

KOORDINATIONSVERBINDUNGEN IN DER GASPHASE

Harald Schäfer

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster,
4400 Münster, Gievenbecker Weg 9, Deutschland

Abstract - Homöocomplexes. Gaseous dimeric or polymeric molecules having Cl-bridges are known in wide regions of the periodic table (Na_2Cl_2 , Al_2Cl_6 , Ti_2Cl_8 , Cu_3Cl_3 , $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$). The comparison of the enthalpies of dissociation of the gaseous chlorides and the enthalpies of vaporization of the liquids within the periodic table is helpful for the estimation of enthalpies of dissociation.

Heterocomplexes are made by combination of two different chloride molecules. Besides numerous 1:1 complexes (e. g. TlPbCl_3 , NaAlCl_4 , CdPbCl_4 , KThCl_5) also many larger complexes (CoGa_2Cl_8 , $\text{In}_2\text{UCl}_{10}$, $\text{CrAl}_3\text{Cl}_{12}$) are known. Formulae types and heats of formation will be discussed. The applications of gaseous complexes for chemical transport reactions, for synthesis and other practical purposes are mentioned.

Einleitung

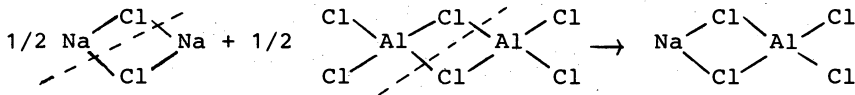
Gaskomplexe mit Cl-Doppelbrücken sind bekannt seit St. Claire Deville 1857 die dimere Natur des Aluminiumchlorids entdeckte. Erst 1948 beobachtete Ionov massenspektroskopisch, daß auch Na_2Cl_2 -Moleküle in erheblicher Konzentration auftreten. Heute weiß man, daß viele gasförmige Chloride mehr oder weniger große Anteile an Dimeren enthalten und daß manche Chloride auch größere Polymere bilden (Dimere und Polymere werden als "Homöokomplexe" bezeichnet).

Sind im Molekül $\text{M} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{matrix} \text{M}'$ die Metallatome M und M' verschieden, so gelangt man zu "Heterokomplexen", deren Zusammensetzung und Struktur vor allem durch die Koordinationszahl bestimmt wird. Verschiedene Forscher, insbesondere Novikov sowie Dewing haben sich hiermit bereits befaßt.

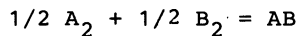
1:1 HETEROKOMPLEXE

In Analogie zur Kombination von zwei gleichen Monomeren zum Dimeren (1:1 Homöokomplex), lassen sich auch zwei verschiedene Monomere kombinieren. Typische Beispiele für gasförmige 1:1 Heterokomplexe: LiCoCl_2 , NaBeCl_3 , KFeCl_3 , NaAlCl_4 , NaFeCl_4 , KScCl_4 , KLnCl_4 , TlUCl_5 , CdPbCl_4 , BeAlCl_5 , ZnInCl_5 , PbThCl_6 , AlGaCl_6 , AlFeCl_6 , FeAuCl_6 , AlUCl_8 , ThUCl_8

Bei der Abschätzung der Stabilität der Komplexe geht man am besten von den dimeren Ausgangskomponenten aus; z.B.:



In diesem Fall ist $\Delta C_p \approx 0$; ferner ist bei Vernachlässigung des geringen Einflusses der Symmetriezahl $\Delta S^\circ \approx 0$, und wenn schließlich ΔH° pro Bindung konstant wäre, so wäre auch $\Delta H^\circ \approx 0$ (Ref. 3). Für die allgemeine Gleichung



heißt das, daß gilt

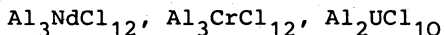
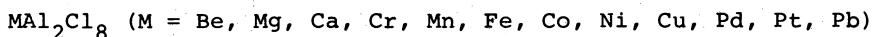
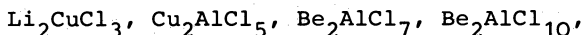
$$\Delta H^\circ(AB) = 1/2 \Delta H^\circ(A_2) + 1/2 \Delta H^\circ(B_2) + Y,$$

wobei Y vor allem die Beeinflussung der Cl-Brücken durch die unterschiedlichen Atome A und B erfaßt. Dabei gilt (Ref. 2):

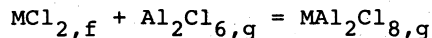
- (a) für alkalifreie Systeme ist $Y \approx 0$
- (b) für Kombinationen von zwei Alkalichloriden liegt Y zwischen 0 und -29 kJ/Mol Komplex (Ref. 2).
- (c) für die Kombination eines Alkalichlorids mit einem Nichtalkalichlorid liegt Y zwischen -21 und -71 kJ/Mol Komplex (Ref. 2).

GRÖßERE HETEROKOMPLEXE

Beispiele für solche Komplexe:



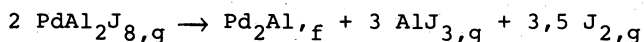
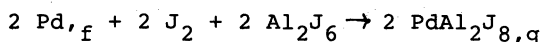
Auch hier ist die Stabilität abschätzbar. Für



gilt etwa $\Delta H^\circ \approx +46$ kJ/Mol und $\Delta S^\circ \approx +46$ J/° Mol, ohne Rücksicht auf die individuelle Natur von M.

Für die Stabilität ist die Koordinationszahl von M wesentlich. Dies gilt offenbar auch für die Strukturen der Komplexe, obwohl hier noch erhebliche Unklarheiten bestehen. Betrachtet man z.B. den Komplex MAl_2Cl_8 , so hat Al stets die C.N. = 4, M kann jedoch zwischen den Flächen der AlCl_4^- -Tetraeder stehen (C.N. = 6) oder zwischen den Kanten (C.N. = 4). Optische Spektren sind hier nicht immer eindeutig. Für Cu in CuAl_2Cl_8 nimmt Emmenegger (4) sogar C.N. = 3 an.

Von Interesse sind auch die Synthesen vieler oxidfreier Halogenide bei niedriger Temperatur ($\approx 300^\circ\text{C}$), z.B. auch von CrCl_2 (Ref. 7), ferner Synthesen von HgCr_2Se_4 (Ref. 5) und von Pd_2Al (Ref. 6), also Synthesen, bei denen die Zugabe von AlX_3 den Umsatz fördert oder überhaupt erst möglich macht, z.B.



Gaskomplexe sind bei der gaschromatischen Trennung Seltener Erden anwendbar (Ref. 8), und sie spielen eine Rolle bei Erzchlorierungen (CuCl_2 -Transport durch FeCl_3 (Ref. 9)), bei der Gewinnung von Kupfer aus Kupfererzen (Ref. 10) und in Hochdruckentladungslampen (Ref. 11). Weitere Anwendungen sind zu erwarten.

Die hier zumeist für Chloride dargelegten Verhältnisse sind in der Regel auf Bromide und Jodide - und mit Einschränkungen auch auf Fluoride - übertragbar.

REFERATE

1. H. Schäfer u. M. Binnewies, Z. anorg. allg. Chem. **410**, 251-268 (1974).
2. H. Schäfer, Angew. Chem. **88**, 775-789 (1976).
3. G. I. Novikov u. F.G. Gavryuchenkov, Russ. Chem. Rev. **36**, 156-163 (1967).
4. F.P. Emmenegger, C. Rohrbasser u. C.W. Schläpfer, Inorg. Nuclear Letters **12**, 127-131 (1976).
5. H. Schäfer u. M. Binnewies, W. Domke u. J. Karbinski, Z. anorg. allg. Chem. **403**, 116-126 (1974).
6. H. Schäfer u. M. Trenkel, Z. anorg. allg. Chem. **414**, 137-150 (1975).
7. K. Lascelles, R.A.J. Shelton u. H. Schäfer, J. Less-Common Metals **29**, 109-111 (1972).
8. T.S. Zvarova u. I. Zvara, J. Chromatography **44**, 604-608 (1969).
9. B.W. Spreckelmeyer, BRD Offenlegungsschrift 2 216 807 (1972).
10. P. Groß u. M.C. Stuart, in O. Kubaschewski, Proc. Symp. Metall. Chem., London 1972; S. 499.
11. R.J. Zollweg, C.S. Liu, C. Hirayama u. J.W. McNall, IES Trans. **1975**, 249-253.