

Gasförmige Chloridkomplexe mit Halogenbrücken – Homöokomplexe und Heterokomplexe

Von Harald Schäfer^[*]

Die Chemie der in den letzten Jahren in großer Zahl beobachteten gasförmigen Halogenidkomplexe wird am Beispiel der Chloride behandelt. – *Homöokomplexe*, durch Cl-Brücken verknüpfte dimere oder auch polymere Chloridmoleküle (z. B. $(\text{NaCl})_n$, $n = 2-4$; $(\text{CuCl})_n$, $n = 2-5$; $(\text{BeCl}_2)_n$, $n = 2-4$; $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$), treten in weiten Bereichen des Periodensystems auf. Besonders aufschlußreich ist der Vergleich der Dissoziationsenthalpie solcher Moleküle mit der Verdampfungsenthalpie der flüssigen Chloride. *Heterokomplexe* sind aus verschiedenen Chloridmolekülen durch Verknüpfung über Cl-Brücken aufgebaut. Neben 1:1-Komplexen (z. B. NaAlCl_4 , TiPbCl_3 , KThCl_5 , CdPbCl_4 , AlUCl_8) sind auch größere Moleküle (z. B. CoAl_2Cl_8 , $\text{CrAl}_3\text{Cl}_{12}$, Cu_2UCl_6 , $\text{In}_2\text{UCl}_{10}$) bekannt. Formeltypen und Strukturen und vor allem Bildungsenthalpien solcher Komplexe werden kritisch erörtert. – Heterokomplexe sind bei Chemischen Transportreaktionen, als Reaktionsvermittler bei Synthesen und bei gaschromatographischen Trennungen (Lanthanoide, Actinoide) nutzbar. Sie spielen bei manchen technischen Prozessen (Erzchlorierungen) sowie bei neu entwickelten Typen von Hochdruckentladungslampen eine Rolle.

1. Einleitung

In der klassischen Zeit der Molekulargewichtsbestimmungen nach der Methode von *Dumas* entdeckten *Sainte-Claire Deville* und *Troost*^[1-3] im Jahre 1857 die dimere Natur der gasförmigen Trichloride von Aluminium und Eisen. Man hat dies lange Zeit als Besonderheit hingenommen.

Obwohl die Kosselsche Theorie die Bildung von gasförmigen Dimeren des Typs



nahelegte, wurden solche Moleküle erst 1948 von *Ionov*^[4] massenspektroskopisch beobachtet. Diese Beobachtung fand jedoch – offenbar wegen der Sprachbarriere – wenig Resonanz. Beachtung fand die Existenz dimerer Alkalimetallhalogenide

wenige Jahre später nach Bekanntwerden der Molekularstrahl-experimente von *Kusch* et al.^[5], die durch elektrostatische Rechnungen von *O'Konski* und *Higuchi*^[6] ergänzt wurden. Darauf folgten massenspektroskopische Beobachtungen in vielen Laboratorien. Heute kennt man dimere Chloridmoleküle von nahezu 50 Elementen^[7].

Die Existenz noch größerer Aggregate wurde erstmals 1950 durch die Entdeckung des beachtlich stabilen Cu_3Cl_3 -Moleküls in der Gasphase durch *Brewer* und *Lofgren*^[8] nachgewiesen.

Wir bezeichnen alle aus gleichartigen Monomeren aufgebauten Aggregate als *Homöokomplexe*.

Die Zusammenlagerung ungleichartiger Monomere zu *Heterokomplexen* wurde zuerst am Beispiel des gasförmigen NaAlCl_4 und KAlCl_4 (*Fischer* 1949^[9]; *Grothe* 1950^[10]) beobachtet. Es zeigte sich, daß gasförmige Heterokomplexe häufig sind. Zusammenfassende Berichte über Gaskomplexe vom Typ AMX_n mit A = Alkalimetall und X = F, Cl liegen bereits vor^[11-14].

Einen wichtigen neuen Anstoß gaben 1970 Untersuchungen von *Dewing*^[15] über die Verflüchtigung von Dichloriden

[*] Prof. Dr. H. Schäfer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

(MgCl₂, CaCl₂, CoCl₂, NiCl₂,...) im Strom der gasförmigen Trichloride des Aluminiums oder Eisens. Zur Zeit befindet sich dieses Gebiet in lebhafter Entwicklung, wobei das Interesse vorwiegend dem Auffinden der Formeln neuer Gaskomplexe und ihren thermodynamischen Daten gilt. Auch Anwendungsmöglichkeiten beginnen sich abzuzeichnen.

Zur Bestimmung der Stabilität der Komplexe dienen ge-läufige Methoden der Gleichgewichtsmessung wie: a) Gesamtdruckmessungen über Schmelzen der Komponenten und chemische Analysen des Destillats; b) Optische Gleichgewichtsmessungen anhand der Ligandenfeldspektren; c) Massenspektroskopische Analysen von Gleichgewichtsgasen; d) Mitführungsmessungen. Auch chemische Transportexperimente können wichtige Informationen geben.

2. Dimere Chloridmoleküle

2.1. Verbreitung und Stabilität

In Analogie zur bekannten Struktur des Moleküls Al_2Cl_6 nimmt man an, daß auch in den anderen dimeren Halogeniden die Metallatome über Halogendoppelbrücken verknüpft sind – ein Aufbau, der mit seiner hohen Symmetrie aufgrund der vorwiegend ionischen Natur der Bindungen plausibel ist.

Über die bisher bekannten dimeren Chloride und ihre Dissoziationsenthalpien unterrichtet Tabelle 1.

baute Molekülgitter, und von NbCl_5 weiß man, daß es sich in CCl_4 als Dimer löst^[17]. Von den *niederen Chloriden* dieser Gruppe ist nur *ein* gasförmiges Dimer bekannt, nämlich W_2Cl_6 ^[18]. Dieses bleibt hier jedoch außer Betracht, weil es wahrscheinlich eine W—W-Bindung enthält, wie auch Metall-Metall-Bindungen bei vielen niederen (festen) Halogeniden dieser Gruppe entscheidende Bedeutung haben. Wir berücksichtigen hier nur solche Moleküle, die allein durch Halogenbrücken zusammengehalten werden. – Das Molekül U_2Cl_{10} tritt nicht nur im Kristallgitter des Uranpentachlorids und in CCl_4 -Lösung auf, sondern besitzt auch im Gaszustand eine beachtliche Stabilität^[19]; jedoch fehlen Angaben für das Monomer und damit für $\Delta H^0(\text{diss})$.

c) Die festen Chloride der Elemente *Ru*, *Os*, *Rh*, *Ir* zerfallen beim Erhitzen in die Elemente. Die monomeren Chloride kommen in der Gasphase auch in Gegenwart von Cl_2 nur in geringer Konzentration vor. Merkliche Konzentrationen an durch Cl-Brücken zusammengehaltenen Dimeren sind daher nicht zu erwarten.

d) Bei den Chloriden der Elemente *Pd*, *Pt*, *Cu*, *Ag* spielen offenbar nichtionische Bindekräfte eine wichtige Rolle. Das bedeutet, daß bestimmte Anordnungen (Bindungswinkel, Koordinationsfiguren) bevorzugt sind, die sich nur bei Bildung größerer Aggregate ($\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$, $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$, Cu_3Cl_3 , Ag_3Cl_3) realisieren lassen. Hinzu kommen thermische Instabilitäten: CuCl_2 zersetzt sich beim Erhitzen in CuCl und Cl_2 . Das *planare* Gasmolekül Au_2Cl_6 ist bekannt, jedoch ist wegen des thermi-

Tabelle 1. Dissoziation $(\text{MCl}_x)_{2,g} \rightleftharpoons 2 \text{MCl}_{x,g}$
 $\Delta H^0(\text{diss}, 298)$ in kcal/mol Dimer: Werte nach [7] (für VCl_2 nach [16]).

[illegible]

Es besteht eine deutliche Systematik:

a) Die Dissoziationsenthalpien der Dimere nehmen in den Reihen LiCl , BeCl_2 , BCl_3 und NaCl , MgCl_2 , AlCl_3 monoton ab. Bei den höheren Perioden, wo diese Reihen bis hin zu den Tetra- und Pentachloriden verfolgt werden können, fallen das Auftreten eines Maximums und der starke Abfall beim Übergang $\text{MCl}_3/\text{MCl}_4$ auf. Daraus geht hervor, daß der Auffüllung der Koordinationssphäre eine wichtige Rolle zukommt: Die Koordinationszahl 4 mit tetraedrischer Umgebung des Zentralatoms ist energetisch bevorzugt, ihre Erreichung ist günstig, ihre Überschreitung ungünstig (vgl. auch $\text{TiCl}_3/\text{TiCl}_4$ und $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$).

b) Bei den *Pentachloriden* der Elemente Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re sind gasförmige Dimere geringer Stabilität zu erwarten: NbCl₅, TaCl₅, MoCl₅ und ReCl₅ bilden aus Dimeren aufge-

schen Zerfalls in $\text{Au}_2\text{Cl}_{2,g}$, Au_f und Cl_2 das monomere Trichlorid nicht faßbar, so daß die Dissoziationsenthalpie der Dimere mit den üblichen Methoden nicht bestimmbar ist. Noch ungeklärt sind die Verhältnisse beim $\text{Au}_2\text{Cl}_{2,g}$.

e) Im Bereich der Nichtmetallchloride ist die Tendenz zur Bildung von Dimeren naturgemäß wenig ausgeprägt. Die Nichtmetallatome sind entweder durch Halogenliganden oder durch einsame Elektronenpaare abgeschirmt, so daß sich kaum eine Gelegenheit zur Erhöhung der Koordinationszahl bietet.

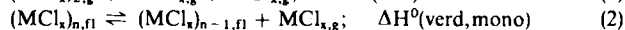
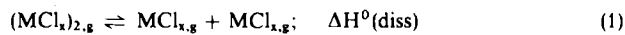
f) Auffallend ist, daß in der Dissoziationsenthalpie keine Sonderstellung für Aluminiumchlorid oder Eisen(III)-chlorid erkennbar ist. Die Besonderheit dieser (und ähnlicher) Trihalogenide liegt in der relativ geringen Stabilität des kondensierten Zustandes und der damit verbundenen niedrigen Verdampfungstemperatur, bei der die Gasphase im wesentlichen aus

Dimeren besteht, auch wenn $\Delta H^0(\text{diss})$ nicht ungewöhnlich groß ist.

g) Nicht erfaßt wurden die Moleküle Ga_2Cl_2 , $\text{Ga}_2\text{Cl}_4^{120-231}$, In_2Cl_2 und $\text{In}_2\text{Cl}_4^{121-244}$. Hier ist ungewiß, ob M—M-Bindungen beteiligt sind. Auch könnten Ga_2Cl_4 und In_2Cl_4 bei den Heterokomplexen im Sinne von $\text{GaCl} \cdot \text{GaCl}_3$ und $\text{InCl} \cdot \text{InCl}_3$ einzuordnen sein.

2.2. Dissoziation des Dimers und Verdampfung der flüssigen Phase

Die Dissoziation des Dimers und der Übergang flüssig → monomer gasförmig



stehen insofern miteinander in Beziehung, als mit $n=2$ das kleinste und mit $n=\infty$ (flüssig) das größte Aggregat vorliegt. Daher ist es sinnvoll, $\Delta H^0(\text{diss})$ und $\Delta H^0(\text{verd, mono})$ miteinander zu vergleichen. Dies geschieht für einen einheitlichen Bezugszustand, nämlich für die (absolute) Siedetemperatur der Chloride, genauer für die Temperatur T_b , bei der der Dampfdruck des Monomers über der Schmelze 1 atm beträgt. Da nicht für alle Chloride gute experimentelle Werte für die Verdampfungsenthalpie zur Verfügung stehen, ist es zweckmäßig, $\Delta H^0(\text{verd, mono}, T_b)$ durch $T_b \cdot \Delta S^0(\text{verd, mono}, T_b)$ zu ersetzen:

$$\frac{\Delta H^0(\text{diss, Tb})}{\Delta H^0(\text{verd, mono, Tb})} = \frac{\Delta H^0(\text{diss, Tb})}{\text{Tb} \cdot \Delta S^0(\text{verd, mono, Tb})} = f$$

Sind $\Delta H^0(\text{diss}, \text{Tb})$ und $\Delta H^0(\text{verd}, \text{mono}, \text{Tb})$ von gleicher Größe, was in der Regel zutrifft, so ist $f \approx 1$. In diesem Falle ergibt sich für

$$Q = \Delta H^0(\text{diss, Tb})/\text{Tb} = f \cdot \Delta S^0(\text{verd, mono, Tb}) \approx 22 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

sofern $\Delta S^0(\text{verd, mono, Tb})$ den normalen Trouton-Wert hat.

Wie Tabelle 2 zeigt, sind die Q-Werte in der Regel von der erwarteten Größe. Ausnahmen werden noch im folgenden diskutiert.

weil bei der Bestimmung des Dampfdrucks noch unbekannt war, daß die Gasphase nicht nur Monomere, sondern auch größere Moleküle enthält. Dadurch wird der in der Literatur angegebene Wert für T_b zu niedrig und Q zu groß. Dieser Effekt ist jedoch nicht schwerwiegend. Trotz solcher Unsicherheiten sind so brauchbare Abschätzungen der Dissoziationsenthalpie von Dimeren möglich.

Besonders interessant sind die wenigen Beispiele mit relativ großen Q-Werten. Hier kann man zwei Grenzfälle unterscheiden:

a) Noch immer ist $\Delta H^0(\text{verd,mono,Tb})$ nahezu gleich $\Delta H^0(\text{diss,Tb})$, jedoch sind *beide* Werte ungewöhnlich groß. Somit ist auch $\Delta S^0(\text{verd,mono,Tb})$ besonders groß. Dies trifft offenbar für BeCl_2 [$\Delta S^0(\text{verd,mono,Tb}) = 31.4 \text{ cal/K}$] und für CrCl_2 [$\Delta S^0(\text{verd,mono,Tb}) = 30 \text{ cal/K}$] zu und könnte auf eine polymere Struktur der Schmelze hindeuten (Kettenpolymere in Analogie zum festen Zustand?).

b) $\Delta H^0(\text{diss}, \text{Tb})$ ist erheblich größer als $\Delta H^0(\text{verd}, \text{mono}, \text{Tb})$, anders ausgedrückt: $f > 1$; $\Delta S^0(\text{verd}, \text{mono}, \text{Tb})$ ist jedoch mit $\approx 22 \text{ cal/K}$ normal. Dies gilt für LiCl [$\Delta S^0(\text{verd}, \text{mono}, \text{Tb}) = 22.8 \text{ cal/K}$] und NaCl [$\Delta S^0(\text{verd}, \text{mono}, \text{Tb}) = 22.0 \text{ cal/K}$] sowie für AlCl_3 [$\Delta S^0(\text{verd}, \text{mono}, \text{Tb}) = 23.9 \text{ cal/K}$]. Hier sind wohl auch andere Trichloride (TiCl_3 , FeCl_3 , GaCl_3 , InCl_3) einzuordnen. – Man kann für *Aluminiumchlorid* folgende *Modellbetrachtung* anstellen: Es ist bekannt, daß die Schmelze aus Al_2Cl_6 -Molekülen besteht. Vernachlässigt man die zwischenmolekularen Kräfte, so wird $\Delta H^0(\text{verd}, \text{Al}_2\text{Cl}_6) = 0$ und $\Delta H^0(\text{verd}, \text{AlCl}_3) = \frac{1}{2} \Delta H^0(\text{diss})$. Dann ist weiter $\Delta H^0(\text{diss}) / \Delta H^0(\text{verd}, \text{AlCl}_3) = f = 2$ und schließlich $Q = \Delta S^0(\text{verd}, \text{AlCl}_3, \text{Tb}) \times f \approx 22 \times 2 \approx 44 \text{ cal/K}$ oder mit der genauen Verdampfungsentropie $23.9 \times 2 = 47.8 \text{ cal/K}$. Dies ist ein oberer Grenzwert, der experimentelle Wert (Tabelle 2) ist $Q = 40.4 \text{ cal/K}$.

Thermodynamische Bedeutung: Ist $\Delta H^0(\text{verd, mono}) = \Delta H^0(\text{diss})$, so bedeutet das auch, daß die Verdampfungsenthalpie des Dimers gleich der des Monomers ist, $\Delta H^0(\text{verd, mono}) = \Delta H^0(\text{verd, dimer})$. Da aber in der Regel $\Delta S^0(\text{verd, mono}) > \Delta S^0(\text{verd, dimer})$ gilt, so ist in diesen Fällen $P(\text{monomer}) > P(\text{dimer})$.

Im übrigen sei daran erinnert, daß $Q = \Delta H^0(\text{diss})/T_b$ zwar die Dimension einer Entropie besitzt, daß es sich jedoch wegen

Tabelle 2. $Q = \Delta H^0(\text{diss}, T_b) / T_b$ in cal/K · mol Dimer.

LiCl 27.7	BeCl ₂ 28.6											B	C	N	O	F	Ne		
NaCl 25.7	MgCl ₂ 22.0											AlCl ₃ 40.4	Si	P	S	Cl	Ar		
							TiCl ₃ 33.9						FeCl ₃ 35.8						
KCl 24.4	CaCl ₂ 21.1	ScCl ₃ 32.9	TiCl ₄ 33.9	VCl ₂ 32.9	CrCl ₂ 29.8	MnCl ₂ 24.3	FeCl ₂ 25.9	CoCl ₂ 25.9	NiCl ₂ 26.3	Cu	ZnCl ₂ 25.0	GaCl ₃ 35.7	GeCl ₄ 35.7	AsCl ₃ 35.7	Se	Br	Kr		
RbCl 24.1	SrCl ₂ 20.8	YCl ₃ 24.8	ZrCl ₄ 23.2	NbCl ₅ 23.2	MoCl ₅ 23.2	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	CdCl ₂ 20.6	InCl ₃ 33.9	SnCl ₂ 21.9	SbCl ₃ 21.1	TeCl ₄ 21.1	I	Xe		
CsCl 25.0	BaCl ₂ 20.7	LaCl ₃ 21.0	HfCl ₄ 24.1	TaCl ₅ 24.1	WCl ₅ 24.1	Re	Os	Ir	Pt	Au	HgCl ₂ 21.5	TlCl 25.5	PbCl ₂ 21.9	BiCl ₃ 19.2	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	LuCl ₃ 25.0				
		ThCl ₄ 22.9	Pa	UCl ₄ 21.7	Np	Pu	Am												

Die verfügbaren Daten lassen in den meisten Fällen keine größere Genauigkeit als $\pm 3 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$ erwarten. Manchmal dürften die Q-Werte auch deshalb korrekturbedürftig sein.

$P(\text{dimer}, \text{Tb}) \neq 1$ atm nicht um die Normalentropie der Dissoziation handelt. In jedem Falle zeigt ein großer Wert von Q eine (relativ) große Konzentration an Dimeren an.

2.3. Beziehung zur Bildung von Dimeren bei der Sublimation von Elementen

Die für viele Chloride zutreffende nahe Übereinstimmung von $\Delta H^0(\text{diss, Tb})$ und $\Delta H^0(\text{verd, mono, Tb})$ bedeutet, daß sich die kleineren Bindungslängen in den Dimeren und die höhere Zahl der Nachbarn im flüssigen Zustand energetisch nahezu kompensieren.

Pauling^[25] und später Goldfinger et al.^[26] haben sich bei den Elementen M mit dem Zusammenhang von Dissoziationsenthalpie des Dimers $D^0(M_2)$ und Sublimationsenthalpie des Monomers $\Delta H^0(\text{subl})$ befaßt, wobei die für 0K geltenden Werte verwendet wurden. Danach ist $\alpha = \Delta H^0_0(\text{subl})/D^0_0(M_2) = 0.5$ bis 12. Die Größe des Quotienten α hängt von der Elektronenkonfiguration von M ab. Verglichen hiermit ist bei den Chloriden der $(1/\alpha)$ -analoge Quotient f mit ≈ 1 viel weniger variabel. Dies ist verständlich, weil die unterschiedlichen Atome M bei den Chloriden durch Cl-Liganden abgeschirmt sind.

3. Größere Homöokomplexe $(MCl_x)_n$ mit $n = 3-6$

3.1. Modellbetrachtung

Die für die Dissoziation von $(MCl_x)_n$ in MCl_x mit $n=2$ und $n=\infty$ für viele Chloride zutreffende Situation mit $\Delta H^0(\text{diss, Tb}) \approx \Delta H^0(\text{verd, mono, Tb})$ läßt sich für andere Größen n verallgemeinern. Dies geschieht hier zunächst für einen Modellfall.

In der allgemeinen Gleichung

$$(MCl_x)_n \rightleftharpoons (n-1)MCl_x + MCl_x; \quad \Delta H^0_n \tag{3}$$

ist $(n-1)$ die Zahl der Dissoziationsschritte bei vollständiger Zerlegung von $(MCl_x)_n$ in Monomere und $\Delta H^0_n/(n-1)$ die Dissoziationsenthalpie pro Schritt; im Modell sei dieser Betrag unabhängig von n. Für die Abspaltung von MCl_x aus der flüssigen Phase $MCl_{x,l} \rightleftharpoons (MCl_x)_\infty$ gilt dann $\Delta H^0_\infty/(\infty-1) = \Delta H^0_\infty/\infty = \Delta H^0(\text{verd, mono})$.

Ein von n unabhängiger Wert für $\Delta H^0_n/(n-1)$ ist gleichbedeutend mit Unabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie von der Größe n der verdampfenden Moleküle. Mit $\Delta H^0_n/(n-1) = \text{konstant}$ folgt weiter z. B.

$$(MCl_x)_2 + (MCl_x)_4 \rightleftharpoons 2(MCl_x)_3; \quad \Delta H^0 = 0 \tag{4}$$

und

$$(MCl_x)_6 \rightleftharpoons 2(MCl_x)_3; \quad \Delta H^0_n/(n-1) \tag{5}$$

Wäre auch ΔS^0 pro Dissoziationsschritt konstant, so wären (bei gegebener Temperatur) auch die Dissoziationskonstanten pro Schritt konstant, $K_{1,2} = K_{2,3} = K_{3,4} \dots$

$$\begin{aligned} (MCl_x)_2 &\rightleftharpoons MCl_x + MCl_x; & K_{1,2}; & n=2 \\ (MCl_x)_3 &\rightleftharpoons MCl_x + (MCl_x)_2; & K_{2,3}; & n=3 \\ (MCl_x)_4 &\rightleftharpoons MCl_x + (MCl_x)_3; & K_{3,4}; & n=4 \end{aligned}$$

$$(MCl_x)_4 \rightleftharpoons 4MCl_x; \quad K_{1,4} = K_{1,2} \cdot K_{2,3} \cdot K_{3,4} \tag{6}$$

und allgemein

$$(MCl_x)_n \rightleftharpoons nMCl_x; \quad K_{1,n} = K_{1,2}^{(n-1)} \tag{7}$$

Im Gültigkeitsbereich dieses Modells wird man nur dann höhere Polymere beobachten können, wenn bereits die Konzentration der *Dimere* groß ist. Bei kleiner Konzentration an Dimeren sinkt die Konzentration höherer Aggregate mit steigendem n schnell unter die experimentelle Nachweisgrenze.

3.2. Die realen Verhältnisse

Die Größe $\Delta H^0_n/(n-1)$ ist temperaturabhängig. Für homogene Gasgleichgewichte vom Typ $(MCl_x)_n \rightleftharpoons nMCl_x$ ist jedoch $\Delta C_p/(n-1)$ praktisch unabhängig von n ($n = 2 \dots 10$). Das bedeutet, daß die ΔH^0 -Bilanz der Dissoziationsschritte innerhalb eines gasförmigen Systems bei beliebig vorgegebener Temperatur verglichen werden kann. Anders ist dies bei $n = \infty$, also bei der Verdampfung des Monomers aus der flüssigen Phase. Hier spielt ΔC_p und somit T eine wesentliche Rolle; $\Delta H^0(\text{verd, Tb}) < \Delta H^0(\text{verd, 298 K})$. Im folgenden sind daher die für die Verdampfung berechneten Werte für $\Delta H^0_n/(n-1)$ in Klammern { } gesetzt.

Die größeren Homöokomplexe, bei denen die Metallatome über Halogenatome verbunden sind, lassen sich aufgrund der Bindungsverhältnisse in drei Gruppen einteilen.

3.2.1. Polymere mit vorwiegend ionischer Bindung

Typische Beispiele sind die trimeren und tetrameren Alkalimetallchloride. Hier zeigt sich, daß sich Trimerisierung und Tetramerisierung dem Modell entsprechend energetisch als Zwischenstufen zwischen Dimerisierung und Kondensation der flüssigen Phase einordnen; die Dissoziationsenthalpie pro Schritt ist innerhalb eines Systems nahezu konstant, wie die folgenden Werte (vgl. Tabelle 3) zeigen (kcal; 298 K):

$$\Delta H^0_n/(n-1): Li_2Cl_{2,g} (49.5); Li_3Cl_{3,g} (49.9); \{LiCl_l (46.6)\}$$

$$Na_2Cl_{2,g} (48.6); Na_3Cl_{3,g} (48.0); Na_4Cl_{4,g} (47.1); \{NaCl_l (48.9)\}$$

Qualitative Beobachtungen von Li_4Cl_4 sind ebenfalls bekannt^[27].

Aufschlüsselung in die einzelnen Dissoziationsschritte führt zu Tabelle 3.

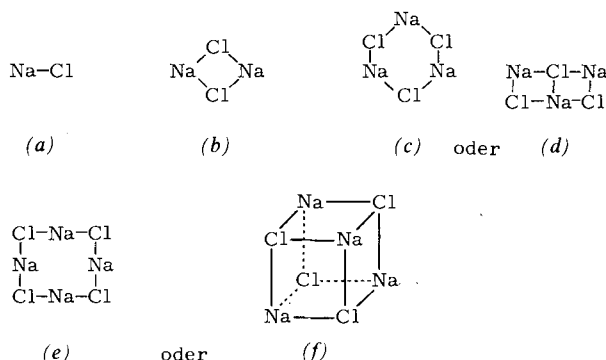
Tabelle 3. Schrittweise Dissoziation von $(LiCl)_n$ und $(NaCl)_n$.

Reaktion	$\Delta H^0(298)$ [kcal]	$\Delta S^0(298)$ [cal/K]	$\Delta H^0(1000)$ [kcal]	$\Delta S^0(1000)$ [cal/K]	Lit.
$Li_2Cl_{2,g} \rightarrow LiCl_g + LiCl_g$	49.5	32.7	48.3	30.7	[28]
$Li_3Cl_{3,g} \rightarrow LiCl_g + Li_2Cl_{2,g}$	50.3	39.6	49.3	38.3	[28]
$LiCl_l \rightarrow LiCl_g$	46.6	32.1	42.6	25.7	[28]
$Na_2Cl_{2,g} \rightarrow NaCl_g + NaCl_g$	48.6	32.0	47.4	29.9	[28]
$Na_3Cl_{3,g} \rightarrow NaCl_g + Na_2Cl_{2,g}$	47.3	38.8	46.4	37.8	[29] [a]
$Na_4Cl_{4,g} \rightarrow NaCl_g + Na_3Cl_{3,g}$	(45.3)		(41.9)		[29] [a]
$NaCl_l \rightarrow NaCl_g$	48.9	32.2	45.0	26.2	[28]

[a] Mit Angaben von [28] und geschätzten ΔC_p -Werten ermittelt.

Die innerhalb der Meßgenauigkeit konstante Größe von $\Delta H_n^0/(n-1)$ wurde bereits für *Oxide* beobachtet, vgl. $(\text{PbO})_n$ mit $n=1-6$ ^[30]; $(\text{GeO})_n$ mit $n=1-3$ ^[31]; $(\text{SnO})_n$ mit $n=1-4$ ^[32]; $(\text{BeO})_n$ mit $n=1-6$ ^[28, 33]; $(\text{WO}_3)_n$ mit $n=1-4$ ^[28].

Hier liegt offenbar eine häufig anzutreffende Regelmäßigkeit vor, die so interpretiert werden kann, daß der energetische Effekt der mit zunehmender Größe von n zunehmenden Koordination durch die gleichzeitige Vergrößerung der Bindungslängen weitgehend kompensiert wird. Dieses Ergebnis ist auch im Hinblick auf die *Strukturen* der Aggregate bemerkenswert.



Aufgrund von IR-Spektren schließt *Snelson*^[34] für Li_2F_2 auf eine planare Ringstruktur und hält für Li_3F_3 ebenfalls eine planare ringförmige Struktur für möglich. Nach Rechnungen von *Feather* und *Searcy*^[29] für ionische Bindungen sind die Strukturen (e) und (f) für das tetramere NaCl energetisch nahezu gleichwertig. Dasselbe gilt nach eigener elektrostatischer Rechnung für die Strukturen (c) und (d) des Trimers. Man beachte, daß (a), (b), (d) und (f) Ausschnitte aus der Struktur des NaCl-Kristallgitters darstellen.

Gang der Reaktionsentropien: Das in Abschnitt 3.1 skizzierte Modell berücksichtigte den Fall, daß – auf den Aggregations-schritt bezogen – nicht nur ΔH^0 , sondern auch ΔS^0 konstant wäre. Betrachten wir jetzt die gemessenen Entropiewerte (Tabelle 3), so zeigt sich, daß die Unterschiede doch erheblich sind. Die relativ größeren ΔS^0 -Werte für die Dissoziation der Trimere (und Tetramere) sind bei den Alkalimetallchloriden dafür maßgebend, daß deren Konzentration im gesättigten Dampf von den Dimeren ausgehend systematisch absinkt. Deutlich zeigt dies das Massenspektrum des gesättigten NaCl-Dampfes (Tabelle 4); vgl. auch die Massenspektren der Alkalimetallhalogenide bei *Berkowitz* und *Chupka*^[27].

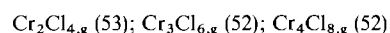
Tabelle 4. Relative Intensität der Fragmente im Massenspektrum von bei 968 K gesättigtem NaCl-Dampf nach *Feather* und *Searcy* [29]. Die Fragmente stammen im wesentlichen aus den angegebenen Muttermolekülen.

Fragment	relative Intensität des Fragments	Muttermolekül
Na^+	1.00	NaCl
NaCl^+	0.49	NaCl
Na_2Cl^+	0.88	Na_2Cl_2
Na_3Cl_2^+	0.0068	Na_3Cl_3
Na_4Cl_3^+	0.00010	Na_4Cl_4

Der Anteil von Polymeren im Dampf geht mit steigendem Aggregationsgrad gegen Null. Qualitativ entspricht dies dem Ausgangsmodell.

Aus allem vorangehenden folgt, daß Aggregate mit $n \geq 3$ (mit den heutigen Mitteln) nur dann nachweisbar sein werden,

wenn sie mit der Kondensation ($n = \infty$) thermodynamisch konkurrieren können. Dies ist nur bei Chloriden mit großem Q -Wert zu erwarten. Daher wird auch verständlich, daß Be_3Cl_6 , Be_4Cl_8 ^[35], Cr_3Cl_6 , Cr_4Cl_8 ^[37, 38], Al_3Cl_9 ^[39, 40], Fe_3Cl_9 ^[40] und Sc_3Cl_9 ^[41] bereits massenspektroskopisch beobachtet werden konnten. Für $(\text{CrCl}_2)_n$ liegen quantitative Befunde von *Rat'kovsky* und *Pribytkova*^[37] vor; sie entsprechen dem $\Delta H_n^0/(n-1)$ -Ansatz (980 K; Werte in kcal):



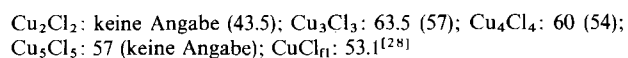
Nicht in dieses Schema paßt das (in kleiner Konzentration) beobachtete Molekül Mg_3Cl_6 ^[42]; hier ist jedoch der Q -Wert unsicher und möglicherweise zu niedrig.

3.2.2. Polymere, bei denen Atombindungsanteile strukturbestimmend sind

Von den polymeren Alkalimetallhalogeniden unterscheiden sich $(\text{CuCl})_n$ und $(\text{AgCl})_n$ dadurch, daß das Molekül mit $n=3$ wesentlich stabiler ist als das mit $n=2$. Bei $(\text{PdCl}_2)_n$ und $(\text{PtCl}_2)_n$ treten sogar nur die Glieder mit $n=1$ und $n=6$ auf. Dies muß mit der Bevorzugung bestimmter Strukturen gedeutet werden.

$(\text{CuCl})_n$: Im Anschluß an die Entdeckung des Moleküls Cu_3Cl_3 durch *Brewer* und *Lofgren*^[8] ist der $(\text{CuCl})_n$ -Dampf mehrfach massenspektroskopisch untersucht worden^[43-47]. Danach ist das Auftreten der Polymere Cu_2Cl_2 , Cu_3Cl_3 , Cu_4Cl_4 und Cu_5Cl_5 gesichert. Erst bei hoher Temperatur wird das monomere CuCl Hauptbestandteil der Gasphase. Die Annahme von Cu_6Cl_6 als wesentliche Komponente^[48] wird durch die Massenspektren widerlegt. Diese zeigen einen klaren Intensitätsabfall in der Folge Cu_3Cl_3^+ (100), Cu_4Cl_4^+ (80), Cu_5Cl_5^+ (0.5). Aus Messungen der Auftrittsenergie^[46] geht hervor, daß Cu_3Cl_3^+ nicht aus der Fragmentierung von Cu_6Cl_6 stammen kann.

Durch Kombination der für CuCl bekannten Bildungsenthalpie^[28] mit massenspektroskopischen Daten von *Guido* et al.^[46] (und mit geschätzten ΔC_p -Werten) gelangt man zu den folgenden Dissoziationsenthalpien pro Schritt; neuere, von der gleichen Arbeitsgruppe^[45] ermittelte Werte sind in Klammern () angegeben; $\Delta H_n^0/(n-1)$ bei 298 K in kcal für die Bildung aus den Monomeren:



Die Struktur des Cu_3Cl_3 -Moleküls ist von *Wong* und *Schomaker*^[49] durch Elektronenbeugung als ein ebener 6-Ring mit $\angle \text{CuClCu} = 90^\circ$ bestimmt worden. Dies ist in Übereinstimmung mit IR-spektroskopischen Messungen (Argon-Matrix) von *Cesaro* et al.^[50]. Die gleichen Autoren nehmen für die Struktur von Cu_4Cl_4 einen stark deformierten Würfel an. Jedoch erscheint im Hinblick auf Cu_3Cl_3 eine planare Ringstruktur für Cu_4Cl_4 wahrscheinlicher, und auch deshalb, weil in der Kristallstruktur von KCuO , KAgO sowie verwandter Verbindungen die mit Cu_4Cl_4 und Ag_4Cl_4 isoelektronischen Baugruppen $\text{Cu}_4\text{O}_4^{4-}$ und $\text{Ag}_4\text{O}_4^{4-}$ mit quadratisch-planarer Ringstruktur ($\angle \text{MOM} = 90^\circ$) auftreten^[51, 52].

$(\text{AgCl})_n$: Über das Massenspektrum des Silberchloriddampfes liegen Beobachtungen mehrerer Gruppen vor^[53-59]. Übereinstimmend wurden die Moleküle AgCl und Ag_3Cl_3 als Bestandteile des Dampfes erfaßt. Bei besonders empfindli-

cher Messung waren jedoch auch Ag_2Cl_2 , Ag_4Cl_4 und Ag_5Cl_5 beobachtbar^[56]. Die umstrittene und wenig wahrscheinliche Existenz des Moleküls Ag_3Cl_3 bleibt hier unberücksichtigt.

Im folgenden verwenden wir die aus der Temperaturabhängigkeit der Dampfdrucke gewonnenen ΔH° -Werte von *Wagner* und *Grimley*^[56]; $\Delta H_n^\circ/(n-1)$ bei 950 K in kcal für die Dissoziation in Monomere:

Ag_2Cl_2 (45.7); Ag_3Cl_3 (50.8); Ag_4Cl_4 (48.1); AgCl_n (46.2)

Die Strukturen der polymeren Silberchloridmoleküle dürften denen von $(\text{CuCl})_n$ entsprechen.

$(\text{PdCl}_2)_n$: Bei der Verflüchtigung von PdCl_2 (350°C) beobachtet man im Massenspektrometer bei einer Elektronenenergie von 15 eV nur $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}^+$ -Ionen. Der Dampf besteht also ausschließlich aus $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ -Molekülen^[60]. Oberhalb 1000°C ist das monomere PdCl_2 wesentliches Gasmolekül (Gleichgewicht $\text{Pd}_f + \text{Cl}_{2,g} \rightleftharpoons \text{PdCl}_{2,g}$ ^[61]).

$(\text{PtCl}_2)_n$: Wird PtCl_2 bei 240°C im Ofen des Massenspektrometers verflüchtigt, so werden neben anderen Fragmenten die Ionen $(\text{PtCl}_2)_n^+$ mit $n=6$ bis 1 in abnehmender Intensität beobachtet. Aus der Bestimmung der Auftretensenergie ergibt sich, daß $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ das einzige Muttermolekül ist^[44, 62]. Monomeres $\text{PtCl}_{2,g}$ tritt im Gleichgewicht mit Pt und Cl_2 oberhalb 700°C in mit der Temperatur zunehmender Konzentration auf^[63]. $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ und $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ haben im Gaszustand mit großer Wahrscheinlichkeit die gleiche Struktur wie in den aus der Gasphase abscheidbaren Molekülclustern. Diese ist röntgenographisch bestimmt worden^[60, 64]. Die Bevorzugung des Hexamers vor anderen Aggregationsstufen ist bei PdCl_2 und PtCl_2 offensichtlich darin begründet, daß allein diese Molekülstruktur zur quadratisch-planaren Koordination aller Pd(Pt)-Atome führt. Die gleiche Koordination findet man in den unendlichen Ketten des festen $\alpha\text{-PdCl}_2$. Dieser Sachverhalt kommt auch in den ΔH° -Werten zum Ausdruck:

$$\text{Pd}_6\text{Cl}_{12,g} \rightleftharpoons 6\text{PdCl}_{2,g}; \quad \Delta H^\circ(298) = 306 \text{ kcal} \quad (8)$$

$$\alpha\text{-PdCl}_{2,f} \rightleftharpoons \text{PdCl}_{2,g}; \quad \Delta H^\circ(298) = 60 \text{ kcal} \quad (9)$$

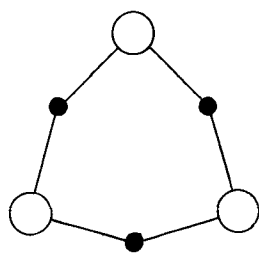
$\Delta H_n^\circ/(n-1)$ bei 298 K in kcal (Werte nach^[65]):

$\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ (61.2); $\text{PdCl}_{2,f}$ (60)

Analog gilt für PtCl_2 (298 K; kcal^[65]):

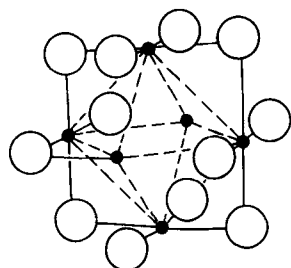
$\Delta H_n^\circ/(n-1)$: $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ (55); $\text{PtCl}_{2,f}$ (54.9)

Wegen der Strukturanalogie wurde in diesen Fällen nicht das flüssige, sondern das feste Dichlorid zum Vergleich herangezogen.



Cu_3Cl_3

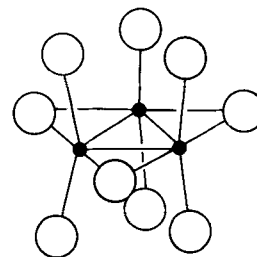
$\angle \text{CuClCu} = 90^\circ$
 $\angle \text{ClCuCl} = 150^\circ$



$\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ und
 $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$

3.2.3. Polymere mit Cl-Brücken und Metall-Metall-Bindungen

Der wichtigste Vertreter dieser Verbindungsklasse ist Re_3Cl_9 , dessen Struktur im Molekülgitter röntgenographisch ermittelt wurde^[66, 67].



Re_3Cl_9

Das Massenspektrum zeigt, daß die Verbindung als Re_3Cl_9 verdampft^[68, 69] und daß die Re_3 -Einheit sehr stabil ist. Aus den Atomabständen ergibt sich, daß das Molekül nicht nur durch Cl-Brücken, sondern auch durch Re—Re-Bindungen zusammengehalten wird. Eine gleichartige Situation liegt offenbar bei den massenspektroskopisch beobachteten Molekülen W_3Cl_9 ^[18] und $\text{Tc}_3\text{Cl}_{12}$ ^[70] vor. Diese Cluster werden hier nur zur Abrundung des Bildes erwähnt.

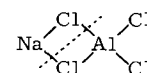
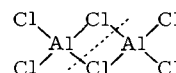
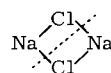
4. 1:1-Heterokomplexe

So wie die Vereinigung von zwei gleichen Monomeren zum Dimer (oder 1:1-Homöokomplex) führt, entsteht aus zwei verschiedenen Monomeren der 1:1-Heterokomplex, zum Beispiel:



Eine Zusammenfassung des heutigen Kenntnisstandes gibt Tabelle 5.

Zweckmäßig ist es, die Gleichung für die Komplexbildung so zu schreiben, daß sich die Koordinationszahlen nicht ändern, d. h. von den Dimeren auszugehen:



Allgemein formuliert:



Für einen solchen Vorgang ist die Entropiebilanz $\Delta S^\circ \cong \text{Null}$, wenn man den geringen Einfluß der Symmetriezahl σ vernachlässigt;

$$\Delta S^\circ = -R \ln \left[\frac{\sigma(\text{AB})}{(\sigma(\text{A}_2) \cdot \sigma(\text{B}_2))^{1/2}} \right]$$

Auch $\Delta C_p = \text{Null}$ repräsentiert eine gute Näherung. Schließlich wird auch ΔH° nur wenig von Null verschieden sein^[107], weil bei Reaktanden und Produkt die gleichen Verknüpfungen

Tabelle 5. 1:1-Heterokomplexe. Vgl. [71]; die bereits dort angegebenen Literaturzitate werden hier nicht wiederholt.

Valenz der Kationen	Beobachtete Komplexe
1,1	AA'Cl ₂ (A,A' = Li...Cs, vgl. Tabelle 7) NaCuCl ₂ [72]; TiCuCl ₂ [47] A ₂ AgCl ₂ (A = Li...Cs) [73]
1,2	NaBeCl ₃ ; KBeCl ₃ ; KMgCl ₃ ; KCaCl ₃ ; K ₂ SnCl ₃ ACrCl ₃ (A = K, Rb, Cs) [74–76] AMnCl ₃ (A = Li...Cs) [77–79] AFeCl ₃ (A = Li...Cs) [78, 80, 81] ACoCl ₃ (A = Li...Cs) [82, 83] NaZnCl ₃ ; KZnCl ₃ [84]; TiZnCl ₃ [109] ACdCl ₃ (A = Na...Cs, Ti) ASnCl ₃ (A = Na...Cs) [85–87] APbCl ₃ (A = Na...Cs, Ti)
1,3	AA'Cl ₄ (A = Li...Cs) [88]; CuAlCl ₄ [47, 89, 165]; AgCl/AlCl ₃ [89] GaGaCl ₄ [20]; BiAlCl ₄ [90] InInCl ₄ [24]; AlInCl ₄ (A = K, Cs) [91, 92]; TlInCl ₄ [47]; CuInCl ₄ [47] TlTlCl ₄ [24] AFeCl ₄ (A = Na, K) AScCl ₄ (A = Li...Cs) [41] AYCl ₄ (A = Li, Na) [93] ALnCl ₄ (A = Li...Cs, vgl. Tabelle 9) NaBiCl ₄ [94]
1,4	KThCl ₅ [95]; AThCl ₅ (A = Tl, Cu, Ag) [47] AUCl ₅ (A = Tl, Cu) [47]
1,5	NaCl/NbCl ₅ [96]
2,2	CdPbCl ₄
2,3	BeAlCl ₅ ; BeFeCl ₅ ; BeInCl ₅ ZnInCl ₅ ; SnInCl ₅ HgAlCl ₅ [97]; SnBiCl ₅ [98]
2,4	BeZrCl ₆ ; BeUCl ₆ ; PbThCl ₆ [99]
3,3	AlGaCl ₆ [100]; AlVCl ₆ [101]; AlFeCl ₆ [40, 102, 166]; AlCl ₃ /AuCl ₃ [89] AlSbCl ₆ ; AlBiCl ₆ [103] GaInCl ₆ [104]; AlInCl ₆ [167] FeAuCl ₆ EuLuCl ₆ [105]
3,5	AlUCl ₈ ; InUCl ₈ AlCl ₃ /PCl ₅ [106]
4,4	ThUCl ₈

nach Art und Zahl auftreten. Unterschiede von A und B wirken sich über die Chlorbrücken hinweg nur schwach aus:

$$\Delta H^0(AB) = \frac{1}{2} \Delta H^0(A_2) + \frac{1}{2} \Delta H^0(B_2) + Y \tag{13}$$

Diese Betrachtung ist der klassischen Ableitung der Elektronegativität von *Pauling* ähnlich, wobei Y dem Elektronegativitätsterm entspricht. Die Bedeutung von Y ist offensichtlich: Man kennt die Dimerisierungsenthalpie von rund 50 Chloriden. Deren Kombination führt zu $n(n-1)/2 = 1225$ Heterokomplexen vom 1:1-Typ. Mit brauchbaren Regeln für die Größe von Y sind die Bildungsenthalpien dieser Komplexe verfügbar, so daß sie in thermodynamische Rechnungen einbezogen werden können. Im folgenden wird daher eine Systematik der Y-Werte aufgezeigt, soweit dies die vorhandenen experimentellen Befunde zulassen.

1. Für *alkalimetallfreie Verbindungen* MM'Cl_x ist Y innerhalb der Fehlergrenzen der Meßwerte Null (Tabelle 6).

Tabelle 6. Y-Werte (298 K) für alkalimetallfreie 1:1-Heterokomplexe in kcal/mol Komplex; Angaben ohne Literaturhinweis stammen aus [108].

TiZnCl ₃ (–3.9) [109]; TiCdCl ₃ (–1.7); TIPbCl ₃ (–3.4); TlInCl ₄ (+0.7); TlThCl ₅ (–1.5); TlUCl ₅ (–2.9); CdPbCl ₄ (–1.9); BeInCl ₅ (+1.1); ZnInCl ₅ (+2.8); SnInCl ₅ (+0.9); PbThCl ₆ (–1.3); AlGaCl ₆ (–0.7) [100]; AlInCl ₆ (–1.8) [167]; AlFeCl ₆ (0) [166]; GaInCl ₆ (+0.7) [104]; EuLuCl ₆ (+2.5) [105]; AlUCl ₈ (+1.3) [19]; ThUCl ₈ (–0.9)

2. Bei *Kombination zweier Alkalimetallchloride* AA'Cl₂ ist Y klein, wird aber mit zunehmendem Unterschied der binären Komponenten deutlich negativer (Tabelle 7).

Tabelle 7. Y-Werte (ca. 1000 K) für gemischte Alkalimetallchlorid-1:1-Komplexe in kcal/mol Komplex.

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
LiCl	0				
NaCl		0			
KCl		–1.6 [110]	0		
RbCl		–5.8 [11]	0 [11]	0	
CsCl	–7.0 [11]	–5.2 [11]	–2.7 [11]	–1.0 [110]	0
		–5.6 [111]			

Die Y-Werte in Tabelle 7 gelten für rund 1000 K und mit $\Delta S^0(1000) \equiv \text{Null}$. Führt man der Erniedrigung der Symmetriezahl entsprechend $\Delta S^0 = R \ln 2 = 1.38 \text{ cal/K}$ ein, so werden die Y-Werte um 1.38 kcal positiver.

3. *Heterokomplexe AMCl_x mit A = Alkalimetall* sind deutlich stabiler als die unter 1. und 2. besprochenen Heterokomplexe. Allerdings macht die Bestimmung zuverlässiger thermodynamischer Daten wegen der Koexistenz mehrerer Gaskomplexe (vgl. Abschnitt 6) und/oder wegen des Auftretens von Schmelzen als Bodenkörper besondere Schwierigkeiten. In manchen Fällen führte dies zu abwegigen Werten für die Reaktionsentropie, in anderen zu großen Streuungen der abgeleiteten thermodynamischen Werte. Die Zusammenstellung in Tabelle 8 ist eine kritische Auswahl aus der umfangreicheren Literatur. Zum Teil wurden auch Neuauswertungen vorgenommen. In allen Fällen wurde ΔH^0 durch Einführung von geschätzten ΔC_p -Werten auf 298 K umgerechnet. Zu CsLuCl₄ vgl. unten.

Tabelle 8. Y-Werte (298 K) für 1:1-Heterokomplexe, die ein Alkalimetallatom enthalten in kcal/mol Komplex.

KMgCl ₃ –17.3 (±5) [112]	KSeCl ₄ –12 (±2) [41]
KCaCl ₃ –17.4 (±4) [112]	KLaCl ₄ –17.5 (±3) [113]
NaAlCl ₄ –13.0 (±3) [9, 108]	CsLuCl ₄ –11 (±4)
NaSnCl ₃ –16.3 (±3) [85]	NaCuCl ₂ –6.8 (±3) [72]
KSnCl ₃ –16.1 (±3) [86]	NaZnCl ₃ –4.5 (±2) [114]
RbSnCl ₃ –16.2 (±3) [87]	LiFeCl ₃ –1 (±2) [115]
CsSnCl ₃ –16.2 (±3) [87]	NaFeCl ₄ –8.8 (±2) [116]

Aus Tabelle 8 gewinnt man den Eindruck, daß die Y-Werte für M = Hauptgruppenelement einheitlicher sind (–13 bis –17 kcal) als für M = Übergangsmetall (–1 bis –17 kcal). Neue Messungen sind hier dringend erwünscht.

Für die Systeme AlCl₃/SnCl₂ (Tabelle 8), AlCl₃/LnCl₃ (Tabelle 9) und AlCl₃/ScCl₃^[41] findet man, daß die Größe von Y von der Art des Alkalimetallatoms (A = Li...Cs) praktisch unabhängig ist.

Kombinationen von Alkalimetallchloriden und Lanthanoidchloriden wurden von *Novikov et al.* untersucht (Tabelle 9),

Tabelle 9. $\Delta G^0(1350\text{ K})$ für $\text{AlCl}_3 + \text{LnCl}_3 \rightleftharpoons \text{AlLnCl}_4$; kcal/mol.

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Li	-12.6 [93]								-18.0 [117]		-14.7 [118]					-13.3 [119]
Na	-16.3 [120]	-25.5(?) [121]			-17.3 [122,123]								-17.1 [122]			
K	-16.8 [113]	-18.8 [113]	-17.0 [124]	-15.3 [124]	-15.3 [124]								-15.8 [125]			
Cs					-17.0 [126]						-15.6 [127]		-16.4 [126]			-11.4 [119]

die für die Bildung von AlLnCl_4 aus AlCl_3 und LnCl_3 . Werte für ΔH^0 und ΔS^0 aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage ermittelten. Um den Einfluß von Meßfehlern klein zu halten, sind in Tabelle 9 nicht ΔH^0 -Werte, sondern ΔG^0 -Werte für die mittlere Meßtemperatur (1350 K) angegeben. Hiernach besteht in der Reihe der Seltenerdmetalle (ebenso wie bei Li...Cs) kein deutlicher Gang in der Stabilität der Komplexe.

Offensichtlich kann $\Delta G^0(1350)$ mit Tabelle 9 auch für alle nicht gemessenen Kombinationen AlLnCl_4 mit guter Genauigkeit abgeschätzt werden. Für den Übergang zu anderen Temperaturen empfiehlt es sich, $\Delta S^0(298) = -36\text{ cal/K}$ und $\Delta C_p = 3$

cal/K einzuführen. Auf diesem Wege wurde der Y-Wert für den Extremfall CsLuCl_4 (Tabelle 8) erhalten.

5. Größere Heterokomplexe

5.1. Übersicht, Formeltypen, Strukturen

Aus Tabelle 10 geht hervor, daß viele solcher Komplexe bekannt sind.

Charakteristisch sind die folgenden Strukturtypen, wobei auch hier die Bedeutung der Auffüllung der Koordinationssphäre deutlich wird:

Molekül		Koordination
$\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$		[A] Na (2); Al (4, tetr.); C_{2v} -Symmetrie
$\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{ AlCl}_3$		[B] Al (4, tetr.); Be (4, tetr.)
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{FeCl}_3$		[C] Al (4, tetr.); Fe (4, tetr.)
$\text{FeCl}_3 \cdot \text{AuCl}_3$		[D] Fe (4, tetr.); Au (4, plan.)
$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{ AlCl}_3$		[E] Al (4, tetr.); Pd (4, plan.) ^[130]
$\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{ AlCl}_3$		[F] Al (4, tetr.); Cr^{II} (6, okt.) ^[128] ; analog NiAl_2Cl_8 ^[130]
$\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{ AlCl}_3$		[G] Al (4, tetr.); Cr^{III} (6, okt.) ^[141]
$\text{UCl}_4 \cdot 2\text{ AlCl}_3$		[H] Al (4, tetr.); U^{IV} (6, okt.)
$\text{UCl}_5 \cdot \text{AlCl}_3$		[I] Al (4, tetr.); U^{V} (6, okt.) ^[19]

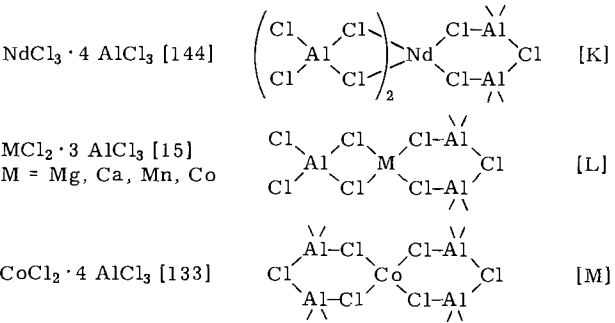
Tabelle 10. Größere Heterokomplexe. Vgl. [71]; die bereits dort angegebenen Literaturzitate werden hier nicht wiederholt.

Valenz der Kationen	Beobachtete Komplexe
1,1	LiCs ₂ Cl ₃ Li ₂ CuCl ₃ , LiCu ₂ Cl ₃ ; NaCu ₂ Cl ₃ [72] TiCu ₂ Cl ₃ [47]; A ₂ AgCl ₃ , AAg ₂ Cl ₃ (A = Li...Cs) [73]
1,2	Na ₂ Zn ₂ Cl ₆ ; CsCd ₂ Cl ₅ ; K ₂ CdCl ₄ (?) [84]
1,3	K ₃ InCl ₆ (?) [91] Cu ₂ AlCl ₅ , Cu ₃ AlCl ₆ , CuAl ₂ Cl ₇ , Cu ₂ Al ₂ Cl ₈ [47] AgCl/AlCl ₃ [89, 96] Cu ₂ InCl ₅ , Cu ₃ InCl ₆ , CuIn ₂ Cl ₇ [47] Tl ₂ InCl ₅ [47]
1,4	Cu ₂ ThCl ₆ , CuTh ₂ Cl ₉ ; Cu ₂ UCl ₆ [47] Tl ₂ ThCl ₆ ; Tl ₂ UCl ₆ ; TIU ₂ Cl ₉ [47]
2,3	Be ₂ AlCl ₇ , BeAl ₂ Cl ₈ , Be ₂ Al ₂ Cl ₁₀ , Be ₃ Al ₂ Cl ₁₂ Be ₂ InCl ₇ , BeIn ₂ Cl ₉ , Be ₃ InCl ₉ BeFe ₂ Cl ₈ , Be ₂ Fe ₂ Cl ₁₀ , Be ₃ Fe ₂ Cl ₁₂ MAl ₂ Cl ₈ (M = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Pb); M = Cr [128, 129], M = Pd [130], M = Pt [131], M = Co [132–135], M = Cu [135, 136] MFe ₂ Cl ₈ (M = Mn, Co, Ni, Cd); (M = Mg, Ca, Sr, Ba) [135] MCl ₂ /AlCl ₃ (M = Fe, Cu, Ba) [96]; M = V [137] MCl ₂ /GaCl ₃ (M = Co, Ni) [96, 135] MCl ₂ /FeCl ₃ (M = Fe, Cu) [96]; M = Pd [89] MAl ₃ Cl ₁₁ (M = Mg, Ca, Mn, Co) CoAl ₄ Cl ₁₄ [133]; VAl ₃ Cl ₁₁ [101]
2,4	Be ₂ UCl ₈
3,3	Al ₃ CrCl ₁₂ ; Al ₃ NdCl ₁₂ ; Al ₄ NdCl ₁₅ ; VAl ₂ Cl ₉ [101]; FeAl ₂ Cl ₉ [40] MCl ₃ /AlCl ₃ (M = Sc, Y, La, Mo) [96]; (M = Ru, Rh, Ir) [89]; M = Ln [138, 139]; M = U [140]; (M = Pu, Am, Cm) [139] CrCl ₃ /GaCl ₃ [96] MCl ₃ /FeCl ₃ M = Y [96]; M = Ir [89] GdCl ₃ /FeCl ₃ [135]
3,4	Al ₂ UCl ₁₀ ; In ₂ UCl ₁₀ ThCl ₄ ·n AlCl ₃ (wahrscheinlich n = 2) [96]
3,5	CrCl ₃ ·m NbCl ₅ (wahrscheinlich m = 3) [96]

Bei NaAlCl₄ [A] ist die Position des Na-Atoms (vor einer Ecke, Kante oder Fläche des AlCl₄-Tetraeders) noch ungeklärt, jedoch ist die Position vor der Kante wahrscheinlich (vgl. auch NaAlF₄^[142], LiAlF₄^[143]).

Die für BeAl₂Cl₈ [B] angegebene Struktur stützt sich auf die Existenz der Moleküle AlCl₃(BeCl₂)_nAlCl₃ mit n = 1 bis 3 und deren wahrscheinliche Verwandtschaft mit den Tetraederketten (BeCl_{4/2})_∞ in der Struktur des festen BeCl₂; vgl. auch BeCl₂/FeCl₃ und BeCl₂/InCl₃ (Tabelle 10). Die Strukturen [E] bis [G] und [I] entsprechen den beobachteten Ligandenfeldspektren. Die an CoCl₂·2AlCl₃ gemessenen Spektren haben noch nicht zu einer eindeutigen Interpretation hinsichtlich tetraedrischer oder oktaedrischer Koordination von Co geführt^[132, 133].

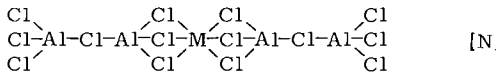
Die Formel der folgenden Gaskomplexe verlangt das Bauelement Al₂Cl₇ (vgl. Abschnitt 6):



Die offenbar am Winkel Al—Cl—Al sehr bewegliche Baugruppe Al₂Cl₇ kennt man gewinkelt im Kristallgitter der Verbindung Te₄(Al₂Cl₇)₂^[145] und gestreckt in Schmelzen^[146] mit dem Gleichgewicht

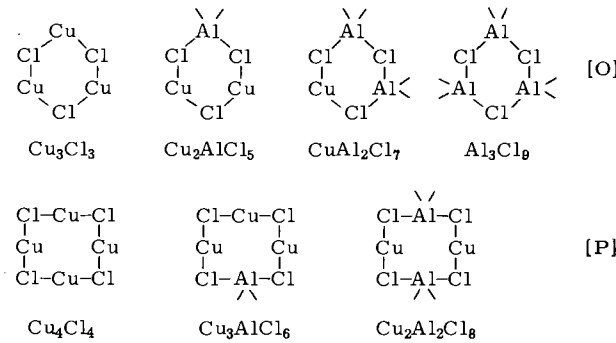


Für TiCl₂, VCl₂, CrCl₂, MnCl₂, FeCl₂, CoCl₂, NiCl₂, CuCl₂ in AlCl₃-Schmelzen folgt aus den Ligandenfeldspektren oktaedrische Cl-Koordination für alle genannten M²⁺. Für die Komplexe wird die Struktur



angenommen^[147].

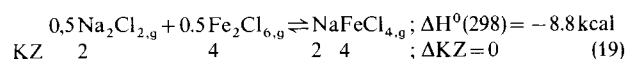
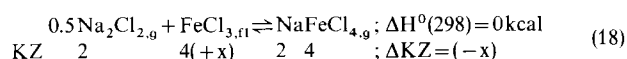
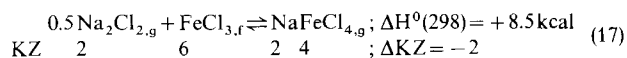
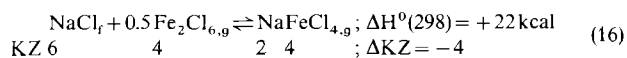
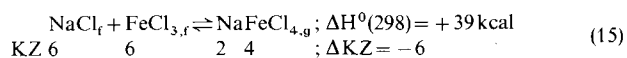
Ringstrukturen, wie sie für Cu₃Cl₃ bekannt^[49] und für Cu₄Cl₄, Ag₃Cl₃, Al₃Cl₉ anzunehmen sind, treten offenbar auch bei Heterokomplexen auf. Hierfür sprechen die folgenden Verbindungsreihen:



Die Formeln mancher Komplexe zwingen zur Annahme von Koordinationen, die man bei den festen Chloriden nicht kennt. Dies gilt z. B. für die Koordinationszahlen 3 und 5 in den Molekülen TIPbCl₃ und TlThCl₅. Auch erscheint für das Molekül BeAlCl₅ die Anordnung zweier flächenverknüpfter Tetraeder diskutabel, während flächenverknüpfte Tetraeder in Kristallstrukturen vermieden werden. Die im Koordinationsgitter unendlich ausgedehnte Anionenpackung kann den Kationen energetisch günstigere Plätze zur Verfügung stellen, als dies in kleinen Molekülen möglich ist. Bei Rückschlüssen vom Koordinationspolyeder im Kristall auf die Molekülstruktur ist daher Vorsicht geboten. Dies gilt auch dann, wenn „zufällig“ im festen Zustand eine Verbindung mit der gleichen analytischen Zusammensetzung auftritt wie in der Gasphase.

5.2. Thermodynamik

Schon Dewing^[15] und Papatheodorou^[131] haben darauf hingewiesen, daß das Ion M²⁺ im Gaskomplex MAI₂Cl₈ ähnlich gebunden ist wie im festen Dichlorid MCl₂. In beiden Fällen ist M²⁺ von Cl⁻-Ionen umgeben. Die genauere Betrachtung zeigt, daß zwischen der Änderung der Koordinationszahl (ΔKZ) bei der Komplexbildung und der ΔH⁰-Bilanz ein deutlicher Zusammenhang besteht. Ein Verlust an Koordinationsenergie verschiebt die ΔH⁰-Bilanz zu positiveren Werten:



Analoge Folgen gelten auch für andere Systeme.
 Wird bei Reaktionen vom Typ Feststoff + Gas \rightleftharpoons Gaskomplex die feste Komponente so gewählt, daß die Änderung der Koordinationszahl ΔKZ bei der Komplexbildung möglichst gering bleibt, so entspricht die Reaktionsenthalpie ungefähr der Schmelzwärme der festen Komponente (vgl. Tabelle 11): Der mit dem Übergang fest \rightarrow Gaskomplex verbundene Verlust an Koordinationsenergie ist von ähnlicher Größe wie der beim Übergang fest \rightarrow flüssig. Für Abschätzungen kann dies nützlich sein.
 Mit diesen Überlegungen sind die Beobachtungen a) bis d) im Einklang:
 a) Der Komplex CoAl_2Cl_8 ist deutlich stabiler als der entsprechende Nickelkomplex. Dies kommt auch in der für CoCl_2 größeren Transportrate bei chemischen Transportexperimenten zum Ausdruck. Ganz in diesem Sinne unterscheiden sich die Schmelzwärmen von CoCl_2 und NiCl_2 (Tabelle 11).

Daß die keine Metall-Metall-Bindungen enthaltenden Dichloride PdCl_2 und PtCl_2 trotz ihrer Clusterstruktur (M_6Cl_{12}) mit AlCl_3 Gaskomplexe (MAl_2Cl_8) bilden, paßt in dieses Bild.
 c) Nach der hier erörterten Vorstellung sollte ΔH^0 für die Komplexbildung nach Tabelle 11 von der Art des dimer formulierten leichtflüchtigen Reaktionspartners M_2Cl_6 (Al_2Cl_6 , Fe_2Cl_6 , Ga_2Cl_6 ...) unabhängig sein. Tatsächlich sind die Bildungsreaktionen für die Fe^{III} -Komplexe um nur 2 kcal/mol stärker endotherm als für die Al-Komplexe.
 d) Beachtenswert sind auch die Reaktionen 14 und 17 in Tabelle 11. In beiden Fällen wird $\text{UCl}_{4,f}$ in den Komplex mit $KZ=6$ umgewandelt, während Al bzw. Ti ihre Koordinationszahl nicht ändern. Daher stimmen die ΔH^0 -Werte praktisch überein.
 Komplexe mit Formeln, die von den bisher betrachteten „Grundtypen“ abweichen, sind mit ihren thermodynamischen Daten in Tabelle 12 zusammengestellt.
 Auch hier verlaufen die wie früher (Tabelle 11) formulierten Komplexbildungen schwach endotherm. Allerdings sind die meisten der in Tabelle 12 angegebenen Werte mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet, was mit der Kompliziertheit der betreffenden Systeme zusammenhängt. Zum Teil sind auch die Formeln der Komplexe noch nicht gesichert. So lassen sich die Messungen im System $\text{CoCl}_2/\text{Al}_2\text{Cl}_6$ so auswerten, daß neben dem stark vorherrschenden Komplex CoAl_2Cl_8 noch $\text{CoAl}_3\text{Cl}_{11}$ oder aber $\text{CoAl}_4\text{Cl}_{14}$ vorhanden ist^[133]. Vermutlich liegen sogar alle drei Komplexe nebeneinander vor. Die Unsicherheit der Werte geht auch aus den großen Entropieunterschieden bei Reaktionen gleichen Typs (Tabelle 12,

Tabelle 11. Thermodynamische Daten für die Bildung größerer Gaskomplexe. Zum Teil wurden die Literaturangaben neu ausgewertet (vgl. [108]) [a]. ΔH^0 (schmelz) gilt für den festen Reaktanden bei seiner Schmelztemperatur (Werte ohne Literaturangabe nach [148]).

Nr.	Gleichgewicht	$\Delta H^0(298)$ [kcal/mol]	$\Delta S^0(298)$ [cal/K · mol]	ΔC_p geschätzt [cal/K · mol]	Lit.	ΔH^0 (schmelz) beim Schmelzpunkt [kcal/mol]
1	$\text{MgCl}_{2,f} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{MgAl}_2\text{Cl}_{8,g}$	11	11	-1.5	[15]	10.3
2	$\text{CaCl}_{2,f} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{CaAl}_2\text{Cl}_{8,g}$	13	11	-1	[15]	6.8
3	$\text{CrCl}_{2,f} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{CrAl}_2\text{Cl}_{8,g}$	10	12	-1	[128]	7.7
4	$\text{MnCl}_{2,f} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{MnAl}_2\text{Cl}_{8,g}$	11	11	-1	[15]	9.0
5	$\text{CoCl}_{2,f} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{CoAl}_2\text{Cl}_{8,g}$	11	10	-1	[15, 132-135]	14.1
6	$\text{NiCl}_{2,f} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{NiAl}_2\text{Cl}_{8,g}$	13	11	-1	[15]	18.5
7	$\text{CuCl}_{2,f} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{CuAl}_2\text{Cl}_{8,g}$	7	9		[136]	
8	$\text{PdCl}_{2,f} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{PdAl}_2\text{Cl}_{8,g}$	8	10	-1	[130]	11.5
9	$\text{PtCl}_{2,f} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{PtAl}_2\text{Cl}_{8,g}$	7	8	-1	[131]	
10	$\text{MnCl}_{2,f} + \text{Fe}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{MnFe}_2\text{Cl}_{8,g}$	13	10	-1	[15]	9.0
11	$\text{CoCl}_{2,f} + \text{Fe}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{CoFe}_2\text{Cl}_{8,g}$	13	10	-1	[15]	14.1
12	$\text{NiCl}_{2,f} + \text{Fe}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{NiFe}_2\text{Cl}_{8,g}$	15	10	-1	[15]	18.5
13	$\text{CdCl}_{2,f} + \text{Fe}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{CdFe}_2\text{Cl}_{8,g}$	13	10	-1	[15]	7.2
14	$\text{UCl}_{4,f} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{UAl}_2\text{Cl}_{10,g}$	11	10	-3	[19]	10.7
15	$\text{NdCl}_{3,f} + 1.5 \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{NdAl}_3\text{Cl}_{12,g}$	11	2	0	[144]	12.0
16	$\text{ThCl}_{4,f} + \text{Ti}_2\text{Cl}_{2,g} \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{ThCl}_{6,g}$	14			[7, 47, 99]	10.5 [149]; 14.7 [150]
17	$\text{UCl}_{4,f} + \text{Ti}_2\text{Cl}_{2,g} \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{UCl}_{6,g}$	9			[47]	10.7

[a] Weitere Angaben zur Bildung der Komplexe CuAl_2Cl_8 , CoGa_2Cl_8 , MgFe_2Cl_8 , CaFe_2Cl_8 , SrFe_2Cl_8 , BaFe_2Cl_8 , $\text{GdFe}_3\text{Cl}_{12}$ vgl. bei [135].

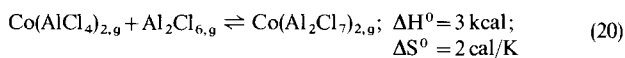
b) Chemische Transportexperimente mit $\text{MoCl}_2/\text{Al}_2\text{Cl}_6$ und $\text{WCl}_2/\text{Al}_2\text{Cl}_6$ bei 500/400°C verliefen negativ^[151]. Diese Dichloride haben die Strukturformel $[\text{M}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$. Der feste Zustand wird nicht nur durch Chlorbrücken, sondern zusätzlich durch Metall-Metall-Bindungen in den oktaedrischen M_6 -Gruppen stabilisiert. Damit können die keine Metall-Metall-Bindungen enthaltenden Gaskomplexe energetisch nicht konkurrieren. Das Fehlen von AlCl_3 -Komplexen mit MoCl_2 oder WCl_2 und die Existenz solcher Komplexe mit CrCl_2 läßt sich so auf die Struktur der festen Dichloride zurückführen.

Nr. 1 bis 5) hervor. Die sonst so aufschlußreiche kritische Betrachtung der Reaktionsentropie führt hier vorerst nicht weiter, weil zuverlässige ΔS^0 -Werte für große Gaskomplexe fehlen. Der bei der Bildung von Komplexen mit Al_2Cl_7 -Liganden eintretende Verlust an Translationsentropie wird offenbar durch die große Vibrationsentropie in den vorwiegend ionischen und daher leicht deformierbaren Komplexen nahezu kompensiert. Ohne einen solchen Effekt wäre die meßbare Konzentration von Komplexen mit Al_2Cl_7 -Liganden schwer verständlich, da das ΔH^0 -Glied aufgrund von Überlegungen

Tabelle 12. Thermodynamische Daten von Komplexen, die nicht den Grundtypen entsprechen.

Nr.	Gleichgewicht	$\Delta H^0(298)$ [kcal/mol]	$\Delta S^0(298)$ [cal/K·mol]	ΔC_p geschätzt [cal/K·mol]	Lit.
1	$\text{MgCl}_{2,f} + 1.5 \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{AlCl}_4)(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_g$	– 0.1	– 6.5	1	[15]
2	$\text{CaCl}_{2,f} + 1.5 \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{AlCl}_4)(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_g$	11.5	7.3	1	[15]
3	$\text{VCl}_{2,f} + 1.5 \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{V}(\text{AlCl}_4)(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_g$	4.1	– 7.0	1	[101]
4	$\text{MnCl}_{2,f} + 1.5 \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{AlCl}_4)(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_g$	9.2	6.9	1	[15]
5	$\text{CoCl}_{2,f} + 1.5 \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{AlCl}_4)(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_g$	6.2	2.0	1	[15]
6	$\text{CoCl}_{2,f} + 2 \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2,g$	11.9	9.1	3	[133]
7	$\text{CoCl}_{2,f} + 2 \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2,g$	10.5	5.5	3	[15, 133]
8	$\text{NdCl}_{3,f} + 2 \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{Nd}(\text{AlCl}_4)_2(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_g$	0	– 16.1	3.5	[144]
9	$\text{VCl}_{3,f} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightleftharpoons \text{VCl}(\text{AlCl}_4)_2,g$	13.3	7.3	– 0.5	[101]

zur Koordination nicht für die Bildung des größeren Komplexes entscheidend sein sollte. Die Angaben von *Dell'Anna* und *Emmenegger*^[133] für Gl. (20) deuten in die gleiche Richtung:



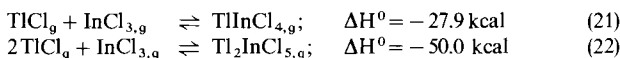
6. Mehrere Komplexe nebeneinander im Gleichgewicht

Die Koexistenz mehrerer Komplexe ist in Gleichgewichtssystemen grundsätzlich zu erwarten. Bei den hier behandelten Systemen kommt einem solchen Nebeneinander verschiedener Gaskomplexe wegen der vorwiegend ionischen und daher unspezifischen Bindekräfte eine erhöhte Wahrscheinlichkeit zu. Damit stellt sich für jedes System die Frage, ob neben dem bisher beschriebenen Komplex noch weitere beobachtbar sind und in welchem Maße die Anwesenheit dieser anderen Komplexe die für den „Hauptkomplex“ ermittelten thermodynamischen Daten verfälscht haben kann. Ihre experimentelle Beantwortung stößt auf meßtechnische Schwierigkeiten. Dies gilt auch für die sonst so aussagekräftige Massenspektroskopie, bei der große, aus Halogeniden zusammengesetzte Heterokomplexe eine durchgreifende Fragmentierung erfahren können.

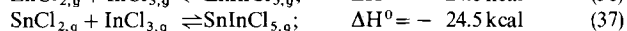
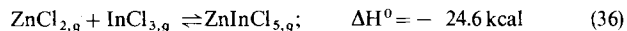
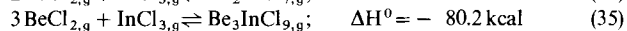
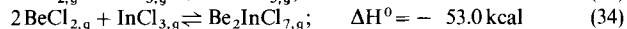
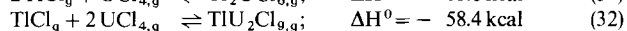
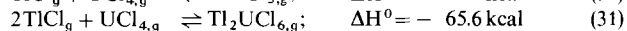
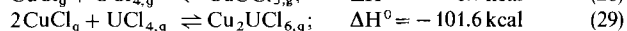
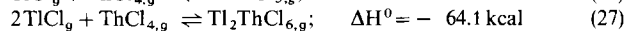
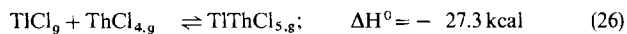
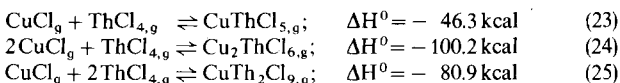
6.1. Alkalimetallfreie Systeme

Zum Nebeneinander von Komplexen mit AlCl_4 - und Al_2Cl_7 -Gruppen, z. B. CoAl_2Cl_8 , $\text{CoAl}_3\text{Cl}_{11}$ und $\text{CoAl}_4\text{Cl}_{14}$, vgl. Abschnitt 5.2. Der unbekannte 1:1-Komplex CoAlCl_5 könnte – wie Abschätzungen ergeben haben^[108] – neben CoAl_2Cl_8 von nur geringer Bedeutung sein.

Für Kombinationen, die TiCl , CuCl oder InCl_3 enthalten, sind quantitative Angaben vorhanden [Gl. (21) bis (37)]^[47].



Hier besteht insofern eine Unsicherheit, als das massenspektroskopisch beobachtete Fragment $\text{Ti}_2\text{InCl}_4^+$ auf Ti_2InCl_5 zurückgeführt wurde. Bei *alkalimetallhaltigen* Komplexen, die aber wohl einen Sonderfall darstellen, stammt A_2MCl_4^+ vorwiegend von $\text{A}_2\text{M}_2\text{Cl}_8$.

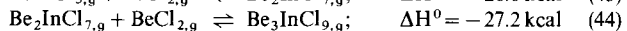
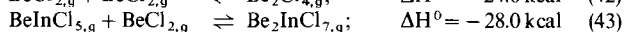
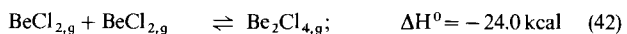
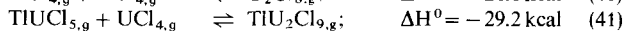
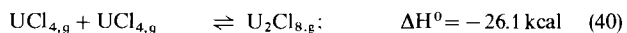
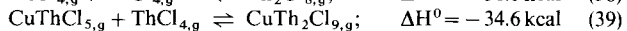
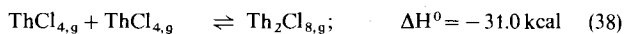


Diese aus Massenspektren abgeleiteten Reaktionsenthalpien haben Fehlergrenzen von ungefähr $\pm 2 \text{ kcal}$. Eine kritische Betrachtung führt zu folgenden Schlüssen:

a) Bei der 1:1-Addition von M'Cl an MCl_x ist ΔH^0 grob halb so groß wie bei der 2:1-Addition.

b) Die Aussage a) läßt sich insofern verfeinern, als M die Koordinationszahl $\text{KZ}=4$ (TiInCl_4) oder 6 (Cu_2ThCl_6 , Ti_2ThCl_6 , Cu_2UCl_6 , Ti_2UCl_6) deutlich gegenüber $\text{KZ}=5$ bevorzugt, wie die ΔH^0 -Werte zeigen.

c) Sind in größeren Komplexen gleiche Zentralatome M über Cl-Brücken miteinander verbunden, so ist deren Bildung im Sinne der Reaktionsgleichungen (38) bis (44) energetisch mit der Dimerisierung von MCl_x vergleichbar, wobei sich wiederum der Einfluß der Koordinationszahl bemerkbar macht.



d) Die CuCl-haltigen Komplexe zeichnen sich durch eine besonders große Stabilität aus. Das gleiche dürfte für AgCl-Komplexe gelten. Dies ist mit der hohen Aggregationsenthalpie der Monochloride zu erklären.

6.2. Alkalimetallhaltige Systeme

In größeren Heterokomplexen, die neben dem Metallatom M noch zwei Alkalimetallatome A enthalten, besitzen die

Alkalimetallatome wegen ihrer niedrigen Elektronegativität eine positive Partialladung. Dieser Effekt ist im durch Elektronenstoß primär entstehenden positiv geladenen Molekölion noch verstärkt. Durch ein solches Ladungsprofil ist die weitere Fragmentierung vorgegeben. Sie führt überwiegend oder ausschließlich zu M-armen, die A-Atome enthaltenden Fragmentionen, deren Herkunft nicht ohne weiteres ersichtlich ist. Der Rückschluß von den Fragmenten auf den Ausgangskomplex erfordert zusätzliche Untersuchungen, die an Chlorid-Komplexen noch fehlen. Im Falle von Fluorid-Komplexen wurden jedoch vor allem von Sidorov et al. Methoden zur Entschlüsselung der Massenspektren alkalimetallhaltiger Gleichgewichtssysteme mit mehreren Komplexen entwickelt^[152]. Beispiele für auf diese Weise beobachtete Gaskomplexe sind:

System NaF/BeF₂: NaBeF₃, Na₂BeF₄, (NaBeF₃)₂^[153]
 System KF/AlF₃: KAlF₄, K₂AlF₅, (KAlF₄)₂^[154]
 System NaF/GaF₃: NaGaF₄, Na₂GaF₅, (NaGaF₄)₂^[155]

Die Chloridsysteme verhalten sich anscheinend analog, so daß eine gewisse Systematik im Aufbau solcher Gleichgewichtssysteme erkennbar wird.

ACl/MCl₂: Mit dieser Kombination wird in der Regel im Massenspektrometer das Fragment AMCl₂⁺ beobachtet, das eindeutig auf das Molekül AMCl₃ zurückzuführen ist. Daneben wurde mit A = K und M = Mn, Fe, Co, Ni, Pb das Fragment A₂MCl₃⁺ beobachtet^[156], das einen weiteren Komplex (A₂MCl₄ oder (AMCl₃)₂) anzeigt.

ACl/MCl₃: Mit den Systemen KCl/AlCl₃ und AlCl/GaCl₃ (A = Na, K, Rb, Cs) wurde massenspektrometrisch neben dem von AMCl₄ stammenden Fragment AMCl₃⁺ noch A₂MCl₄⁺ beobachtet, das von A₂MCl₅ oder (AMCl₄)₂ herrührt^[156].

7. Praktische Bedeutung von Gaskomplexen

Generelle Gesichtspunkte: Aus Halogenidmolekülen aufgebaute Gaskomplexe sind im kinetischen Sinne labil. Die im Komplex gebundenen Komponenten AX_m und BX_n sind ohne kinetische Hemmung für weitere Reaktionen verfügbar, wenn das die Thermodynamik verlangt.

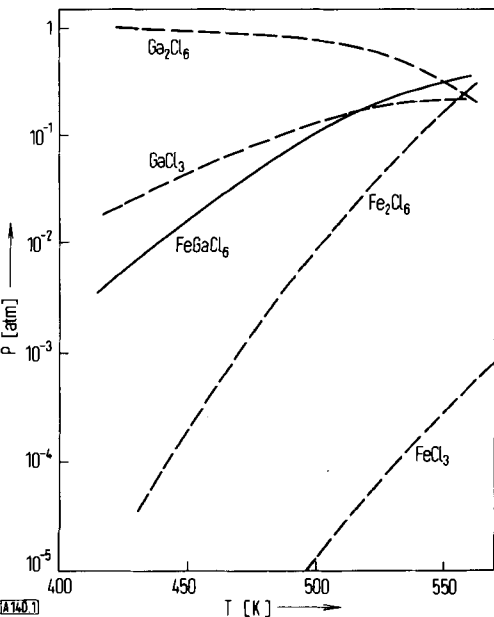


Abb. 1. Gleichgewichtsdrücke über festem Eisen(III)-chlorid in Gegenwart von Gallium(III)-chlorid bei $\sum P = 1$ atm.

Die Verhältnisse werden besonders übersichtlich, wenn man prüft, wie ein vorgegebenes Gleichgewichtssystem durch Zugabe des Komplexbildners verändert wird. Beispiele hierfür zeigen die Abbildungen 1–4.

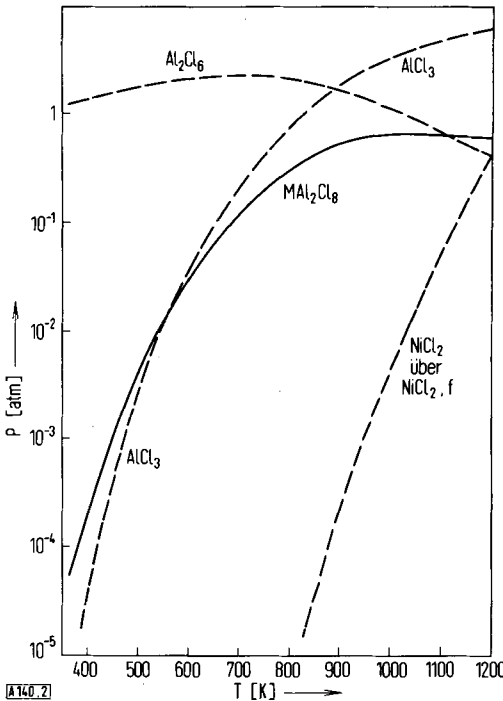


Abb. 2. Gleichgewichtsdrücke über festem Nickel(II)-chlorid für den Fall, daß der Reaktionsraum bei 293 K mit einem (hypothetischen) Al₂Cl₆-Druck von 1 atm beschickt wurde.

Abbildung 1 macht deutlich, daß der im reichlichen Überschuß zugesetzte leichtflüchtige Komplexbildner GaCl₃ (Ga₂Cl₆) eine beträchtliche Erhöhung des totalen Fe-Gehaltes der Gasphase bewirkt, obwohl die Komplexstabilität nach



mit $\log K_p = \text{Null}$ (vgl. Abschnitt 4) gering ist.

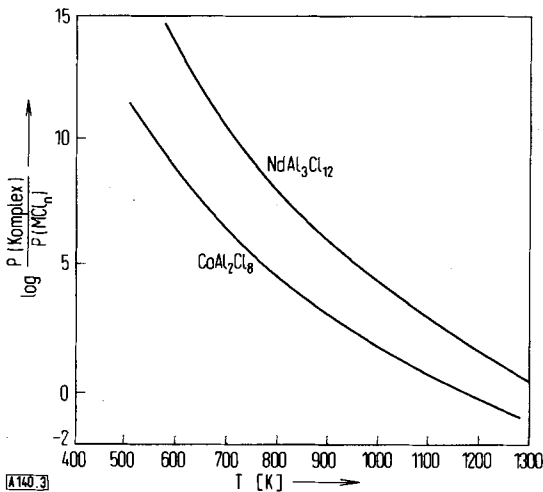


Abb. 3. Vergleich der Sättigungsdrücke über festem CoCl₂ sowie NdCl₃ mit den Gleichgewichtsdrücken der AlCl₃-Komplexe. Füllung des Reaktionsraumes wie bei Abbildung 2.

Ferner ist wichtig, daß die relative Konzentration der Komplexe mit steigender Temperatur abnimmt und daß es eine

obere Grenztemperatur gibt, bei deren Überschreitung die Komplexbildung für praktische Zwecke zu vernachlässigen ist, weil die nichtkomplexen Komponenten stark überwiegen (vgl. Abbildungen 1–4 und ^[157]).

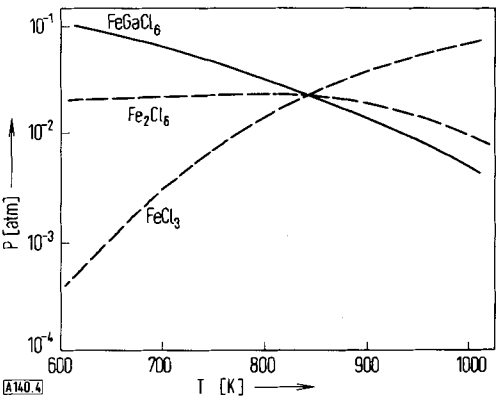


Abb. 4. Gleichgewichtsdrücke der Fe-haltigen Moleküle über α -Fe₂O₃ als Bodenkörper, die sich in Gegenwart von HCl und GaCl₃ (Ga₂Cl₆) einstellen, wenn $\sum P = 4$ atm und Ga/H = 1. Dabei ist Ga/H = $[P(\text{GaCl}_3) + 2P(\text{Ga}_2\text{Cl}_6) + P(\text{FeGaCl}_6)] : [P(\text{HCl}) + 2P(\text{H}_2\text{O})]$.

Tabelle 13 gibt einen Überblick über die in großer Zahl bekannten komplexbildenden Systeme allein schon für den wichtigen Fall, daß die leichtflüchtigen Trichloride AlCl₃, GaCl₃, InCl₃ oder FeCl₃ als Komplexbildner dienen^[108].

Tabelle 13. Elemente, deren Chloride mit AlCl₃ (oder GaCl₃, InCl₃, FeCl₃) gasförmige Komplexe bilden. Fettdruck bedeutet, daß die Bildung eines Gaskomplexes nachgewiesen ist. () zeigt an, daß solche Komplexbildung als sicher anzunehmen ist, eine Untersuchung aber noch aussteht.

Li	Be													B	C	N	O	F
Na	Mg				Cr ^{III}		Fe ^{III}							Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti ^{III}	V	Cr ^{II}	Mn ^{II}	Fe ^{II}	Co	Ni	Cu ^I				Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	(Zr)	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Cu ^{II}	Zn			In	Sn ^{II}	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	(Hf)	(Ta)	W	Re	Os	Ir	Pt	Ag	Cd			Tl	Pb	Bi ^I	Po	At
										Au ^{III}	Hg ^{II}					Bi ^{III}		
		Ce	Pr	Nd	Pm	(Sm)	Eu	Gd	Tb	Dy	(Ho)	(Er)	Tm	Yb	Lu			
		Th	Pa	U ^{III,IV,V}	Np	Pu	Am	Cm										

Im folgenden wird anhand von Beispielen gezeigt, daß die Familie der Gaskomplexe auch praktisches Interesse verdient.

Gaskomplexe in der präparativen Chemie: Relativ schwer flüchtige Halogenide (z. B. TiCl₃, VCl₃, CrCl₃, MnCl₂, FeCl₂, CoCl₂, NiCl₂, CuCl₂, ScCl₃, YCl₃, LaCl₃, ThCl₄, UCl₄) lassen sich mit leichtflüchtigen Komplexbildnern (AlCl₃ oder GaCl₃, InCl₃, FeCl₃) im Temperaturgefälle chemisch transportieren und somit bei viel niedrigerer Temperatur in Kristallen gewinnen, als dies bei einer Sublimation möglich wäre^[96]. Die Kombination dieses chemischen Transports, der für die Beweglichkeit der Komponenten sorgt, mit anderen Reaktionen führt zu neuen Synthesewegen z. B. für CrCl₂^[129], Pd₂Al^[89] oder HgCr₂Se₄^[96]. Weitere Hinweise zu dieser Problematik hat Emmenegger^[157] zusammengestellt. Beachtung verdient auch die Trennung der Lanthanoide und Actinoide durch Gaschromatographie der Aluminiumchloridkomplexe^[138, 139].

Gaskomplexe bei technischen Fragestellungen: Bei Untersuchungen über die elektrolytische Aluminiumabscheidung aus AlCl₃-haltigen Schmelzen^[158] beobachtete Grothe^[10], daß Alkalimetallchloride und auch Magnesiumchlorid im erheblichen Maße gemeinsam mit Aluminiumchlorid verflüchtigt (vom anodisch entwickelten Gas weggetragen) werden. Eine ähnliche Rolle spielt der gasförmige Fluoridkomplex NaAlF₄ bei der üblichen technischen Aluminiumgewinnung^[159]. Dewing^[15] beobachtete die Verflüchtigung von MgCl₂ und CaCl₂

unter Bildung von AlCl₃-Komplexen im Zusammenhang mit Studien zum „Aluminium(II)-chlorid-Prozeß“ (Isolierung von Al durch chemischen Transport mit der reversiblen Reaktion $2\text{Al}_{\text{fl}} + \text{AlCl}_{3,\text{g}} \rightleftharpoons 3\text{AlCl}_2$).

Bei der Gewinnung von Kupfer aus Kupfererzen hat sich der sogenannte „segregation process“ bewährt^[72]. Dazu wird das oxidische Kupfererz in Gegenwart von NaCl, SiO₂, C und H₂O_g erhitzt. Zunächst entstehendes HCl führt zur Bildung von Cu₃Cl_{3,g}, das schließlich durch H₂ reduziert und auf den kohlenstoffhaltigen Körnern niedergeschlagen wird. Nach der thermodynamischen Untersuchung des Prozesses durch Groß und Stuart^[72] ist dieses Schema insofern zu ergänzen, daß zwischendurch eine NaCl/CuCl-Schmelze entsteht, und daß im folgenden Schritt neben Cu₃Cl_{3,g} die Gaskomplexe NaCuCl₂ und NaCu₂Cl₃ wesentlich am Kupfertransport zum Kohlenstoff hin beteiligt sind.

Bei der Umsetzung sulfidischer Kupfererze mit Chlor mit dem Ziel, Cu in wasserlösliches CuCl₂ zu verwandeln, gleichzeitig aber die Chloride des Schwefels und des Eisens zu verflüchtigen, fand Spreckelmeyer^[160], daß bei höheren Gehalten an Eisen (FeCl₃) eine erhebliche Verflüchtigung von CuCl₂ eintritt. Erklärung hierfür gibt die Existenz des Gaskomplexes CuFe₂Cl₈, dessen reversible Bildung beim chemischen Transport von CuCl₂ mit FeCl₃ (Fe₂Cl₆) beobachtet wurde^[96].

Gaskomplexe in Hochdruckentladungslampen: Mit Quecksilber gefüllte Entladungslampen, die noch Argon als Zündgas

enthalten, spielen wegen ihrer hohen Lichtausbeute eine wichtige Rolle. Ihre Weiterentwicklung mit dem Ziel, die Lichtausbeute zu steigern und eine dem Tageslicht ähnliche Strahlung zu erreichen, erfordert die zusätzliche Einführung anderer Elemente, deren Atome in der Plasmasäule (ca. 6000 K) angeregt werden. Der Gehalt solcher Elemente im Gasraum wird durch ihren Sättigungsdruck bei der Temperatur der Lampenwand (ca. 1000 K) begrenzt. Diese Schwelle läßt sich überwinden, wenn anstelle der Elemente deren Halogenide verwendet werden. Die Halogenide werden im Plasma zerlegt und in der Nähe der Lampenwand zurückgebildet. Entscheidender Faktor ist nunmehr der Sättigungsdruck der Halogenide an der Lampenwand. Dieser ist bei besonders geeigneten Strahlern wie Scandium oder den Lanthanoiden noch immer kleiner als erwünscht, was die Zugabe von Komplexbildnern zur Erzeugung von leichter flüchtigen Gaskomplexen wie AMI₄ nahelegt, Beispiel: ScI₃ + NaI^[161]; CeI₃ + NaI + CsI^[162–164]. Iodide werden hier bevorzugt, weil sie – anders als analoge Chloridsysteme – nicht zum Angriff der Wolframelektroden (durch freies Halogen) führen.

Es ist anzunehmen, daß bald weitere Informationen zur praktischen Nutzung von Gaskomplexen vorliegen werden. Hierbei ist z. B. an die Übertragung von Verunreinigungen, aber auch an deren Fixierung (Maskierung) als Gaskomplex bei der Darstellung dotierter oder hochreiner Stoffe zu denken.

8. Offene Fragen

Die Chemie der Gaskomplexe ist heute weitgehend überschaubar, so daß auch die noch zu klärenden prinzipiellen Probleme genannt werden können. Aus der Sicht des Autors sind das folgende:

1. Thermodynamik

a) Die Basis für die Abschätzung der Stabilität von 1:1-Heterokomplexen, besonders von alkalimetallhaltigen Komplexen, sollte durch zuverlässige Messungen erweitert werden. Ziel ist eine Systematik der Y-Werte.

b) Die Analogie der Chloridkomplexe zu denen der Fluoride, Bromide und Iodide ist offensichtlich. Es wäre wichtig und nützlich, quantitative Beziehungen zwischen den verschiedenen Halogeniden aufzudecken.

c) Die heute üblichen Näherungsformeln und Regeln zur Abschätzung von Normalentropien sind für kleine Moleküle entwickelt worden. Sie versagen bei sehr großen, ionisch aufgebauten Gaskomplexen. Dort führen offenbar energetisch niedrige, leicht anregbare Vibrationen zu ungewöhnlich hohen Entropiewerten. Quantitative Untersuchungen hierzu sind notwendig. Erfolgversprechend erscheint die Untersuchung der IR- und Raman-Spektren von Gaskomplexen, die in einer Matrix kondensiert werden.

d) Ein besonderes Problem stellt die Existenz von Gleichgewichtssystemen mit mehreren Komplexen dar (vgl. Abschnitt 6). Schon die Analyse solcher Gemische ist schwierig. Nach Erarbeitung einer hinreichend breiten experimentellen Basis müßte das so gewonnene Zahlenmaterial auf systematische Zusammenhänge hin untersucht werden.

2. Strukturen

Die bisher bekannten Strukturvorstellungen stützen sich mit wenigen Ausnahmen auf Ligandenfeldspektren. Hierbei wird freilich nur die Koordination des farbgebenden Kations erfaßt. Die Aussagekraft anderer Untersuchungsmethoden wird häufig durch die komplizierte Zusammensetzung des Gleichgewichtsgases gemindert. Auch dabei könnte die Schwingungsspektroskopie mit Matrixisolierung weiterhelfen.

3. Bei präparativen Arbeiten sollte die Existenz von Gaskomplexen und ihre Anwendung stärker in Betracht gezogen werden. Einige der in der Gasphase existierenden Komplexe können nach unseren Beobachtungen auch in unpolaren oder wenig polaren Lösungsmitteln erhalten werden. Untersuchungen in dieser Richtung müssen fortgesetzt werden. Sie könnten neue Reaktionsmöglichkeiten, besonders für die Verbindungen der Übergangselemente, eröffnen.

Herrn Dr. M. Binnewies bin ich für die erfreuliche Zusammenarbeit und die fördernden Diskussionen dankbar. Mit Dank anerkennen möchte ich auch die experimentellen Beiträge der Mitarbeiter M. Aits, W. Domke, J. Karbinski, J. Krüger, B. Küßner, K. Lascelles, R. Lqumanns, H. B. Merker, J. Nowitzki, H. Rabeneck, M. Trenkel, K. Wagner und H. Wächter.

Eingegangen am 7. Mai 1976 [A 140]

- [1] H. Sainte-Claire Deville u. L. Troost, C. R. Acad. Sci. 45, 821 (1857).
- [2] H. Sainte-Claire Deville u. L. Troost, Ann. Chem. Pharm. 105, 213 (1858).
- [3] H. Sainte-Claire Deville u. L. Troost, Ann. Chim. Phys. (3) 58, 257 (1860).
- [4] N. A. Ionov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 59, 467 (1948).
- [5] S. A. Ochs, R. E. Coté u. P. Kusch, J. Chem. Phys. 21, 459 (1953).
- [6] C. T. O'Konski u. W. I. Higuchi, J. Chem. Phys. 23, 1175 (1955).
- [7] H. Schäfer u. M. Binnewies, Z. Anorg. Allg. Chem. 410, 251 (1974).

- [8] L. Brewer u. N. L. Lofgren, J. Am. Chem. Soc. 72, 3038 (1950).
- [9] W. Fischer, Angew. Chem. 61, 336 (1949).
- [10] H. Grothe, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 54, 216 (1950).
- [11] G. I. Novikov u. F. G. Gauryuchenkov, Russ. Chem. Rev. 36, 399 (1967).
- [12] A. Büchler u. J. B. Berkowitz-Mattuck, Adv. High Temp. Chem. 1, 95 (1967).
- [13] J. W. Hastie, Adv. Molten Salt Chem. 1, 225 (1971).
- [14] G. I. Novikov u. S. E. Orekhova, Khim. Khim. Tekhnol. (Minsk) 7, 12 (1974).
- [15] E. W. Dewing, Metall. Trans. 1, 2169 (1970).
- [16] S. E. Orekhova, A. K. Baev, L. N. Sidorov u. V. A. Davydov, Obshch. Prikl. Khim. 6, 17 (1974).
- [17] D. L. Kepert u. R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. 1965, 2871.
- [18] K. Rinke u. H. Schäfer, Angew. Chem. 79, 650 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 637 (1967).
- [19] D. M. Gruen u. R. L. McBeth, Inorg. Chem. 8, 2625 (1969).
- [20] O. G. Polyachenok u. O. N. Komshilova, Russ. J. Phys. Chem. 45, 555 (1971).
- [21] O. G. Polyachenok u. O. N. Komshilova, Teplofiz. Vys. Temp. 10, 195 (1972).
- [22] Y. Kuniya u. M. Hosaka, J. Cryst. Growth 28, 385 (1975).
- [23] H. Schäfer u. M. Binnewies, Rev. Chim. Miner. 13, 24 (1976).
- [24] O. G. Polyachenok u. O. N. Komshilova, Zh. Fiz. Khim. 45, 1877 (1971).
- [25] L. Pauling, Phys. Rev. 54, 899 (1938).
- [26] G. Verhaegen, F. E. Stafford, P. Goldfinger u. M. Ackerman, Trans. Faraday Soc. 58, 1926 (1962).
- [27] J. Berkowitz u. W. A. Chupka, J. Chem. Phys. 29, 653 (1958).
- [28] D. R. Stull u. H. Prophet: Janaf Thermochemical Tables, 2. Ed., NSRDS-NBS 37, Washington 1971.
- [29] D. H. Feather u. A. W. Searcy, High Temp. Sci. 3, 155 (1971).
- [30] J. Drowart, R. Colin u. G. Exsteen, Trans. Faraday Soc. 61, 1376 (1965).
- [31] J. Drowart, F. Degrève, G. Verhaegen u. R. Colin, Trans. Faraday Soc. 61, 1072 (1965).
- [32] R. Colin, J. Drowart u. G. Verhaegen, Trans. Faraday Soc. 61, 1364 (1965).
- [33] W. A. Chupka, J. Berkowitz u. C. F. Giese, J. Chem. Phys. 30, 827 (1959).
- [34] A. Snelson, J. Chem. Phys. 46, 3652 (1967).
- [35] M. Binnewies, vgl. bei [36].
- [36] H. Rabeneck u. H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 395, 69 (1973).
- [37] I. A. Rat'kovsky u. T. A. Pribytkova, Proc. XV. Int. Conf. Coord. Chem. Moskau 1973.
- [38] I. A. Rat'kovsky, T. A. Pribytkova u. N. V. Galitskii, Teplofiz. Vys. Temp. 12, 731 (1974); Chem. Abstr. 82, 48296 (1975).
- [39] R. F. Porter u. E. E. Zeller, J. Chem. Phys. 33, 858 (1960).
- [40] R. M. Fowler u. S. S. Melford, Inorg. Chem. 15, 473 (1976).
- [41] K. Wagner, unveröffentlicht (Münster 1975/76).
- [42] J. Berkowitz u. J. R. Marquart, J. Chem. Phys. 37, 1853 (1962).
- [43] H. M. Rosenstock, J. R. Sites, J. R. Walton u. R. Baldock, J. Chem. Phys. 23, 2442 (1955).
- [44] K. Rinke, unveröffentlicht (Münster 1967).
- [45] M. Guido, G. Gigli u. G. Balducci, J. Chem. Phys. 57, 3731 (1972).
- [46] M. Guido, G. Balducci, G. Gigli u. M. Spoliti, J. Chem. Phys. 55, 4566 (1971).
- [47] M. Binnewies u. H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 407, 327 (1974).
- [48] M. Mielcarski, Z. Anorg. Allg. Chem. 386, 345 (1971).
- [49] C. Wong u. V. Schomaker, J. Phys. Chem. 61, 358 (1957).
- [50] S. N. Cesaro, E. Coffari u. M. Spoliti, Inorg. Chim. Acta 6, 513 (1972).
- [51] H. Sabrowsky u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 358, 241 (1968).
- [52] R. Hoppe, K. Hestermann u. F. Schenk, Z. Anorg. Allg. Chem. 367, 275 (1969).
- [53] H. M. Rosenstock, J. R. Walton u. L. V. Brice, USAEC Rep. ORNL-2772 (1959).
- [54] A. Visnapuu u. J. W. Jensen, J. Less-Common Met. 20, 141 (1970).
- [55] P. Gräber u. K. G. Weil, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 410 (1972).
- [56] L. C. Wagner u. R. T. Grimley, J. Phys. Chem. 76, 2819 (1972).
- [57] M. Binnewies, K. Rinke u. H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 395, 50 (1973).
- [58] P. Gräber u. K. G. Weil, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77, 507 (1973).
- [59] S. K. Chang u. J. M. Toguri, J. Less-Common Met. 38, 187 (1974).
- [60] H. Schäfer, U. Wiese, K. Rinke u. K. Brendel, Angew. Chem. 79, 244 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 253 (1967).
- [61] W. E. Bell, U. Merten u. M. Tagami, J. Phys. Chem. 65, 510 (1961).
- [62] H. Rabeneck, unveröffentlicht (Münster 1969).
- [63] H. Schäfer u. U. Wosiewitz, Z. Anorg. Allg. Chem. 415, 202 (1975).
- [64] K. Brodersen, G. Thiele u. H. G. v. Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. 337, 120 (1965).
- [65] H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 415, 217 (1975).
- [66] F. A. Cotton u. J. T. Mague, Inorg. Chem. 3, 1402 (1964).
- [67] I. E. Ferguson, B. R. Penfold u. W. T. Robinson, Nature 201, 181 (1964).

- [68] K. Rinke u. H. Schäfer, *Angew. Chem.* 77, 131 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 148 (1965).
- [69] A. Büchler, P. E. Blackburn u. J. L. Stauffer, *J. Phys. Chem.* 70, 685 (1966).
- [70] K. Rinke, M. Klein u. H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* 12, 497 (1967).
- [71] M. Binnewies u. H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 395, 77 (1973).
- [72] P. Groß u. M. C. Stuart in *O. Kubaschewski: Proc. Symp. Metall. Chem. London 1972*, S. 499.
- [73] R. C. Svedberg (1966), zit. bei [12], S. 122.
- [74] I. A. Rat'kovsky, T. A. Pribytkova u. G. I. Novikov, *Russ. J. Phys. Chem.* 47, 1660 (1973).
- [75] I. A. Rat'kovsky, T. A. Pribytkova u. G. I. Novikov, *Russ. J. Phys. Chem.* 48, 958 (1974).
- [76] I. A. Rat'kovsky, T. A. Pribytkova u. G. I. Novikov, *Russ. J. Phys. Chem.* 48, 141 (1974).
- [77] B. P. Burylev u. V. L. Mironov, *Russ. J. Phys. Chem.* 48, 1272 (1974).
- [78] G. I. Novikov, N. V. Galitskii, A. K. Baev, S. E. Orekhova u. I. L. Gaidym, *Nauchn. Tr. Vses. Nauchno-Issled. Proekt. Inst. Titana 1973*, Nr. 9, 17.
- [79] G. Mirzoev, G. I. Novikov, A. K. Baev u. S. E. Orekhova, *Izv. Akad. Nauk Tadzh. SSR, Otd. Fiz.-Mat. Geol.-Khim. Nauk 1973*, 52.
- [80] B. P. Burylev, V. L. Mironov u. I. T. Stryalin, *Chem. Abstr.* 81, 159724 (1974).
- [81] G. Mirzoev, A. K. Baev u. G. I. Novikov, *Russ. J. Phys. Chem.* 47, 1529 (1973).
- [82] B. P. Burylev, V. L. Mironov, L. S. Tsemekhan u. I. T. Stryalin, *Chem. Abstr.* 81, 127455 (1974).
- [83] D. M. Gruen u. C. W. DeKock, *J. Chem. Phys.* 43, 3395 (1965).
- [84] H. I. Moss, *Dissertation*, Indiana University 1960.
- [85] N. V. Karpenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* 12, 1556 (1967).
- [86] N. V. Karpenko u. T. N. Sevast'yanova, *Vestn. Leningr. Univ. Fiz. Khim.* 1970 (2) 92.
- [87] N. V. Karpenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* 15, 707 (1970).
- [88] A. I. Morozov u. I. S. Morozov, *Russ. J. Inorg. Chem.* 18, 520 (1973).
- [89] H. Schäfer u. M. Trenkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 414, 137 (1975).
- [90] R. A. Lynde u. J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 10, 1746 (1971).
- [91] A. W. Atkinson u. B. O. Field, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 2615 (1970).
- [92] H. Rabeneck, Münster (1975). Massenspektroskopische Beobachtung von KInCl_4 . Das Molekül K_3InCl_6 [91] war massenspektroskopisch nicht erkennbar.
- [93] N. V. Badovskaya, G. I. Novikov u. Y. B. Patrikeev, *Chem. Abstr.* 81, 177313 (1974).
- [94] N. V. Karpenko, *Chem. Abstr.* 81, 17266 (1974).
- [95] Su Mien-tseng u. G. I. Novikov, *Russ. J. Inorg. Chem.* 11, 270 (1966).
- [96] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 403, 116 (1974).
- [97] G. I. Novikov u. E. S. Kotova, *Zh. Fiz. Khim.* 47, 483 (1973).
- [98] N. V. Karpenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* 19, 876 (1974).
- [99] M. Binnewies u. H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 410, 149 (1974).
- [100] I. L. Agafonov, L. G. Nikolaeva u. N. Kh. Agliulov, *Russ. J. Phys. Chem.* 48, 623 (1974).
- [101] A. Anundskas u. H. A. Øye, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, 1609 (1975).
- [102] K. N. Semenenko, T. N. Naumova, L. N. Gorokhov u. A. V. Novoselova, *Dokl. Akad. Nauk SSR* 154, 169 (1964).
- [103] E. S. Kotova, A. L. Kuz'menko u. G. I. Novikov, *Russ. J. Phys. Chem.* 46, 1690 (1972).
- [104] I. T. Buraya, O. G. Polyachenok u. G. I. Novikov, *Russ. J. Phys. Chem.* 48, 952 (1974).
- [105] J. W. Hastie, P. Ficalora u. J. L. Margrave, *J. Less-Common Met.* 14, 83 (1968).
- [106] W. Fischer u. O. Jüermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 235, 337 (1938).
- [107] G. I. Novikov u. F. G. Gavryuchenkov, *Russ. Chem. Rev.* 36, 156 (1967).
- [108] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 414, 151 (1975).
- [109] I. T. Buraya, O. G. Polyachenok, O. N. Komshilova u. G. I. Novikov, *Zh. Fiz. Khim.* 49, 1349 (1975).
- [110] T. A. Milne u. H. M. Klein, *J. Chem. Phys.* 33, 1628 (1960).
- [111] V. A. Shnyp u. G. I. Novikov, *Russ. J. Phys. Chem.* 46, 1540 (1972).
- [112] G. I. Novikov u. A. L. Kusmenko, *Vestn. Leningr. Univ.* 19, Nr. 16, Ser. Fiz. Khim. Nr. 3, 143 (1964).
- [113] V. V. Badovskii, G. I. Novikov u. Y. B. Patrikeev, *Russ. J. Phys. Chem.* 47, 1217 (1973).
- [114] D. W. Rice u. N. W. Gregory, *J. Phys. Chem.* 72, 4524 (1968).
- [115] J. Berkowitz u. W. A. Chupka, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 79, 1073 (1960).
- [116] R. R. Richards u. N. W. Gregory, *J. Phys. Chem.* 68, 3089 (1964).
- [117] Y. B. Patrikeev, G. I. Novikov u. N. V. Badovskaya, *Russ. J. Phys. Chem.* 47, 1236 (1973).
- [118] G. I. Novikov u. V. A. Shnyp, *Russ. J. Phys. Chem.* 47, 915 (1973).
- [119] V. A. Shnyp u. G. I. Novikov, *Russ. J. Phys. Chem.* 46, 315 (1972).
- [120] G. I. Novikov u. S. E. Orekhova, *Khim. Khim. Tekhnol. (Minsk)* 7, 12 (1967).
- [121] G. I. Novikov u. V. D. Tolmacheva, *Russ. J. Inorg. Chem.* 10, 1472 (1965).
- [122] G. I. Novikov u. F. G. Gavryuchenkov, *Russ. J. Inorg. Chem.* 10, 1469 (1965).
- [123] F. G. Gavryuchenkov u. G. I. Novikov, *Russ. J. Inorg. Chem.* 11, 810 (1966).
- [124] G. I. Novikov u. A. K. Baev, *Russ. J. Inorg. Chem.* 9, 905 (1964).
- [125] G. I. Novikov u. F. G. Gavryuchenkov, *Russ. J. Inorg. Chem.* 10, 909 (1965).
- [126] F. G. Gavryuchenkov u. G. I. Novikov, *Vestn. Leningr. Univ.* 21, Nr. 4, Ser. Fiz. Khim. Nr. 1, 106 (1966).
- [127] G. I. Novikov u. V. A. Shnyp, *Russ. J. Phys. Chem.* 45, 1681 (1971).
- [128] M. Aits u. H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 408, 37 (1974).
- [129] K. Lascelles, R. A. J. Shelton u. H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* 29, 109 (1972).
- [130] G. N. Papatheodorou, *J. Phys. Chem.* 77, 472 (1973).
- [131] G. N. Papatheodorou, *Inorg. Chem.* 12, 1899 (1973).
- [132] G. N. Papatheodorou, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 411, 153 (1975).
- [133] A. Dell'Anna u. F. P. Emmenegger, *Helv. Chim. Acta* 58, 1145 (1975).
- [134] P. J. Thistlethwaite u. S. Ciach, *Inorg. Chem.* 14, 1430 (1975).
- [135] F. P. Emmenegger, *Abstr. XVII. Int. Conf. Coord. Chem. Hamburg 1976*, S. 11.
- [136] H. Wächter, *Diplomarbeit*, Universität Münster 1975.
- [137] H. Schäfer, J. Karbinski u. M. Trenkel, unveröffentlicht.
- [138] T. S. Zvarova u. I. Zvara, *J. Chromatogr.* 44, 604 (1969).
- [139] T. S. Zvarova, *Radiokhimiya* 15, 542 (1973).
- [140] S. Poturaj-Gutniak, *Nukleonika* 13, 1157 (1968).
- [141] M. Aits u. H. Schäfer, unveröffentlicht (1974).
- [142] V. P. Spiridonov u. E. V. Erokhin, *Russ. J. Inorg. Chem.* 14, 332 (1969).
- [143] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, D. Bhogswara Rao u. A. Snelson, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 380, 212 (1971).
- [144] H. A. Øye u. D. M. Gruen, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2229 (1969).
- [145] T. W. Couch, D. A. Lokken u. J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 11, 357 (1972).
- [146] E. Rytter, H. A. Øye, S. J. Cyvin, B. N. Cyvin u. P. Klæboe, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35, 1185 (1973).
- [147] H. A. Øye u. D. M. Gruen, *Inorg. Chem.* 3, 836 (1964).
- [148] O. Kubaschewski, E. L. Evans u. C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 4th Ed. Oxford 1967.
- [149] O. Knacke, F. Müller u. E. van Rensen, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 80, 82 (1972).
- [150] P. Chiotti, G. J. Gartner, E. R. Stevens u. Y. Saito, *Chem. Zentralbl.* 1967, 36-0538.
- [151] H. Schäfer, W. Domke u. M. Trenkel, unveröffentlichte Befunde (1973-1975).
- [152] L. N. Sidorov u. V. B. Shof'ts, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 8, 437 (1972).
- [153] L. N. Sidorov, V. I. Belousov u. P. A. Akishin, *Russ. J. Phys. Chem.* 43, 39 (1969); 45, 14 (1971).
- [154] E. N. Kolosov, T. N. Tuvaeva u. L. N. Sidorov, *Russ. J. Phys. Chem.* 49, 476 (1975).
- [155] L. N. Sidorov u. N. A. Zhegu'skaya, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 17, 111 (1975).
- [156] M. Binnewies, unveröffentlicht (Münster 1974/75).
- [157] F. P. Emmenegger, *J. Cryst. Growth* 17, 31 (1972).
- [158] H. Grothe u. C. A. Piel, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 54, 210 (1950).
- [159] K. Grjothelm, H. Kvande u. K. Motzfeldt, *Light Met. I.* 125 (1975).
- [160] B. W. Spreckelmeyer, *DOS* 2216807 (1972).
- [161] F. Koury, W. C. Gungl u. J. F. Waymouth, *IES Trans.* 1975, 106.
- [162] R. J. Zollweg, C. S. Liu, C. Hirayama u. J. W. McNall, *IES Trans.* 1975, 249.
- [163] C. Hirayama u. P. M. Castle, *Proc. 11th Rare Earth Res. Conf. Traverse City, Mich.* 1974, Vol. II, S. 1048.
- [164] C. S. Liu u. R. J. Zollweg, *J. Chem. Phys.* 60, 2384 (1974).
- [165] W. C. Laughlin u. N. W. Gregory, *J. Phys. Chem.* 80, 127 (1976).
- [166] C. F. Shieh u. N. W. Gregory, *J. Phys. Chem.* 79, 828 (1975).
- [167] I. T. Buraya, O. G. Polyachenok u. G. I. Novikov, *Vestn. Akad. Nauk B. SSR, Ser. Khim. Nauk* 5, 53 (1975); *Chem. Abstr.* 84, 80563 (1976).