

mann, R. J. Cregge, J. E. Richman, C. L. Semmelhack & R. H. Schlessinger, J. Amer. chem. Soc. 96, 3702 (1974).

- [10] E. Wenker & B. Wickberg, J. Amer. chem. Soc. 87, 1580 (1965).
 [11] P. Pfäffli, H. Hauth, W. Oppolzer & R. Wenger, Dt. Offenlegungsschrift 2314876 (1973).
 [12] L. Legrand & N. Lozac'h, Bull. Soc. chim. France 1955, 79.
 [13] J.-P. Guetté, L. Lacombe & A. Horeau, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci., Sér. C 267, 166 (1968).
 [14] Th. Wieland & K. Vogeler, Angew. Chem. 74, 904 (1962).
 [15] L. Horner, H. Hoffmann, W. Klink, H. Ertel & V. G. Toscano, Chem. Ber. 95, 581 (1962).
 [16] W. M. Whaley & T. R. Govindachari, Org. React. 6, 74 (1951).
 [17] F. Bohlmann, Chem. Ber. 91, 2157 (1958); G. W. Gribble & R. B. Nelson, J. org. Chemistry 38, 2831 (1973).
 [18] D. L. Coffen, D. A. Katonah & F. Wong, J. Amer. chem. Soc. 96, 3966 (1974).
 [19] J. Mokřý & J. Kompiš, Tetrahedron Letters 1963, 1917.
 [20] R. W. Brimblecombe, D. F. Downing, D. M. Green & R. R. Hunt, Brit. J. Pharmacol. 23, 43 (1964).
 [21] H. Gross, G. Engelhardt, J. Freiberg, W. Bürger & B. Costisella, Liebigs Ann. Chem. 707, 35 (1967).

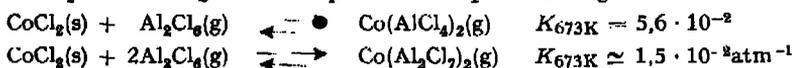
121. Gasphasenkomplexe zwischen Kobaltchlorid und Aluminiumchlorid

von A. Dell'Anna und F. P. Emmenegger

Institut für anorganische Chemie, Universität Freiburg, Péroles, CH-1700 Freiburg

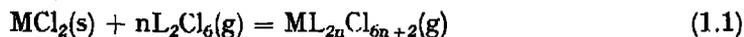
(5. III. 75)

Summary. CoCl_2 forms two gaseous complexes in the presence of gaseous Aluminiumchlorid:



The equilibria were investigated by dynamic vapour pressure measurements (transpiration and chemical transport), by optical spectroscopy and by quenching the equilibrium gasphase followed by analysis of the condensates. The chromophor in the gaseous complexes appears to be tetrahedral CoCl_4 .

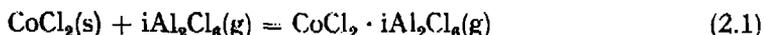
1. Einführung. – Über Gasphasenkomplexe von Kobaltchlorid mit Aluminiumchlorid wurde erstmals von Dewing [1] berichtet, dem es im Hinblick auf die Reinigung von Aluminiumchlorid durch Destillation darum ging, für eine grosse Zahl von Gleichgewichten des Typs (1.1) annähernde thermodynamische Daten zu erhalten.



M = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cd, Pb } nicht alle möglichen Kombinationen wurden
 L = Fe(III), Al } untersucht.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, erstens die Stöchiometrie und die Thermodynamik des Gleichgewichtes (1.1) für den Fall M = Kobalt, L = Aluminium, mit Hilfe verschiedener, voneinander unabhängiger Messmethoden genauer kennenzulernen und zweitens, aus den VIS.-Spektren von gasförmigem Kobalt-Aluminiumchlorid Auskunft über dessen Struktur zu erhalten.

2. Dampfdruckmessungen mit der Mitführungsmethode. – Da sich die Mitführungsmethode zur Messung kleiner Partialdrucke eignet, wurde sie zur Untersuchung des Gleichgewichtes (2.1)



bei kleinen Al_2Cl_6 -Drucken (0,02–0,16 atm) verwendet, wo i den kleinstmöglichen Wert annehmen dürfte. Wird ein Al_2Cl_6 -haltiger Stickstoffstrom in der Apparatur der *Figur 1* mit einer solchen Strömungsgeschwindigkeit durch festes Kobaltchlorid

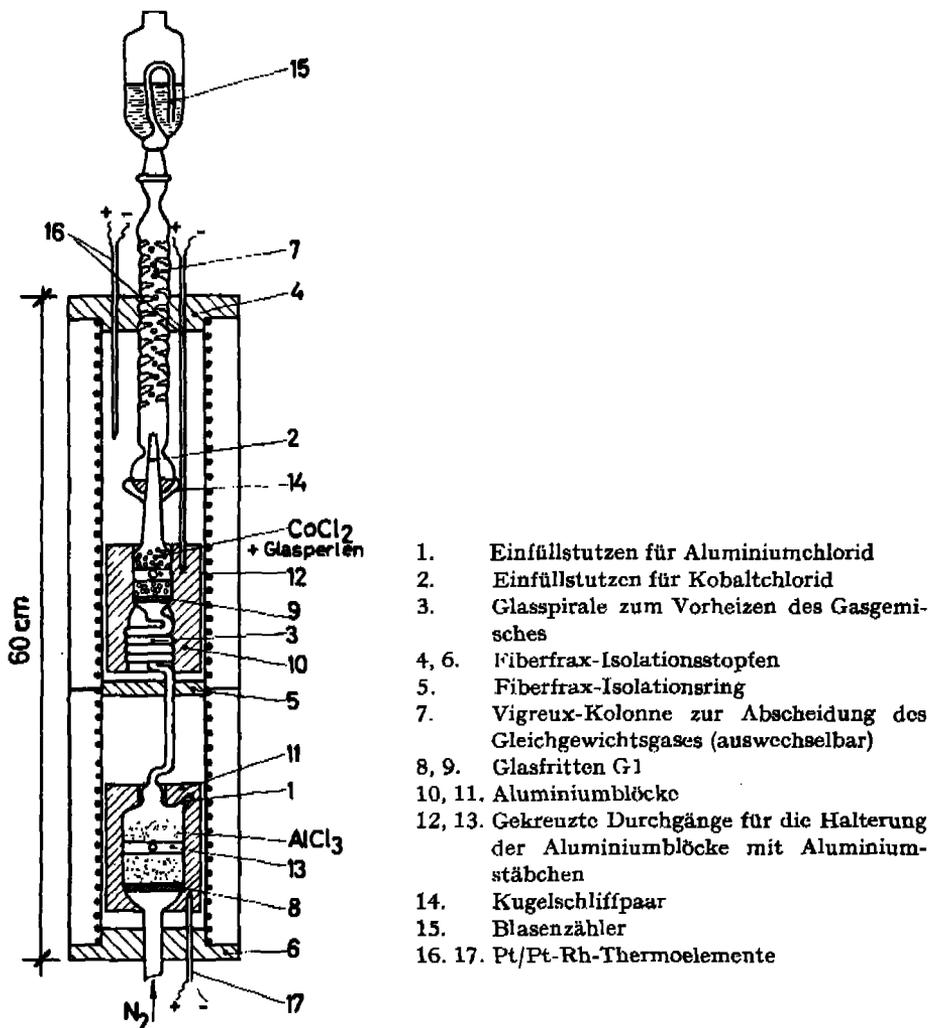


Fig. 1. *Mitführungsapparatur*

geleitet, dass sich das Gleichgewicht (2.1) einstellt, so beträgt das Volumen aller Gase (V_{tot}) bei der Äquilibrierungstemperatur

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{N}_2} + V_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} + V_{\text{AlCl}_3} + V_{\text{Komplex}} \quad (2.2)$$

Da die Gasphase wenig Aluminiumchlorid und darum auch wenig Gasphasenkomplex enthält, und da bei den angewandten Temperaturen Al_2Cl_6 nur wenig dissoziiert, gilt (Zahlen in runden Klammern bedeuten Mole):

$$(\text{N}_2) \gg (\text{Al}_2\text{Cl}_6) > (\text{AlCl}_3) > (\text{CoCl}_2 \cdot i\text{Al}_2\text{Cl}_6) \quad (2.3)$$

und darum

$$V_{\text{tot}} = [(N_2) + (Al_2Cl_6)] \cdot \frac{R \cdot T}{p_{\text{tot}}} \quad (2.4)$$

Die Anzahl Mole Stickstoff (N_2) wird aus dem N_2 -Volumen berechnet, das bei Raumtemperatur und Raumdruck ($p_{\text{tot}} = 0,925$ atm) mit einer Gasuhr gemessen wird. Werden die strömenden Gase nach der Äquilibrierung abgekühlt, so kondensieren sich Aluminiumchlorid und Kobaltchlorid, und ihre Mengen können analytisch ermittelt werden.

Aus der Kobaltchlorid-Menge erhält man den Partialdruck des Gasphasenkomplexes nach (2.5), denn der Dampfdruck von Kobaltchlorid ist bei den Messtemperaturen um Größenordnungen kleiner als der Dampfdruck des Gasphasenkomplexes [11].

$$p_{CoCl_2 \cdot Al_2Cl_6} = p_c = \frac{(CoCl_2) \cdot R \cdot T}{V_{\text{tot}}} \quad (2.5)$$

Um aus der analytisch festgestellten Aluminium-Menge den Partialdruck des dimeren Al_2Cl_6 zu berechnen, muss man die Molbilanz (2.6)

$$(Al)_{\text{tot}} = 2(Al_2Cl_6) + (AlCl_3) + 2(CoCl_2 \cdot Al_2Cl_6) \quad (2.6)$$

mit dem Dissoziationsgleichgewicht des $Al_2Cl_6(g)$ (2.7) und der Zustandsgleichung idealer Gase verknüpfen.

$$K_{\text{diss}} = \frac{p_{AlCl_3}}{p_{Al_2Cl_6}} = \frac{p_m^2}{p_d} \quad (2.7)$$

$$\log K_{\text{diss}} = 6,649 - 5,684(10^3/T) - 1,607(10^5/T^2) \quad (\text{vgl. [2]}). \quad (2.8)$$

Man erhält:

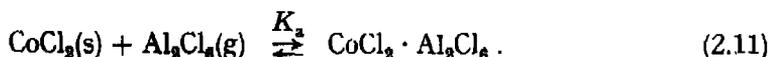
$$p_d = \frac{p_{Al}}{2} + \frac{K_{\text{diss}}}{8} - p_c - \left[\frac{(8p_c - K_{\text{diss}} - 4p_{Al})^2 - 16(p_{Al} - 2p_c)}{64} \right]^{1/2} \quad (2.9)$$

wobei

$$p_{Al} = (Al)_{\text{tot}} \cdot \frac{R \cdot T}{V_{\text{tot}}} \quad (2.10)$$

In der Molbilanz (2.6) steckt die Annahme, dass der Gasphasenkomplex die Zusammensetzung $CoCl_2 \cdot Al_2Cl_6$ habe. Da aber nur ein sehr kleiner Teil des Aluminiumchlorids für die Bildung des Gasphasenkomplexes benötigt wird, hat dessen Menge auf die Molbilanz und damit auf die Berechnung von p_d nur einen verschwindend kleinen Einfluss.

Tabelle 1 enthält die experimentellen Daten und die daraus berechneten Werte der Gleichgewichtskonstante K_a der Reaktion (2.11).



Aus der Temperaturabhängigkeit von K_a wurden die folgenden Enthalpie- und Entropie-Werte der Reaktion (2.11) berechnet:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 10,86 (\pm 0,25) \text{ Kcal mol}^{-1} \\ \Delta S &= 10,42 (\pm 0,36) \text{ cal mol}^{-1} \text{ Grad}^{-1} \end{aligned}$$

Tabelle 1. *Mitführungsexperimente*

Versuch	Vol. N ₂ bei 25 C 1 Atm [Liter]	V _{tot} [Liter]	CoCl ₂ mitgef. [mg]	P _c · 10 ³ [Atm]	AlCl ₃ [g]	p _d · 10 ³ [Atm]	Vers.- dauer [Min]	Äquil.- Temp. [K]	K _a 10 ³
1	0,400	0,9340	7,21	3,073	0,4502	8,457	58	632	3,634
2	1,190	2,7344	13,40	1,952	1,0839	6,961	54		2,804
3	1,780	3,9405	11,76	1,190	0,8514	3,681	43		3,233
4	1,800	3,9163	6,69	0,6815	0,5085	2,150	31		3,170
5	1,600	3,5000	6,82	0,7773	0,5492	2,634	38		2,951
6	1,200	2,6544	8,19	1,230	0,5632	3,605	61		3,412
7	0,190	0,4861	6,37	5,604	0,2582	9,244	43	678	6,062
8	1,000	2,5424	34,1	5,736	1,2817	8,705	55		6,589
9	1,150	2,9480	40,2	5,827	1,590	9,384	42		6,210
10	1,300	3,3768	50,4	6,383	2,009	10,422	28		6,125
11	1,900	4,8583	62,7	5,519	2,5677	9,201	32		5,999
12	1,600	4,0680	50,7	5,330	2,0511	8,745	31		6,095
13	0,760	2,0277	26,0	5,902	0,7418	5,456	31	728	10,818
14	0,600	1,5964	20,8	5,983	0,5833	5,424	33		11,031
15	1,250	3,2063	21,2	3,036	0,6815	2,881	27		10,540
16	1,750	4,4207	17,3	1,796	0,6498	1,850	31		9,709
17	1,950	4,8718	12,6	1,187	0,5109	1,207	27		9,834

$$\log K_a = 2,278 (\pm 0,08) - \frac{2375 (\pm 54)}{T}$$

Es wurde nachgewiesen [3], dass die Gleichgewichtskonstante K_a im verwendeten Messbereich von der Strömungsgeschwindigkeit des Aluminiumchlorids unabhängig ist. Nachträglich kann auch die Annahme der Zusammensetzung des Gasphasenkomplexes gerechtfertigt werden. Wird der Massenwirkungsausdruck der Reaktion (2.1) logarithmiert, so erhält man (2.12)

$$\log p_c = \log K + i \log p_d \quad (2.12)$$

Durch Auftragen von $\log p_c$ gegen $\log p_d$ erhält man eine Gerade mit der Steigung i und dem Achsenabschnitt K . Man findet $i \approx 1$. (Vgl. dazu Abschnitt 3.)

3. Kobaltchlorid-Aluminiumchlorid-Gasphasenkomplexe bei höheren Aluminiumchlorid-Drucken. – *Dewing* (1) hat aufgrund seiner Messungen im System $\text{CoCl}_2(\text{s})/\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ vermutet, dass sich bei höheren Aluminiumchlorid-Drucken der Komplex $\text{CoCl}_2 \cdot 1,5 \text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ bilde. Da Mitführungsmessungen bei höherem Druck schwierig sind, wurde das Gleichgewicht (2.1) bei Aluminiumchlorid-Drucken von ca. 0,5–4 Atmosphären durch Abschrecken von Gleichgewichtsgas und nachfolgende chemische Analyse des Kondensates untersucht (sog. Abschreckmethode).

Die verwendeten Ampullen (Volumen 16–87 cm³) sind in *Fig. 2* dargestellt. Sie enthielten so viel Kobaltchlorid und Aluminiumchlorid, dass bei der Gleichgewichtstemperatur noch festes Kobaltchlorid vorhanden war aber kein kondensiertes Aluminiumchlorid. Das Vorgehen beim Füllen der Ampullen ist in [3] genauer beschrieben. Die Ampullen wurden während 3–4 Std. bei 398–404° äquilibriert. Um chemischen Transport von Kobaltchlorid in den Gleichgewichtsraum R zu vermeiden, war der Gleichgewichtsraum 2–3° wärmer als der Ampullenteil, welcher das feste Kobaltchlorid enthielt. Nach der Äquilibrierung wurden die Ampullen, den Raum R voran, aus dem Ofen geschoben und die Gasphase innerhalb 10–15 Sek. mit kalter Luft (Föhn) im Raum R kondensiert.

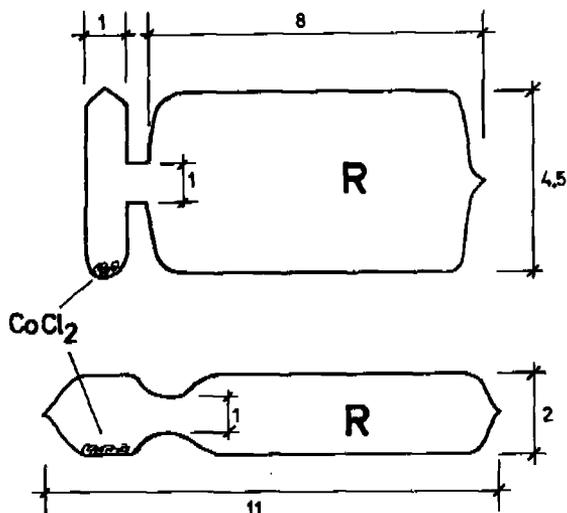


Fig. 2. Abschreckampulle (R. Gleichgewichtsraum; Masse in cm)

Die Zusammensetzung des Kondensates entspricht sicher sehr gut der Zusammensetzung des Gleichgewichts-Gases, denn während des Abschreckens können höchstens vernachlässigbar kleine Mengen von CoCl_2 in den Gleichgewichtsraum R transportiert werden. (Für eine Sublimation von CoCl_2 ist die Temperatur zu niedrig [11]). Der Gleichgewichtsdruck des Gasphasenkomplexes sinkt nämlich beim Abkühlen aus zwei Gründen sehr schnell:

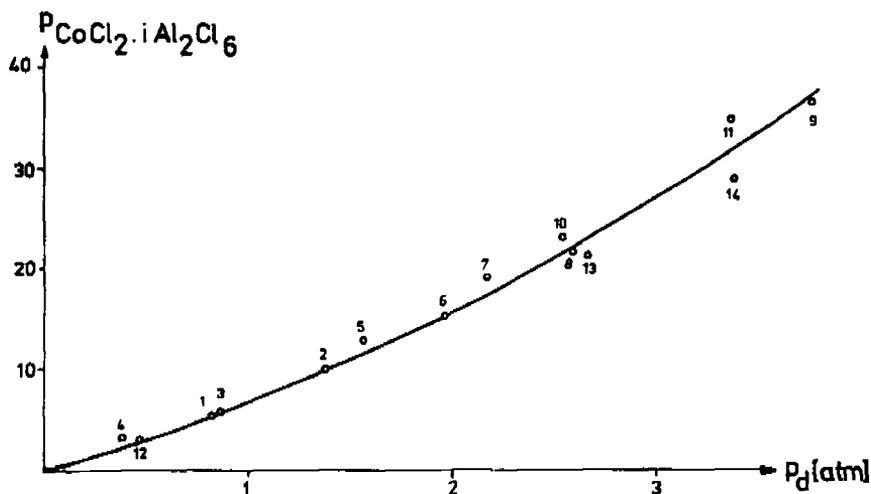
Erstens ist das Gleichgewicht (2.1) stark temperaturabhängig und verschiebt sich mit sinkender Temperatur nach links; zweitens bewirkt die Erniedrigung des Al_2Cl_6 -Druckes infolge Abkühlung und Kondensation sofort eine Erniedrigung des Gasphasenkomplex-Druckes und die Gase strömen vom CoCl_2 -Reservoir weg zur Kondensationsstelle. Vermutlich weil zur Abscheidung von festem CoCl_2 aus der Gasphase eine grössere Übersättigung nötig ist (Aktivierungsenergie einer heterogenen Reaktion), wurde nie Kondensation von CoCl_2 ausserhalb der abgeschreckten Zone beobachtet.

Aus der Analyse der kondensierten Gasphase und dem Ampullenvolumen erhält man p_c aus der Gleichung (2.5) und p_d aus den Gleichungen (2.8–2.10), wobei V_{tot} das Volumen der Ampulle ist. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Trägt man p_c gegen p_d auf (Fig. 3), so sieht man, dass die Kurve bei höheren Aluminiumchloriddrücken deutlich von der Geraden abweicht, was darauf hindeutet, dass sich neben $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$ noch Gasphasenkomplexe bilden, die mehr als 1 Mol Al_2Cl_6 pro Mol CoCl_2 enthalten. Durch Auftragen von $\log p_c$ gegen $\log p_d$ (vgl. Gleichung (2.13)) bestimmt man den stöchiometrischen Koeffizienten i der Gleichung (2.1) zu $i = 1,173 \pm 0,05$. Wenn die Gasphase mehrere Komplexe mit einfachem ganzzahligem Al:Co-Verhältnis enthält, ist i tatsächlich keine Konstante, sondern eine Funktion von p_d . Experimentell findet man aber, dass die durchschnittliche Zusammensetzung der Gasphase bei 400° in einem grösseren Druckbereich gut einem $\text{Al}_2\text{Cl}_6/\text{CoCl}_2$ -Verhältnis von 1,17 entspricht.

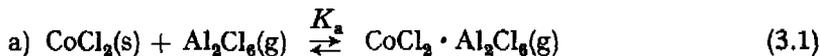
Da i nur wenig grösser als 1 ist, muss man annehmen, dass sich auch bei höheren Aluminiumchloriddrücken vornehmlich $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$ bildet und in kleineren Mengen Komplexe der Zusammensetzung $\text{CoCl}_2 \cdot 1,5\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ und (oder) $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$. Komplexe mit mehr als 2 Al_2Cl_6 pro CoCl_2 kommen (aus chemischen Gründen) wohl

Tabelle 2. *Abschreckexperimente*

Versuch	CoCl ₂ in der Gasphase (mg)	AlCl ₃ in der Gasphase (mg)	Volumen der Ampullen (cm ³)	Temp. (°C)	P _c · 10 ³ (Atm)	P _a (Atm)
1	11,0	382,0	85,687	398	5,466	0,833
2	14,9	460,0	62,525	402	10,146	1,3774
3	11,94	402,0	85,565	403	5,941	0,877
4	5,38	187,0	86,96	404	2,634	0,394
5	18,2	528,0	62,710	403	12,357	1,5726
6	30,9	895,0	85,90	403	15,316	1,952
7	38,4	1005,0	85,75	404	19,066	2,1817
8	11,13	276,0	19,88	400	21,965	2,599
9	15,1	358,0	17,69	400	36,343	3,7586
10	9,35	234,0	17,12	398	23,253	2,5395
11	13,3	298,0	16,29	398	34,762	3,375
12	6,36	222,0	87,52	403	3,094	0,467
13	34,0	970,0	67,63	401	21,341	2,696
14	42,5	1150,0	63,72	404	28,398	3,387

Fig. 3. *Abschreckexperimente* (Numerierung der Messpunkte: siehe Tab. 2)

kaum in Frage. Die Auswertung der Experimente lässt sich rechnerisch nur bewältigen, wenn man annimmt, dass gleichzeitig höchstens zwei heterogene Gleichgewichte eine Rolle spielen.



woraus für den Partialdruck der Kobaltkomplexe folgt,

$$p_{c_{\text{tot}}} = p_{c_a} + p_{c_b} = K_a \cdot p_d + K_b \cdot p_d^x \quad (3.3)$$

$x = 1,5$ oder $x = 2$.

Um zwischen $x = 1,5$ und $x = 2$ zu entscheiden, werden aus den experimentellen Werten $p_{c_{tot}}$ und p_d mit Hilfe eines Computerprogramms für nicht-lineare Regression die Konstanten K_a und K_b berechnet, wobei man einmal $x = 2$ und einmal $x = 1,5$ setzt. Dabei zeigt sich, dass bei der Annahme $x = 2$ die Varianz der Messpunkte gegenüber der berechneten Kurve zwar kleiner wird ($1,305 \cdot 10^{-5}$ gegen $1,665 \cdot 10^{-5}$), jedoch reicht der Unterschied der Varianzen nicht aus, um in einem Fisher-Test die Annahme $x = 2$ als signifikant besser als $x = 1,5$ erscheinen zu lassen.

Man erhält bei $401 \pm 3^\circ$:

$$x = 1,5: \quad K'_a = (3,89 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \quad K'_b = (2,85 \pm 0,08) \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-0,5}$$

$$x = 2: \quad K_a = (5,58 \pm 0,38) \cdot 10^{-2} \quad K_b = (1,07 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-1}$$

Der Wert von K_a bei der Annahme $x = 2$ stimmt wesentlich besser mit dem Wert von K_a überein, der aus den Mitführungsmessungen erhalten wurde.

4. Optische Messungen. - 4.1. *Das Spektrum von $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$.* Eine Spektrophotometerzelle, die $\text{CoCl}_2(\text{s})$ in einem kleinen Seitenarm enthielt, wurde bei 623 K bei einem Al_2Cl_6 -Druck von ca. 0,8 atm äquilibriert. Das Gleichgewichtsgas wurde in der Zelle kondensiert, und der Seitenarm, der das $\text{CoCl}_2(\text{s})$ enthielt, wurde abgeschmolzen. Aus der Absorption dieser Zelle und der später analytisch festgestellten Kobaltchloridmenge wurde für jede Temperatur über 623 K der Extinktionskoeffizient ϵ nach der Gleichung (4.1) berechnet.

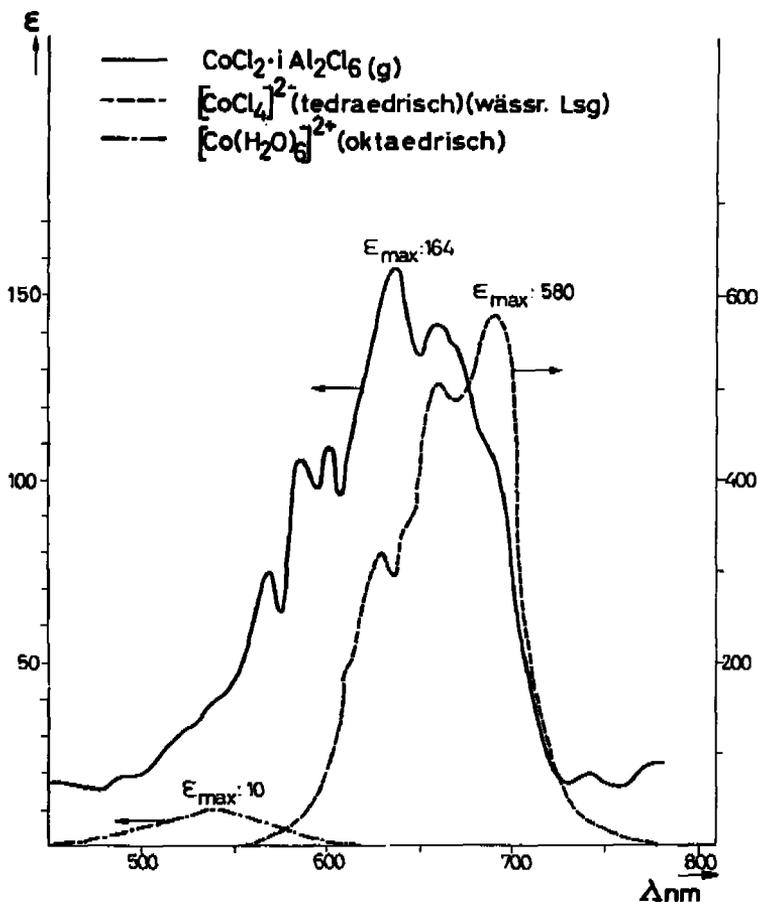
$$\epsilon = \frac{A \cdot V}{(\text{Co}) \cdot l} \quad \begin{array}{l} V = \text{Zellvolumen (l)} \\ l = \text{optische Weglänge (cm)} \\ (\text{Co}) = \text{mol CoCl}_2 \text{ im Gleichgewichtsgas} \end{array} \quad (4.1)$$

Da der Al_2Cl_6 -Druck in dieser Zelle ziemlich klein war, bildete sich nur wenig Komplex mit mehr als 1 Mol Al_2Cl_6 pro Mol CoCl_2 , und der ermittelte Extinktionskoeffizient dürfte darum recht gut demjenigen von $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$, ϵ_a , entsprechen. Im Absorptionsmaximum (635 nm) wird die Temperaturabhängigkeit von ϵ_a durch die Gleichung (4.2) wiedergegeben.

$$\epsilon_a = 242,76 - 0,12 T. \quad (4.2)$$

Das Spektrum von $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ ist in Fig. 4 dargestellt. Der Vergleich des Spektrums mit demjenigen von $\text{CoCl}_4^{2-} \cdot \text{aq}$ und $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ lässt vermuten, dass in $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ ein ungefähr tetraedrischer CoCl_4 -Chromophor vorliegt; die Oszillatorstärken sind von der gleichen Grössenordnung: $f_{\text{CoCl}_4^{2-} \cdot \text{aq}} \simeq 5,87 \cdot 10^{-3}$, $f_{\text{CoCl}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})} \simeq 2,33 \cdot 10^{-3}$. Die im Vergleich zu $\text{CoCl}_4^{2-} \cdot \text{aq}$ breiteren Absorptionsbanden des Gasphasenkomplexes dürften auf Übergänge aus vibratorisch angeregten Zuständen zurückzuführen sein, die bei höheren Temperaturen wahrscheinlicher werden.

4.2 *Bildungskonstante von $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$.* Die Absorption von zwei Spektrophotometerzellen mit verschiedenen Mengen Aluminiumchlorid und überschüssigem festem Kobaltchlorid wurde bei $\lambda = 635 \text{ nm}$ zwischen 520 und 750 K in Abständen von etwa 25 K gemessen. Nach der Messung wurde die Aluminiummenge jeder Zelle komplexometrisch bestimmt und daraus nach Gleichung (2.9) p_d berechnet.

Fig. 4. VIS-Spektren von CoCl_2 -Chromophoren

Da sich bei $p_d \leq 1$ atm im heterogenen System $\text{CoCl}_2(\text{s})/\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ vornehmlich $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ bildet, gilt dort mit guter Näherung

$$p_{c_2} = \frac{A \cdot R \cdot T}{\epsilon_a \cdot l} \quad (4.3)$$

bzw.

$$\log \frac{A \cdot R \cdot T}{p_d \cdot l \cdot \epsilon_a} = \frac{\Delta S}{4,574} - \frac{\Delta H}{4,574 \cdot T} \quad (4.4)$$

Zwischen 630 und 730 K, wo ϵ_a nach Gleichung (4.2) berechnet werden kann, erhielt man nach Gleichung (4.4) aus optischen Messungen für das Gleichgewicht (3.1): $\Delta H = 10,6 \pm 0,6$ Kcal mol⁻¹, $\Delta S = 9,2 \pm 0,44$ cal mol⁻¹ Grad⁻¹ (siehe Tabellen 3 und 4).

4.3 *Bildungskonstante von $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$.* Wesentliche Mengen von Gasphasenkomplexen, die mehr als ein Mol Al_2Cl_6 pro Mol CoCl_2 enthalten, werden vor allem in Abwesenheit von festem CoCl_2 bei höheren Al_2Cl_6 -Drucken gebildet. Experimentell werden die für $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{Cl}_6$ günstigen Existenzbedingungen in einer Spektrophotometerzelle folgendermassen verwirklicht:

Tabelle 3. *Optische Messungen, heterogenes Gleichgewicht*

1. Zelle	T [K]	A/10 cm	$\log \frac{A \cdot R \cdot T}{\epsilon_a \cdot p d \cdot l}$
Vol.: 40,078 cm ³	629,5	0,383	- 1,453
AlCl ₃ : 74,2 mg	656	0,490	- 1,324
l: 10 cm	675,5	0,585	- 1,229
	706	0,777	- 1,070
	728	0,879	- 0,986
2. Zelle			
Vol.: 40,457 cm ³	630	0,692	- 1,479
AlCl ₃ : 142,5 mg	660	0,973	- 1,326
l: 10 cm	676	1,099	- 1,242
	705	1,402	- 1,106
	723	1,585	- 1,032

$$\log K_a = 2,033 (\pm 0,096) - \frac{2207 (\pm 130)}{T}$$

 Tabelle 4. *Optische Messungen, homogenes Gleichgewicht*
 $x = 2 \quad \epsilon_a = 242,76 - 0,12 \cdot T \quad K_a = \exp 10 (2,278 - 2,375/T)$

T [K]	K*	K _b [atm ⁻¹]	ϵ_b [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
623	0,313 ± 0,083	(9,18 ± 2,43) · 10 ⁻³	82,5 ± 11,6
673	0,35 ± 0,25	(19,4 ± 14,0) · 10 ⁻³	76,0 ± 31,9
723	0,40 ± 0,31	(39,3 ± 30,6) · 10 ⁻³	77,1 ± 24,8

$$\log K^* = 0,26 (\pm 0,13) - \frac{478 (\pm 90)}{T}; \quad \log K_b = 2,52 (\pm 0,22) - \frac{2842 (\pm 147)}{T}$$

Festes CoCl₂ in einem Seitenarm der unter Vakuum zugeschmolzenen Spektrophotometerzelle wird bei einem Al₂Cl₆-Druck von einigen Atmosphären äquilibriert. Das Gleichgewichtsgas wird in einem zweiten Seitenarm kondensiert und vom Kondensat alles Aluminiumchlorid aber nur ein Teil des Kobaltchlorides in die Spektrophotometerzelle zurücksублиmiert. Dann werden beide Seitenarme abgeschmolzen. Von vier Spektrophotometerzellen, die in der beschriebenen Weise beladen wurden, wurde die Absorption bei 635 nm und den Temperaturen 623, 673 und 723 K gemessen und daraus nach Gleichung (4.1) der Extinktionskoeffizient ϵ berechnet. Die Resultate sind in Fig. 5 dargestellt. Sie zeigen, dass der Extinktionskoeffizient im Absorptionsmaximum signifikant vom Druck und von der Temperatur abhängt. Seine Temperaturabhängigkeit dürfte von einer thermischen Bandenverbreiterung bei konstanter Oscillatorstärke herrühren. Die Druckabhängigkeit kann damit erklärt werden, dass sich bei höheren Drucken – wie die Abschreckexperimente zeigten – mehr CoCl₂ · 2Al₂Cl₆(g) bildet, und dass dieser Komplex einen kleineren Extinktionskoeffizienten hat als CoCl₂ · Al₂Cl₆(g).

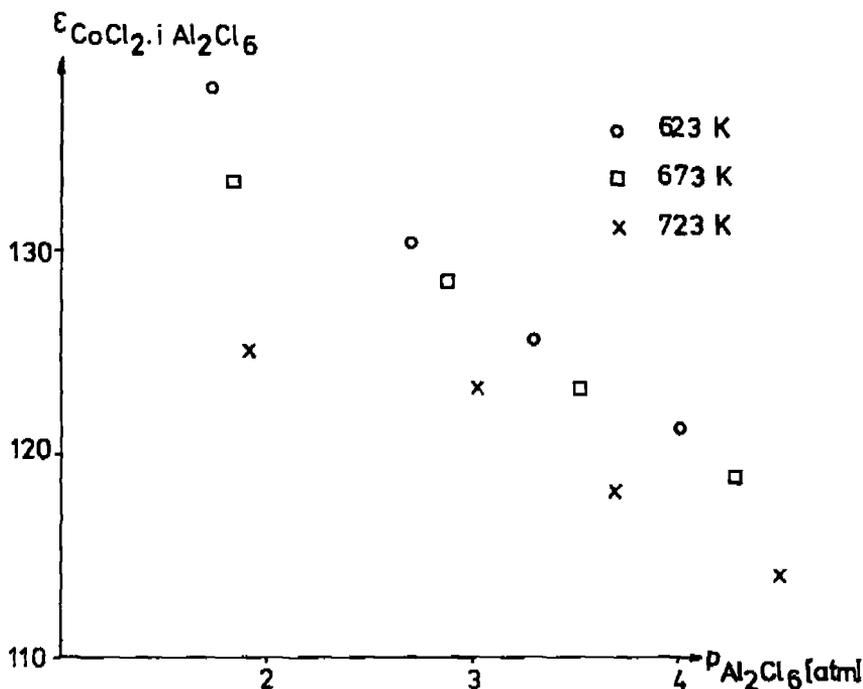
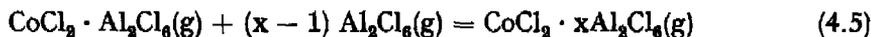


Fig. 5. Druck- und Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten

In homogener Gasphase stellt sich das Gleichgewicht (4.5) ein:



$$K^* = \frac{P_{c_b}}{P_{c_a} \cdot p_d^{(x-1)}} = \frac{K_b}{K_a} \quad (4.6)$$

und die Absorption ist durch Gleichung (4.7) gegeben.

$$A_{tot} = \frac{l \cdot [Co] \cdot \epsilon_a + l \cdot [Co] \cdot \epsilon_b \cdot K^* \cdot p_d^{(x-1)}}{1 + K^* \cdot p_d^{(x-1)}}, \quad (4.7)$$

[Co] = Kobalt-Konzentration der Gasphase (übrige Zeichen siehe Text)

Gleichung (4.7) enthält neben experimentellen Grössen die vier Unbekannten x , ϵ_a , ϵ_b und K^* , wobei x nur die Werte $x = 1,5$ und $x = 2$ annehmen kann (vgl. Abschnitt 3).

Wenn man $x = 1,5$ oder $x = 2$ wählt und für ϵ_a die Werte der Gleichung (4.2) anwendet, kann man aus der Absorptionsmessung von je zwei Spektrophotometerzellen mit verschiedenem Inhalt aber bei gleicher Temperatur aus Gleichung (4.7) ϵ_b und K^* berechnen.

Eine detaillierte Betrachtung dieses Rechenweges zeigt, dass kleine Fehler in der Absorptionsmessung und in der Analyse des Inhaltes der Spektrophotometerzellen sich stark auf die Genauigkeit von K_b und ϵ_b auswirken. Wir halten darum die in [3] angegebene Auswertung der optischen Messungen im System $CoCl_2/Al_2Cl_6$ für zu optimistisch.

Mit der Annahme $x = 1,5$ erhielten wir aus unseren Messungen durchwegs negative Werte für K^* und (oder) ϵ_b , während die Annahme $x = 2$ zu stark streuenden, positiven Werten führte. Aus K^* und K_b (Mitführung) wurden mit der Gleichung ((4.6); $x = 2$) für K_b Werte von der gleichen Größenordnung erhalten wie aus den Abschreckexperimenten (Tabelle 4). Wir erachten diese Resultate als weiteren Hinweis dafür, dass sich in der Gasphase die Komplexe $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ und $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ bilden.

5. Chemischer Transport. - Sofern der Massentransport diffusionskontrolliert ist, was in Ampullen der in Figur 6 dargestellten Dimension bis zu Drucken von etwa 1 bis 2 Atm der Fall ist, können aus Transportexperimenten Stöchiometrie [4] und

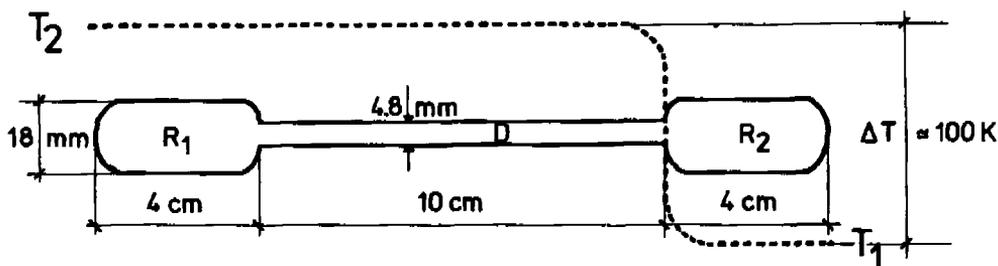


Fig. 6. Transportampulle (R: Reaktionsräume, D: Diffusionsstrecke, $V_1 = R_2$, $V_2 = R_1 + D$)

thermodynamische Parameter [5] von Transportgleichgewichten bestimmt werden. Grundlage dafür ist die von Schäfer [4] abgeleitete Gleichung, welche für den speziellen Fall des chemischen Transportes von festem Kobaltchlorid mit gasförmigem Aluminiumchlorid folgendermassen lautet:

$$(\text{CoCl}_2)_{\text{tr}} = \frac{\Delta p_c}{\Sigma p} \frac{D_o \cdot q \cdot t \cdot T^{0,8}}{s} 1,809 \cdot 10^{-3} [\text{mol}] . \quad (5.1)$$

$(\text{CoCl}_2)_{\text{tr}}$ = Anzahl Mole transportiertes CoCl_2

Δp_c = Partialdruckdifferenz der Gasphasenkomplexe zwischen wärmerem und kälterem Ampullenende.

Σp = Gesamtdruck in der Ampulle

D_o = Diffusionskoeffizient der Gasphasenkomplexe bei 273 K und 1 Atm [cm^2/s]

q = Querschnitt der Diffusionsstrecke [cm^2]

s = Länge der Diffusionsstrecke [cm]

t = Zeit [Stunden]

T = Temperatur der Diffusionsstrecke [K]

Die Parameter q , t , T und s der Gleichung (5.1) sowie die transportierte Kobaltchloridmenge sind leicht messbar. Σp erhält man aus der analytisch festgestellten Menge von Aluminiumchlorid in der Transportampulle, nach den Gleichungen (2.6) bis (2.10), wobei die Näherungen (5.2) und (5.3) verwendet werden.

$$\Sigma p = p_m + p_a + p_c \simeq p_m + p_a \quad (5.2)$$

$$T = \frac{V_2}{V_{\text{tot}}} \cdot T_2 + \frac{V_1}{V_{\text{tot}}} \cdot T_1 \quad (5.3)$$

V_1, V_2 : siehe Fig. 6.

Der Diffusionskoeffizient D_0 kann aus den Molekeldimensionen abgeschätzt werden [10].

Nach den Gleichungen (5.5), (5.8) und (5.10) sind die mittels chemischem Transport bestimmten Gleichgewichtskonstanten umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten. Da die Schätzung des Diffusionskoeffizienten mit erheblicher Unsicherheit behaftet ist, wurde für die Auswertung der Transportexperimente der Diffusionskoeffizient so gewählt, dass die Berechnung von K_a bei 680 K einen Wert ergab, der innerhalb der Fehlergrenze der K_a -Werte lag, die mit anderen Methoden (Mitführung, Abschrecken, VIS.-Spektroskopie) erhalten wurden.

Diese Übereinstimmung der $K_{a,680}$ -Werte wurde mit $D_0 \simeq 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ erreicht, während die Abschätzung nach [10] $D_0 \simeq 7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ergab.

Natürlich werden nicht nur die Gleichgewichtskonstanten K_a und K_b , sondern auch die Entropien der entsprechenden Transportgleichgewichte durch den Wert von D_0 systematisch beeinflusst. Hingegen hängt die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten nicht vom gewählten D_0 ab, weshalb in *Tabellè 7* alle Resultate aus den Transportexperimenten ausser den Enthalpien in Klammern angegeben werden.

Da für alle Experimente Ampullen gleicher Dimension verwendet wurden ($s = 10 \text{ cm}$, $d = 4,8 \text{ cm}$, $q = 0,189 \text{ cm}^2$; *Fig. 6*), können für die Versuche im gleichen Temperaturbereich und von gleicher Dauer die experimentellen Parameter zu einem konstanten Faktor F zusammengefasst werden. Gleichung (5.1) geht dann über in Gleichung (5.4):

$$(\text{CoCl}_2)_{\text{tr}} = \frac{\Delta p_c}{\Sigma p} \cdot F \quad (5.4)$$

wobei

$$F = \frac{D_0 \cdot q \cdot t \cdot T^{0,8}}{s} \cdot 1,809 \cdot 10^{-3} \quad (5.5)$$

Bei den Abschreckexperimenten und den optischen Messungen wurde gefunden, dass im System $\text{CoCl}_2(\text{s})/\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ sich mindestens zwei Gasphasenkomplexe bilden (vgl. (2.1), (3.1) bis (3.3)), so dass folgende Gleichung gilt:

$$p_c = K_a \cdot p_d + K_b \cdot p_d^x \quad (5.6)$$

Die Partialdruckdifferenz der Gasphasenkomplexe zwischen wärmerem und kälterem Ampullenende ist demnach gegeben durch (5.7):

$$\Delta p_c = \Delta K_a \cdot p_d + \Delta K_b \cdot p_d^x \quad (5.7)$$

Da $\Sigma p \simeq p_d$ erhält man aus (5.4) und (5.7)

$$\frac{(\text{CoCl}_2)_{\text{tr}}}{F} = \Delta K_a + \Delta K_b \cdot p_d^{(x-1)} \simeq \Delta K_a + \Delta K_b \cdot \Sigma p^{(x-1)} \quad (5.8)$$

5.1. *Transportexperimente in Temperaturgradienten 630 \rightarrow 513 K.* Da bei orientierenden Transportversuchen in Temperaturgradienten 518 \rightarrow 483 K kein Transport festgestellt wurde, darf man annehmen, dass der Partialdruck der Kobaltchlorid/Aluminiumchlorid-Gasphasenkomplexe bei 513 K sehr klein ist. Dann gilt für den Transport von 630 K nach 513 K die Näherung (5.9):

$$p_c = (p_c)_{630} - (p_c)_{513} \simeq (p_c)_{630} \quad (5.9)$$

Die Gleichung (5.8) lautet dann für diese Experimente:

$$\frac{(\text{CoCl}_2)_{\text{tr}}}{F} = K_a + K_b \cdot \Sigma p^{(x-1)}. \quad (5.10)$$

Die Messwerte sind in *Tabelle 5* angegeben.

5.2. *Transportexperimente im Temperaturgradienten 680 → 579 K und 733 → 613 K.*
 Da bei den Abscheidungstemperaturen von 579 K bzw. 613 K der Gleichgewichtsdruck der Kobaltchlorid/Aluminiumchlorid-Komplexe nicht mehr vernachlässigbar klein ist, gilt die Gleichung (5.8). Die Resultate dieser Experimente sind in *Tabelle 5* angegeben.

Tabelle 5. *Chemischer Transport*

630 → 513 K		680 → 579 K	
$F = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1885 \cdot 24 \cdot 630^{0,8}}{10} \cdot 1,809 \cdot 10^{-3}$		$F = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1885 \cdot 48 \cdot 680^{0,8}}{10} \cdot 1,809 \cdot 10^{-3}$	
$\approx 7,1 \cdot 10^{-4}$		$= 1,51 \cdot 10^{-3}$	
$(\text{CoCl}_2)_{\text{tr}}$ [mol]	Σp [atm]	$(\text{CoCl}_2)_{\text{tr}}$ [mol]	Σp [atm]
$2,98 \cdot 10^{-5}$	0,5447	$4,677 \cdot 10^{-5}$	0,0713
$3,17 \cdot 10^{-5}$	0,4488	$6,669 \cdot 10^{-5}$	0,355
$5,68 \cdot 10^{-5}$	2,086	$1,061 \cdot 10^{-4}$	0,974
$1,13 \cdot 10^{-4}$	2,8496	$1,100 \cdot 10^{-4}$	1,33
		$2,138 \cdot 10^{-4}$	2,56
		$1,361 \cdot 10^{-4}$	1,80
		$5,254 \cdot 10^{-4}$	3,557
		$5,231 \cdot 10^{-4}$	3,84
		$1,338 \cdot 10^{-3}$	5,328
		$8,923 \cdot 10^{-5}$	0,973
		$3,154 \cdot 10^{-4}$	2,995
733 → 613 K			
$F = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1885 \cdot 15,5 \cdot 733^{0,8}}{10} \cdot 1,809 \cdot 10^{-3}$			
$= 5,18 \cdot 10^{-4}$			
$4,76 \cdot 10^{-5}$	0,584		
$5,40 \cdot 10^{-5}$	0,817		
$6,64 \cdot 10^{-5}$	1,566		
$7,37 \cdot 10^{-5}$	1,897		

5.3. *Auswertung der Transportversuche.* Wie von Schäfer [4] theoretisch begründet und auch experimentell bestätigt worden ist, hängt in dem Druckgebiet, in dem der chemische Transport diffusionskontrolliert ist, die Transport-Rate nicht vom Gesamtdruck in der Ampulle ab. Bei kleinen Drucken aber ist die experimentelle Transport-Rate aus reaktionskinetischen Gründen kleiner als die mit dem Diffusionsansatz berechnete, bei grossen Drucken wegen Konvektion hingegen grösser als die mit dem Diffusionsansatz berechnete. Die Transport-Rate als Funktion des Gesamtdruckes, $(\text{CoCl}_2)_{\text{tr}}/F = f(\Sigma p)$, ist für die drei Serien der Transportexperimente in *Fig. 7* dargestellt. Die Kurven zeigen bei hohen und tiefen Drucken das nach Schäfer [4] zu erwartende Verhalten. Dass die Transport-Rate jedoch auch bei mittleren Drucken stark vom Gesamtdruck abhängt, versteht man aufgrund der Gleichungen (5.8) bzw.

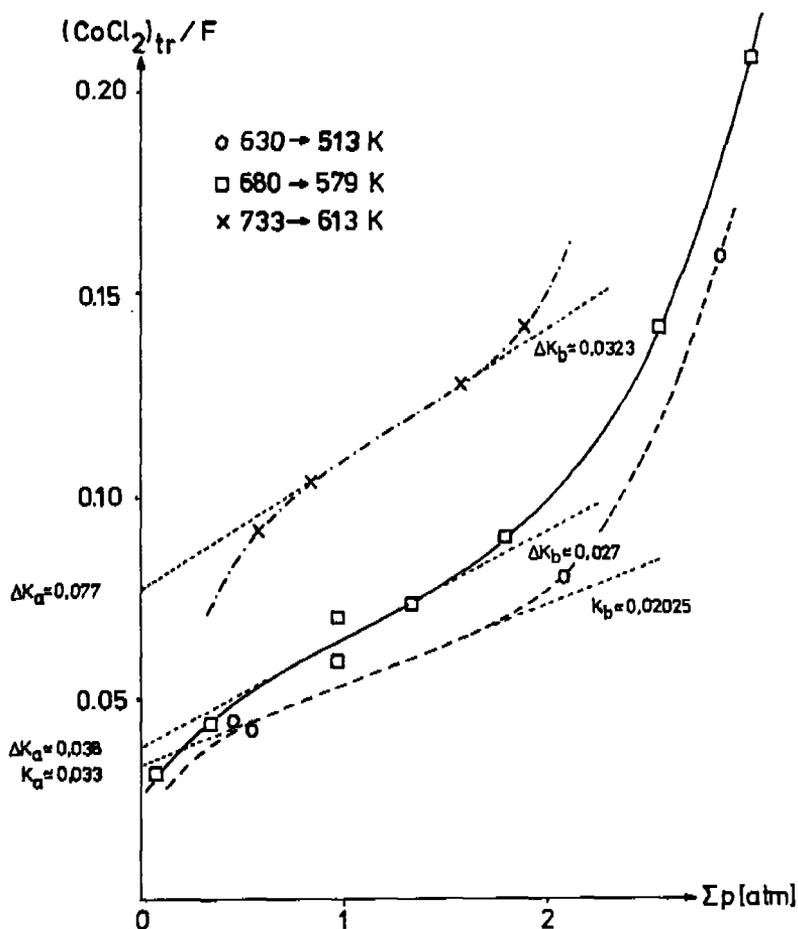


Fig. 7. Transport-Rate als Funktion des Druckes (vgl. Tab. 5)

(5.9). Nach diesen Gleichungen erhält man K_a resp. ΔK_a aus dem Schnittpunkt der (extrapolierten) Geraden mit der x -Achse. Ist $x = 2$, so entspricht die Steigung der Geraden dem Wert K_b bzw. ΔK_b .

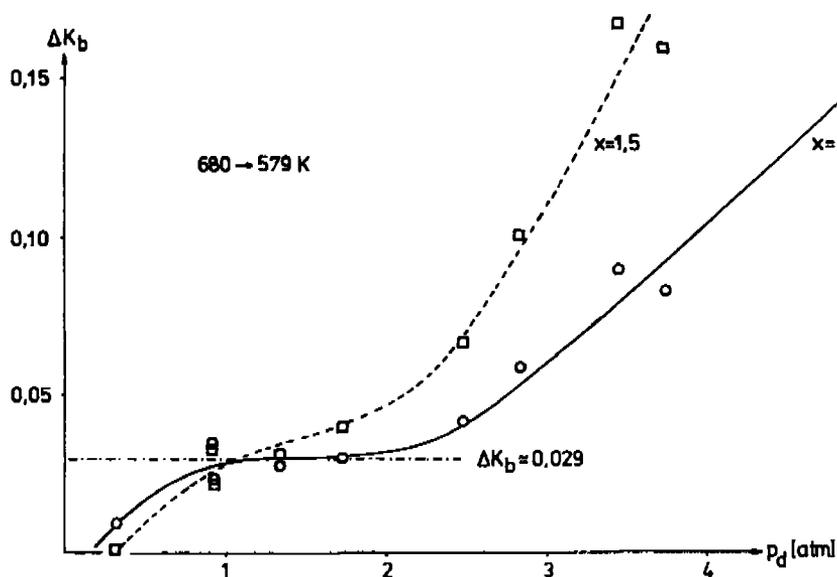
Neben den Hinweisen aus den Abschreckexperimenten und den optischen Messungen deuten auch die Transportexperimente darauf hin, dass x eher $= 2$ als $= 1,5$ ist. Setzt man nämlich den gefundenen Wert von $\Delta K_{a,680}$ in Gleichung (5.8a) ein,

$$\left(\frac{(\text{CoCl}_2)_{\text{tr}}}{F} - \Delta K_a \right) \cdot p_d^{(1-x)} = \Delta K_b \quad (5.8a)$$

und berechnet ΔK_b sowohl unter der Annahme $x = 1,5$ als auch unter der Annahme $x = 2$, so zeigt es sich, dass bei der Annahme $x = 2$ die Druckunabhängigkeit von ΔK_b im Gebiet mittlerer Drucke besser verwirklicht ist (Fig. 8).

Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus den ΔK_a -Werten macht man sich die Tatsache zu Nutze, dass $\log K = f(1/T)$ eine Gerade ist. Es gilt dann:

$$\frac{\log K_{a, T_1} - \log K_{a, T_2}}{\log K_{a, T_2} - \log K_{a, T_3}} = \frac{T_1^{-1} - T_2^{-1}}{T_2^{-1} - T_3^{-1}} \quad (5.12)$$


 Fig. 8. Chemischer Transport: Druckabhängigkeit von ΔK_b

$\log K_{a,630}$ kennt man aus den Transportexperimenten bei $630 \rightarrow 513$ K. Mit diesem Stützwert und den ΔK der Figuren 7 und 8 lassen sich die individuellen K_a und analog die K_b nach Gleichung (5.12) berechnen. Die Resultate sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

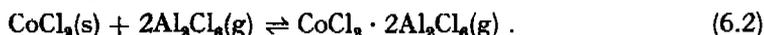
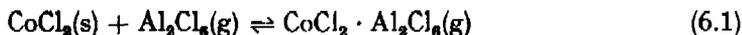
 Tabelle 6. K_a und K_b aus Transportexperimenten

T° [K]	K_a	K_b [atm ⁻¹]
579	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$0,977 \cdot 10^{-2}$
613	$2,63 \cdot 10^{-2}$	$1,703 \cdot 10^{-2}$
630	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$2,03 \cdot 10^{-2}$
680	$5,58 \cdot 10^{-2}$	$3,777 \cdot 10^{-2}$
733	$10,33 \cdot 10^{-2}$	$4,933 \cdot 10^{-2}$

$$\log K_a = 1,86 (\pm 0,25) - \frac{2098 (\pm 160)}{T}$$

$$\log K_b = 1,42 (\pm 0,49) - \frac{1964 (\pm 314)}{T}$$

6. Diskussion und Schlussfolgerungen. – Zwischen festem Kobaltchlorid und gasförmigem Aluminiumchlorid stellen sich die folgenden Gleichgewichte ein:



Bezüglich des Gleichgewichts (6.1) stimmen unsere Resultate recht gut mit denen von Dewing [1] überein. Hingegen interpretiert Dewing seine Messungen so, dass

sich neben $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$ bei höheren Aluminiumchlorid-Drucken $\text{CoCl}_2 \cdot 1,5\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ bilde und nicht, wie wir gefunden haben, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$. Die statistische Prüfung der *Dewing*'schen Daten [3] zeigt aber, dass sie auch mit der Bildung von $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ vereinbar sind.

Die Annahme der Zusammensetzung der höheren Komplexe (die mehr als ein Mol Al_2Cl_6 pro Mol CoCl_2 enthalten), wirkt sich auf die Berechnung der Bildungskonstante von $\text{CoAl}_2\text{Cl}_8(\text{g})$ aus. Es wurden darum aus den *Dewing*'schen Messdaten K_b , ΔH , ΔS und K_b durch nichtlineare Regression unter der Annahme der Bildung von $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ und $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ neu berechnet (Tabelle 7).

Tabelle 7. *Thermodynamische Daten der Gleichgewichte*

		$\text{CoCl}_2(\text{s}) + \text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{AlCl}_4)_2(\text{g})$		$\text{CoCl}_2(\text{s}) + 2\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2(\text{g})$			
		K_a		K_b			
Methode	Mittlere Temp.-ratur [K]	K_a bei 673 K	ΔH_T [Kcal/mol]	ΔS_T [cal grad ⁻¹ mol ⁻¹]	K_b bei 673 K	ΔH_T [Kcal/mol]	ΔS_T [cal grad ⁻¹ mol ⁻¹]
Mitführung	680	$5,61 \cdot 10^{-2}$	$10,9 \pm 0,3$	$10,4 \pm 0,4$	–	–	–
Abschrecken	674	$5,58 \cdot 10^{-2}$	–	–	$1,07 \cdot 10^{-2}$	–	–
VIS.-Spektroskopie	676	$5,67 \cdot 10^{-2}$	$10,1 \pm 0,6$	$9,3 \pm 0,5$	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$13 \pm 0,7$	$11,5 \pm 1$
Chem. Transport*)	656	$(5,42 \cdot 10^{-2})$	$9,6 \pm 0,7$	$(8,5 \pm 1,1)$	$(3,13 \cdot 10^{-2})$	$9,0 \pm 1,4$	$(6,5 \pm 2,2)$
Berechnet aus [1]	773	$7,87 \cdot 10^{-2}$	$10,0 \pm 2,1$	$9,8 \pm 2,8$	$1 \cdot 10^{-2}$	$11,9 \pm 1,4$	$8,4 \pm 1,8$

Die angegebenen Vertrauensgrenzen betreffen nur den zufälligen Fehler (doppelte Standardabweichung)

*) Siehe Abschnitt 5, Kleingedrucktes.

Für Komplexe der Zusammensetzung $\text{MCl}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ wird übereinstimmend [7] die in *Figur 9a* dargestellte Struktur angenommen. Nach *Couch et al.* [9] bildet Al_2Cl_7 in $\text{Te}_4(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ einen sechsgliedrigeren Chelatring. *Anundskas & Oye* [6] haben darauf hingewiesen, dass eine analoge Koordination von Al_2Cl_7^+ auch in der Gasphase möglich ist (*Fig. 9b*).

Wenn AlCl_4^- und Al_2Cl_7^+ wie in *Fig. 9* dargestellt als Liganden für Co^{2+} fungieren können, ist nicht ohne weiteres verständlich, warum der «gemischte» Komplex $(\text{AlCl}_4)\text{Co}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)(\text{g})$ (= $\text{CoCl}_2 \cdot 1,5\text{Al}_2\text{Cl}_6$) weniger stabil ist als $\text{Co}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2(\text{g})$, doch weisen unsere Messungen eindeutig auf die Bildung von $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2(\text{g})$ und $\text{Co}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2(\text{g})$ hin. Die Strukturen der *Fig. 9* enthalten einen tetraedrischen CoCl_4 -Chromophor, was mit dem Spektrum der $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$ -Gasphasenkomplexe übereinstimmt.

Die Änderung der Translations- und Rotationsentropie der Reaktionen (6.1) und (6.2) kann geschätzt werden, wobei der Schätzung die bekannte Sublimationsentropie von CoCl_2 ($\Delta S_{\text{subl}, 298} = 51,2 \text{ cal Grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [12]) und die Strukturen von $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ sowie der Gasphasenkomplexe (*Fig. 9*) zugrunde gelegt werden. Vernach-

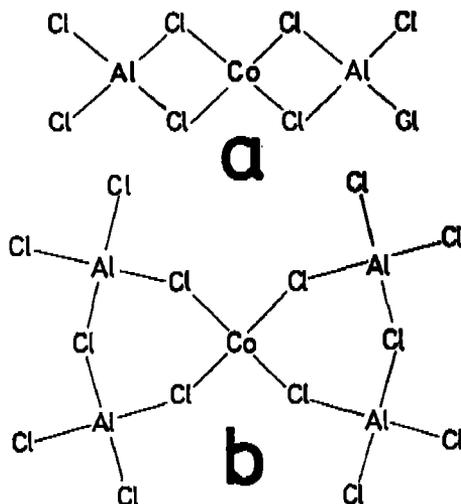


Fig. 9. Struktur von Gasphasenkomplexen a) $\text{Co}(\text{AlCl}_2)_2(\text{g})$ b) $\text{Co}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2(\text{g})$

lässt man die vermutlich geringe Änderung der Schwingungsentropie (13), so findet man für die Reaktion (6.1) in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert $\Delta S_{700} \simeq 10 \text{ cal Grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, während man für die Reaktion (6.2) $\Delta S_{700} \simeq -27 \text{ cal Grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ erhält. Den grossen Unterschied zwischen geschätztem und gemessenem ΔS der Reaktion (6.2) können wir vorläufig nicht erklären.

Die gemessenen thermodynamischen Parameter der Gleichgewichte (6.1) und (6.2) sind in *Tabelle 7* zusammengestellt.

Die Autoren verdanken die Unterstützung dieser Arbeit durch den *Schweizerischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung*, Projekt Nr. 2849.73. Weiter danken sie Prof. *K. Wieland*, Basel, für viel kostbares Experimentiermaterial und den Herren Prof. *H. Schäfer*, Münster, sowie Dr. *E. W. Dewing*, Arvida, Canada, für anregende Diskussionen. Herr Dr. *C. Daul* sind sie für Computer-Programme zu Dank verpflichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *E. W. Dewing*, *Met. Trans.* **1**, 2169 (1970).
- [2] *H. A. Øye & D. M. Gruen*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 2229 (1969).
- [3] *A. Dell'Anna*, Dissertation Nr. 716, Freiburg CH (1973).
- [4] *H. Schäfer*, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim (1962).
- [5] *H. Oppermann*, *Z. anorg. allg. Chem.* **359**, 51 (1968).
- [6] *A. Anundshas & H. A. Øye*, *J. inorg. Nucl. Chemistry* (accepted for publication 1974).
- [7] *H. Schäfer*, *Z. anorg. allg. Chemie* **403**, 116 (1974).
- [8] *G. N. Papatheodorou*, *Inorg. Chemistry* **12**, 1899 (1973).
- [9] *T. W. Couch, D. A. Lokken & J. D. Corbett*, *Inorg. Chemistry* **11**, 357 (1972).
- [10] *F. Jona & G. Mandel*, *J. phys. Chemistry* **38**, 346 (1963).
- [11] *O. Kubaschewski, E. L. Evans & C. B. Alcock*, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford (1967).
- [12] *R. C. Feber*, *Heats of Dissociation of Gaseous Chlorides*, Los Alamos Scientific Laboratory, Report No. LA-2841 (1963).
- [13] *G. N. Papatheodorou*, *Inorg. Chemistry* **12**, 1899 (1973).