

auch entscheidenden Einfluß auf die Produktkonfiguration bei der asymmetrischen Hydrosilylierung ausübt.

Eingegangen am 8. Februar 1982 [Z 95]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 769–776

- [1] a) J. S. Birtwistle, K. Lee, J. D. Morrison, W. A. Sanderson, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 37; b) J. D. Morrison, H. S. Mosher: *Asymmetric Organic Reactions*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1970; R. Noyori, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 2315.
[2] M. Bianchi, U. Matteoli, G. Menchi, P. Frediani, S. Pratesi, F. Piacenti, C. Botteggi, *J. Organomet. Chem.* 198 (1980) 73; S. Törös, B. Heil, L. Koller, L. Marko, *ibid.* 197 (1980) 85; P. Pino, G. Consiglio: *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Plenum Press, London 1979.
[3] I. Ojima, K. Yamamoto, M. Kumada: *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, D. Reidel, Dordrecht 1977; I. F. Peyronel, I. C. Fiaud, H. B. Kagan, *J. Chem. Res. (S)* 1980, 320.
[4] T. H. Johnson, K. C. Klein, S. Thomen, *J. Mol. Catal.* 12 (1981) 37.
[5] H. Brunner, G. Agrifoglio, I. Bernal, M. W. Creswick, *Angew. Chem.* 92 (1980) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 641; H. Brunner, G. Agrifoglio, *J. Organomet. Chem.* 202 (1980) C43; H. Brunner, G. Agrifoglio, R. Benn, A. Ruffinska, *ibid.* 217 (1981) 365; H. Brunner in A. Müller, E. Diemann: *Transition Metal Chemistry – Current Problems of General, Biological and Catalytic Relevance*, Verlag Chemie, Weinheim 1981, S. 265.

Kristallstrukturen von AlI_3 und InI_3 – Isotypiebeziehung $\text{AlI}_3/\text{SO}_3^{2-}$

Von Rüdiger Kniep*, Peter Blees und Wolfgang Poll

Den derzeitigen Kenntnisstand bei Kristallstrukturen der „einfachen“ Titelverbindungen (und deren Halogenhomologen) markiert das Zitat^[1]: „In contrast to crystalline AlCl_3 (YCl_3 -type structure, Al occupies octahedral holes) AlBr_3 has a molecular structure (Al_2Br_6 molecules, Al occupies pairs of adjacent tetrahedral holes). The same type of molecule is found in crystalline GaCl_3 and InI_3 with which AlI_3 and GaI_3 are (probably) isostructural“. Allerdings ist eine Tagungsmitteilung über die Kristallstruktur von GaI_3 ^[2], wonach diesem eine orthorhombische Oktaederschichtstruktur zukommen soll, bis heute unwidersprochen geblieben. Da zudem von AlI_3 bisher keine vollständige Kristallstrukturanalyse vorliegt, haben wir Kristallstrukturanalysen an GaI_3 und AlI_3 durchgeführt und gleichzeitig auch die Kristallstruktur von InI_3 ^[3] neu bestimmt^[4]. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 zusammenfassend dargestellt.

Allen drei Strukturen ist eine verzerrt kubisch dichteste Iodpackung gemeinsam, in deren Tetraederlücken sich die Metallatome befinden. GaI_3 und InI_3 sind isotyp und enthalten dimere Moleküle M_2I_6 . Im Gegensatz dazu weist AlI_3 eine $1/\infty$ -Kettenstruktur auf, die isotyp zum „asbestartigen“ SO_3^{2-} ^[5] ist; das Konzept von zu erwartenden Strukturverwandtschaften bei isoelektronischen Verbindungen^[6] erweist sich somit auch hier unter Mitberücksichtigung von Elektronegativitätsdifferenzen und Atom- bzw. Ionenradienverhältnissen als nützlich.

Die Strukturbeziehungen entsprechen auch den Phasenbeziehungen auf den quasibinären Schnitten $\text{GaI}_3\text{--InI}_3$ (lückenlose Mischkristallbildung mit Schmelztemperaturminimum), $\text{AlI}_3\text{--InI}_3$ (vgl. Fig. 2) und $\text{AlI}_3\text{--GaI}_3$ (ungefähr analog $\text{AlI}_3\text{--InI}_3$). Mit zunehmendem InI_3 -Gehalt wird gegenüber der Kettenstruktur $\text{AlI}_3(\text{ss})$ die Dimerenstruktur $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{I}_3(\text{ss})$ bevorzugt; zwischen den isotypen Substitu-

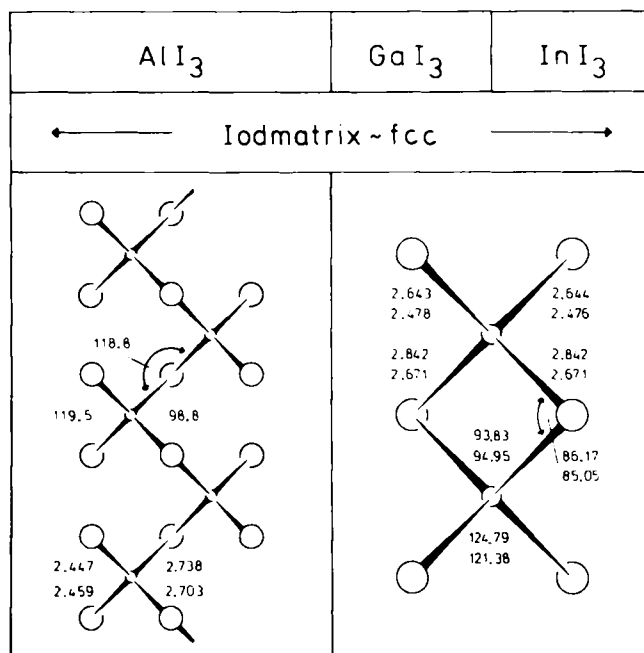


Fig. 1. Bauzusammenhänge in den Kristallstrukturen von AlI_3 , GaI_3 und InI_3 . AlI_3 : Standardabweichungen 0.009 Å bzw. 0.4°; nicht angegebene Winkel an Al: 107.2–110.3°. – GaI_3 : untere Zahlenwerte; Standardabweichungen 0.002 Å bzw. 0.07°; nicht angegebene Winkel an Ga: 108.90–109.76°. – InI_3 : obere Zahlenwerte; Standardabweichungen 0.002 Å bzw. 0.06°; nicht angegebene Winkel an In: 107.50–109.33°.

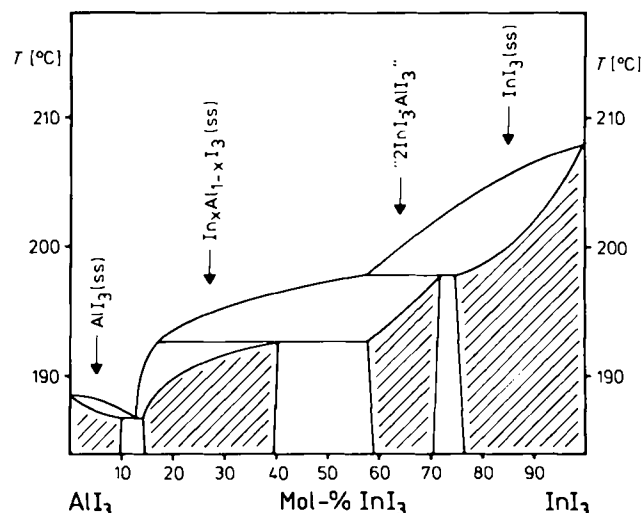


Fig. 2. Phasenbeziehungen auf dem quasibinären Schnitt $\text{AlI}_3\text{--InI}_3$.

tionsmischkristallphasen $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{I}_3(\text{ss})$ und $\text{InI}_3(\text{ss})$ scheint zudem eine geordnete Überstrukturphase „ $2\text{InI}_3 \cdot \text{AlI}_3$ “ aufzutreten.

Eingegangen am 14. Januar 1982 [Z 96]

- [1] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4th Ed., Clarendon Press, Oxford 1975.
[2] E. L. Amma, R. E. Rundle, *Proc. Annu. Meeting Am. Crystallogr. Assoc.* 1958, 16.
[3] J. D. Forrester, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 63.
[4] MoK_α , Syntex P2₁, ω -Scan, $F_0 > 3.92\sigma_F$, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$, E-TL-Programmsystem, empirische Absorptionskorrektur.
 AlI_3 : 1542 (641) Reflexe, $R = 8.4\%$; monoklin, $P2_1/c$, $a = 9.660(2)$, $b = 6.136(1)$, $c = 11.977(3)$ Å, $\beta = 108.07(2)^\circ$, $Z = 4 \text{ AlI}_3$.
 GaI_3 : 1507 (1225) Reflexe, $R = 9.1\%$; monoklin, $P2_1/c$, $a = 9.607(4)$, $b = 6.079(2)$, $c = 11.856(4)$ Å, $\beta = 107.83(3)^\circ$, $Z = 2 \text{ Ga}_2\text{I}_6$.
 InI_3 : 1598 (1341) Reflexe, $R = 8.5\%$; monoklin, $P2_1/c$, $a = 9.852(2)$, $b = 6.110(1)$, $c = 12.206(2)$ Å, $\beta = 107.71(1)^\circ$, $Z = 2 \text{ In}_2\text{I}_6$.
[5] R. Westrik, C. H. MacGillivray, *Acta Crystallogr.* 7 (1954) 764.
[6] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 93 (1981) 33.

[*] Prof. Dr. R. Kniep, P. Blees, W. Poll
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.