Raman- und ^{27}Al -NMR-Untersuchungen über die Existenz des Heptachlorodialuminat-Ions $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ in den festen Reaktionsprodukten der Zusammensetzung $\text{MCl} \cdot 2 \text{AlCl}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

Raman and ^{27}Al NMR Investigations on the Existence of the Heptachlorodialuminate Ion $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ in the Solid Reaction Products of the Composition $\text{MCl} \cdot 2 \text{AlCl}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

Peter Reich^{a,*}, Dirk Müller^b, Michael Feist^c und Gert Blumenthal^b

^a Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für physikalische Chemie, DDR-1199 Berlin

^b Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für anorganische Chemie, DDR-1199 Berlin

^c Humboldt-Universität Berlin, Sektion Chemie, DDR-1040 Berlin

Z. Naturforsch. **45b**, 344–350 (1990); eingegangen am 12. September 1989

Raman Spectra, ^{27}Al NMR Spectra, Alkali Metal Tetrachloroaluminates, Aluminium Chloride

The Raman and ^{27}Al NMR spectra of the title substances have been investigated with special regard to the earlier postulated $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ ion. The Raman spectra represent a superposition of the spectrum of the $[\text{AlCl}_4]^-$ ion as well as of AlCl_3 (s). Likewise the ^{27}Al NMR spectra indicate AlCl species with coordination number 4 and 6 of Al. It is concluded that the postulated $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ ion with an Al–Cl–Al bridge does not exist in the compounds investigated. The literature concerning $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ is critically reviewed.

Einleitung

Durch zahlreiche Untersuchungen zur Struktur fester und flüssiger Chloroaluminat-Ionen ist die Existenz des tetraedrisch gebauten Tetrachloroaluminat-Anions $[\text{AlCl}_4]^-$ zweifelsfrei bewiesen [1, 2]. Nicht so klar ist dagegen das Bild bezüglich des Heptachlorodialuminat-Anions $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$.

Kendall *et al.* [3] fanden in ihren Untersuchungen von Schmelzdiagrammen Hinweise auf Verbindungen der Zusammensetzung

$x\text{AlCl}_3 \cdot y\text{MCl}$ ($x > y$; $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Ag}, \text{Tl}$) und speziell auf $\text{TlCl} \cdot 2 \text{AlCl}_3$. Die Feststoffe wurden jedoch nicht analysiert und das Ion $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ wird in dieser Veröffentlichung nicht erwähnt.

Bei dem Versuch, die Vorgänge bei der Verdampfung von KCl/AlCl_3 -Schmelzen zu deuten, erwog Grothe die Beteiligung der Verbindung $\text{KCl} \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$ neben $\text{K}[\text{AlCl}_4]$ [4]. Dewing führte Dampfdruckmessungen an dem System $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$ aus [5], zog daraus zwar keinen Schluß auf ein $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Ion, erhielt aber Meßwerte, aus denen später durch Øye und Gruen [6] Hinweise auf

das Vorliegen dieses Ions gewonnen werden konnten.

Ambrož *et al.* postulierten die Ionen $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ und $[\text{AlCl}_4]^-$ in Lösungen von AlCl_3 in Ethylchlorid [7].

Von Moore *et al.* wurde erstmals das Ion $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ als wesentlicher Bestandteil AlCl_3 -haltiger Salzschnmelzen angenommen [8, 9]. Danach erschienen zahlreiche Veröffentlichungen über Untersuchungen an AlCl_3 -haltigen Schmelzen von Metallchloriden [6, 10–26] sowie des 1-Butylpyridiniumchlorids [27–32]. Damit war die Existenz des $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Ions im Gleichgewicht mit Al_2Cl_6 , $[\text{AlCl}_4]^-$ und Cl^- -Ionen sehr wahrscheinlich gemacht.

Demgegenüber wurde das $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Ion bisher in nur wenigen festen Verbindungen nachgewiesen, nämlich in Acetylheptachlorodialuminat, $\text{CH}_3\text{CO}[\text{Al}_2\text{Cl}_7]$ [33] sowie in den komplexen Salzen $[\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$ [34], $\text{Te}_4[\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$ [35] und $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Zr}_3\text{Cl}_6][\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$ [36]. In dem dreikernigen Zr-Komplex weist eines der beiden unabhängigen $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen eine eclipsed-, das andere eine staggered-Konformation auf. In der Tellurverbindung liegt ein $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Ion mit gewinkelter Al–Cl–Al-Brücke vor, in der die Al–Cl-Abstände um 7% größer sind als die der terminalen

* Sonderdruckanforderungen an Dr. P. Reich.

Al–Cl-Bindungen. Für den kristallinen Stoff der Zusammensetzung $\text{KCl} \cdot 2 \text{AlCl}_3$ unterbreiteten Morosov *et al.* einen Strukturvorschlag [37]. Aus dem Vergleich des IR-Spektrums mit den Spektren des $\text{K}[\text{AlCl}_4]$ und des wasserfreien Aluminiumchlorids leiten die Autoren eine Zuordnung der Banden bei 306 und 387 cm^{-1} zu den Brückenschwingungen ν_s und ν_{as} der $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]$ -Gruppe ab, die aber fraglich erscheint, weil das IR-Spektrum des festen AlCl_3 in dem Frequenzbereich unterhalb 400 cm^{-1} gar nicht gemessen wurde.

Manteghetti *et al.* [38] geben für die festen Verbindungen $[\text{X}_4\text{N}][\text{Al}_2\text{Cl}_7]$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) aufgrund von IR- und Ramanspektren für das $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anion eine Struktur mit gewinkelter Al–Cl–Al-Brücke an. Ähnlich wie bei einigen der oben erwähnten Untersuchungen an AlCl_3 -haltigen Schmelzen fällt auch hier die große Differenz zwischen der Zahl der beobachteten Ramanbanden und der nach den Auswahlregeln berechneten auf (1 gegenüber 21).

In den letzten Jahren entwickelte sich mit der Einführung der „magic angle spinning“ (MAS)-Technik die ^{27}Al -Festkörper-NMR-Spektroskopie zu einem wirkungsvollen Verfahren zur Bestimmung der Koordinationszahl am Aluminium [38]. Die Methode beruht auf der deutlichen Abhängigkeit der magnetischen Abschirmung von der Koordination des Al^{3+} -Ions und wurde bisher vorwiegend zur Untersuchung von Al–O-Polyedern angewendet.

^{27}Al -NMR-Untersuchungen von Chloroaluminaten wurden bisher ausschließlich an Lösungen [39] und Schmelzen [19, 29, 32] durchgeführt. Dabei zeigten die Schmelzen im ternären System $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{AlCl}_3$ [19] lediglich ein Signal, dessen Linienbreite bei gleichbleibender Linienlage in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelze variierte. Die bei wachsendem AlCl_3 -Gehalt beobachtete Linienverbreiterung wurde mit einem chemischen Austausch von $[\text{AlCl}_4]^-$ - und $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Baugruppen erklärt. Ein direkter Nachweis von $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ wurde nicht geführt.

Untersuchungen des Systems *n*-Butylpyridiniumchlorid- AlCl_3 in Abhängigkeit von der Temperatur der Schmelze weisen ebenfalls auf chemische Austauscheffekte zwischen unterschiedlichen Baugruppen hin. Mit zunehmender Temperatur zeigte sich eine geringfügige Signalaufspaltung, wobei eine neben dem Signal von $[\text{AlCl}_4]^-$ -Gruppen

($\delta = 102 \text{ ppm}$) sich herausbildende zweite Komponente ($\delta \approx 115 \text{ ppm}$) $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Baugruppen zugeordnet wurde [29]. Ichikawa *et al.* [32] kamen am gleichen System zu ähnlichen Aussagen, ohne jedoch chemische Verschiebungswerte anzugeben.

Eigene Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen zur Thermolyse von $\text{SCl}_3[\text{AlCl}_4]$ [40] haben uns veranlaßt, die Titelverbindungen zur Klärung der Anionenstruktur mittels Raman- und ^{27}Al -Festkörper-NMR-Spektroskopie zu untersuchen.

Experimentelles

Im Ölpumpenvakuum bei 200°C getrocknetes MCl ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) und zweifach sublimiertes AlCl_3 wurden in einer Glovebox (Spülgas: getrockneter Stickstoff) im gewünschten molaren Verhältnis (1:1 bzw. 1:2) miteinander vermischt und in eine sekurierte Schlenk-Ampulle gegeben. Diese wurde aus der Glovebox ausgeschleust, anschließend nochmals sekuriert und dann im schwachen Vakuum abgeschmolzen. Die etwa 4 cm langen Ampullen wurden im Sandbad bis zum Vorliegen klarer, z. T. grau gefärbter Schmelzen erhitzt und etwa zwei Stunden bei dieser Temperatur belassen. Durch Schütteln der Ampullen bzw. Bewegen des Sandbades wurden die Schmelzen mehrfach homogenisiert. Die Temperatur des Sandbades wurde dann gleichmäßig auf Raumtemperatur abgesenkt (innerhalb einer Stunde).

Die Schmelzen der Zusammensetzung $\text{MCl} \cdot 2 \text{AlCl}_3$ erstarrten sichtbar zweiphasig; große farblose Kristalle von AlCl_3 schieden sich z. T. an der Gefäßwand ab oder waren eingebettet in weiß-graues $\text{M}[\text{AlCl}_4]$, welches z. T. in langen Nadeln (max. 8 mm) kristallisierte. Diese Identifizierung gelang ramanspektroskopisch, indem der Laserstrahl zur Anregung der Ramanstreuung direkt an verschiedenen Stellen in das Reaktionsgefäß hineingelenkt und die rückgestreute Strahlung mittels Abbildungsoptik in das Spektrometer abgebildet wurde. Zur Absicherung des Ergebnisses wurden die Proben erneut aufgeschmolzen, nun jedoch im elektrisch beheizten Ofen mit homogenerem Temperaturfeld, so daß Phasentrennung o. ä. Erscheinungen infolge von Temperaturgradienten unterbunden waren. Die Proben wurden 5 h im Schmelzfluß belassen, währenddessen mehrfach durch Schütteln homogenisiert und anschließend mit etwa 5 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Diese Proben wurden in der Glovebox im Mörser zerrieben, in Schlenk-Abfüllvorrichtungen überführt, erneut sekuriert und in Proberöhrchen

für die NMR-Untersuchungen eingeschmolzen. Analog wurde mit den Proben aus den Schmelzen der Zusammensetzung $\text{MCl} \cdot \text{AlCl}_3$ verfahren.

Die Ramanspektren wurden mit dem Raman-Gitterspektrometer RGS-2 des Zentrums für wissenschaftlichen Gerätebau der AdW der DDR [41] mit Anregung bei 633 nm (He-Ne-Laser HNA 188, Kombinat Carl Zeiss JENA) und 488 nm (Argonionenlaser ILA 120, Kombinat Carl Zeiss JENA) aufgenommen. Laserleistungen zwischen 5 und 20 mW waren ausreichend, um mit der aus den abgeschmolzenen Reaktionsgefäßen rückgestreuten Strahlung qualitativ gute Spektren zu erhalten. Die spektrale Spaltbreite lag bei 3 bzw. 5 cm^{-1} .

Die ^{27}Al -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer MSL 400 der Fa. BRUKER, Karlsruhe/BRD, bei 104,2 MHz sowohl mit statischen Proben im abgeschmolzenen Probenröhrchen als

auch mit MAS-Technik unmittelbar nach dem Umfüllen in einem hermetisch abgeschlossenen Rotor aufgenommen. Die verwendeten Rotationsfrequenzen betrugen bis zu 5 kHz. Der Frequenzbereich wurde zwischen 125 kHz und 1 MHz variiert. Als Standard für die ^{27}Al -Verschiebungen diente wäßrige $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ -Lösung. Negatives Vorzeichen der chemischen Verschiebung kennzeichnet Verschiebungen zu höherem Feld.

Ergebnisse

Ramanspektroskopie

In den Abb. 1–3 sind die Ramanspektren der festen Reaktionsprodukte aus den Schmelzen der Zusammensetzung $\text{MCl} (\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}) + 2 \text{AlCl}_3$ neben denen von $\text{M}[\text{AlCl}_4]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) und AlCl_3 (wasserfrei) dargestellt.

Abb. 1. Ramanspektren der festen Verbindungen AlCl_3 (a), $\text{K}[\text{AlCl}_4]$ (b) und $\text{KCl} \cdot 2 \text{AlCl}_3$ (c).

Abb. 2. Ramanspektrum von festem AlCl_3 (a) im Vergleich zu den Ramanspektren unterschiedlicher Probenorte des festen Reaktionsproduktes $\text{RbCl} \cdot 2 \text{AlCl}_3$ (b–e).

Abb. 3. Ramanspektren der festen Verbindungen AlCl_3 (a), $\text{CsCl} \cdot 2 \text{AlCl}_3$ (b) und $\text{Cs}[\text{AlCl}_4]$ (c).

Dabei zeigen die Spektren der Tetrachloroaluminate in Übereinstimmung mit der Literatur [42] die für das $[\text{AlCl}_4]^-$ -Tetraeder erwarteten Ramanbanden, besonders charakteristisch für die A_1 -Schwingung bei 355/356 cm^{-1} (Abb. 1 und 2).

Aus den Abb. 1–3 ist zu erkennen, daß die Spektren der Verbindungen $\text{MCl} \cdot 2 \text{AlCl}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) praktisch aus den überlagerten Spektren von AlCl_3 und $[\text{AlCl}_4]^-$ bestehen, wobei man in verschiedenen Teilen der Reaktionsgefäße (Ampullen) mit dem anregenden Laserstrahl (Durchmesser *ca.* 0,05 mm) unterschiedliche Zusammensetzungen zwischen praktisch reinem AlCl_3 und reinem Tetrachloroaluminat erfassen kann. Auch nach 5-stündigem Schmelzen und Wiedererstarrenlassen der Proben in ihren Reaktionsgefäßen (s. auch unter Experimentelles) und Neuaufnahme der Spektren wurden keine Ramanbanden beobachtet, die nicht den bekannten

Strukturen von AlCl_3 und $[\text{AlCl}_4]^-$ zuzuordnen sind.

^{27}Al -NMR-Spektroskopie

Abb. 4 zeigt das ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von $\text{K}[\text{AlCl}_4]$ mit einem Verschiebungswert von 100,5 ppm. Zum Vergleich liefert wasserfreies AlCl_3 eine Verschiebung bei -2 ppm.

Somit wirkt sich bei den Al-Cl-Verbindungen der Unterschied zwischen tetraedrischer und oktaedrischer Koordination noch deutlicher aus als bei Al-O-Verbindungen mit *ca.* 80 ppm [43].

In Abb. 5 ist das Spektrum von $\text{RbCl} \cdot 2 \text{AlCl}_3$ dargestellt.

Die Messung der statischen Probe erfolgte in einem abgeschmolzenen Glasröhrchen, während das MAS-Spektrum unmittelbar nach dem Abfüllen der Substanz in einem hermetisch verschlossenen Rotor aufgenommen wurde.

Abb. 4. ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von $\text{K}[\text{AlCl}_4]$: Zentrallinie (a), Gesamtspektrum mit Zentrallinie und Rotationsseitenbändern von den Satellitenübergängen (30-fach vertikal gespreizt) (b), * – Rotationsseitenbänder.

Abb. 5. ^{27}Al -NMR-Spektren (104,2 MHz) von $\text{RbCl} \cdot 2 \text{AlCl}_3$; statisches Spektrum (a), MAS-Spektrum (b), * – Rotationsseitenbänder.

Diskussion

Wie die vorstehenden Ergebnisse zeigen, ist für die Diskussion der erhaltenen Ramanspektren die Kenntnis des Spektrums von wasserfreiem AlCl_3 erforderlich. Während es vielfältige spektroskopische Arbeiten über gasförmiges [25, 42, 44], matrix-isoliertes [45, 46] und geschmolzenes [44] AlCl_3 gibt, sind Ramanspektren von festem, wasserfreiem AlCl_3 bei 25 °C und Normaldruck bisher nur von wenigen Autoren publiziert worden:

Pershina *et al.* [47], die ein qualitativ gutes Spektrum erhielten, bezogen sich bei dessen Diskussion auf Gerding *et al.* [48] und stellten deutliche Unterschiede bzgl. vergleichbarer Frequenzen und Intensitäten fest. Von Gerding *et al.* [48] war die Existenz von Dimeren für den flüssigen und festen Zustand angenommen worden, was jedoch durch die Ergebnisse der späteren Röntgenkristallstrukturanalysen von Ketelaar [49] und von Sasvári [50] für den festen Zustand auszuschließen ist.

Danach besitzt festes AlCl_3 eine Schichtgitterstruktur vom CrCl_3 -Typ mit oktaedrisch koordiniertem Aluminium.

Neuere Ramanspektren von festem AlCl_3 wurden von Aliotta *et al.* [51], Minkwitz [52] und Kolditz *et al.* [40] publiziert. Es war möglich, sowohl mit Anregung bei 633 nm als auch bei 488 nm mit geringen Laserleistungen qualitativ gute Ramanspektren zu erhalten (Abb. 1–3).

Für die aus der Schmelze auskristallisierten Substanzen der Zusammensetzung $\text{MCl} \cdot 2 \text{AlCl}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) kann als Ergebnis der ramanspektroskopischen Untersuchungen die Existenz von $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen in nennenswerter Konzentration ausgeschlossen werden.

Aber auch einige an Schmelzen gewonnene Ergebnisse schwingungsspektroskopischer Untersuchungen lassen bezüglich der Existenz des $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Ions nach unserer Meinung noch Fragen offen.

Torsi *et al.* [11] erhielten 1970 erstmalig qualitativ gute Ramanspektren von AlCl_3 – NaCl -Schmelzen mit 50 bis 73 mol-% AlCl_3 .

Bereits bei Erhöhung des AlCl_3 -Gehaltes von 50 auf 58 mol-% wurden neben den bekannten Raman-Banden des $[\text{AlCl}_4]^-$ [42] zwei zusätzliche Banden bei 270 und 310 cm^{-1} beobachtet, die als Kombinationsschwingungen innerhalb der Zuordnung für das $[\text{AlCl}_4]^-$ -Tetraeder angesehen bzw. die Bande bei 310 cm^{-1} einem $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Ion zugeordnet wurde. Im gleichen Jahr und 1971 wurden von Cyvin *et al.* [12, 13] die Ramanspektren homologer AlCl_3 – KCl -Schmelzen gemessen und eine Normalkoordinatenanalyse des $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ nach einem modifizierten Valenzkraftfeld durchgeführt.

Uns erscheinen die Schwingungszuordnungen von Cyvin und Øye [12, 13] unter Annahme von D_{3d} -Symmetrie für das Ion $(\text{Cl}_3\text{Al}-\text{Cl}-\text{AlCl}_3)^-$ (mit linearer $\text{Al}-\text{Cl}-\text{Al}$ -Brücke, staggered-Konformation) nicht restlos überzeugend: Die Differenzen zwischen den so berechneten und beobachteten Frequenzen betragen für die A_{1g} -Schwingungen +75 bzw. +44 cm^{-1} und –40 cm^{-1} und für die hochfrequente E_g -Schwingung +35 cm^{-1} . Diese Abweichungen erscheinen selbst bei vereinfachten Annahmen für das Kraftfeld zu groß. Bei Zulassung niederer Symmetrie, z. B. Annahme einer gewinkelten $\text{Al}-\text{Cl}-\text{Al}$ -Brücke und damit C_s -Symmetrie, kann man 21 IR- und Raman-aktive Schwingungen voraussagen. Nach Einschätzung

von Klaeboe *et al.* [25] sind auch neuere experimentelle Ergebnisse [26] weit von einer Bestätigung dieser Voraussage entfernt.

In den nach 1970 erschienenen Publikationen über $\text{MCl} \cdot \text{AlCl}_3$ -Schmelzen wurden die Spezies $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$, $[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}]^-$ (teilweise) neben Al_2Cl_6 vor allem auf der Basis Raman- und IR-spektroskopischer Messungen diskutiert, wobei immer Bezug auf Cyvin und Øye [12, 13] genommen wurde, ohne auf die weiterhin fehlende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie einzugehen.

Im ^{27}Al -NMR-Spektrum des $\text{K}[\text{AlCl}_4]$ (Abb. 4) sprechen sowohl die Linienbreite der Zentrallinie mit *ca.* 175 Hz als auch das gesamte MAS-Spektrum mit den von den Satellitenübergängen herrührenden Rotationsseitenbändern (Abb. 4b) für eine hohe Regularität der $[\text{AlCl}_4]^-$ -Tetraeder. Aus der Aufspaltung der von den Satellitenübergängen herrührenden Singularitäten des Quadrupolwechselwirkungsspektrums 1. Ordnung läßt sich eine Quadrupolkopplungskonstante von *ca.* 600 kHz abschätzen.

$\text{Cs}[\text{AlCl}_4]$ liefert vergleichbare Ergebnisse.

In den Spektren von $\text{RbCl} \cdot 2 \text{AlCl}_3$ (Abb. 5) wurden 2 Signale beobachtet, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebung $[\text{AlCl}_4]^-$ - und $[\text{AlCl}_6]^-$ -Gruppen zuzuordnen sind. Eine zusätzliche Komponente, die $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Baugruppen zugeordnet werden könnte, tritt nicht auf. Überraschend erscheint uns das Intensitätsverhältnis von 2:1 für AlCl_4^- - und AlCl_6^- -Baugruppen, das sich aus den Signalintensitäten des Spektrums abschätzen läßt. Zu erwarten wäre bei Proben dieser Zusammensetzung ein Verhältnis von 1:1 für nebeneinander vorlie-

gendes $\text{M}[\text{AlCl}_4]$ und AlCl_3 . Eine Interpretation des Signals bei 101 ppm als Überlagerung von $[\text{AlCl}_4]^-$ und $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Baugruppen zu gleichen Teilen, was formal das gefundene Intensitätsverhältnis erklären könnte, scheidet aufgrund des extrem schmalen Peaks des MAS-Spektrums aus. Eine Ecken-Verknüpfung von 2 $[\text{AlCl}_4]^-$ -Tetraedern über ein gemeinsames Brücken-Chloratom würde, wie es die Kristallstruktur des schon erwähnten $\text{Te}_4[(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2]$ [35] bestätigt, zu einer Verzerrung der Tetraeder führen und sich somit über den entstehenden elektrischen Feldgradienten am Ort des Aluminiums in einer deutlichen Signalverbreiterung äußern. So liefert ein vergleichbares dimeres Aluminatanion $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$ eine Quadrupolkopplungskonstante von 5 MHz [43], was unter den angewandten Meßbedingungen ein strukturiertes MAS-Spektrum von 2 kHz Linienbreite hervorrufen würde. Daher erscheint die Möglichkeit eines quantitativ nicht vollständigen Nachweises der AlCl_6^- -Gruppen als Erklärung des gefundenen Intensitätsverhältnisses als wahrscheinlicher.

Proben der Zusammensetzung $\text{KCl} \cdot 2 \text{AlCl}_3$ und $\text{CsCl} \cdot 2 \text{AlCl}_3$ ergaben gleiche Resultate.

Somit kann sowohl nach Ausweis der Raman- als auch der ^{27}Al -NMR-Spektren das Vorliegen von $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Ionen in den festen Reaktionsprodukten der Zusammensetzung $\text{MCl} \cdot 2 \text{AlCl}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) ausgeschlossen werden. Sie sind vielmehr Gemenge von Tetrachloroaluminaten und Aluminiumchlorid.

Für die ausgezeichnete präparative Arbeit ist Frau Irma Hartwig herzlich zu danken.

-
- [1] N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr.* **4**, 216 (1951).
 - [2] I. A. Ibers, *Acta Crystallogr.* **15**, 967 (1967).
 - [3] J. Kendall, E. D. Crittenden und H. K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 963 (1923).
 - [4] H. Grothe, *Z. Elektrochem.* **54**, 216 (1950).
 - [5] E. W. Dewing, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2639 (1955).
 - [6] H. A. Øye und D. M. Gruen, *Inorg. Chem.* **3**, 836 (1964).
 - [7] L. Ambrož und Z. Zlamal, *J. Polymer Sci.* **30**, 381 (1958).
 - [8] R. H. Moore, J. R. Morrey und E. E. Voiland, *J. Phys. Chem.* **67**, 744 (1963).
 - [9] J. R. Morrey und R. H. Moore, *J. Phys. Chem.* **67**, 748 (1963).
 - [10] B. Tremillon und G. Letisse, *J. Electroanal. Chem.* **17**, 371 (1968).
 - [11] G. Torsi, G. Mamantov und G. M. Begun, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6**, 553 (1970).
 - [12] S. J. Cyvin, P. Klaeboe, E. Rytter und H. A. Øye, *J. Chem. Phys.* **52**, 2776 (1970).
 - [13] H. A. Øye, E. Rytter, P. Klaeboe und S. J. Cyvin, *Acta Chem. Scand.* **25**, 559 (1971).
 - [14] A. A. Fannin, Jr., L. A. King und D. W. Seegmiller, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 801 (1972).
 - [15] H. A. Øye, *Acta Chem. Scand.* **26**, 1640 (1972).
 - [16] T. Kvaal, H. A. Øye, *l.c.*, 1647–1658.
 - [17] L. G. Boxall, H. L. Jones und R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 223 (1973).

- [18] R. Huglen, F. W. Poulsen, G. Mamantov, R. Marassi und G. M. Begun, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **14**, 167 (1978).
- [19] U. Anders und J. A. Plambeck, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 387 (1978).
- [20] R. Marassi, G. Mamantov, M. Matsunaga, S. E. Springer und J. P. Wiaux, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 231 (1979).
- [21] W. Brockner, K. Torklep und H. A. Øye, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 1 (1979).
- [22] F. W. Poulsen, *J. Raman Spectrosc.* **11**, 302 (1981).
- [23] H. A. Hjuler, A. Mahan, J. H. V. Barner und N. J. Bjerrum, *Inorg. Chem.* **21**, 402 (1982).
- [24] R. W. Berg, H. A. Hjuler und N. J. Bjerrum, *Inorg. Chem.* **23**, 557 (1984).
- [25] P. Klæboe, E. Rytter und C. E. Sjogren, *J. Mol. Struct.* **113**, 213 (1984).
- [26] J. Hvistendahl, P. Klæboe, E. Rytter und H. A. Øye, *Inorg. Chem.* **23**, 706 (1984).
- [27] R. Gale, B. Gilbert und R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **17**, 2728 (1978).
- [28] R. J. Gale und R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **19**, 2240 (1980).
- [29] J. L. Gray und G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7147 (1981).
- [30] B. J. Welch und R. A. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.* **118**, 455 (1981).
- [31] T. Matsumoto und K. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4316 (1984).
- [32] K. Ichikawa, T. Jin und T. Matsumoto, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **185**, 175 (1989).
- [33] M. E. Peach, V. L. Tracy und T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 366.
- [34] G. Allegra, G. T. Casagrande, A. Immirzi, L. Porri und G. Vitulli, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 289 (1970).
- [35] T. W. Couch, D. A. Lokken und J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **11**, 357 (1972).
- [36] F. Stollmaier und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **208**, 327 (1981).
- [37] A. I. Morozov und O. A. Solovkina, *Zh. Neorg. Chim.* **27**, 326 (1982).
- [38] D. Müller, W. Gessner, H.-J. Behrens und G. Scheler, *Chem. Phys. Lett.* **79**, 59 (1981).
- [39] R. G. Kidd und D. R. Truax, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6867 (1968).
- [40] L. Kolditz, P. Reich und G. Blumenthal, *Z. Chem.* **28**, 154 (1988).
- [41] H. Drommert, E. Kleimon und W. Pilz, *Exp. Techn. Physik* **17**, 493 (1969).
- [42] G. L. Carlson, *Spectrochim. Acta* **19**, 1291 (1963).
- [43] D. Müller, W. Gessner, A. Samoson, E. Lippmaa und G. Scheler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1277.
- [44] T. Tomita, C. E. Sjogren, P. Klæboe, G. N. Papa-theodorou und E. Rytter, *J. Raman Spectrosc.* **14**, 415 (1983).
- [45] I. R. Beattie, H. E. Blayden, S. M. Hall, S. N. Jenny und J. S. Ogden, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 666.
- [46] G. M. Begun, J. Brynestad, K. W. Fung und G. Mamantov, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 79 (1972).
- [47] E. V. Pershina und Sh. Sh. Raskin, *Opt. Spektr.* **13**, 488 (1962).
- [48] H. Gerding und E. Smit, *Z. Phys. Chem.* **B50**, 171 (1941).
- [49] J. A. A. Ketelaar, C. H. Mac Gillavry und P. A. Rennes, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **66**, 501 (1947).
- [50] K. Sasvári, *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* **IX**, 195 (1958).
- [51] F. Aliotta, G. Maisano, P. Migliardo, C. Vasi, F. Wanderlingh, A. Fontana und G. Mariotto, *Proc. 8th Internat. Conf. Raman Spectrosc.* 489 (1982).
- [52] R. Minkwitz, private Mitteilung.