Kristallstruktur und Eigenschaften von Chrom(II)-Tetrachloroaluminat

Crystal Structure and Properties of Chromium(II)-Tetrachloroaluminate

Rainhard Müller[a], Grigori V. Vajenine[b] und Ulrich Keßler[a]

[a] Institut für Anorganische Chemie, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn, Germany

[b] Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart, Germany; Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Germany

Reprint requests to Dr. Ulrich Keßler. Fax: (+49)(0)228/73-5660. E-mail: ukessler@uni-bonn.de

Z. Naturforsch. **2007**, *62b,* 625 – 632; received February 14, 2007

Chromium(II)tetrachloroaluminate can be prepared by reaction of chromium, chromium trichloride and aluminum trichloride in the molar ratio 1 : 1.94 : 5.79 or by reaction of stoichiometric amounts of chromium dichloride and aluminum trichloride. Sublimation of the compound yields phase-pure samples of colourless crystals. $Cr(AlCl_4)_2$ crystallizes in the non-centrosymmetric orthorhombic space group $Pca2_1$ (No. 29), a = 1511.38(3), b = 604.71(1), c = 1301.76(3) pm. The aggregation of $Cr(AlCl_4)_2$ molecules leads to a square-bipyramidal coordination of the chromium atom typical of high-spin d^4 ions due to the Jahn-Teller effect. The relationship to centrosymmetric $Pd(AlCl_4)_2$ ($P2_1/c$) which is built up of similar molecules was established by means of a group-subgroup symmetry tree. The temperature dependence of the magnetic susceptibility agrees with Curie-Weiss behaviour (μ_{eff} = 4.70 μ_B, Θ = −1.3 K).

Key words: Chromium, Tetrachloroaluminate, Crystal Structure, Jahn-Teller Distortion, Group-Subgroup Relations

Einleitung

Die Reaktionen von 3d-Übergangsmetalldichloriden mit Aluminiumtrichlorid sind vor allem von Harald Schäfer [1] im Hinblick auf die Bildung von Gasphasenkomplexen $MCl_2 \cdot n\,AlCl_3$ (n = 2, 3) eingehend untersucht worden. Dabei wurde erkannt, dass Moleküle der Zusammensetzung MAl_2Cl_8 für den chemischen Transport der entsprechenden Dichloride MCl_2 eine herausragende Rolle spielen [2]. Häufig stand die Gewinnung thermodynamischer Daten der Reaktionen $MCl_2(s) + Al_2Cl_6(g) = MAl_2Cl_8(g)$ im Vordergrund der Arbeiten. Bis heute dient der chemische Transport von Übergangsmetalldichloriden mit $AlCl_3$ zu ihrer Reindarstellung.

Die festen Addukte $M(AlCl_4)_2(s)$ wurden dabei jedoch von Schäfer nur in einigen Fällen untersucht (M = Cu, Pd) [3, 4]. Strukturelle Daten anhand von Einkristalluntersuchungen gibt es bisher nur von α'-$Ti(AlCl_4)_2$ [5, 6], β-$Ti(AlCl_4)_2$ [7], $Co(AlCl_4)_2$ [8] und $Cd(AlCl_4)_2$ [9], obwohl Belt und Scott schon 1961 anhand von Pulveruntersuchungen die Existenz einer Reihe von Übergangsmetall-tetrachloroaluminaten nachgewiesen hatten [10].

Im Zuge unserer Arbeiten über Reaktionen von Übergangsmetalldichloriden mit Lewis-Säuren haben wir die Reihe der 3d-Übergangsmetall-tetrachloroaluminate untersucht und die Strukturen der $M(AlCl_4)_2$ mit M = V, Mn, Fe, Ni anhand von Einkristalluntersuchungen aufgeklärt [11]. Wie von Belt und Scott vorhergesagt [10] kristallisieren diese Verbindungen isotyp zur Cobaltverbindung.

Auch für $Cr(AlCl_4)_2$ hatten Belt und Scott anhand des ähnlichen Pulverdiffraktogramms eine zumindest nahe verwandte Struktur vorhergesagt [10]. Absorptionsspektrometrische Untersuchungen von Schäfer *et al.* zur Reaktion $CrCl_2(s) + Al_2Cl_6(g) = CrAl_2Cl_8(g)$ lieferten Informationen über thermodynamische Daten der Reaktion sowie Hinweise auf eine verzerrt-oktaedrische Umgebung des Chromatoms im Gasphasenkomplex $CrAl_2Cl_8$ [12, 13].

Über die Ergebnisse unserer Einkristallstrukturuntersuchung sowie die magnetischen und schwingungs-

0932–0776 / 07 / 0500–0625 $ 06.00 © 2007 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

spektroskopischen Eigenschaften von Chrom(II)-tetrachloroaluminat berichten wir im Folgenden.

Experimenteller Teil

Synthese

Sowohl Aluminiumtrichlorid als auch Chrom(II)-tetrachloroaluminat sind feuchtigkeitsempfindlich. Die Präparation und Handhabung erfolgte daher unter Argon mit gängigen Schlenktechniken bzw. in einem Handschuhkasten (M. Braun, Garching), dessen Atmosphäre ständig auf Verunreinigungen durch Wasser ($\leq$ 1 ppm) und Sauerstoff ($\leq$ 1 ppm) kontrolliert wurde.

Chrom (Merck, Pulver, 99 %), Chromtrichlorid (Aldrich, wasserfrei subl., 99 %) und Chromdichlorid (Alpha, 99.9 %) wurden direkt eingesetzt. Aluminiumtrichlorid (Merck, wasserfrei subl. zur Synthese, 0.05 % Fe) wurde zur Reinigung zweimal unter Zusatz von Aluminiumgrieß in Vakuumampullen sublimiert. Das erhaltene grobkristalline $AlCl_3$ war vollkommen farblos, ein Thiocyanattest auf Eisenverunreinigungen verlief negativ.

Synthesemethode A: 0.0555 g Chrom, 0.3283 g Chromtrichlorid und 0.8247 g Aluminiumtrichlorid (molares Verhältnis 1 : 1.94 : 5.79, $CrCl_3$- und $AlCl_3$-Unterschuss) wurden innig verrieben und das Gemenge in eine Duranglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Nach 40 h bei 250 °C waren nur noch geringe Mengen an violetten Flittern von $CrCl_3$ zu erkennen. Die Ampulle wurde nun exzentrisch in einem Röhrenofen platziert, so dass die Substanz an der heißesten Stelle des Ofens zu liegen kam. Im Temperaturgradienten 235 → 200 °C sublimierte das Produkt im Laufe von vier Tagen auf die kältere Seite der Ampulle. Das $Cr(AlCl_4)_2$ desublimierte phasenrein in Form von millimetergroßen, farblosen Kristallen, die in Schichtdicken ab 5 mm leicht hellblau erscheinen.

Synthesemethode B: Chromdichlorid und Aluminiumtrichlorid wurden im molaren Verhältnis 1 : 2 (Gesamtmasse *ca.* 0.5 g) unter Argon in eine Duranglasampulle eingeschmolzen. Im Temperaturgradienten 200 → 180 °C bildete sich im Verlaufe von zwei Wochen im kälteren Teil der Ampulle phasenreines, einkristallines $Cr(AlCl_4)_2$.

Röntgenographische Untersuchungen

Kristalle von nach Methode A hergestelltem $Cr(AlCl_4)_2$ wurden im Handschuhkasten unter dem Mikroskop ausgesucht und in Glaskapillaren vom Durchmesser 0.3 mm eingeschmolzen. Die Laue-Aufnahme des verwendeten Kristalls zeigte scharfe Reflexe. Die Intensitätsdatensammlung erfolgte auf einem Kappa CCD Diffraktometer (Nonius, Delft). Die Integration der Reflexintensitäten wurde mit dem Programm DENZO [14] durchgeführt. Die Bearbeitung der Daten erfolgte mit Hilfe der Programmsammlung WINGX [15].

Tab. 1. Daten zur Kristallstrukturanalyse von $Cr(AlCl_4)_2$.

Raumgruppe	$Pca2_1$ (Nr. 29)
a [pm]	1511.38(3)
b [pm]	604.71(1)
c [pm]	1301.76(3)
V [10^6 pm^3]; Z	1189.74; 4
$\rho_{Rö}$ [g cm^{-3}]	2.175
Kristallform, -farbe	Quader, farblos
Kristallgröße [mm^3]	$0.2 \times 0.1 \times 0.1$
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung; λ [pm]	MoK_α; 71.073
Messtemperatur [°C]	20
$2\theta_{max}$ [°]	60.04
Gemessene Reflexe	$-21 \leq h \leq 21$; $-8 \leq k \leq 8$; $-18 \leq l \leq 18$
μ [mm^{-1}]	2.846
Absorptionskorrektur	numerisch
Min./max. Transmission	0.588/0.770
Anzahl gemessene Reflexe	44879
Anzahl symmetrieunabh. Reflexe	3482
Anzahl beob. Reflexe [$F_o \geq 4\sigma(F_o)$]	2666
R_{int}; R_σ	0.0631; 0.0289
Anzahl freie Parameter	102
Goodness of fit	1.042
$R1$ [$F_o \geq 4\sigma(F_o)$]; alle Refl.	0.0325; 0.0532
$wR2$[a]	0.0696
BASF	0.36(4)
Min./max. Restelektronendichte [e$^-$ 10^{-6} pm^{-3}]	−0.31; 0.43

[a] $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0250P)^2 + 0.70P]$ mit $P = (\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$.

Tab. 2. Lage- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von $Cr(AlCl_4)_2$.

Atom	x	y	z	U_{eq} [$\times 10^4$ pm^2]
Cr	0.37403(4)	0.24462(9)	0.49921(12)	0.03577(12)
Al1	0.24080(6)	−0.12205(14)	0.59168(13)	0.0332(3)
Cl1	0.36444(9)	0.01679(15)	0.65124(11)	0.0420(4)
Cl3	0.25391(8)	0.01715(13)	0.43720(13)	0.0396(4)
Cl5	0.24589(7)	−0.47147(12)	0.58950(13)	0.0440(4)
Cl7	0.13000(10)	−0.00127(16)	0.66824(17)	0.0512(5)
Al2	0.50746(6)	0.61019(14)	0.40696(13)	0.0328(3)
Cl2	0.38392(9)	0.47144(15)	0.34673(11)	0.0413(4)
Cl4	0.49383(8)	0.47313(15)	0.56232(12)	0.0383(4)
Cl6	0.50283(7)	0.95906(13)	0.40922(13)	0.0446(3)
Cl8	0.61739(11)	0.48641(16)	0.33109(19)	0.0549(5)

Die numerische Absorptionskorrektur anhand der ausgemessenen Kristallgestalt wurde mit dem Programm PLATON [16] durchgeführt. Die systematischen Auslöschungen verwiesen auf die Raumgruppen $Pca2_1$ (Nr. 29) oder *Pcam* (Nr. 57). Der Versuch einer Strukturlösung in *Pcam* schlug fehl, die Strukturlösung und -verfeinerung als Inversionszwilling in $Pca2_1$ gelang problemlos (SHELXS-97, SHELXL-97 [17]). Details zur Messung, Strukturbestimmung und -verfeinerung sind in Tab. 1 zusammengefasst, Lageparameter und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter sind in Tab. 2 wiederge-

geben. Die Erstellung der Grafiken sowie die Berechnung der besten Ebenen und Interplanarwinkel erfolgte mit dem Programm DIAMOND [18].

Es wurde auch ein Kristall von nach Methode B hergestelltem $Cr(AlCl_4)_2$ untersucht. Die Ergebnisse sind im Rahmen der Genauigkeit der Röntgenstrukturanalyse identisch mit den hier vorgestellten.

Zur Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms wurde das $Cr(AlCl_4)_2$ fein verrieben und in Glaskapillaren von 0.3 mm Durchmesser eingeschmolzen. Die Messungen erfolgten mit einem D8 Advance Diffraktometer (Bruker AXS, Karlsruhe) bzw. mit einem STADI-P Diffraktometer (Stoe, Darmstadt) jeweils unter Verwendung von $CuK_{\alpha 1}$-Strahlung (Germaniummonochromator). Die Pulverdiffraktogramme der sublimierten Präparate weisen keine Fremdreflexe, insbesondere auch keine Reflexe von leichtflüchtigem $AlCl_3$ oder möglicherweise transportiertem $CrCl_2$ auf.

Details zu den Röntgenstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, (Fax: +49-7247-808-666; Email: crysdata @fiz-karlsruhe.de, http://www.fiz-informationsdienste.de/en /DB/icsd/depot_anforderung.html) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-416836 ($Cr(AlCl_4)_2$ nach Methode A) und CSD-417005 ($Cr(AlCl_4)_2$ nach Methode B) erhalten werden.

Magnetische Messungen

Die magnetische Suszeptibilität wurde mit einem MPMS SQUID Magnetometer (Quantum Design) an einer Probe (52.0 mg) eines nach Synthesemethode B dargestellten Präparats bei Feldstärken von 1 und 3 Tesla im Temperaturbereich von 2 bis 330 K bestimmt. Zur Bestimmung von μ_{eff} wurden die gemessenen Suszeptibilitätswerte bezüglich der diamagnetischen atomaren Beiträge von -227×10^{-6} emu mol^{-1} korrigiert [19].

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Zur Aufnahme eines Raman-Spektrums wurde die Substanz unter Argon in eine Schmelzkapillare eingeschmolzen. Die Messung erfolgte an einem RFS 100-Gerät (Bruker, Karlsruhe; Nd-YAG-Laser, 1064 nm, 100 mW, Germanium-Detektor, Blende 3.5, Auflösung 2 cm^{-1}).

Zur Aufnahme eines Infrarot-Spektrums wurden 2 mg Substanz mit 150 mg Polyethylenpulver im Handschuhkasten verrieben und daraus ein Pressling angefertigt. Die Messung erfolgte an einem FT-IR-Spektrometer IFS113v (Bruker, Karlsruhe).

Ergebnisse und Diskussion

Charakteristische Baueinheit der Kristallstruktur von $Cr(AlCl_4)_2$ ist das in Abb. 1 dargestellte Molekül

Tab. 3. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $Cr(AlCl_4)_2$.

Cr–Cl1	241.6(2)	Cr–Cl3	241.64(13)
Cr–Cl2	241.74(19)	Cr–Cl4	242.13(13)
Cr–Cl5	284.25(14)	Cr–Cl6	285.37(14)
Al1–Cl7	208.1(2)	Al1–Cl5	211.46(11)
Al1–Cl3	218.9(3)	Al1–Cl1	219.05(16)
Al2–Cl8	207.3(3)	Al2–Cl6	211.10(12)
Al2–Cl2	219.21(16)	Al2–Cl4	219.5(3)
Cl1–Cr–Cl3	84.49(5)	Cl2–Cr–Cl4	84.75(5)
Cl1–Cr–Cl4	95.30(7)	Cl2–Cr–Cl3	95.46(7)
Cl1–Cr–Cl2	179.78(8)	Cl3–Cr–Cl4	179.63(10)
Cl1–Al1–Cl3	95.77(7)	Cl1–Al1–Cl5	110.90(6)
Cl1–Al1–Cl7	112.49(10)	Cl3–Al1–Cl5	111.63(9)
Cl3–Al1–Cl7	112.20(9)	Cl5–Al1–Cl7	112.73(7)
Cl2–Al2–Cl4	96.03(7)	Cl2–Al2–Cl6	111.05(6)
Cl2–Al2–Cl8	111.97(10)	Cl4–Al2–Cl6	111.18(8)
Cl4–Al2–Cl8	112.20(9)	Cl6–Al2–Cl8	113.21(7)

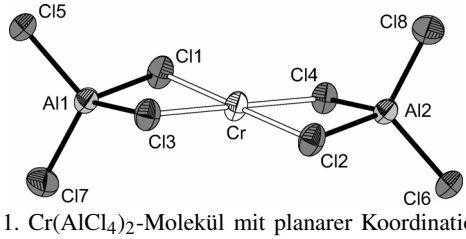

Abb. 1. $Cr(AlCl_4)_2$-Molekül mit planarer Koordination am Chromatom.

der Formelzusammensetzung. Zwei Tetrachloroaluminationen koordinieren zweizähnig an das Chromkation, so dass dieses rechteckig planar von vier Chloratomen umgeben ist (max. Abstand von der besten Ebene durch Cr, Cl1, Cl2, Cl3, Cl4: 0.5 pm bei Cl3 und Cl4). Die Cr–Cl-Abstände sind dabei praktisch gleich lang [241,6(2) bis 242,1(2) pm, s. Tab. 3]. Die $AlCl_4$-Einheiten stehen leicht abgewinkelt zur zentralen $CrCl_4$-Ebene (Interplanarwinkel zu den Ebenen Al1/Cl1/Cl3 und Al2/Cl2/Cl4: 15.4° bzw. 15.7°). Trotz der Lagesymmetrie 1 im Kristall weicht die Struktur des $Cr(AlCl_4)_2$-Moleküls von einer C_{2h}-Symmetrie nur geringfügig ab. Die für das freie Molekül erwartete D_{2h}-Symmetrie wird durch die oben beschriebene Abwinkelung der Tetrachloroaluminationen gebrochen. Quantitativ kann dies durch die mit dem Programm SYMMOL [20] berechneten CSM-Werte (Continuous Symmetry Measure [21]) ausgedrückt werden (C_i: 0.48, C_{2h}: 0.58, D_{2h}: 4.13). Das einzelne Molekül weist also im Rahmen der Genauigkeit der Röntgenstrukturanalyse ein Inversionszentrum auf.

Die Koordination des Chromatoms wird durch zwei weitere Chloratome im Abstand von 284.3(2) bzw. 285.4(2) pm zu einer für d^4-Ionen (high-spin) auf-

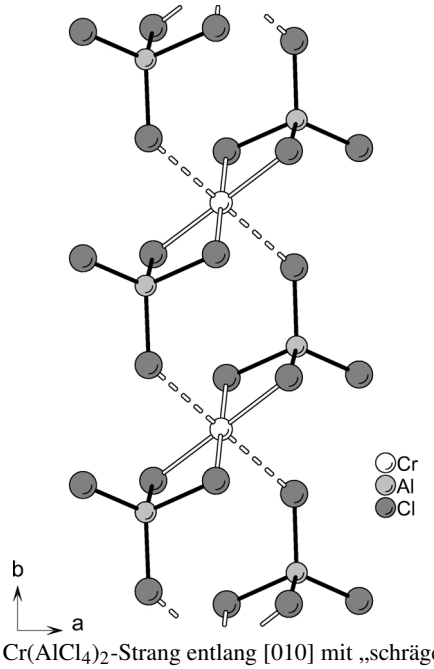

Abb. 2. $Cr(AlCl_4)_2$-Strang entlang [010] mit „schräger" Stapelung der Moleküle (Blickrichtung [001]).

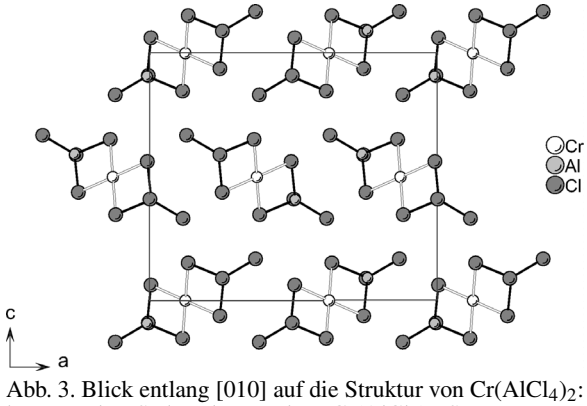

Abb. 3. Blick entlang [010] auf die Struktur von $Cr(AlCl_4)_2$: hexagonale Stabpackung der $Cr(AlCl_4)_2$-Stränge; entlang [100] wechselt die Schrägausrichtung der Moleküle jeweils von einem Strang zum nächsten.

grund des Jahn-Teller-Effekts typischen elongierten quadratischen Bipyramide ergänzt. Diese sekundären Cr–Cl-Kontakte liegen deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von 385 pm (Cr: 205 pm, Cl: 180 pm [22]). Über diese weiteren Bindungen aggregieren die einzelnen Moleküle ähnlich wie in $Pd(AlCl_4)_2$ zu Strängen entlang [010], wobei je zwei Tetrachloroaluminationen zwei Chromatome verbrücken. Die einzelnen Moleküle sind dabei schräg aufeinandergeschichtet (s. Abb. 2).

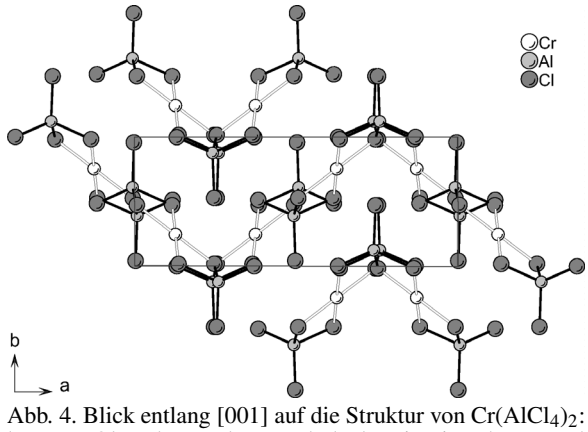

Abb. 4. Blick entlang [001] auf die Struktur von $Cr(AlCl_4)_2$: besetzte Oktaeder- und Tetraederlücken in einer hexagonal dichten Packung von Chloratomen.

Diese Stränge bilden – wie bei der Palladiumverbindung – eine hexagonale Stabpackung (s. Abb. 3). Sie werden untereinander nur über schwache elektrostatische und van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten, wodurch sich die geringe mechanische Belastbarkeit der Kristalle zwanglos erklärt.

Das Fehlen eines Symmetriezentrums in der Struktur ist insofern erstaunlich, als sowohl für die einzelnen $Cr(AlCl_4)_2$-Moleküle als auch für die Stränge entlang [010] die Abweichungen von der Zentrosymmetrie nur gering sind. Der Vergleich mit der Struktur von zentrosymmetrisch kristallisierendem $Pd(AlCl_4)_2$ zeigt zwei Unterschiede. Zum einen sind die Stränge in Bezug auf die schräge Stapelung der Moleküle in $Pd(AlCl_4)_2$ alle gleichsinnig orientiert, während in $Cr(AlCl_4)_2$ die Molekülorientierung innerhalb der Stränge in Richtung [100] abwechselt (s. Abb. 3 und 4). Dies führt zur Verdoppelung der Gitterkonstanten a. Gleichzeitig sind die Stränge in $Cr(AlCl_4)_2$ teilweise gegeneinander um eine halbe Translationsperiode entlang [010] verschoben (s. Abb. 4), wodurch die Inversionssymmetrie verloren geht. Im Wesentlichen ist $Cr(AlCl_4)_2$ somit isotyp mit α'-$Ti(AlCl_4)_2$, in dem die Ti^{2+}-Kationen jedoch nahezu unverzerrt koordiniert vorliegen.

Ein anderer Zugang zum Verständnis der Struktur von Chrom(II)-tetrachloroaluminat besteht darin, sie als hexagonal dichte Packung der Chloratome mit geordneter Besetzung von Oktaeder- und Tetraederlücken aufzufassen. Dies ist auch für alle anderen $M(AlCl_4)_2$ mit (verzerrt-)oktaedrisch koordiniertem M^{2+}-Kation (M = Mg, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Cd) möglich. Dabei liegen im Fall von $Cr(AlCl_4)_2$ die hexagonalen Schichten von Chloratomen senk-

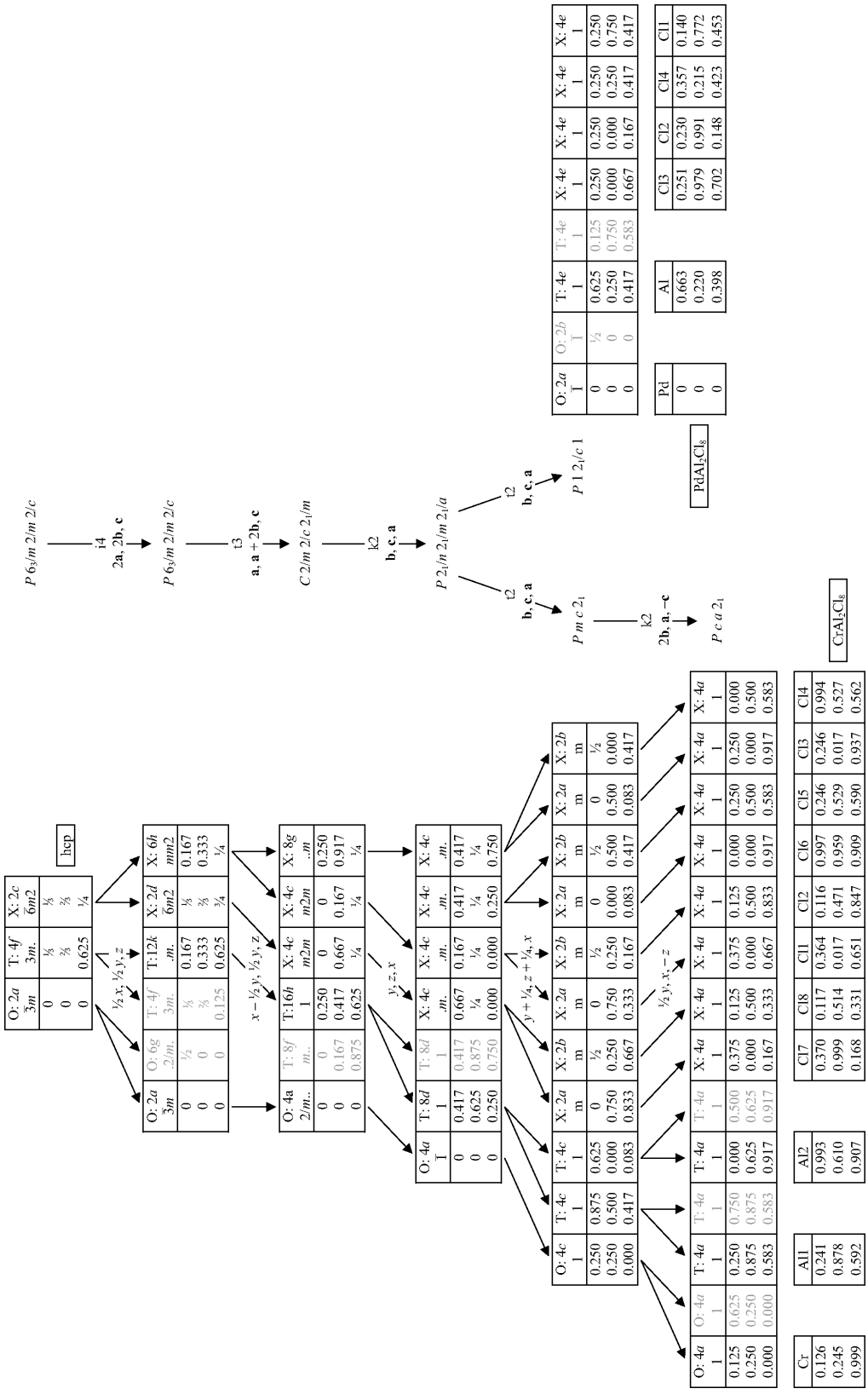

Abb. 5. Symmetriestammbaum nach Bärnighausen zur Ableitung der Strukturen von $Cr(AlCl_4)_2$ und $Pd(AlCl_4)_2$ von der hexagonal dichten Packung.

recht zur Richtung der $CrAl_2Cl_8$-Stränge (s. Abb. 4), die Schichtabfolge ist AB. In allen Zwischenschichten werden geordnet ein Achtel der Oktaederlücken durch Chromatome und ein Achtel der Tetraederlücken durch Aluminiumatome besetzt. Die quantitative Auswertung dieser Strukturbeziehungen führt zum in Abb. 5 dargestellten Symmetriestammbaum nach Bärnighausen [23]. Die „Abzweigung" von *Pnma* nach $P2_1/c$ führt zur $Pd(AlCl_4)_2$-Struktur. Die Verwandtschaft der Strukturen von $Cr(AlCl_4)_2$ und $Pd(AlCl_4)_2$ kann also auf den größtenteils gemeinsamen Stammbaum bei der Ableitung von der hexagonal dichten Kugelpackung zurückgeführt werden. Die Differenzen der in $Cr(AlCl_4)_2$ gefundenen zu den mittels Symmetriereduktion berechneten „idealen" Atompositionen sind – im Einklang mit dem Symmetrieprinzip – trotz der erheblichen Verzerrung der Chromkoordination durchweg gering (s. Abb. 5).

Die Lückenbesetzung der Zwischenschichten in $Cr(AlCl_4)_2$ ist im Vergleich zu den Verhältnissen bei anderen $M(AlCl_4)_2$-Verbindungen ungewöhnlich, da hier in *jeder* Zwischenschicht Oktaeder- *und* Tetraederlücken besetzt werden. Diese Art der „gemischten" Lückenbesetzung findet sich sonst nur bei der Cadmiumverbindung und in α'-$Ti(AlCl_4)_2$. Interessanterweise sind außer $Cd(AlCl_4)_2$ und α'-$Ti(AlCl_4)_2$ keine weiteren nicht-zentrosymmetrisch kristallisierenden Beispiele des Typs $M(AlCl_4)_2$ bekannt. Die strukturchemische Ursache dieses Zusammenhangs ist noch unklar. Ebenfalls offen ist noch, warum bisher keine $M(AlCl_4)_2$-Struktur bekannt ist, die von der kubisch dichten Packung ableitbar wäre.

Die Vielfalt der realisierten Strukturen bei Verbindungen der Formel $M(AlCl_4)_2$ mit (verzerrt-)oktaedrisch koordiniertem Kation M^{2+} lässt darauf schließen, dass die energetischen Unterschiede der verschiedenen Strukturtypen gering sind. Es sollte daher nicht verwundern, wenn neben α-/α'-/β-$Ti(AlCl_4)_2$ bei weiteren Verbindungen dieser Reihe polymorphe Formen entdeckt würden.

Das Pulverdiffraktogramm von $Cr(AlCl_4)_2$ (s. Abb. 6) weist unabhängig von der Präparation die Besonderheit auf, dass Reflexe mit ungeradem *h* wie 111, 121, 311 oder 131 in unterschiedlichem Maße schwächer als aufgrund der Einkristallstruktur berechnet und breiter als die übrigen Reflexe gemessen werden. Möglicherweise führt das Verreiben der weichen Substanz bei der Probenpräparation zu einer teilweisen Verschiebung der Stränge entlang [010], so dass die Alternanz der Stränge entlang [100], die zur Verdoppelung der *a*-Achse führt, lokal aufgehoben ist.

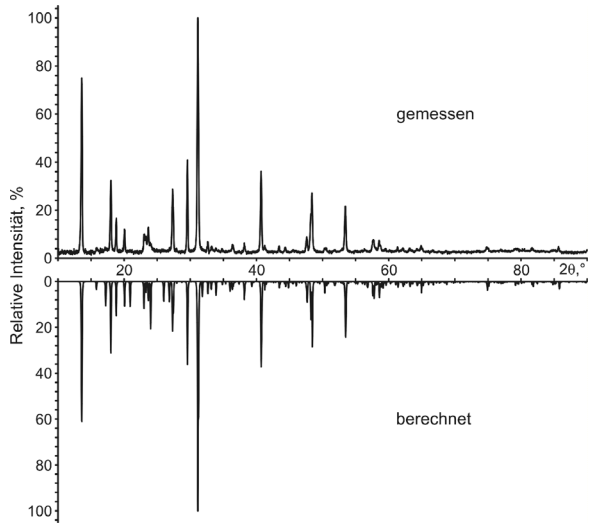

Abb. 6. Pulverdiffraktogramm von $Cr(AlCl_4)_2$ ($CuK_{\alpha 1}$): Reflexe mit ungeradem *h* werden breiter und schwächer gemessen als aufgrund der Einkristallstruktur berechnet.

Magnetochemische Untersuchungen

Die Suszeptibilitätsmessungen (s. Abb. 7) zeigen ein für d^4-Ionen (high-spin) typisches magnetisches Verhalten an. Im Bereich oberhalb 25 K zeigt $Cr(AlCl_4)_2$ Curie-Weiss-Verhalten mit einem gegenüber dem spin-only-Wert von 4.90 μ_B etwas reduzierten effektiven magnetischen Moment von 4.70 μ_B und einer Weiss-Konstante Θ von -1.3 K. Vergleichbare

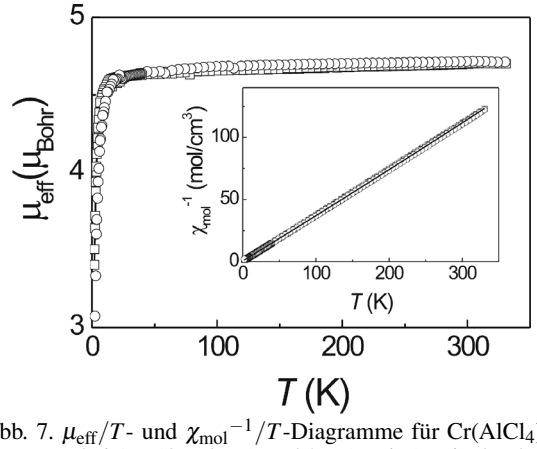

Abb. 7. μ_{eff}/T- und $\chi_{mol}{}^{-1}/T$-Diagramme für $Cr(AlCl_4)_2$, gemessen bei 1 T (Quadrate) und 3 T (Kreise). Die durchgezogene Linie im $\chi_{mol}{}^{-1}/T$-Diagramm entspricht einem Fit gemäß dem Curie-Weiss-Gesetz.

IR	Raman
346 m	347 s
303 vs, br	
250 w, br, sh	255 w
226 vw	
210 m	205 w
201 vw, sh	200 w
169 s	174 w
160 s	165 w
148 m	
136 m	141 w

Tab. 4. Lage [cm^{-1}] und Intensität der Schwingungsbanden von $Cr(AlCl_4)_2$.

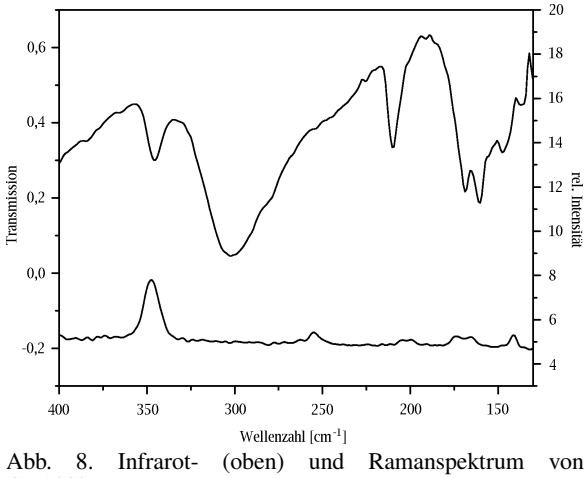

Abb. 8. Infrarot- (oben) und Ramanspektrum von $Cr(AlCl_4)_2$.

Werte kennt man von anderen Verbindungen mit nicht wechselwirkenden Cr^{2+}-Ionen wie $Cr[H_3N–C_2H_4–PO_3)Cl(H_2O)]$ (μ_{eff} = 4.7 μ_B, Θ = −2.2 K) [24]. In der μ_{eff}/T-Auftragung erkennt man allerdings unterhalb von 25 K einen starken Abfall des magnetischen Moments. Bei 2 K beträgt μ_{eff} nur noch 3.1 μ_B. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in einer Aufspaltung des Grundterms aufgrund der tetragonalen Verzerrung durch den Jahn-Teller-Effekt ($O_h \rightarrow D_{4h}$: $^5E_g \rightarrow {}^5A_{1g} + {}^5B_{1g}$) [25]. Für oktaedrisch koordinierte Cr^{2+}-Ionen (high-spin) wurden analoge μ_{eff}/T-Kurven berechnet [26], bei denen die für das starke Absinken von μ_{eff} bei niedriger Temperatur verantwortliche Aufspaltung des ^5E_g-Grundterms durch Einmischung höherer Terme über die Spin-Bahn-Wechselwirkung erklärt wurde.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Infrarot- und Ramanspektren von $Cr(AlCl_4)_2$ sind in Abb. 8 wiedergegeben, Tab. 4 enthält Listen der Bandenlagen. Charakteristisch ist die Bande bei 347 cm^{-1}, die der symmetrischen Streckschwingung des Tetrachloroaluminations zuzuordnen ist. Die weiteren Banden sind unspezifisch, was aufgrund der polymeren Struktur der Verbindung zu erwarten war.

Dank

R. M. und U. K. danken Herrn Prof. J. Beck für seine wohlwollende Unterstützung und Herrn Dr. J. Daniels für die Datensammlung am Kappa-CCD-Diffraktometer. G. V. dankt Herrn Prof. A. Simon für seine wohlwollende Unterstützung, Herrn Dr. C. Hoch und Herrn H. Gärttling für die Datensammlung am IPDS-Diffraktometer, Frau E. Brücher für die Durchführung und Herrn Dr. R. K. Kremer für die Auswertung der Suszeptibilitätsmessung sowie der Alexander von Humboldt Stiftung für finanzielle Unterstützung durch einen Sofja Kovalevskaja Forschungspreis.

[1] H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 775.
[2] H. Schäfer, M. Binnewies, W. Domke, J. Karbinski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *403*, 116.
[3] H. Schäfer, M. Binnewies, R. Laumanns, H. Wächter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *461*, 31.
[4] W. Lenhard, H. Schäfer, H.-U. Hürter, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *482*, 19.
[5] S. I. Troyanov, V. B. Rybakov, V. M. Ionov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1990**, *35*, 494; translated from *Zh. Neorg. Khim.* **1990**, *35*, 882.
[6] S. I. Troyanov, *Vestn. Mosk. Gos. Univ., Ser. 2, Khim.* **1991**, *32*, 50.
[7] S. I. Troyanov, *Z. Neorg. Khim.* **1992**, *37*, 266.
[8] J. A. Ibers, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 967.
[9] T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *548*, 45.
[10] R. F. Belt, H. Scott, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1785.
[11] VAl_2Cl_8: U. Keßler, R. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, eingereicht; $MnAl_2Cl_8$, $FeAl_2Cl_8$, $NiAl_2Cl_8$: in Vorbereitung.
[12] H. Schäfer, W. Lenhard, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *482*, 163.
[13] M. Aits, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *408*, 37.
[14] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzymology* **1997**, *276* (Macromolecular Crystallography, Part A), 307.
[15] L. J. Farrugia, WINGX 1.64.05, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
[16] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht (The Netherlands) **2000**. See also: A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, C34.
[17] G. M. Sheldrick, SHELXS/L-97, Programs for the Solution and Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.

[18] a) K. Brandenburg, Diamond 2.1e, Crystal Impact GbR, Bonn (Germany) **2001**; b) K. Brandenburg, Diamond 3.1a, Crystal Impact GbR, Bonn (Germany), **2005**.
[19] P. W. Selwood, Magnetochemistry, 2nd ed., Interscience, New York **1956**.
[20] T. Pilati, A. Forni, *J. Appl. Crystallogr*. **1998**, *31*, 503.
[21] H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc*. **1993**, *115*, 8278.
[22] S. S. Batsanov, *Inorg. Mater*. **2001**, *37*, 871.
[23] H. Bärnighausen, *MATCH*, *Commun. Math. Chem*. **1980**, *9*, 139.
[24] E. M. Bauer, C. Bellitto, M. Colapietro, G. Portalone, G. Righini, *Inorg. Chem*. **2003**, *42*, 6345.
[25] E. König, S. Kremer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*. **1972**, *76*, 870.
[26] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **1999**, pp. 250.