

## 18. Gasförmige Komplexe zwischen Kobaltchlorid und Indiumchlorid

von Falko Dienstbach und Franzpeter Emmenegger

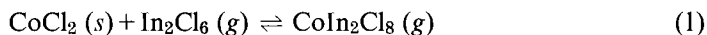
Institut für anorganische Chemie der Universität, CH-1700 Fribourg

(20. X. 76)

### Gaseous Complexes between Cobaltchloride and Indiumchloride

#### Summary

The equilibria (1) and (2):



were investigated by optical spectroscopy and by vapour pressure measurements using the transpiration method:

$$\Delta H(1) = 11.0 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}, \Delta S(1) = 8.9 \pm 0.3 \text{ e.u.}$$

$$\Delta H(2) = 18.6 \pm 1.3 \text{ kcal mol}^{-1}, \Delta S(2) = 14.6 \pm 1.4 \text{ e.u.}$$

Together with thermodynamic data from the literature the results obtained allow a complete description of all heterogeneous solid/gas as well as the homogeneous equilibria in the gas phase of the system  $\text{CoCl}_2/\text{InCl}_3$  in the temperature range 500–800°

**1. Einführung.** – Von den gasförmigen Komplexen, die Kobaltchlorid mit Chloriden dreiwertiger Metalle,  $\text{LCl}_3$ , bildet, sind bisher diejenigen mit  $\text{L} = \text{Al}$  [1–3],  $\text{L} = \text{Fe}$  [1] und  $\text{L} = \text{Ga}$  [4] [5] untersucht worden, wobei Verbindungen der folgenden Zusammensetzungen beobachtet worden sind:  $\text{CoL}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{CoL}_3\text{Cl}_{11}$  und  $\text{CoL}_4\text{Cl}_{14}$ .

Aus der Thermodynamik der Bildung dieser Komplexe konnte man schliessen, dass sie bei höherer Temperatur wieder in Kobaltchlorid und  $\text{LCl}_3 (g)$  zerfallen werden [1] [6], doch wurde dieser Zerfall nie experimentell bestätigt. Der Grund dafür dürfte, im Falle von  $\text{L} = \text{Al}$ , der sein, dass Aluminiumchlorid oberhalb 500° merklich mit Quarz reagiert. Im Falle von  $\text{L} = \text{Ga}$  ist die bei steigender Temperatur beobachtete Abnahme der von der Molekel  $\text{CoGa}_2\text{Cl}_8$  verursachten Extinktion so klein, dass sie von einer Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten herrühren könnte [4].

Aufgrund einer thermodynamischen Abschätzung [5] ist zu vermuten, dass die gasförmigen Komplexe im System  $\text{CoCl}_2/\text{InCl}_3$  etwas weniger stabil sind als im System  $\text{CoCl}_2/\text{AlCl}_3$ , und da Quarzglas von gasförmigem Indiumchlorid bei Temperaturen bis etwa 800° nach unseren Beobachtungen sicher nicht angegriffen wird, schien das

System  $\text{CoCl}_2/\text{InCl}_3$  geeignet, sowohl die Bildung als auch den Zerfall der entsprechenden Gasphasenkomplexe experimentell zu untersuchen.

**2. Optische Messungen.** – Werden Kobaltchlorid und Indiumchlorid in wechselndem Verhältnis (siehe Tab.1) in evakuierten Spektrophotometerzellen erwärmt, so kann man oberhalb von etwa  $500^\circ$  – der Dampfdruck von Indiumchlorid beträgt hier etwa 1 Atm. – ein Absorptionsspektrum beobachten, das dem von  $\text{CoAl}_2\text{Cl}_8$  (g) und an-

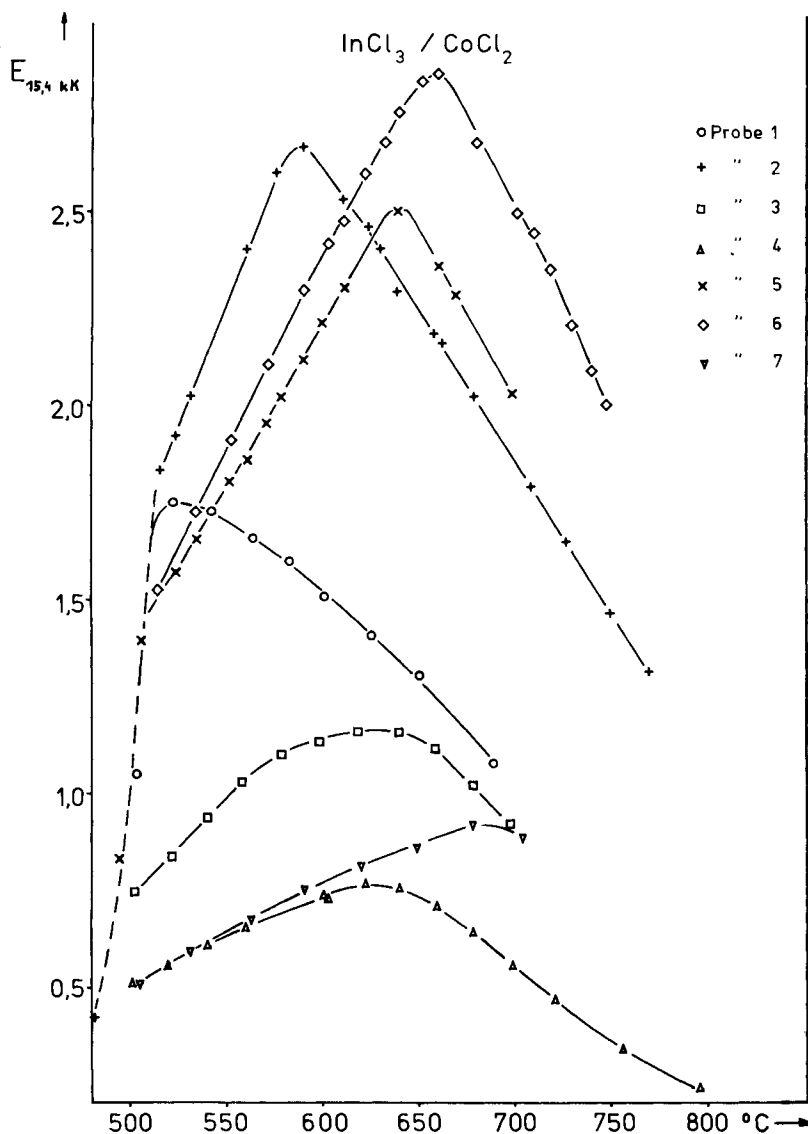


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der Extinktion bei 15,4 kK als Folge von Bindung und Zerfall gasförmiger Komplexe

den analogen Verbindungen sehr ähnlich ist [5]. Die Extinktion im Bandenmaximum ( $\tilde{\nu}_{\max} = 15,4 \text{ kK}$ ) nimmt mit steigender Temperatur zu und erreicht allmählich ein Maximum; der höchste Wert wird mit  $E_{\max}$  und die entsprechende Temperatur mit  $T_{\max}$  bezeichnet (Fig. 1). Die Abnahme der Extinktion bei weiterer Erwärmung ist so ausgeprägt, dass sie unmöglich durch die Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten verursacht sein kann. Da die Oszillatorstärke einer Absorptionsbande weitgehend temperaturunabhängig ist, muss bei einem stark temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten eine Abnahme der Extinktion im Banden-Maximum von einer deutlichen Bandenverbreiterung begleitet sein, was aber nicht beobachtet wird (Fig. 2). Das Ansteigen und Wiederabsinken der Extinktion mit steigender Temperatur

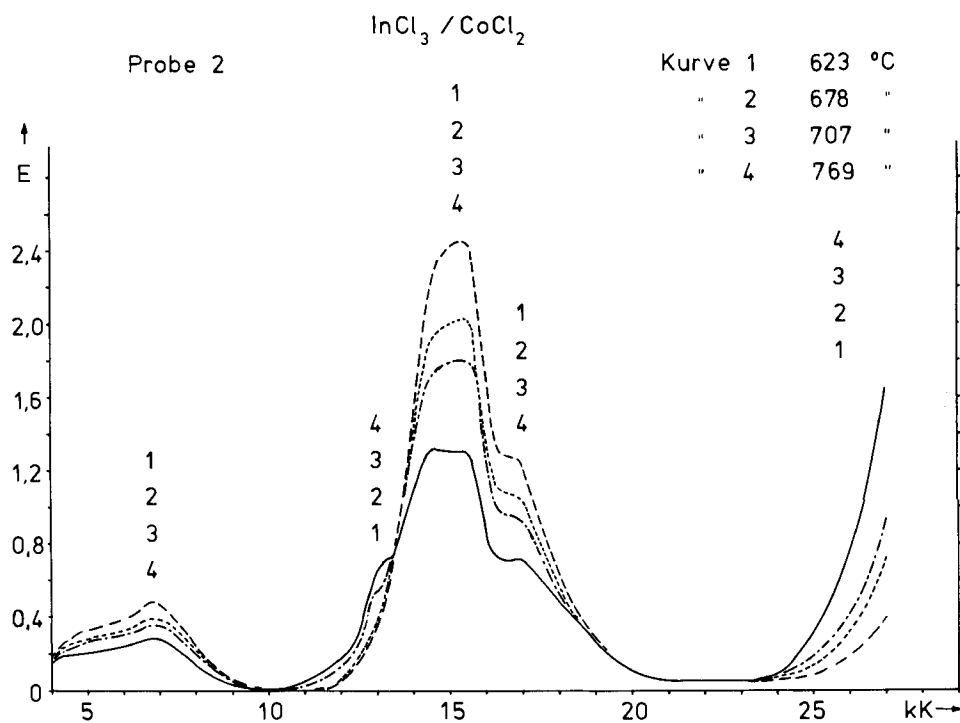


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums bei  $T > T_{\max}$

kann deshalb nur durch Bildung und Wiederzerfall eines Gasphasenkomplexes verursacht werden. Um die Zusammensetzung und die thermodynamischen Daten der Bildung und des Zerfalls dieses Gasphasenkomplexes aus den optischen Messungen berechnen zu können, wurde vorerst angenommen, dass in den Temperaturbereichen, in denen die Extinktion ansteigt, in guter Näherung lediglich die Bildung, nicht aber der Zerfall des Komplexes zu berücksichtigen sei.

*Bildung von  $\text{CoIn}_2\text{Cl}_8$  (g).* Die maximale Konzentration (und damit  $E_{\max}$ ) des Gasphasenkomplexes in einer Spektrophotometerzelle kann entweder durch die Menge des vorhandenen Kobaltchlorids oder durch diejenige des Indiumchlorids gegeben sein. Der molare Extinktionskoeffizient des Komplexes lässt sich aber nur ermitteln,

wenn die Extinktion durch das Kobaltchlorid begrenzt ist, d.h. wenn genügend Indiumchlorid anwesend ist, um die totale eingewogene Menge des  $\text{CoCl}_2$  in Form des Komplexes in die Gasphase zu bringen. Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, gilt:

$$\varepsilon = \frac{E \cdot V}{n_{\text{CoCl}_2} \cdot l} \quad (1)$$

E = gemessene Extinktion  
 V = Volumen der optischen Zelle [l]  
 $n_{\text{CoCl}_2}$  = Molzahl Kobaltchlorid in der optischen Zelle  
 l = optische Weglänge der Zelle [cm]

Aus Tab. 1 ersieht man, dass der Extinktionskoeffizient bei 15,4 kK mit steigendem In/Co-Verhältnis und steigender Indium-Menge den maximalen Wert von 158,2  $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  erreicht.

Tabelle 1. Proben für optische Messungen, (l=10 cm)

Nr.	Volumen [cm <sup>3</sup> ]	CoCl <sub>2</sub> [mg]	InCl <sub>3</sub> [mg]	mol In/mol Co	$\varepsilon_{15,4\text{kK}}^{\text{a}}$	T <sub>max</sub> [°C]
1	34,17	4,94	248,3	29,5	158,2	520
2	34,82	8,5	284,3	19,6	142,0	590
3	33,87	4,63	131,4	16,7	112,1	620
4	34,70	3,63	98,6	16,0	95,6	620
5	34,50	9,47	222,7	13,8	118,2	640
6	33,91	11,3	235,5	12,2	111,4	660
7	34,04	7,27	101,5	8,2	56,5	680
8	34,18	6,65	22,3	2,0	–	–
9	39,99	23,3	0	0	–	–

a) Aus Gleichung (3).

Im allgemein formulierten Komplexbildungsgleichgewicht



kann der Fall  $m > 1$  bei den verwendeten experimentellen Bedingungen erfahrungsgemäss [7] ausgeschlossen werden. Für  $m=1$  lautet die logarithmische Form des Massenwirkungsausdrucks der Reaktion (2)

$$\ln p_c = \ln K + h \cdot \ln p_d \quad (T = \text{konst.}) \quad (3)$$

$p_c$  = Partialdruck des Gasphasenkomplexes

$p_d$  = Partialdruck des dimeren  $\text{In}_2\text{Cl}_6$

(3) ist die Gleichung einer Geraden mit der Steigung h. Aus Wertepaaren von  $\ln p_c$  und  $\ln p_d$  bei konstanter Temperatur kann der stöchiometrische Koeffizient h ermittelt werden. Die dazu benötigten Werte von  $p_d$  lassen sich aus dem komplexometrisch ermittelbaren Indiumgehalt und dem Volumen der Spektrophotometerzelle mit Hilfe der idealen Gasgleichung und den Gleichungen (4) und (5) finden. Für die Dissoziation des dimeren Indiumchlorids können die Angaben von *Komshilovz* [8] verwendet werden (Gleichung (6)).

$$n_{\text{In, tot}} = 2 \cdot n_{\text{In}_2\text{Cl}_6} + n_{\text{InCl}_3} + 2 \cdot h \cdot n_{\text{CoIn}_{2 \cdot h} \text{Cl}_{2 \cdot m + 6 \cdot h}} \quad (4)$$

$$p_d = (p_m)^2 / K_{\text{diss}} \quad (5)$$

$$\log K_{\text{diss}} [\text{atm}] = 6,956 - 6313/T \quad (6)$$

Nach der Molbilanz (4) ist die Totalmenge des Indiums in der Spektrophotometerzelle als gasförmiges dimeres, monomeres und komplexes Chlorid vorhanden. Die Anzahl Mole des Komplexes,  $n_{\text{CoIn}_2 \cdot h \text{Cl}_{2+6 \cdot h}}$ , lässt sich aus dem optisch ermittelten Partialdruck  $p_c$  berechnen.

$$p_c = \frac{E \cdot R \cdot T}{\varepsilon \cdot l} \quad (7)$$

Aufgrund der Kenntnis ähnlicher Systeme von Gasphasenkomplexen [5] trifft man die später zu rechtfertigende Annahme  $h=1$ . Dann enthält die Gleichung (4) noch zwei Unbekannte,  $n_d$  und  $n_m$ . Da sich  $n$  und  $p$  mit der idealen Gasgleichung leicht ineinander umrechnen lassen (Temperatur und Volumen der Spektrophotometerzelle sind bekannte Messgrößen) erhält man aus (4) und (5)  $p_d$  als Lösung einer quadratischen Gleichung.

Obwohl  $h$  zwischen 0,5 und 2 variieren könnte [1–5], wird das Resultat der Berechnung von  $p_d$  durch  $h$  fast nicht beeinflusst, da in allen ausgewerteten Experimenten ein grosser Überschuss von gasförmigem Indiumchlorid vorhanden ist. Es ist darum zulässig,  $h$  aus Wertepaaren von  $p_c$  und  $p_d$  mit Hilfe der Gleichung (3) zu berechnen, obschon man bereits zur Berechnung von  $p_d$  die Annahme  $h=1$  gemacht hat. Aus insgesamt 18 Messpunkten bei 530, 550 und 580° wurde  $h=1,09 \pm 0,07$  erhalten. Dass  $h$  nicht genau 1,0 ist, kann von systematischen Messfehlern, von der verwendeten Näherung oder von der Bildung mehrerer Komplexe mit verschiedener Stöchiometrie herrühren. Die Hauptmenge des gebildeten Gasphasenkomplexes hat aber sicher die Zusammensetzung  $\text{CoIn}_2\text{Cl}_8(g)$  entsprechend  $h=1$ .

Aus E im Gebiet der ansteigenden Äste der Kurven 2, 3, 5 und 6 der Fig. 1 kann nun die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (2) für den Fall  $h=1$  berechnet werden.

$$K_{c,d} = \frac{p_{\text{CoIn}_2\text{Cl}_8}}{p_{\text{In}_2\text{Cl}_6}} = \frac{p_{c,d}}{p_d} \quad (8)$$

Der Index c, d bedeutet, dass die indizierte Grösse sich auf den (1:2)-Komplex (formal den Komplex des dimeren  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ ) bezieht.

Aus  $\log K_{c,d} = f(1/T)$  erhält man  $\Delta H$  und  $\Delta S$  der Bildung von  $\text{CoIn}_2\text{Cl}_8(g)$  entsprechend der Reaktion (2)

$$\Delta H = +10,98 \pm 0,26 \quad \text{kcal mol}^{-1}$$

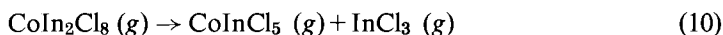
$$\Delta S = +8,85 \pm 0,31 \quad \text{cal grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

*Zerfall von  $\text{CoIn}_2\text{Cl}_8(g)$ .* Da die Abnahme der Intensität der  $\text{CoIn}_2\text{Cl}_8(g)$ -Bande (15,4 kK) oberhalb der Temperatur  $T_{\text{max}}$  nicht von einer thermischen Bandenverbreiterung herrührt, beweist sie, dass der Partialdruck von  $\text{CoIn}_2\text{Cl}_8(g)$  bei höherer Temperatur wieder abnimmt. Thermodynamisch ist es unmöglich, dass es sich dabei um die Umkehr der endothermen Bildungsreaktion (2) handelt. Aber auch ein Zerfall des (1:2)-Komplexes in die gasförmigen Komponenten

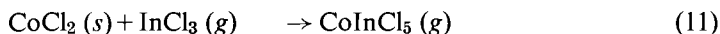


erklärt die Verkleinerung von  $p_{\text{CoIn}_2\text{Cl}_8}$  nicht: Der Dampfdruck von festem  $\text{CoCl}_2(s)$  beträgt nämlich im betreffenden Temperaturgebiet (600–750°) nur einen Bruchteil des Partialdruckes von  $\text{CoCl}_2$ , welcher sich nach (9) aufgrund der beobachteten Extink-

tionsabnahme einstellen müsste. Beim Zerfall des (1:2)-Komplexes kann also weder festes noch gasförmiges  $\text{CoCl}_2$  entstehen, sondern nur ein neuer Gasphasenkomplex, nämlich das (1:1)-Addukt  $\text{CoInCl}_5$  (g).



Nach (10) entsteht der neue Komplex in einem Dissoziationsvorgang, d.h. unter Gewinn von Translationsentropie, so dass die Gleichgewichtskonstante von (10) mit steigender Temperatur grösser werden muss. Reaktion (10) erinnert auch an die Dissoziation von  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ , welche ebenfalls durch Temperaturanstieg gefördert wird. Der (1:1)-Komplex könnte sich aber auch nach (11) und (12) bilden:



Die Gleichgewichtskonstanten der drei Bildungsvorgänge (10), (11) und (12) sind nicht unabhängig voneinander, sondern es gilt:

$$K(11) = K(10) \cdot K_{c,d} / K_{\text{diss}} = K_{c,m} \quad (11a)$$

$$K(12) = (K(10))^2 \cdot K_{c,d} / K_{\text{diss}} \quad (12a)$$

Die relativ grössten Mengen von  $\text{CoInCl}_5$  (g) müssten sich in Proben mit kleinem In/Co-Verhältnis finden. Der Vergleich des Spektrums der Probe 8, bei welcher das Verhältnis Indium/Kobalt sehr klein ist (Tab. 1), mit dem Spektrum von reinem Kobaltchlorid bei  $767^\circ$  (Fig. 3) deutet darauf hin, dass  $\text{CoInCl}_5$  (g) ein sehr ähnliches Spektrum hat wie  $\text{CoCl}_2$  (g). Beobachtet man die Änderung des Spektrums beim Aufheizen einer Probe mit grossem Indiumüberschuss genauer (Fig. 2), so sieht man, dass sich bei 13,2 kK eine Schulter abzeichnen beginnt und aus der breiten Bande bei 14,5 kK ein neues Maximum wächst, wenn  $T_{\text{max}}$  überschritten wird. Diese Änderungen können qualitativ durch eine Überlagerung der Spektren von  $\text{CoIn}_2\text{Cl}_8$  (g) und  $\text{CoInCl}_5$  (g) gedeutet werden. Sie sind aber geringfügig, so dass sie die oben beschriebene Bestimmung von  $K_{c,d}$  nicht beeinflussen; man erhält nämlich für das Gebiet

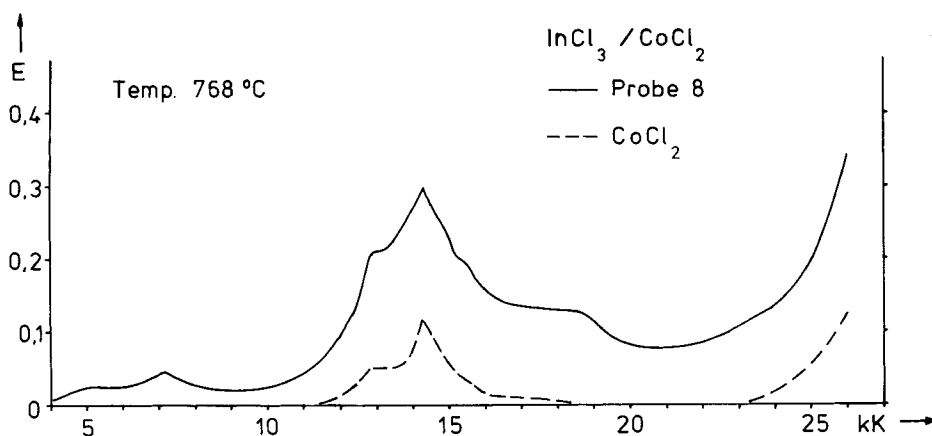


Fig. 3. Absorptionsspektrum von  $\text{CoCl}_2$ (g) und  $\text{CoInCl}_5$ (g)

$T < T_{\max}$  – innerhalb der Fehlergrenze – das gleiche Resultat, wenn man die Bande bei 6,85 kK auswertet, welche ausschliesslich von  $\text{CoIn}_2\text{Cl}_8$  (g) herrührt.

Für die Berechnung der Bildungskonstanten von  $\text{CoInCl}_5$  (g) stehen folgende Beziehungen zur Verfügung:

$$n_{\text{Co, tot}} = n_{\text{CoCl}_2(\text{s,l})} + n_{\text{CoCl}_2(\text{g})} + n_{\text{CoInCl}_5} + n_{\text{CoIn}_2\text{Cl}_8} \quad (13)$$

$$n_{\text{In, tot}} = n_{\text{InCl}_3} + 2 \cdot n_{\text{In}_2\text{Cl}_6} + n_{\text{CoInCl}_5} + 2 \cdot n_{\text{CoIn}_2\text{Cl}_8} \quad (14)$$

$$E = \varepsilon_{\text{c,m}} \frac{n_{\text{CoInCl}_5} \cdot l}{V_{\text{zelle}}} + \varepsilon_{\text{c,d}} \frac{n_{\text{CoIn}_2\text{Cl}_8} \cdot l}{V_{\text{zelle}}} + \varepsilon_{\text{CoCl}_2} \frac{n_{\text{CoCl}_2(\text{g})} \cdot l}{V_{\text{zelle}}} \quad (15)$$

Aus der Abnahme der Extinktion bei 15,4 kK oberhalb  $T_{\max}$  folgt, dass der Extinktionskoeffizient von  $\text{CoInCl}_5$  (g) kleiner ist als derjenige von  $\text{CoIn}_2\text{Cl}_8$  (g). Für die näherungsweise Berechnung von  $K$  (10) sind darum die folgenden beiden Annahmen gerechtfertigt:

1)  $\text{CoInCl}_5$  (g) absorbiert bei 15,4 kK (Absorptionsmaximum von  $\text{CoIn}_2\text{Cl}_8$  (g)) nicht;

2) In Zellen, die kein festes  $\text{CoCl}_2$  enthalten, ist der Gleichgewichtsdruck von  $\text{CoCl}_2$  (g) so klein, dass er nichts zur Extinktion beiträgt.

Unter diesen Voraussetzungen erhält man  $n_{\text{CoIn}_2\text{Cl}_8}$  direkt aus der ermittelten Extinktion (Gl. 15) und  $n_{\text{CoInCl}_5}$  folgt dann aus Gl. (13) bzw. (16):

$$n_{\text{CoInCl}_5} = n_{\text{Co, tot}} - \frac{E \cdot V_{\text{zelle}}}{\varepsilon_{\text{c,d}} \cdot l} \quad (16)$$

Nach (14) ist damit auch die Summe der Molzahlen von monomerem und dimerem Indiumchlorid gegeben. Wenn zudem das Dissoziationsgleichgewicht (Gl. 5) berücksichtigt wird, kann man die Partialdrucke sämtlicher Reaktionsteilnehmer von (10) berechnen. Für die Gleichgewichtskonstante ergibt sich dabei folgender Näherungswert:

$$\log K_{\text{c,m}} = 2,94 - 4000/T$$

Dieses Ergebnis kann durch ein Iterationsverfahren verbessert werden.

In Probe 8 ist bis 800° kondensiertes  $\text{CoCl}_2$  vorhanden, dessen bekannter Dampfdruck [9] den Partialdruck von  $\text{CoCl}_2$  (g) festlegt. Damit kann man die Gleichgewichtskonstanten  $K'_{\text{c,d}}$  und  $K'_{\text{c,m}}$  der homogenen Gleichgewichte aus  $K_{\text{c,d}}$  und dem Näherungswert von  $K_{\text{c,m}}$  berechnen:

$$K'_{\text{c,d}} = \frac{p_{\text{c,d}}}{p_{\text{d}} \cdot p_{\text{CoCl}_2}}; \quad K'_{\text{c,m}} = \frac{p_{\text{c,m}}}{p_{\text{m}} \cdot p_{\text{CoCl}_2}}$$

Mit diesen Ausdrücken, sowie (5), (13) und (14) stehen 5 Gleichungen zur Berechnung der Molzahlen  $n_{\text{CoCl}_2(\text{s,l})}$ ,  $n_{\text{InCl}_3}$ ,  $n_{\text{In}_2\text{Cl}_6}$ ,  $n_{\text{CoInCl}_5}$  und  $n_{\text{CoIn}_2\text{Cl}_8}$  zur Verfügung. Aus diesen Molzahlen kann, da  $n_{\text{CoCl}_2(\text{g})}$  in Probe 8 gegeben ist, mit Gleichung (15) der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_{\text{c,m}}$  des 1:1-Komplexes berechnet werden, denn zusätzlich zu  $\varepsilon_{\text{c,d}}$  ist auch  $\varepsilon_{\text{CoCl}_2}$  bekannt [10]. Der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_{\text{c,m}}$  wird nun in einer Wiederholung des Rechenverfahrens benutzt, um aus den Daten der Proben 1–6 (homogene Gleichgewichte) einen besseren Wert für  $K_{\text{c,m}}$  zu erhalten. Da in diesen Proben oberhalb  $T_{\max}$  kein kondensiertes  $\text{CoCl}_2$  anwesend ist, muss sein Partialdruck kleiner sein als sein Dampfdruck und damit so gering, dass  $n_{\text{CoCl}_2(\text{g})}$  vernachlässigt werden kann, was die beiden ersten Glieder von (13) und das letzte Glied von (15) eliminiert. Mit dem so in zweiter Näherung erhaltenen  $K_{\text{c,m}}$  ergibt sich aus den Daten der Probe 8 ein neuer Wert für  $\varepsilon_{\text{c,m}}$  usw. Die Iteration ist konvergent.

Man erhält schliesslich:

$$\begin{aligned} \log K_{c,m} &= 3,19 (\pm 0,31) - 4068 (\pm 293)/T \\ \text{und } \varepsilon_{c,m} &= 22 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}, \text{ entsprechend} \\ \Delta H_{c,m} &= 18,6 \pm 1,3 \text{ kcal/mol} \\ \Delta S_{c,m} &= 14,6 \pm 1,4 \text{ e.u.} \end{aligned}$$

**3. Mitführungs-Messungen** (zur Methode: siehe [2]). – Bei der Mitführung wird ein Stickstoffstrom mit gasförmigem Indiumchlorid beladen und bei 500–550° über festes Kobaltchlorid geleitet. Entsprechend dem Gleichgewicht (2) bilden sich dabei gasförmige Komplexe, die sich zusammen mit dem überschüssigen Indiumchlorid an einer kalten Stelle der Apparatur kondensieren.

Aus der Menge (Volumen  $V$ ) des durchgeleiteten Stickstoffs, der Temperatur  $T$  in der Zelle des festen Kobaltchlorids sowie den mitgeführten und analytisch ermittelten Mengen von  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{InCl}_3$  kann man die Summe der Partialdrucke der Komplexe,  $p_{c,tot}$ , sowie diejenigen des monomeren und dimeren Indiumchlorids berechnen.

Der Dampfdruck des Komplexes bei der Reaktionstemperatur  $T$  ist:

$$P_{c,tot} = n_{Co} \cdot R \cdot T / V_T$$

und 
$$V_T = \left( \frac{V \cdot T}{T_{Lab} \cdot P_{Lab}} \right) + \left( \frac{n_{In} \cdot R \cdot T}{P_{Lab}} \right). \quad (17)$$

Hierbei sind  $T_{Lab}$  und  $P_{Lab}$  Temperatur und Luftdruck im Laboratorium.

Das zweite Glied der Gleichung (17) müsste wegen der Dissoziation von  $\text{In}_2\text{Cl}_6$  mit einem Faktor zwischen 0,5 und 1 multipliziert werden. Da jedoch das zweite Glied sehr viel kleiner ist als das erste und bei den kleinen Indiumchlorid-Drucken und Temperaturen um 500° vornehmlich monomeres  $\text{InCl}_3$  vorliegt, kann in guter Näherung der Faktor 1 verwendet werden.

Durch Kombination der Gleichgewichtskonstanten  $K_{c,m}$  und  $K_{c,d}$  mit den Gleichungen (5), (8) und (13) (wobei in Gleichung (13) die ersten beiden Glieder gegen die folgenden zu vernachlässigen sind) erhält man Gleichung (18):

$$\frac{P_{c,tot}}{P_m} = K_{c,m} + K_{c,d} \cdot \frac{P_m}{K_{diss}} \quad (18)$$

Für  $T = \text{const}$  ist (18) im Koordinatensystem  $Y = p_{c,tot}/p_m$  und  $x = p_m/K_{diss}$  die Gleichung einer Geraden mit der Steigung  $K_{c,d}$  und dem Achsabschnitt  $K_{c,m}$ . Die

Tabelle 2. Gleichgewichtskonstanten aus Mitführungs- und optischen Versuchen und Stöchiometrie aus Mitführungsversuchen

Temp. [°C]	$K_{c,d}$ Mitführung	$K_{c,d}$ optisch	$K_{c,m}$ Mitführung	$K_{c,m}$ optisch	h Gleichung (3)
548	0,083 ( $\pm 0,02$ )	0,102	0,0104 ( $\pm 0,0034$ )	0,0172	0,83 $\pm$ 0,1
526	0,1085 ( $\pm 0,02$ )	0,085	0,001 ( $\pm 0,005$ )	0,0126	0,98 $\pm$ 0,09
516	0,102 ( $\pm 0,06$ )	0,078	–	0,0108	1,12 $\pm$ 0,34
503	0,0486 ( $\pm 0,06$ )	0,069	0,0116 ( $\pm 0,022$ )	0,00887	0,81 $\pm$ 0,23

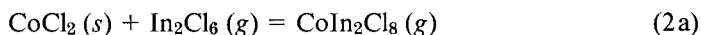
Die angegebenen Vertrauensgrenzen betreffen nur den zufälligen Fehler (doppelte Standardabweichung).



mit Hilfe dieser Geradengleichung aus 36 Mitführungsmessungen erhaltenen Resultate werden in Tab. 2 mit den Resultaten der spektrophotometrischen Bestimmung von  $K_{c,d}$  und  $K_{c,m}$  verglichen.

Tab. 2 enthält auch die nach Gleichung (3) ermittelte Stöchiometrie der mitgeführten Gasphasenkomplexe. Da der Indiumchlorid-Druck bei den Mitführungsexperimenten immer kleiner als 0.1 Atm war, lagen die Bedingungen zur Bildung des (1:1)-Adduktes günstig. Im Einklang damit wird  $h < 1$  gefunden.

Leider ist der Temperaturbereich bei den Mitführungsmessungen zu klein (Pyrex-Apparatur!), um aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten die Reaktionsenthalpien und -entropien zu berechnen. Die Entropie der Gleichung (2a)

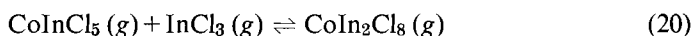
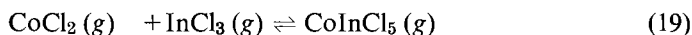


kennt man aber aus optischen Messungen (siehe Kap. 2) und sie lässt sich überdies recht genau schätzen [5]. Aus den Gleichgewichtskonstanten der Mitführungsmessungen und der geschätzten Entropie von 9,5 e.u. erhält man für die Enthalpie der Reaktion (2a)  $\Delta H = 11,5 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt befriedigend mit dem Resultat der optischen Messungen  $\Delta H = 11,0 \pm 0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$  überein. Zur Berechnung der Enthalpie der Reaktion (11) aus den Mitführungsmessungen kann man  $\Delta S = 14,6 \text{ e.u.}$  aus den optischen Messungen (siehe S. 172) verwenden. Man erhält dann  $\Delta H = 20,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , doch halten wir das entsprechende Resultat der optischen Messungen,  $\Delta H = 18,6 \pm 1,3 \text{ kcal mol}^{-1}$  für zuverlässiger.

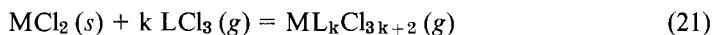
**4. Chemischer Transport.** – Nach der in [2] beschriebenen Weise wurde ein chemisches Transportexperiment ausgeführt. In einer hantelförmigen Ampulle ( $16,7 \text{ cm}^3$ ) mit 9 cm langer Diffusionsstrecke ( $\varnothing = 0,52 \text{ cm}$ ) wurden in 163 Std. 57,5 mg  $\text{CoCl}_2$  von  $620^\circ$  nach  $505^\circ$  transportiert. Die Ampulle enthielt 145 mg Indiumchlorid. Für den Diffusionskoeffizienten des Gasphasenkomplexes in gasförmigem Indiumchlorid wurde nach Jona & Mandel [12] der Wert  $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  errechnet. Damit erhielt man aus dem Transportexperiment bei  $620^\circ$  den Wert  $K_{c,d} = 0,08$ , während aus den optischen Messungen bei der gleichen Temperatur der Wert  $K_{c,d} = 0,17$  erhalten wurde.

**5. Diskussion.** – Verschiedentlich wurde beobachtet, dass die von Gasphasenkomplexen  $\text{CoL}_2\text{Cl}_8 (g)$  ( $L = \text{Al, Ga}$ ) herrührende Extinktion nach dem üblichen Anstieg oberhalb einer bestimmten Temperatur wieder abnimmt. Emmenegger [2] sowie Anundskas & Øye [4] trugen dieser Beobachtung mit der Annahme einer Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von  $\text{CoL}_2\text{Cl}_8 (g)$  Rechnung, während Papatheodorou [3] eine Umwandlung vom stärker absorbierenden tetraedrischen zum schwächer absorbierenden oktaedrischen Komplex annahm. Papatheodorou's Begründung scheint durch thermodynamische Argumente von Øye widerlegt [4], doch könnte in allen erwähnten Fällen die Abnahme der Extinktion mit steigender Temperatur auch von einem Zerfall des  $\text{CoL}_2\text{Cl}_8 (g)$  in  $\text{CoLCl}_5 (g)$  und  $\text{LCl}_3 (g)$  herrühren, da  $\text{CoLCl}_5 (g)$  einen kleineren Extinktionskoeffizienten hat als  $\text{CoL}_2\text{Cl}_8 (g)$ .

Aus unseren Resultaten kann man mit Hilfe des Dampfdrucks von  $\text{CoCl}_2$  [9] die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (19) und (20) berechnen.



Bei 600° betragen die Werte:  $K(19) = 206 \text{ Atm}^{-1}$ ,  $K(20) = 8,5 \text{ Atm}^{-1}$ , und zwischen 500 und 700° gilt  $K(19)/K(20) \simeq 25$ . Berechnet man für die Bildung eines Komplexes aus einem Kation der Koordinationszahl 4 und bidentaten Liganden das statistische Verhältnis der Bildungskonstanten, so erhält man  $K_1/K_2 = 16$ , während man für die Äthylendiamin-Komplexe von  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  in wässriger Lösung Werte von 10–30 findet [13]. Die Komplexbildung von  $\text{CoCl}_2(g)$  mit  $\text{InCl}_3(g)$  verhält sich also statistisch wie die Bildung eines Komplexes aus einem Kation und bidentaten Liganden. Chemisch dürfte  $\text{InCl}_3(g)$  gegen  $\text{CoCl}_2(g)$  zweizählig wirken, indem einerseits ein Chlor des Indiumchlorids als Donor für die Elektronenlücke des Kobaltchlorids fungiert und andererseits die Elektronenlücke am Indium als Akzeptor für ein Chlorid-Ion des Kobaltchlorids wirkt (vgl. Fig. 5). Da das Verhältnis von  $K(19)/K(20)$  dem statistisch erwarteten entspricht, sollten die Reaktionen (19) und (20) sehr ähnliche Wärmetönungen haben. Tatsächlich findet man für die Anlagerung des ersten und zweiten  $\text{InCl}_3(g)$  an  $\text{CoCl}_2(g)$  die gleiche Enthalpie, nämlich  $\Delta H = -37 \text{ kcal/mol}$ . Man darf annehmen, dass sich die Verhältnisse der Komplexbildung nicht grundsätzlich ändern, wenn Indium durch ein anderes Erdmetall und Kobalt durch ein anderes zweiwertiges Metall ersetzt werden. Aufgrund der Verhältnisse im System  $\text{CoCl}_2/\text{InCl}_3$  dürfte es also nicht an der geringen Stabilität von  $\text{MLCl}_5(g)$  liegen, dass bisher für die Reaktion (21)



nur die Werte  $k = 2, 3, 4$  gefunden worden sind [1–5]. Da aber die Reaktion (21) für  $k = 2$  viel weniger endotherm ist als für  $k = 1$ , wird bei tiefen Temperaturen die Bildung von  $\text{CoL}_2\text{Cl}_8(g)$  begünstigt, und  $\text{MLCl}_5(g)$  entsteht in wesentlichen Mengen erst bei höheren Temperaturen. Weil bisher vor allem Systeme mit  $\text{L} = \text{Al}$  untersucht worden sind [1–3] wurden Temperaturen über 500° wegen der Reaktion von  $\text{AlCl}_3(g)$  mit Quarzglas möglichst vermieden, und  $\text{MAlCl}_5(g)$  wurde nicht beobachtet [14].

Die Zusammensetzung der Gasphase, wenn gasförmiges  $\text{L}_2\text{Cl}_6$  mit festem  $\text{MCl}_2$  äquilibriert wird, ist verschiedentlich berechnet worden [6] [14], ohne dass dabei die Molekel  $\text{MLCl}_5(g)$  berücksichtigt worden wäre. Da aber  $\text{MLCl}_5(g)$  ein wesentlicher Bestandteil solcher Gleichgewichtsgase sein kann, müssten die Berechnungen vermutlich modifiziert werden. Ausserdem hat *Hastie* [15] vor kurzem aufgrund thermodynamischer Überlegungen postuliert, dass sich bei höheren Temperaturen die Komplexe  $\text{CaAlCl}_5(g)$  und  $\text{NdAlCl}_6(g)$  bilden sollten.

Wie sich die Zusammensetzung der Gasphase ändert, wenn Kobaltchlorid und Indiumchlorid in einer Ampulle erhitzt werden, soll anhand der Fig. 4 diskutiert werden. Aus dieser erkennt man, dass mit steigender Temperatur der Partialdruck des dimeren Indiumchlorids wegen der zunehmenden Dissoziation abnimmt, während der Partialdruck des monomeren Indiumchlorids ansteigt. Bedingt durch die Abnahme von  $P_d$  nimmt  $P_{c,d}$  trotz grösser werdendem  $K_{c,d}$  bei höherer Temperatur wieder ab (durchgezogene Kurve berechnet nach  $P_{c,d} = P_d \cdot K_{c,d}$  d. h., unter der Annahme, dass immer genügend  $\text{CoCl}_2$  vorhanden sei). Der Partialdruck des  $\text{CoInCl}_5$ -Komplexes steigt steil an, da sowohl  $p_m$  als auch  $K_{c,m}$  mit der Temperatur zunehmen, und  $p_{c,m}$  das Produkt dieser beiden Grössen ist:  $P_{c,m} = p_m \cdot K_{c,m}$ . Da die Probe tatsächlich nur eine begrenzte, kleine Menge  $\text{CoCl}_2$  enthält, ist bei 640° alles  $\text{CoCl}_2$  in

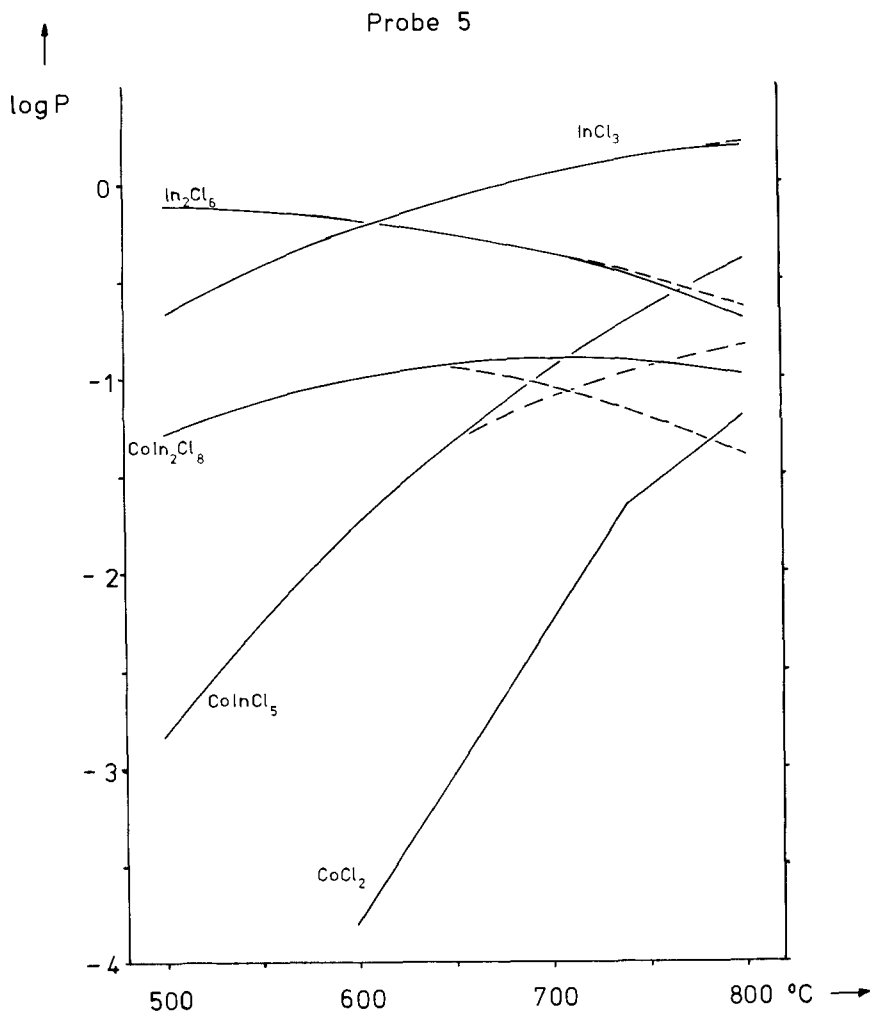


Fig. 4. Partialdrucke beim Erhitzen von Kobaltchlorid und Indiumchlorid

der Gasphase und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen  $P_{c,m}$  und  $P_{c,d}$  ein, entsprechend der Gleichung

$$\frac{P_{c,m}}{P_{c,d}} = \frac{K_{c,m} \cdot P_m}{K_{c,d} \cdot P_d} = \frac{K_{c,m} \cdot K_{\text{diss}}}{K_{c,d} \cdot P_m}$$

Die Partialdrucke in dieser untersättigten Gasphase werden durch die gestrichelten Kurven der Fig. 4 angegeben.

Die Oszillatorstärke der 15 kK-Bande von  $\text{CoIn}_2\text{Cl}_8$  (g) beträgt  $2,3 \times 10^{-3}$ , was auf einen tetraedrischen  $\text{CoCl}_4$ -Chromophor hinweist [5], aber keinen Entscheid zwischen den beiden für analoge Verbindungen vorgeschlagenen Stereoisomeren  $\text{Cl}_2\text{CoCl}_2\text{InCl}_2\text{InCl}_2$  [4] und  $\text{Cl}_2\text{InCl}_2\text{CoCl}_2\text{InCl}_2$  [2] zulässt.

Die Struktur gasförmiger Verbindungen der Zusammensetzung  $MInCl_5$  wurde u. a. in [11] diskutiert. Am wahrscheinlichsten scheint die Struktur mit einem dreifach koordinierten planaren Cobalt und einem tetraedrisch koordinierten Indium (Fig.5).

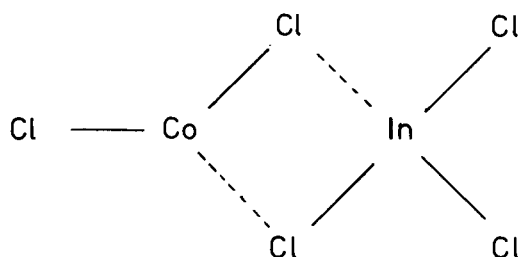


Fig. 5. *Mutmassliche Struktur von  $CoInCl_5(g)$*

Die optischen Eigenschaften eines solchen  $CoCl_3$ -Chromophors sind nicht bekannt, doch darf aus der ähnlichen Form und Intensität der Absorptionsbanden von  $CoCl_2(g)$  wohl nicht auf ein zweifach koordiniertes Kobalt im Komplex geschlossen werden. Schätzt man die Enthalpie der Reaktion (11) wie in [5] besprochen ab, so erhält man  $\Delta H = 23,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ , wenn man der Abschätzung die Struktur der Fig. 5 zugrunde legt. Obschon dieser Schätzwert für  $\Delta H$  um 20% grösser ist als der experimentell gefundene, kann er doch als Argument für die Richtigkeit der vorgeschlagenen Struktur dienen, denn Enthalpieabschätzungen unter Annahme anderer Strukturen geben wesentlich grössere Differenzen zum experimentellen Ergebnis.

Offenbar wird das System  $CoCl_2/InCl_3(g)$  durch die hier untersuchten Gleichgewichte adäquat beschrieben.

Diese Arbeit wurde durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*, Projekt Nr. 2.359-0.75 unterstützt.

Die Autoren danken Herrn Prof. G. Schwarzenbach, Zürich, für wertvolle Anregungen zur Interpretation der Resultate und zur Abfassung des Manuskripts. Weiter verdanken sie die experimentelle Mitarbeit der Herren O. Perler und R. Palmberg.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. W. Dewing, *Met. Trans.* 1, 2169 (1970).
- [2] A. Dell'Anna & F. P. Emmenegger, *Helv.* 58, 1145 (1975).
- [3] Papatheodorou, *Z. anorg. allg. Chem.* 411, 153 (1975).
- [4] A. Anundskas & H. A. Øye, *Acta chem. Scand. A* 30, 193–197, (1976).
- [5] F. P. Emmenegger, *Inorganic Chemistry*, in press (1977).
- [6] F. P. Emmenegger, *J. Cryst. Growth* 17, 31, (1972).
- [7] H. Rabeneck & H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.* 395, 69 (1973); M. Binnewies & H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.* 395, 77 (1973).
- [8] O. N. Komshilovz, G. J. Novikov & O. G. Polyachenok, *Russ. J. phys. Chemistry* 43, 1680 (1969).
- [9] O. Kubaschewski, E. L. L. Evans & C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford 1967.
- [10] C. W. DeKock & D. M. Gruen, *J. chem. Physics* 44, 4387 (1966).
- [11] M. Binnewies & H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chemie* 407, 327 (1974).
- [12] F. Jona & G. Mandel, *J. phys. Chemistry* 38, 346 (1963).
- [13] H. Martell & L. G. Sillen (editors) 'Stability Constants', Special Publication No. 17, Chemical Society, London 1964.
- [14] H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.* 414, 151 (1975).
- [15] J. W. Hastie, 'High Temperature Vapours', Academic Press, London 1975.