\Delta \cdot 10^4$	$h \ k \ l$
1	7	7.37	0.0165	0.0166	+1	0 0 1
2	2	8.03	0.0196	0.0194	-2	1 1 0
3	2.5	8.99	0.0244	0.0249	+5	1 1 1
4	2	10.57	0.0336	0.0342	+6	0 2 1
5	1	12.41	0.0462	0.0469	+7	1 1 1
6	7	13.49	0.0544	{ 0.0545 0.0547	{ +1 +3	{ $\bar{2}$ 0 1 1 3 0
7	10	16.67	0.0823	{ 0.0822 0.0823	{ -1 0	{ $\bar{2}$ 0 2 1 3 1
8	3.5	18.36	0.0992	{ 0.0984 0.0990 0.0997 0.0999	{ -8 -2 +5 +7	{ 2 0 1 1 3 2 2 3 0 $\bar{2}$ 2 2
9	1	19.87	0.1156	0.1161	+5	2 2 1
10	3	22.27	0.1436	{ 0.1429 0.1431 0.1432	{ -7 -5 -4	{ 1 3 2 $\bar{2}$ 0 3 $\bar{3}$ 1 2
11	5	23.57	0.1599	{ 0.1590 0.1607	{ -9 +8	{ 0 6 0 $\bar{2}$ 2 3
12	5	24.48	0.1717	0.1708	-9	1 3 3
13	2	28.00	0.2204	0.2197	-7	0 4 3
14	4	29.49	0.2423	0.2415	-8	1 5 3

3) Beim LuCl_3 treten erstmals K_p -Werte in der Größenordnung 700 auf. Der höchste bisher gemessene K_p -Wert ($K_{p \text{ max}} = 745.5$) liegt ca. 515 Einheiten oberhalb des höchsten K_p -Wertes bei $\text{HoCl}_3^{1a)}$ ($K_{p \text{ max}} = 229.97$), der etwa die obere Leistungsgrenze der klassischen Apparatur von *Cunningham*, *Koch* und *Broido* markiert. Die in der 3. Mitteil.^{1c)} ausgesprochene Erwartung bezüglich der Leistungsfähigkeit unserer Apparatur wurde damit vollauf erfüllt. Die Realisierung der im vorliegenden Fall erforderlich gewesen Partialdruckverhältnisse bedurfte jedoch eines Kunstgriffes, nämlich des Arbeitens mit stark gekühlter, an HCl -Gas bei niedriger Temperatur gesättigter Salzsäure in einem seinerseits auf ca. 10°C eingestellten Thermostaten.

4) Auch bei der Hydrolyse von YbCl_3 und LuCl_3 besteht zwischen $\Delta G_T^0(\text{gem.})$ und $\Delta G_T^0(\text{ber.})$ sehr gute Übereinstimmung. Damit ist gezeigt, daß die Gleichungen von *Broido*, *Koch* und *Cunningham* für $\Delta G_T^0(\text{ber.})$ und ΔC_p auf die Hydrolyse aller Lanthaniden(III)-chloride bis hinauf zum Lutetium anwendbar sind.

5) Auch in den vorliegenden Fällen liegen die Entropiewerte in der richtigen Größenordnung. Nach der Regel von *Latimer*⁶⁾ ergibt sich für die Erwartungswerte der Entropie ΔS_{298}^0 :

⁶⁾ *W. M. Latimer*, *Oxidation Potentials*, 4th Ed., S. 359ff., Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1959.

	M = Yb	M = Lu
$S_{298}^0[\text{MOCl}]$ (cal/Mol · Grad)	22.1	22.2
+ $S_{298}^0[2\text{HCl}]$ (cal/Mol · Grad)	89.2 ⁷⁾	89.2 ⁷⁾
- $S_{298}^0[\text{MCl}_3]$ (cal/Mol · Grad)	35.4	35.5
- $S_{298}^0[\text{H}_2\text{O}]$ (cal/Mol · Grad)	45.1 ⁷⁾	45.1 ⁷⁾
= ΔS_{298}^0 (cal/Mol · Grad)	30.8	30.8
$\Delta S_{298}^0(\text{exp.})$ (cal/Mol · Grad)	29.1	29.4
Differenz	1.7	1.4

Herrn Professor Dr. H. A. Eick, Michigan State University, East Lansing, Mich., danken wir für die Überlassung der Gitterdaten der Oxidchloride TmOCl und YbOCl, 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, Fr. *Helga Zebisch* für die Mitwirkung bei den teilweise sehr langwierigen Versuchen.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien

Neodym (Eichsubstanz): Nd_2O_3 (99.9%) der Firma Research Chemicals Inc., Burbank, Calif.

Ytterbium: Yb_2O_3 (99.9%) der Firma Research Chemicals Inc. Burbank, Calif.

Lutetium: Lu_2O_3 (99.9%) der Firma Kurt Rasmus, Hamburg.

HCl-Gas: Handelsübliches HCl-Gas aus der Bombe.

N₂-Gas: Bombenstickstoff, nachgereinigt, der Firma Linde's Eismaschinen.

Magnesiumperchlorat: Merck p. A.

Natronasbest: Merck p. A.

Alle Lanthanidenpräparate wurden von Herrn *W. Schuster* und Herrn *J. Bauer* spektrographisch nach der Kupferfunkenmethode auf 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)} beschriebenen Apparatur ausgeführt. Arbeits- und Analysenmethoden waren die gleichen wie dort angegeben. Thermostaten- und Ofentemperaturen wurden jedoch den hier geforderten Bedingungen angepaßt und so gewählt, daß sie den hier zu realisierenden K_p -Werten entsprachen.

⁷⁾ Zahlenwerte nach *Rossini*: NBS Circular 500 USGPO Washington.