

Darstellung und Kristallstruktur von Kupfer(I)tetrachloroaluminat, CuAlCl_4

Preparation and Crystal Structure of Copper(I) Tetrachloroaluminate, CuAlCl_4

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_4 was prepared from CuCl and AlCl_3 in a quartz tube at 533 K. The crystal structure was determined [$P\bar{4}2c$, $a = 543.0(1)$, $c = 1009.6(1)$ 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 $\bar{4}$ and 222, respectively).

Einleitung

Die Bildung der Verbindung $\text{CuCl} \cdot \text{AlCl}_3$ mit einem Schmelzpunkt von 506 K wurde aufgrund von Gefrierpunktbestimmungen an $\text{CuCl}/\text{AlCl}_3$ -Mischungen postuliert [1]. Eine Untersuchung dieser Verbindung mittels NQR-Spektroskopie [2] zeigte nur eine ^{35}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_3 (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_4 ab. Die Substanz ist sehr hygroskopisch. Zur Röntgenstrukturanalyse wurden in einer Trockenbox Kristalle in Glaskapillaren umgefüllt.

Datensammlung und Strukturlösung

Mit einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer (MoK α , $\lambda = 71,069$ pm) wurden alle 1318 Reflexe mit $h \leq 0$ im Bereich $7^\circ < 2\theta < 55^\circ$ gemessen. Nach Lp- und Absorptionskorrekturen ($\mu = 5,5\ \text{mm}^{-1}$, 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 2θ -Wertenvon 52 starken Reflexen im Bereich $18^\circ < 2\theta < 27^\circ$ berechnet.

Die systematischen Auslöschungen hhl , h ungerade entsprachen den drei möglichen Raumgruppen $P4_2/mmc$, $P4_2mc$, $P\bar{4}2c$. 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 $F_{\text{kor.}} = F/(1 + xF^2/\sin 2\theta)^{1/4}$ ($x = 9,5 \cdot 10^{-5}$) 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_4 , Tetragonal, Raumgruppe $P\bar{4}2c$, $a = 543,0(1)$, $c = 1009,6(1)$ pm, $U = 0,2977\ \text{nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2,59\ \text{Mg m}^{-3}$.

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 Chloratomlagen sind hingegen allgemein. Das Vorliegen nur eines unabhängigen Chloratoms stimmt mit der einzelnen ^{35}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.

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

Atom	x	y	z	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)

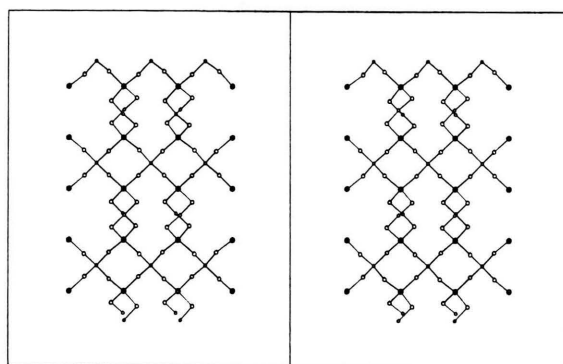
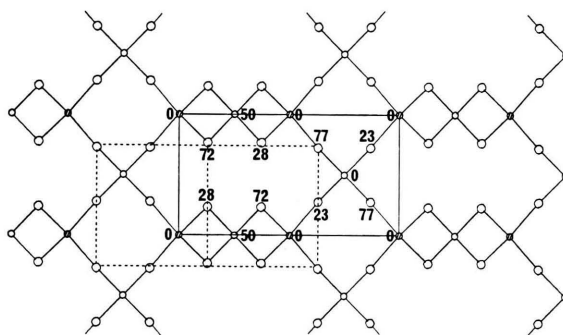
Tab. II. Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$).

Cu—Cl	235,9(3)
Al—Cl	213,6(3)
Cl—Cu—Cl ⁱ	112,7(2); i = $-x, -y, z$
Cl—Cu—Cl ⁱⁱ	107,9(1); ii = $-y, x, 1-z$
Cl—Al—Cl ⁱⁱⁱ	110,6(2); iii = $-x, 1-y, z$
Cl—Al—Cl ^{iv}	107,2(2); iv = $x, 1-y, 0,5-z$
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_2 -Strukturen SiS_2 (Hochdruckform), HgI_2 (rote Form) und ZnCl_2 , bei denen allerdings die Anordnung der Tetraeder anders ist als bei CuAlCl_4 ; z.B. bildet rotes HgI_2 eine Schichtstruktur [5]. In Abb. 2 ist die a -Projektion der CuAlCl_4 -Struktur in zwei fluoritanaloge Zellen unterteilt; eine entspricht rotem HgI_2 [4, S. 138], die zweite jedoch keiner bekannten aus Fluorit abzuleitenden Struktur. Auffällig 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_4 -Gruppen von Kupfer(I)-chlorid, das in der Zinkblendestruktur kristallisiert, ist der entsprechende Wert 234,1 pm [7, S. 110]. Das Benzolderivat $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cu}(\text{AlCl}_4)$ [6] enthält pseudo-tetraedrische Einheiten mit drei Cu—Cl-Bindungen (236,5, 239,8, 255,5(6) pm) und einer π -Wechselwirkung.

Die Al—Cl-Bindungslänge ist mit 213,6(3) pm typisch für MAlCl_4 -Verbindungen. In diesen ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NO}, \text{NH}_4$) [8] liegen ebenfalls Al—Cl-Abstände von 214–215 pm vor (korrigierte Werte

Abb. 1. Stereobild des CuAlCl_4 -Polymers. Schraffierte Kreise Cu, offene Kreise Cl bzw. Al. Einige AlCl_4 -Ionen sind nicht vollständig eingezeichnet.Abb. 2. Projektion der Struktur entlang x mit Höhenangaben ($/10^{-2} a$) des Zellinhalts. Die gestrichelten Linien umranden zwei fluoritanaloge Zellen (links die HgI_2 -analoge; s. Diskussion).

wegen thermaler Bewegung), obwohl die $\text{M}\cdots\text{Cl}$ -Abstände wesentlich größer sind (z. B. > 279 pm für $\text{M} = \text{Na}$). Bei CuAl_2Cl_8 [3], dessen AlCl_4 -Ionen zwei endständige Cl-Atome enthalten, sind jedoch die verbrückten Al—Cl-Abstände (220 pm) länger als die endständigen (206, 211 pm).

* Die Struktur von CuAlCl_4 ist trotz gegenteiliger Ankündigung dieser Autoren unseres Wissens nicht untersucht worden.

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

- [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).