Die Kristallstrukturen von $Ni(AlCl_4)_2$, $Ni(GaCl_4)_2$ und $Na[Ni(AlCl_4)_3]$

Crystal Structures of $Ni(AlCl_4)_2$, $Ni(GaCl_4)_2$ and $Na[Ni(AlCl_4)_3]$

Ulrich Keßler und Rainhard Müller

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

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

Z. Naturforsch. **2007**, *62b,* 1052 – 1058; received April 5, 2007

The crystal structures of $Ni(AlCl_4)_2$, $Ni(GaCl_4)_2$ and $Na[Ni(AlCl_4)_3]$ were determined by single crystal X-ray structure analysis. $Ni(AlCl_4)_2$ and $Ni(GaCl_4)_2$ are isotypic and crystallize in the $Co(AlCl_4)_2$ structure type ($I2/c$, a = 1276.40(9)/1268.48(7), b = 771.41(5)/757,74(3), c = 1145.47(8)/1154.34(7) pm, β = 92.067(3)/91.778(4)°, Z = 4). The structure contains chains of $NiCl_6$ octahedra and $AlCl_4/GaCl_4$ tetrahedra linked by corners and edges.

$Na[Ni(AlCl_4)_3]$ represents a new structure type ($P2_1/c$, a = 1356.34(6), b = 1200.82(6), c = 1213.31(6) pm, β = 105.647(6)°, Z = 4). Its characteristic feature is the chiral $[Ni(AlCl_4)_3]^-$ anion which is found here for the first time. The tetrachloroaluminate ions serve as bidentate ligands leading to an octahedral coordination of the nickel atom.

Key words: Nickel, Tetrachloroaluminate, Tetrachlorogallate, Crystal Structure

Einleitung

Nickeldichlorid weist im Vergleich zu den Dichloriden MCl_2 der Nachbarelemente (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu) eine geringere Reaktivität auf. Dies drückt sich unter anderem in der geringen Anzahl der formal durch Säure-Base-Reaktion gebildeten ternären Chloride aus. Während z. B. $MnCl_2$ mit den Alkalihalogeniden ACl (A = Li, Na, K, Rb, Cs) Verbindungen mit acht verschiedenen Zusammensetzungen von AMn_4Cl_9 bis A_6MnCl_8 bildet [1 – 5], sind an entsprechenden Nickelverbindungen nur $ANiCl_3$ (A = K, Rb, Cs) [6 – 8] und bei Raumtemperatur metastabiles Cs_3NiCl_5 [9] bekannt. Ternäre Nickelverbindungen $Li_xNi_yCl_{x+2y}$ bzw. $Na_xNi_yCl_{x+2y}$ konnten bisher nicht erhalten werden. Dies ist insofern erstaunlich, da Ni^{2+} den kleinsten Ionenradius der M^{2+}-Kationen der 3d-Übergangsmetalle aufweist und daher in Reaktionen mit (Chlorid-)Basen am leichtesten reagieren sollte.

Aus diesem Grunde erscheint die Tatsache nicht unerwartet, dass die Darstellung von $Ni(AlCl_4)_2$ bisher nicht in größeren Mengen gelungen ist, da hier zwei Lewis-saure Chloride zur Reaktion gebracht werden müssen. Im Gegensatz dazu bilden sich die analogen Verbindungen $M(AlCl_4)_2$ der benachbarten 3d-Metalle (M = Ti [10], V [11], Cr [12], Mn, Fe [13], Co [14] und Cu [15]) bereitwillig durch Reaktion des entsprechenden Dichlorids mit Aluminiumtrichlorid und lassen sich phasenrein darstellen.

Brynestad *et al.* berichteten über die Bildung von $Ni(AlCl_4)_2$ in Form weniger orangefarbener Nadeln beim Abkühlen einer $NiCl_2$-enthaltenden $AlCl_3$-Schmelze [16]. Anhand der an einer solchen Nadel bestimmten Gitterparameter schlossen sie auf Isotypie zu $Co(AlCl_4)_2$, konnten jedoch keine vollständige Strukturanalyse durchführen. Außerdem geben sie an, dass $Ni(AlCl_4)_2$ (s) unterhalb 200 °C die stabile feste Phase im System $NiCl_2/AlCl_3$ sei.

Im Gegensatz zu festem Nickel(II)-tetrachloroaluminat ist das Gasphasenmolekül $Ni(AlCl_4)_2$ (g) gut untersucht, vor allem im Zusammenhang mit dem chemischen Transport von $NiCl_2$ durch $AlCl_3$ [17]. Zur Anwendung kamen dabei vor allem massenspektrometrische [18] sowie UV/vis-spektroskopische Methoden [19 – 21].

Im Folgenden wird über die Darstellung von zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristallen sowie über die daran bestimmten Strukturen von $Ni(AlCl_4)_2$, $Ni(GaCl_4)_2$ und $Na[Ni(AlCl_4)_3]$ berichtet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mittels Standard-Schlenk-Techniken unter sorgfältig getrocknetem Argon bzw. in einem

0932–0776 / 07 / 0800–1052 $ 06.00 © 2007 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Daten zur Kristallstrukturanalyse von $Ni(AlCl_4)_2$, $Ni(GaCl_4)_2$ und $Na[Ni(AlCl_4)_3]$.

Summenformel	$Ni(AlCl_4)_2$	$Ni(GaCl_4)_2$	$Na[Ni(AlCl_4)_3]$
Kristallform, -farbe	Quader, orange	Nadel, orange	Quader, orange
Kristallgröße [mm^3]	$0.12 \times 0.10 \times 0.10$	$0.26 \times 0.02 \times 0.02$	$0.20 \times 0.18 \times 0.14$
Raumgruppe	$I2/c$ (Nr. 15)	$I2/c$ (Nr. 15)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
a [pm]	1276.40(9)	1268.48(7)	1356.33(2)
b [pm]	771.41(5)	757.74(3)	1200.80(2)
c [pm]	1145.47(8)	1154.34(7)	1213.30(1)
β [°]	92.067(3)	91.778(4)	105.647(1)
V [$\times 10^6$ pm^3]; Z	1127.13(13); 4	1108.99(10); 4	1902.85(5); 4
$\rho_{Rö}$ [g cm^{-3}]	2.34	2.89	2.05
Datensammlung			
Diffraktometer		— Nonius Kappa-CCD —	
Monochromator		— Graphit —	
Röntgenstrahlung; λ [pm]		— MoK_α; 71.073 —	
Messtemperatur	20 °C	−70 °C	20 °C
$2\theta_{max}$ [°]	48.26	55.12	65.80
gemessene Reflexe	$-14 \le h \le 14$	$-16 \le h \le 16$	$-20 \le h \le 20$
	$-8 \le k \le 8$	$-9 \le k \le 9$	$-16 \le k \le 16$
	$-13 \le l \le 13$	$-15 \le l \le 15$	$-18 \le l \le 17$
μ [mm^{-1}]	3.7	8.4	2.8
Absorptionskorrektur		— semiempirisch (Multiscan) —	
min./max. Transmission	0.550/0.669	0.415/0.719	0.658/0.812
Anz. gemessene Reflexe	17439	17108	49164
Anz. symmetrieunabh. Refl.	871	1276	6558
Anz. beob. Refl. [$F_o \ge 4\sigma(F_o)$]	642	993	3954
R_{int}; R_σ	0.0945; 0.0453	0.0800; 0.0288	0.0557; 0.0475
Strukturverfeinerung			
Anz. freie Parameter	51	52	155
R_1 [$F_o \ge 4\sigma(F_o)$; alle Refl.]	0.0437; 0.0680	0.0410; 0.0638	0.0392; 0.0943
wR_2	0.0800	0.0735	0.0911
Gewichtung w	$1/[\sigma^2(F_o^2)+8.72P]$[a]	$1/[\sigma^2(F_o^2)+17.10P]$[a]	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0344P)^2+0.92P]$[a]
Goodness of fit	1.130	1.265	1.026
min./max. Restel.-dichte [e^- 10^{-6} pm^{-3}]	−0.48/0.45	−0.75/0.70	−0.53/0.74

[a] $P = (\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$.

Handschuhkasten mit Mikroskop der Fa. M. Braun, Garching, durchgeführt. $AlCl_3$ (Merck) wurde vor Verwendung zweimal unter Zusatz von Al-Grieß in Vakuumampullen sublimiert. Das verwendete Präparat war vollkommen farblos. Eine wässrige Lösung davon ergab auch nach längerem Stehen an der Luft bei Zugabe von Thiocyanat keine Rotfärbung. $GaCl_3$ (Aldrich, 99.99 %) wurde direkt verwendet. $NbCl_5$ (Merck, ≥ 98 %) wurde vor Gebrauch zweimal in Vakuumampullen sublimiert. $NiCl_2$ wurde aus einmal umkristallisiertem $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (Riedel-de Haën, 99.7 %) durch Reaktion mit frisch destilliertem Thionylchlorid (Merck, ≥ 99 %) hergestellt und anschließend 16 h bei 300 °C im Feinvakuum getrocknet. Nickel-Pulver (Acros, 99.9 %) wurde direkt verwendet. NaCl (Merck, *p. a.*, ≥ 99 %) wurde vor Gebrauch fein zerrieben und 16 h bei 300 °C im Feinvakuum getrocknet.

Einige Einkristalle von $Ni(AlCl_4)_2$ entstanden durch Reaktion von 0.2996 g $NbCl_5$, 0.1748 g Ni und 0.5866 g $AlCl_3$ (molares Verhältnis 1 : 2.7 : 4.0) bei 150 °C. Die Kristalle waren auf dem Nickelpulver aufgewachsen. Am kälteren Ende der Ampulle schieden sich dabei braune Kristalle ab, die aufgrund ihres Habitus als $NbCl_4$ anzusehen sind. Einige Kristalle von $Ni(GaCl_4)_2$ wurden bei der Reaktion von $NiCl_2$ mit $GaCl_3$ aus der Gasphase abgeschieden. Dazu wurden 122.4 mg $NiCl_2$ und 650.1 mg $GaCl_3$ (molares Verhältnis 1 : 3.91) in einer Duranglasampulle fünf Tage lang auf 200 °C erhitzt. Dabei entstand eine orangefarbene Lösung, in der sich allerdings der größte Teil des Nickelchlorids nicht gelöst hatte. Nach dem Abkühlen auf 80 °C wurde die Ampulle einem Temperaturgradienten 80 → 25 °C ausgesetzt. Dabei schieden sich am Ampullenende bei 25 °C farbloses $GaCl_3$, *ca.* 2 cm davor (etwa bei 50 °C) einige orangefarbene Kristalle von $Ni(GaCl_4)_2$ ab. Der größte Teil des eingesetzten $NiCl_2$ verblieb bei 80 °C unreagiert.

Einige Kristalle von $Na[Ni(AlCl_4)_3]$ kristallisierten aus einer $NiCl_2$-haltigen $NaAlCl_4$-Schmelze. Dazu wurden 0.1270 g NaCl, 0.2781 g $NiCl_2$ und 0.6635 g $AlCl_3$ (molares Verhältnis 1 : 1 : 2.3) in einer Duranglasampulle auf 200 °C erhitzt. Dabei entstand eine orangefarbene Schmelze, in der sich der größte Teil des Nickelchlorids jedoch nicht lös-

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von $Ni(AlCl_4)_2$ und $Ni(GaCl_4)_2$.

Atom	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
$Ni(AlCl_4)_2$					
Ni	4*e*	1/2	0.50014(18)	3/4	0.0322(4)
Al	8*f*	0.58627(16)	0.7478(3)	0.55247(15)	0.0327(5)
Cl1	8*f*	0.65881(15)	0.9780(3)	0.60520(15)	0.0477(5)
Cl2	8*f*	0.58525(14)	0.7321(3)	0.36456(13)	0.0382(5)
Cl3	8*f*	0.43011(13)	0.7213(3)	0.61841(13)	0.0379(5)
Cl4	8*f*	0.65397(13)	0.5104(3)	0.63419(11)	0.0201(3)
$Ni(GaCl_4)_2$					
Ni	4*e*	1/2	0.49540(15)	3/4	0.0162(3)
Ga	8*f*	0.58576(5)	0.75121(10)	0.55206(5)	0.0170(2)
Cl1	8*f*	0.66271(12)	0.9881(3)	0.60755(12)	0.0266(4)
Cl2	8*f*	0.58639(11)	0.7403(3)	0.36179(10)	0.0203(3)
Cl3	8*f*	0.42805(11)	0.7206(2)	0.62131(12)	0.0207(4)
Cl4	8*f*	0.65438(11)	0.5104(3)	0.63419(11)	0.0201(3)

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von $Na[Ni(AlCl_4)_3]$.

Atom	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Na	4*e*	0.29230(10)	0.20743(14)	0.51786(14)	0.0805(5)
Ni	4*e*	0.21337(2)	0.73919(3)	0.25897(3)	0.03602(10)
Al1	4*e*	0.39077(6)	0.92191(7)	0.32383(7)	0.04196(19)
Cl1	4*e*	0.27741(6)	0.88785(6)	0.16396(6)	0.05117(18)
Cl2	4*e*	0.31985(5)	0.82717(6)	0.43367(6)	0.04877(17)
Cl3	4*e*	0.40391(7)	1.09267(7)	0.36429(9)	0.0718(3)
Cl4	4*e*	0.53046(5)	0.85134(7)	0.31282(8)	0.0594(2)
Al2	4*e*	0.27907(6)	0.48658(7)	0.32691(7)	0.0432(2)
Cl5	4*e*	0.35332(5)	0.61366(6)	0.25096(6)	0.04712(17)
Cl6	4*e*	0.16203(5)	0.59146(6)	0.36525(6)	0.04515(16)
Cl7	4*e*	0.37711(6)	0.41424(7)	0.47468(8)	0.0653(3)
Cl8	4*e*	0.20755(6)	0.36518(8)	0.20688(9)	0.0729(3)
Al3	4*e*	−0.02061(6)	0.74750(7)	0.11097(7)	0.04311(19)
Cl9	4*e*	0.11136(5)	0.66855(6)	0.07536(6)	0.04852(17)
Cl10	4*e*	0.06021(5)	0.83935(6)	0.26241(6)	0.04809(17)
Cl11	4*e*	−0.12029(6)	0.62390(7)	0.14303(8)	0.0673(3)
Cl12	4*e*	−0.10171(7)	0.85476(7)	−0.01814(7)	0.0662(3)

te. Beim langsamen Abkühlen der Schmelze kristallisierten unterhalb 140 °C einige orangefarbene Kristalle von $Na[Ni(AlCl_4)_3]$ aus. Nach Erstarren der Schmelze (130 °C) konnten die Kristalle aus dem Schmelzkuchen herausgebrochen werden.

Einkristalle von $Ni(AlCl_4)_2$ und $Na[Ni(AlCl_4)_3]$ für die Strukturanalyse wurden im Handschuhkasten selektiert und in Glaskapillaren (Durchmesser 0.3 mm) eingeschmolzen. Einkristalle von $Ni(GaCl_4)_2$ wurden mit trockenem Perfluorpolyether überschichtet, selektiert und im eingefrorenen Perfluorpolyethertropfen bei −70 °C vermessen.

Die Intensitätsdatensammlungen erfolgten auf einem Kappa CCD Diffraktometer (Nonius, Delft) mit Hilfe des Programms COLLECT [22]. Die Integration der Reflexintensitäten wurde mit den Programmen DENZO ($Ni(AlCl_4)_2$, $Na[Ni(AlCl_4)_3]$) [23] bzw. EVAL ($Ni(GaCl_4)_2$) [24] durchgeführt, die Gitterkonstantenverfeinerung mit den Programmen SCALEPACK ($Ni(AlCl_4)_2$, $Na[Ni(AlCl_4)_3]$) [23] bzw. DIRAX ($Ni(GaCl_4)_2$) [25]. Die Bearbeitung der Daten erfolgte mit Hilfe der grafischen Oberfläche WINGX [26]. Die semiempirische Absorptionskorrektur anhand der Intensitäten mehrfach gemessener Reflexe (Multiscan-Absorptionskorrektur) wurde mit dem Programm PLATON [27] durchgeführt. Im Falle von $Ni(AlCl_4)_2$ und $Ni(GaCl_4)_2$ erfolgte die Strukturverfeinerung (SHELXL-97 [28]) unter Ausnutzung der Isotypie zu $Co(AlCl_4)_2$ in der Raumgruppe $I2/c$ (Nr. 15) mit den Atompositionen von $Co(AlCl_4)_2$ [14]. Im Falle von $Na[Ni(AlCl_4)_3]$ verwiesen die systematischen Auslöschungen auf die Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Die Strukturlösung mittels Direkter Methoden sowie die Strukturverfeinerung gelangen problemlos (SHELXS-97, SHELXL-97 [28]). Die Erstellung der Grafiken erfolgte mit dem Programm DIAMOND [29]. Details zu Messung, Strukturbestimmung und -verfeinerung der drei Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefasst, Lageparameter und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter sind in Tab. 2 bzw. 3 wiedergegeben.

Details zur Röntgenstrukturanalyse 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-417872 ($Ni(AlCl_4)_2$), CSD-417870 ($Ni(GaCl_4)_2$) bzw. CSD-417871 ($Na[Ni(AlCl_4)_3]$) erhalten werden.

Ergebnisse und Diskussion

Wenige orangefarbene Einkristalle von $Ni(AlCl_4)_2$ konnten bei der Reaktion von Nickel-Pulver mit $NbCl_5$ und $AlCl_3$ erhalten werden. Der quaderförmige Habitus der Kristalle ist insofern ungewöhnlich, als bei Verbindungen des $Co(AlCl_4)_2$-Typs – zumindest bei der Abscheidung aus der Gasphase – bisher nur nadelförmige Kristalle gefunden wurden.

Die $Ni(AlCl_4)_2$-Kristalle waren auf dem Nickelpulver aufgewachsen. Das Vorliegen braunroter Kristalle mit $NbCl_4$-typischem Habitus auf der während der Reaktion kälteren Seite der Ampulle deutet darauf hin, dass die $Ni(AlCl_4)_2$-Kristalle das Produkt der Reaktion $Ni + 2\,NbCl_5 + 2\,AlCl_3 \rightarrow Ni(AlCl_4)_2 + 2\,NbCl_4$ sind.

Versuche zur direkten Darstellung von $Ni(AlCl_4)_2$ aus $NiCl_2$ und $AlCl_3$ verliefen erfolglos. In der Aluminiumchloridschmelze löst sich bei 200 °C ein geringer Teil des Nickelchlorids, erkennbar an der Orangefärbung der Lösung. Beim langsamen Abkühlen der Lösung trennen sich $NiCl_2$ und $AlCl_3$ jedoch wieder. Nur durch Abschrecken der Schmelze erhält man neben kristallinem $AlCl_3$ wenige sehr dünne oran-

Tab. 4. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) in $Ni(AlCl_4)_2$ und $Ni(GaCl_4)_2$.

Symmetriecodes: a: $1-x$, $1-y$, $1-z$; b: x, $1-y$, $0.5+z$; c: $1-x$, y, $1.5-z$.

$Ni(AlCl_4)_2$					
Ni–Cl4	240.95(16)	Cl2a–Ni–Cl2b	86.13(9)	Cl3–Ni–Cl3c	90.59(9)
Ni–Cl3	242.50(19)	Cl2a–Ni–Cl3	92.01(5)	Cl3–Ni–Cl4	84.85(6)
Ni–Cl2a	245.2(2)	Cl2a–Ni–Cl3c	173.11(6)	Cl3c–Ni–Cl4c	90.72(6)
		Cl2a–Ni–Cl4	95.87(6)	Cl4–Ni–Cl4c	173.70(12)
		Cl2–Ni–Cl4c	88.74(6)		
Al–Cl1	208.2(3)	Cl1–Al–Cl2	108.93(11)	Cl2–Al–Cl3	111.74(11)
Al–Cl2	215.6(3)	Cl1–Al–Cl3	112.62(11)	Cl2–Al–Cl4	112.02(11)
Al–Cl4	216.7(3)	Cl1–Al–Cl4	113.91(11)	Cl3–Al–Cl4	97.32(10)
Al–Cl3	217.7(3)				
$Ni(GaCl_4)_2$					
Ni–Cl4	240.78(13)	Cl2a–Ni–Cl2b	86.05(8)	Cl3–Ni–Cl3c	90.43(8)
Ni–Cl3	242.23(17)	Cl2a–Ni–Cl3	92.11(5)	Cl3–Ni–Cl4	85.63(5)
Ni–Cl2a	244.30(18)	Cl2a–Ni–Cl3c	173.35(5)	Cl3c–Ni–Cl4c	90.56(5)
		Cl2a–Ni–Cl4	95.76(5)	Cl4–Ni–Cl4c	174.60(10)
		Cl2a–Ni–Cl4c	88.20(5)		
Ga–Cl1	212.15(18)	Cl1–Ga–Cl2	108.84(6)	Cl2–Ga–Cl3	112.27(6)
Ga–Cl2	219.74(14)	Cl1–Ga–Cl3	112.76(6)	Cl2–Ga–Cl4	112.84(6)
Ga–Cl4	221.17(16)	Cl1–Ga–Cl4	113.97(6)	Cl3–Ga–Cl4	95.79(6)
Ga–Cl3	221.26(17)				

gefarbene Nadeln von ungenügender Kristallqualität, wie sie wohl auch von Brynestad *et al.* erhalten wurden [16]. Durch längere Temperaturbehandlung eines $NiCl_2/AlCl_3$-Gemischs bei 180 °C konnte kein $Ni(AlCl_4)_2$ erhalten werden.

Offensichtlich zerfällt $Ni(AlCl_4)_2$ schon bei einer Temperatur, die zur thermischen Aktivierung des Nickelchlorids bei der Darstellung der Zielverbindung aus den binären Komponenten nicht ausreichend ist. Der Grund für die Darstellbarkeit von Einkristallen mit metallischem Nickel als $NiCl_2$-Quelle scheint in der langsamen Oxidation des Nickelpulvers durch das $NbCl_5$ und der damit erhaltenen hohen Aktivität des *in situ* entstehenden Nickeldichlorids zu liegen. Für die Untersuchung der thermischen Eigenschaften, insbesondere der Zersetzung, wäre die Darstellung von wägbaren Mengen $Ni(AlCl_4)_2$ wünschenswert.

Wenige orangefarbene Einkristalle von $Ni(GaCl_4)_2$ wurden neben farblosen $GaCl_3$-Kristallen aus einem Gemisch von $NiCl_2$ und $GaCl_3$ durch Anlegen eines Temperaturgradienten 80 → 25 °C mittels Gasphasenabscheidung bei *ca.* 50 °C erhalten. Eine phasenreine Probe konnte auf diese Weise jedoch nicht dargestellt werden.

Beim Versuch der Darstellung von $Ni(AlCl_4)_2$ durch Reaktion von $NiCl_2$ und $AlCl_3$ in einer $NaAlCl_4$-Schmelze bei 150 °C wurden wenige orangefarbene Kristalle von $Na[Ni(AlCl_4)_3]$ erhalten, die nach Erstarren der Schmelze aus der Oberfläche des Schmelzkuchens herausgebrochen werden konnten. Wie bei den Versuchen zur Direktdarstellung von $Ni(AlCl_4)_2$ aus $NiCl_2$ und $AlCl_3$ war auch hier nur ein sehr geringer Teil des eingesetzten Nickelchlorids in der Schmelze löslich.

$Ni(AlCl_4)_2$ und $Ni(GaCl_4)_2$ kristallisieren – wie von Brynestad *et al.* [16] für die Aluminiumverbindung vermutet – isotyp zu $Co(AlCl_4)_2$. Eine detaillierte Beschreibung des Strukturtyps sowie die gruppentheoretische Ableitung von einer hexagonal dichten Packung der Chloridionen mit geordneter Besetzung von Oktaeder- und Tetraederlücken findet sich bei [11]. Es wird daher hier nur auf einige der für die Nickelverbindungen charakteristischen Aspekte eingegangen.

Nickel ist in $Ni(AlCl_4)_2/Ni(GaCl_4)_2$ oktaederförmig von sechs Chloratomen umgeben (s. Abb. 1). Die Ni–Cl-Abstände liegen zwischen 240.8 und 245.2 pm (s. Tab. 4), im Bereich der aus $NiCl_2$ (242.8(8) pm) oder $CsNiCl_3$ (241.7(1) pm) bekannten Werte. Die Cl–Ni–Cl-Winkel weichen nur wenig von 90° bzw. 180° ab. Die Verzerrung der Koordinationspolyeder ist insgesamt gering, wie es für ein $3d^8$-Ion im schwachen Ligandenfeld zu erwarten ist. Sie dürfte hauptsächlich auf die unterschiedliche Koordination durch die Tetrachloroaluminat- bzw. -gallationen zurückzuführen sein, die sowohl als einzähnige wie auch als zweizähnige Liganden fungieren.

Die Struktur der Tetrachloroaluminat- bzw. -gallationen weicht stark von einem idealen Tetraeder ab. Einerseits sind die *E*–Cl1-Bindungen deutlich kürzer als die übrigen *E*–Cl-Bindungen, da Cl1 terminal an das *E*-Atom gebunden ist, während die anderen Chloratome an das Nickelatom koordinieren. Anderer-

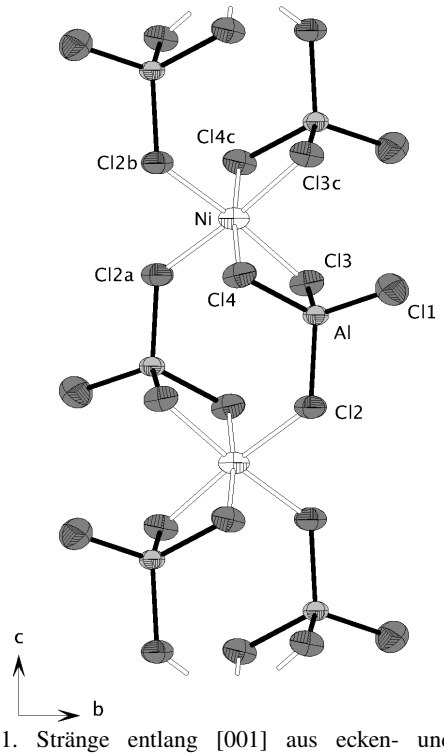

Abb. 1. Stränge entlang [001] aus ecken- und kantenverknüpften $NiCl_6$-Oktadern und $AlCl_4$-Tetraedern in $Ni(AlCl_4)_2$. (Die Auslenkungsellipsoide umschreiben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

seits weichen die Winkel (s. Tab. 4) teilweise deutlich von 109.5° ab, da die zweizähnige Koordination des Nickelatoms durch Cl3 und Cl4 zu einer Verzerrung aufgrund der Abstoßung von Ni^{2+} und E^{3+} führt.

Der Vergleich mit den isotypen Verbindungen $M(AlCl_4)_2$ (M = Ti (β-Phase), V, Mn, Fe, Co) [10 – 14] zeigt, dass sich die durchschnittlichen M–Cl-Abstände erwartungsgemäß wie die Ionenradien [30] von M^{2+} verhalten und bei der Nickelverbindung am kleinsten sind (s. Tab. 5). Interessant ist die Tatsache, dass die Streuung um den mittleren M–Cl-Abstand sehr unterschiedlich ist. Sie reicht von 0.32 pm für die Titanverbindung bis 2.21 pm für $Mn(AlCl_4)_2$. Der Grund hierfür ist unklar, zumal für Ti^{2+} mit d^2-Konfiguration eher eine „unsymmetrische“ Koordination erwartet wird als für kugelsymmetrisches, d^5-konfiguriertes Mn^{2+}.

Charakteristisches Strukturelement von $Na[Ni(AlCl_4)_3]$ ist das hier erstmals gefundene chirale $[Ni(AlCl_4)]_3^-$-Anion. Darin ist das Nickelatom verzerrt-oktaedrisch durch drei zweizähnig koordinierende $AlCl_4^-$-Liganden umgeben (s. Abb. 2).

Tab. 5. Ionenradien (pm) von M^{2+} nach Shannon [30], M–Cl-Abstände (pm) einiger im $Co(AlCl_4)_2$-Typ kristallisierender Verbindungen $M(AlCl_4)_2$ sowie deren Streuung um den Mittelwert.

M	$r_{6(HS)}(M^{2+})$	M–Cl4[a]	M–Cl3[a]	M–Cl2a[a]	∅(M–Cl)	σ
Ti	100	256.2	256.7	256.8	256.6	0.32
V	93	250.2	250.3	252.4	251.0	1.24
Mn	97	254.7	258.8	255.3	256.3	2.21
Fe	92	249.1	251.4	251.0	250.5	1.23
Co	88.5	245.3	247.1	247.5	246.6	1.17
Ni	83	241.0	242.5	245.2	242.9	2.13

[a] Nummerierung der Chloratome gemäß Abb. 1.

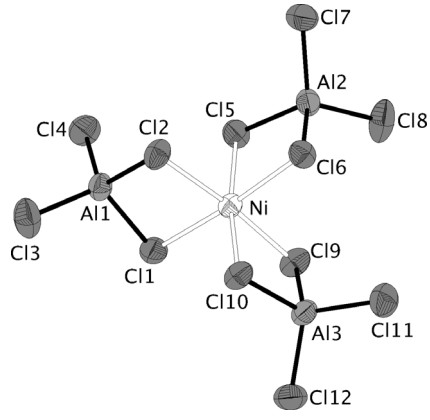

Abb. 2. Das propellerartige $[Ni(AlCl_4)_3]^-$-Ion in $Na[Ni(AlCl_4)_3]$. (Die Auslenkungsellipsoide umschreiben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

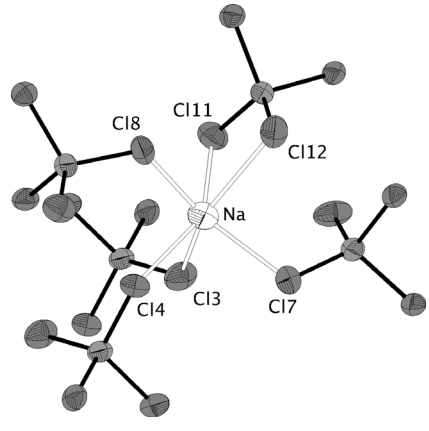

Abb. 3. Koordination des Natriumkations in $Na[Ni(AlCl_4)_3]$. (Die Auslenkungsellipsoide umschreiben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Ni–Cl-Abstände (s. Tab. 6) liegen mit 241.0 bis 245.8 pm im typischen Bereich. Die drei symmetrieunabhängigen $AlCl_4$-Tetraeder in der $[Ni(AlCl_4)]_3$-Einheit sind erwartungsgemäß stark verzerrt. Die „inneren“ Al–Cl-Bindungen sind mit 216.5 bis 217.3 pm

Tab. 6. Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungsvalenzen [32] in $Na[Ni(AlCl_4)_3]$.

Ni–Cl1	241.04(7)	0.348	Al1–Cl1	216.46(11)	0.695	Σ(Cl1)	1.043
Ni–Cl2	245.83(7)	0.306	Al1–Cl2	216.50(10)	0.694	Σ(Cl2)	1.000
Ni–Cl5	244.63(7)	0.316	Al1–Cl3	210.47(12)	0.817	Σ(Cl3)	0.910
Ni–Cl6	240.40(7)	0.354	Al1–Cl4	211.24(11)	0.800	Σ(Cl4)	0.973
Ni–Cl9	243.60(7)	0.325		Σ(Al1)	3.006		
Ni–Cl10	241.05(7)	0.348	Al2–Cl5	216.62(10)	0.692	Σ(Cl5)	1.008
	Σ(Ni)	1.997	Al2–Cl6	217.26(10)	0.680	Σ(Cl6)	1.034
			Al2–Cl7	210.98(11)	0.806	Σ(Cl7)	0.959
Na–Cl3	303.05(19)	0.093	Al2–Cl8	210.50(11)	0.817	Σ(Cl8)	0.930
Na–Cl4	279.88(16)	0.173		Σ(Al2)	2.995		
Na–Cl7	284.42(17)	0.153	Al3–Cl9	216.94(10)	0.686	Σ(Cl9)	1.011
Na–Cl8	295.81(18)	0.113	Al3–Cl10	216.97(10)	0.686	Σ(Cl10)	1.034
Na–Cl11	279.34(17)	0.176	Al3–Cl11	211.33(12)	0.798	Σ(Cl11)	0.974
Na–Cl12	313.32(18)	0.070	Al3–Cl12	209.60(11)	0.837	Σ(Cl12)	0.907
	Σ(Na)	0.778		Σ(Al3)	3.007		

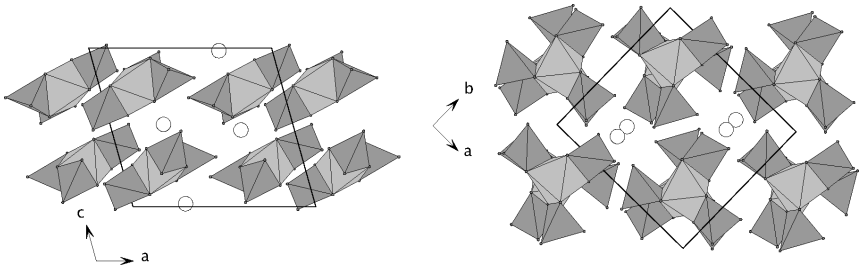

Abb. 4. Ansichten der Elementarzelle von $Na[Ni(AlCl_4)_3]$ in Richtung [010] bzw. [001] mit Stapelung der komplexen Anionen entlang [001].

deutlich länger als die „äußeren“ Al–Cl-Bindungen mit 209.6 bis 211.3 pm, die Winkel weichen erheblich von 109.5° ab (s. Tab. 6). Das komplexe Anion besäße in freiem Zustand die Symmetrie D_3 (im Kristall Lagesymmetrie C_1) und erinnert somit an einen Propeller. Im Kristall kommen aufgrund des vorhandenen Inversionszentrums beide enantiomeren Formen des $[Ni(AlCl_4)]_3^-$-Ions im Verhältnis 1 : 1 vor. Eine analoge Struktur wurde für das Gasphasenmolekül $[Cr(AlCl_4)_3]$ vorgeschlagen [31].

Zum Ladungsausgleich dienen Natriumkationen, die unregelmäßig von sechs terminalen Chloratomen fünf verschiedener $[Ni(AlCl_4)]_3^-$-Einheiten koordiniert werden (s. Abb. 3). Dabei koordiniert ein „Propelleranion“ zweizähnig über zwei Chloratome eines $AlCl_4$-Tetraeders. Jedes $[Ni(AlCl_4)]_3^-$-Ion koordiniert somit fünf Natriumkationen. Die Na–Cl-Abstände streuen über einen Bereich von 278 bis 313 pm (vgl. NaCl: 281 pm). Die Berechnung der Bindungsvalenzen [32] (s. Tab. 6) zeigt, dass das Natriumion mit einer Valenzsumme von 0.778 nur schwach gebunden ist, d. h. eine „zu große“ Lücke besetzt. Anscheinend ist der strukturbestimmende Einfluss der Natriumionen gering. Der große Auslenkungsparameter ist ein weiterer Hinweis auf die schwache Bindung des Natriumatoms.

In Abb. 4 sind zwei Ansichten der Elementarzelle dargestellt. Die „Propelleranionen“ sind entlang [001] so gestapelt, dass sich die beiden enantiomeren Formen innerhalb eines Stapels jeweils abwechseln. Diese Stapel sind nach Art einer quadratischen Stabpackung angeordnet. In den dadurch gebildeten Kanälen entlang [001] liegen die Natriumatome.

Zusammenfassung

Mit $Ni(AlCl_4)_2$, $Ni(GaCl_4)_2$ und $Na[Ni(AlCl_4)_3]$ konnten nach $KNiCl_3$, $RbNiCl_3$, $CsNiCl_3$ und Cs_3NiCl_5 drei weitere Nickel(II)-Verbindungen in chloridischen Systemen strukturell charakterisiert werden. $Ni(AlCl_4)_2$ und $Ni(GaCl_4)_2$ kristallisieren erwartungsgemäß im $Co(AlCl_4)_2$-Typ. $Na[Ni(AlCl_4)_3]$ bildet einen neuen Strukturtyp, dessen Charakteristikum das chirale, angenähert D_3-symmetrische $[Ni(AlCl_4)_3]^-$-Ion ist.

Mit Versuchen, diese Verbindungen phasenrein in Grammmengen darzustellen, sind wir befasst, um Daten über die physikalischen Eigenschaften gewinnen zu können. Darüber hinaus sind wir auf der Suche nach weiteren Salzen des $[Ni(AlCl_4)_3]^-$-Ions, die möglicherweise in einer Chiralität zulassenden Raumgruppe kristallisieren. Eine solche Verbindung dürfte interessante nichtlineare optische Eigenschaften aufweisen.

[1] J. Goodyear, D. J. Kennedy, *Acta Crystallogr.* **1973**, *B29*, 2677 – 2680.
[2] C. J. J. van Loon, D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr.* **1975**, *B31*, 770 – 773.
[3] H. J. Seifert, F. W. Koknat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *341*, 269 – 280.
[4] J. Goodyear, D. J. Kennedy, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 631 – 632.
[5] A. Bellanca, *Periodico di Mineralogia* **1947**, *16*, 73 – 88.
[6] D. Visser, G. C. Verschoor, D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr.* **1980**, *B36*, 28 – 34.
[7] R. W. Asmussen, T. K. Larsen, H. Soling, *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 2055 – 2060.
[8] V. J. Minkiewicz, D. E. Cox, G. Shirane, *Solid State Commun.* **1970**, *8*, 1001 – 1005.
[9] M. Sassmannshausen, H. D. Lutz, *Acta Crystallogr.* **1998**, *C54*, 704 – 706.
[10] S. I. Troyanov, *Zh. Neorg. Khim.* **1992**, *37*, 266 – 272.
[11] U. Keßler, R. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
[12] R. Müller, G. Vajenine, U. Keßler, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 625 – 632.
[13] U. Keßler, R. Müller, in Vorbereitung.
[14] J. A. Ibers, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 967 – 973.
[15] H. Schäfer, M. Binnewies, R. Laumanns, H. Wächter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *461*, 31 – 34.
[16] J. Brynestad, H. L. Yakel, G. P. Smith, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 686.
[17] H. Schäfer, J. Nowitzki, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *457*, 13 – 19.
[18] M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *437*, 25 – 32.
[19] G. N. Papatheodorou, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 472 – 477.
[20] W. Lenhard, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *482*, 167 – 172.
[21] F. P. Emmenegger, P. Favre, M. Kluczkowski, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2934 – 2938.
[22] COLLECT, Nonius B. V., Delft (Netherlands) **1999**.
[23] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzymology* **1997**, *276* (Macromolecular Crystallography, Part A), 307 – 326.
[24] A. J. M. Duisenberg, L. M. J. Kroon-Batenburg, A. M. M. Schreurs, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 220 – 229.
[25] A. J. M. Duisenberg, *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, *25*, 92 – 96.
[26] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837 – 838.
[27] A. L. Spek, PLATON, A. Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht (The Netherlands) **2000**. See also: A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, C34.
[28] G. M. Sheldrick, SHELXS/L-97, Programs for the Solution and Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
[29] K. Brandenburg, DIAMOND (version 3.1a), Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact – K. Brandenburg & H. Putz GbR, Bonn (Germany) **2005**.
[30] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751 – 767.
[31] M. Aits, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1978**, *57*, 219 – 220.
[32] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 192 – 197.