

# Darstellung und Kristallstruktur von Kupfer(I)tetrachloroaluminat, CuAlCl<sub>4</sub>

Preparation and Crystal Structure of Copper(I) Tetrachloroaluminate, CuAlCl<sub>4</sub>

Kerstin Hildebrandt, Peter G. Jones, Einhard Schwarzmann und George M. Sheldrick\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **37b**, 1129–1131 (1982); eingegangen am 19. April 1982

Crystal Structure, Copper(I), Tetrachloroaluminate

Crystalline CuAlCl<sub>4</sub> was prepared from CuCl and AlCl<sub>3</sub> in a quartz tube at 533 K. The crystal structure was determined [P $\bar{4}$ 2c,  $a = 543.0(1)$  pm,  $Z = 2$ ,  $R_w = 0.034$  for 345 reflections]. The chlorine atoms form a distorted cubic close-packed lattice, with copper and aluminium each occupying an eighth of the tetrahedral holes (site symmetries 4 and 222, respectively).

## Einleitung

Die Bildung der Verbindung CuCl·AlCl<sub>3</sub> mit einem Schmelzpunkt von 506 K wurde aufgrund von Gefrierpunktbestimmungen an CuCl/AlCl<sub>3</sub>-Mischungen postuliert [1]. Eine Untersuchung dieser Verbindung mittels NQR-Spektroskopie [2] zeigte nur eine <sup>35</sup>Cl-Linie. Ferner wurde über die Existenz von Einkristallen in der Laue-Gruppe P4/mmm mit Gitterkonstanten  $a = 543(5)$ ,  $c = 1020(10)$  pm berichtet [2]. Die Einkristallstruktur wird hier erstmals beschrieben.

## Darstellung

Ein Gemisch von CuCl und AlCl<sub>3</sub> (Molverhältnis 1:1) wird in einer evakuierten Quarzampulle auf 533 K erhitzt. Das beim Abkühlen der Schmelze entstandene Material wird an dem einen Ende der Ampulle auf 488 K erhitzt. Im Verlauf einiger Tage scheiden sich im kälteren Teil des Gefäßes bei ca. 470 K farblose, bis 0,5 mm lange Prismen von CuAlCl<sub>4</sub> ab. Die Substanz ist sehr hygroskopisch. Zur Röntgenstrukturanalyse wurden in einer Trockenbox Kristalle in Glaskapillaren umgefüllt.

## Datensammlung und Strukturlösung

Mit einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer (MoK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.069$  nm) wurden alle 1318 Reflexe mit  $h \leq 0$  im Bereich  $7^\circ < 2\theta < 55^\circ$  gemessen. Nach Lp- und Absorptionskorrekturen ( $\mu = 5.5$  mm $^{-1}$ , Kristallgröße  $0.08 \times 0.08 \times 0.08$  mm) wurden äquivalente Reflexe gemittelt; es verblieben 345 unabhängige

Reflexe, von denen 250 mit  $F > 4\sigma(F)$  für alle Berechnungen verwendet wurden. Gitterkonstanten wurden aus  $2\theta$ -Wertenvon 52 starken Reflexen im Bereich  $18^\circ < 2\theta < 27^\circ$  berechnet.

Die systematischen Auslösungen  $hhl$ ,  $h$  ungerade entsprachen den drei möglichen Raumgruppen P4<sub>2</sub>/mmc, P4<sub>2</sub>mc, P $\bar{4}$ 2c. Die Struktur wurde mit direkten Methoden in P $\bar{4}$ 2c gelöst und auf  $R = 0.039$ ,  $R_w = 0.034$  (Gewichtsschema  $w = \sigma^{-2}(F)$ ) verfeinert; dabei wurde wegen Extinktion gemäß  $F_{\text{korr.}} = F/(1 + x F^2/\sin 2\theta)^{1/4}$  ( $x = 9.5 \cdot 10^{-5}$ ) korrigiert. Eine alternative Verfeinerung der Struktur mit invertierten Koordinaten führte zu einem wesentlich höheren  $R$ -Wert (0.048). Atomparameter sowie Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabn. I und II zusammengestellt.

## Kristalldaten

CuAlCl<sub>4</sub>, Tetragonal, Raumgruppe P $\bar{4}$ 2c,  $a = 543.0(1)$  pm,  $c = 1009.6(1)$  pm,  $V = 0.2977$  nm $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.59$  Mg m $^{-3}$ .

## Diskussion

Die Kupfer- bzw. Aluminiumatome liegen auf den speziellen Lagen 0, 0, 0 (Symmetrie  $\bar{4}$ ) bzw. 1, 1/2, 1/4 (Symmetrie 222); die Chloratome lagern sind hingegen allgemein. Das Vorliegen nur eines unabhängigen Chloratoms stimmt mit der einzelnen <sup>35</sup>Cl-NQR-Linie überein.

Cu und Al sind jeweils von vier Cl-Atomen umgeben (Tab. II); die Chloratome verbrücken Cu und Al. Dies führt zu einer polymeren Struktur (Abb. 1), im Gegensatz zur entsprechenden Cu(II)-Verbindung, die aus Molekülen besteht [3]. Die Chloratome

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. M. Sheldrick.

0340-5087/82/0900-1129/\$ 01.00/0

Table I. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und thermale Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	0	0	5000	47(1)	$U_{11}$	44(1)	0	0	0
Al	0	5000	2500	30(2)	32(2)	23(2)	0	0	0
Cl	2334(3)	2761(3)	3705(1)	26(1)	41(1)	36(1)	13(1)	-4(1)	-1(1)

Tab. II. Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ).

Cu–Cl	235,9(3)
Al–Cl	213,6(3)
Cl–Cu–Cl <sup>i</sup>	112,7(2); i = - <i>x</i> , - <i>y</i> , <i>z</i>
Cl–Cu–Cl <sup>ii</sup>	107,9(1); ii = - <i>y</i> , <i>x</i> , 1- <i>z</i>
Cl–Al–Cl <sup>iii</sup>	110,6(2); iii = - <i>x</i> , 1- <i>y</i> , <i>z</i>
Cl–Al–Cl <sup>iv</sup>	107,2(2); iv = <i>x</i> , 1- <i>y</i> , 0,5- <i>z</i>
Cu–Cl–Al	111,0(2)

weisen eine verzerrte kubisch dichteste Kugelpackung auf, wobei die Metallatome insgesamt ein Viertel der tetraedrischen Lücken besetzen. Ähnliches gilt für die von Wells [4, S. 137] zitierten MX<sub>2</sub>-Strukturen SiS<sub>2</sub> (Hochdruckform), HgI<sub>2</sub> (rote Form) und ZnCl<sub>2</sub>, bei denen allerdings die Anordnung der Tetraeder anders ist als bei CuAlCl<sub>4</sub>; z.B. bildet rotes HgI<sub>2</sub> eine Schichtstruktur [5]. In Abb. 2 ist die *a*-Projektion der CuAlCl<sub>4</sub>-Struktur in zwei fluoritanaloge Zellen unterteilt; eine entspricht rotem HgI<sub>2</sub> [4, S. 138], die zweite jedoch keiner bekannten aus Fluorit abzuleitenden Struktur. Aufällig an der Struktur ist, daß die Anordnung der tetraedrischen Lücken zu größeren Hohlräumen führt, wie es schon wegen der leichten Komplexbildung mit Benzol vorausgesagt wurde [6\*].

Der Cu–Cl-Abstand beträgt 235,9(3) pm; in den tetraedrischen CuCl<sub>4</sub>-Gruppen von Kupfer(I)-chlorid, das in der Zinkblendestruktur kristallisiert, ist der entsprechende Wert 234,1 pm [7, S. 110]. Das Benzolderivat (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cu(AlCl<sub>4</sub>) [6] enthält pseudotetraedrische Einheiten mit drei Cu–Cl-Bindungen (236,5, 239,8, 255,5(6) pm) und einer  $\pi$ -Wechselwirkung.

Die Al–Cl-Bindungslänge ist mit 213,6(3) pm typisch für MAlCl<sub>4</sub>-Verbindungen. In diesen (M = Li, Na, K, Rb, Cs, NO, NH<sub>4</sub>) [8] liegen ebenfalls Al–Cl-Abstände von 214–215 pm vor (korrigierte Werte

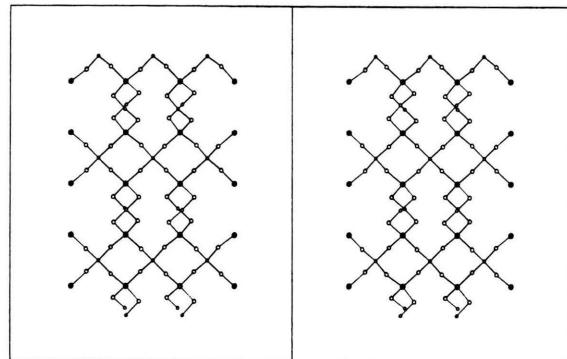


Abb. 1. Stereobild des CuAlCl<sub>4</sub>-Polymers. Schraffierte Kreise Cu, offene Kreise Cl bzw. Al. Einige AlCl<sub>4</sub>-Ionen sind nicht vollständig eingezeichnet.

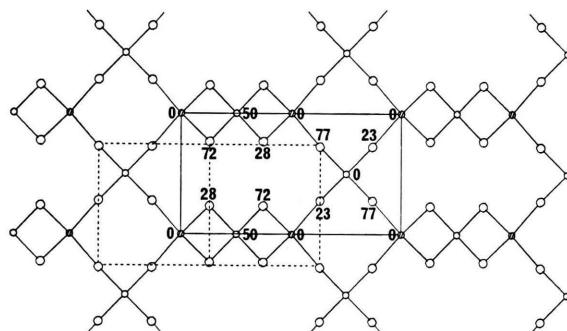


Abb. 2. Projektion der Struktur entlang *x* mit Höhenangaben (/10<sup>-2</sup> *a*) des Zellinhals. Die gestrichelten Linien umrunden zwei fluoritanaloge Zellen (links die HgI<sub>2</sub>-analoge; s. Diskussion).

wegen thermaler Bewegung), obwohl die M–Cl-Abstände wesentlich größer sind (z. B. > 279 pm für M = Na). Bei CuAl<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> [3], dessen AlCl<sub>4</sub>-Ionen zwei endständige Cl-Atome enthalten, sind jedoch die verbrückten Al–Cl-Abstände (220 pm) länger als die endständigen (206, 211 pm).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

\* Die Struktur von CuAlCl<sub>4</sub> ist trotz gegenteiliger Ankündigung dieser Autoren unseres Wissens nicht untersucht worden.

- [1] J. Kendall, E. D. Crittenden und H. K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 963 (1925).
- [2] W. Fichtner und A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **35b**, 170 (1980).
- [3] H. Schäfer, M. Binnewies, R. Laumann und H. Wächter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **461**, 31 (1980).
- [4] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Fourth Edition, Oxford University Press 1975.
- [5] G. A. Jeffrey und M. Vlasse, *Inorg. Chem.* **6**, 396 (1967).
- [6] R. W. Turner und E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1877 (1966).
- [7] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1, Second Edition, Interscience, N.Y. 1963.
- [8] G. Mairesse, P. Barbier und J.-P. Wignacourt, *Acta Crystallogr.* **B 35**, 1573 (1979).