

Komplex 5, dessen Struktur spektroskopisch sowie röntgenographisch bewiesen wurde, ist eine der wenigen Verbindungen, in denen ein Carbenligand Bestandteil eines dreigliedrigen, noch ein weiteres Hauptgruppenelement enthaltenden Metallacyclus ist^[9].

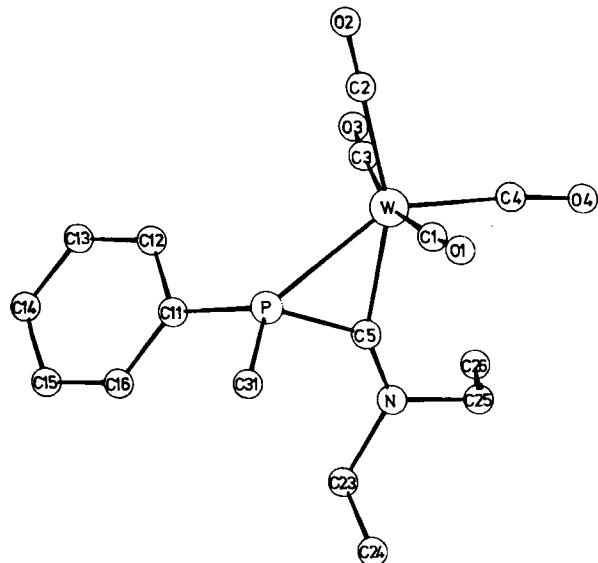


Fig. 1. Molekülstruktur von Tetracarbonyl[η^2 -diethylamino(methylphenylphosphino)carben]wolfram 5 im Kristall.

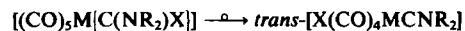
Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$] mit Standardabweichungen

W-P	246.5(3)	W-C5	210.8(10)
P-C5	180.7(10)	N-C5	127.7(12)
P-W-C5	45.7(3)	C5-P-C11	114.1(5)
W-P-C5	56.7(3)	C5-P-C31	109.6(5)
W-P-C11	127.4(3)	W-C5-P	77.6(4)
W-P-C31	126.4(4)	N-C5-P	133.5(8)
C11-P-C31	105.9(5)	N-C5-W	148.7(8)

Mit 5 wurde erstmals der Typ eines möglichen Übergangszustandes bei der Carben-Carbin-Umlagerung durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. Die Gruppe PMePh hat zwar keine Wanderung vollzogen, ist also noch an das Carben-Kohlenstoffatom C5 gebunden, ihre Koordination an das Metallatom und die Eliminierung des *trans*-Liganden sind aber bereits erfolgt. Die Abstände im Dreiring unterscheiden sich nicht wesentlich von entsprechenden Atomabständen in spannungsfreien Verbindungen. In der Dreiringebene liegen zwei Carbonylliganden sowie die Atome N, C23, C25 der Aminogruppe. Dadurch ist eine gute Überlappung der zur π -Wechselwirkung geeigneten Orbitale des Metall- und des Stickstoffatoms gewährleistet. Der sehr kurze C5-N-Abstand lässt die Aminogruppe als den wichtigsten Donor in der Konkurrenz um das leere p-Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms erscheinen, doch ist auch die C5-W-Bindungslänge im Vergleich zu anderen Wolfram-Carben-Komplexen relativ kurz. Interessant ist auch die Koordination des Phosphoratoms: Zum einen erkennt man noch die Tetraederwinkel

zu C5, C11 und C31 des Ausgangskomplexes, zum anderen umgeben C31, C11 und W das P-Atom annähernd trigonal-planar.

Metallacyclische Carben-Komplexe wie 5 sind potentielle Zwischenstufen der Carben-Carbin-Umlagerung^[3]



deren Mechanismus noch untersucht wird.

Eingegangen am 13. Januar 1983 [Z 240]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:

Angew. Chem. Suppl. 1983, 488-500

CAS-Registry-Nummern:

4: 85369-50-2 / 5: 85354-87-6.

[1] Übergangsmetall-Carben-Komplexe, 129. Mitteilung. – 128. Mitteilung: E. O. Fischer, P. Rustemeyer, O. Orama, D. Neugebauer, U. Schubert, J. Organomet. Chem., im Druck.

[2] E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, U. Schubert, K. Ackermann, Chem. Ber. 115 (1982) 3141 und zit. Lit.

[3] H. Fischer, E. O. Fischer, R. Cai, D. Himmelreich, Chem. Ber., im Druck, und zit. Lit.

[4] E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, D. Neugebauer, Angew. Chem. 94 (1982) 451; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21 (1982) 444; Angew. Chem. Suppl. 1982, 1036-1049.

[5] E. O. Fischer, R. Reitmeier, Z. Naturforsch. B, im Druck.

[9] Vgl. F. A. Cotton, L. R. Falvello, R. C. Najjar, Organometallics 1 (1982) 1640.

GaGeTe, eine neue Defekt-Tetraederstruktur

Von Dieter Fenske und Hans Georg von Schnering*

Professor Harald Schäfer zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei systematischen Versuchen zur Herstellung ternärer Quasi-(III-V)-phasen entstand GaGeTe^[1], das gleichzeitig von Kra et al.^[2] als die einzige stabile Verbindung im ternären System Ga-Ge-Te erkannt wurde. GaGeTe bildet sich aus den Elementen als mattgraue hexagonale Kristalle, die ähnlich wie Graphit parallel zur hexagonalen Basis leicht spaltbar sind (Quarzampulle; Aufschmelzen bei 1150 K; GaGeTe kristallisiert peritektisch bei 1073 K). Die Verbindung ist gegen Wasser, Luft und Natronlauge (25proz.) beständig, in kalter Salzsäure (10proz.) treten nach mehreren Tagen farblose kristalline Reaktionsprodukte an den Spaltflächen auf. GaGeTe ist ein Halbleiter mit $\Delta E = 1.1$ eV^[3]. Die Elektronenbilanz (VEC = 4.33) und

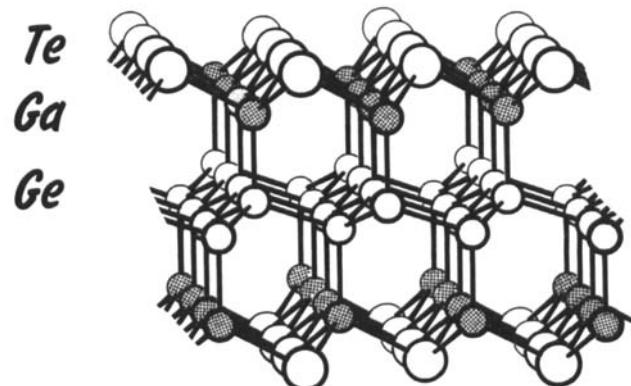


Fig. 1. Zweidimensionale Struktureinheit von GaGeTe. Abstände [\AA]: Ge-Ge 2.461, Ge-Ga 2.440, Ga-Te 2.656; Winkel [$^{\circ}$]: Ge-Ge-Ge 110.7, Ge-Ge-Ga 108.3, Ge-Ga-Te 118.3, Te-Ga-Te 99.3, Ga-Te-Ga 99.3 [5].

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße Geb. Nr. 3045, D-7500 Karlsruhe

die Strukturchemie der beteiligten Elemente läßt eine Defekt-Tetraederstruktur $3_{44}4_{0}6_{4}$ ^[4a] erwarten, die durch die Strukturbestimmung bestätigt wurde^[5].

Es handelt sich um einen neuen Strukturtyp, der aus zweidimensional unendlichen Schichtpaketen $2_{\infty}[\text{Te}-\text{Ga}-\text{Ge}-\text{Ge}-\text{Ga}-\text{Te}]$ aufgebaut ist. Diese Struktur (Fig. 1) leitet sich aus der von GaSe , $2_{\infty}[\text{Se}-\text{Ga}-\text{Ga}-\text{Se}]$, durch Einschiebung einer gewellten Schicht tetraedrisch gebundener Ge-Atome in anellierten Sechsringen mit Sesselkonformation ab. Die zweidimensionalen Schichtpakete sind Segmente der Diamant-Struktur. Te ist an 3 Ga (2.656(3) Å), Ga an 3 Te und 1 Ge (2.440(3) Å), Ge an 1 Ga und 3 Ge (2.461(3) Å) gebunden. In der Schicht sind die Te-Atome 4.048 Å, zwischen den Schichten 4.133 Å voneinander entfernt. Die formale Beschreibung der Verbindung mit Te^{2-} , Ga^{2+} und Ge^0 trägt den Elektronegativitäten der Elemente Rechnung und zeigt die Relation zu den Monochalcogeniden des Galliums. Das Molvolumen von GaGeTe (49.7 cm³ mol⁻¹) entspricht sehr genau der Summe der Volumina von GaTe und Ge (49.8 cm³ mol⁻¹), ist aber deutlich größer als die Summe für die Elemente (45.8 cm³ mol⁻¹)^[4b].

Eingegangen am 13. Januar 1983 [Z 242]

CAS-Registry-Nummern:
 GaGeTe : 64052-15-9.

- [1] D. Fenske, unveröffentlichte Untersuchungen (1978).
[2] G. Kra, R. Eholie, J. Flahaut, *Ann. Chim. Fr.* 1978 (3), 257.
[3] W. Bauhofer, persönliche Mitteilung.
[4] E. Parthé: *Cristallochimie des Structures Tétrédriques*, Gordon and Breach, Paris 1972; b) W. Biltz: *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934.
[5] Kristallstrukturanalyse: R_{M} (Nr. 166), hexagonale Aufstellung, $a = 4.048(2)$, $c = 34.731(9)$ Å, $Z = 6$; Vierkreisdiffraktometer, MoK_{α} -Strahlung, 151 hkl gemittelt aus 586 gemessenen, $R(\text{iso}) = 0.081$, $R(\text{aniso}) = 0.071$; Atome auf Position (00z) mit $z(\text{Te}) = 0.11763(6)$, $z(\text{Ga}) = 0.2521(1)$, $z(\text{Ge}) = 0.3224(1)$; $B_{\text{Te}} = 0.75(6)$ bzw. 0.72(8) bzw. 0.66(8) Å². Die Abweichungen vom isotropen Verhalten sind minimal. Die Unterscheidung zwischen Ga und Ge gelang eindeutig. Weitere Einzelheiten zu dieser Arbeit können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50363, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ist das früher beschriebene $[\text{ClF}_6][\text{CuF}_4]$ mit $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SiF}_6]$ identisch?

Von Hans Georg von Schnering* und Dong Vu
Professor Harald Schäfer zum 70. Geburtstag gewidmet

1980 publizierten Batsanov et al.^[1] eine aufsehenerregende Arbeit über Hexafluorochlor(vII)-tetrafluorocuprat(vII) $[\text{ClF}_6]^+[\text{CuF}_4]^-$. Diese Verbindung wurde in geringen Mengen, aber immerhin kristallin, durch Schockwellen-Kompression eines Gemenges aus CuCl_2 und CuF_2 erhalten. Die Kristallstrukturuntersuchung an Einkristallen ergab quadratisch-planare CuF_4^- -Einheiten neben ClF_6^- -Oktaedern. Der Paramagnetismus und die blaue Farbe der Verbindung sprechen allerdings eindeutig gegen quadratisch-planare Anionen CuF_4^- , für die man Diamagnetismus erwartet oder anderenfalls eine oktaedrische Cu^{vII}-Koordination^[2]. Auch berichteten die Autoren, daß sie in den Kristallen chemisch-analytisch kein Chlor nachweisen konnten.

Eine Diskussion dieser Problematik^[3], ausgelöst durch kritische Anmerkungen von K. O. Christe auf dem 10. Fluorsymposium in Vancouver (1982), regte uns zur Überprüfung der kristallographischen Angaben an. Die Struktur-

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. Dong Vu
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

analyse erschien zunächst fehlerfrei ($R = 0.07$). Wir fanden jedoch merkliche Diskrepanzen im Detail: a) Das Molvolumen ist insbesondere für eine Hochdruckphase mit 108 cm³ mol⁻¹ unerwartet groß (nach Biltz^[4] geschätzt 96 cm³ mol⁻¹); auch die experimentell bestimmte Dichte ist um 6% zu klein. b) Die Koeffizienten der Temperaturfaktoren $B(\text{Cl})$ bzw. $B(\text{F}4)$ und $B(\text{F}5)$ sind zwei- bis dreimal so groß wie die Werte der vergleichbaren Streuzentren Cu bzw. F1, F2 und F3; es fällt auf, daß F4 und F5 gerade die Cu-Koordination bilden.

Weitere Überlegungen zeigten, daß Tetraquakupfer(vII)-hexafluorosilicat $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}[\text{SiF}_6]^{2-}$ sämtliche Kriterien erfüllen würde: Farbe, Paramagnetismus, Fehlen von Chlor, Molvolumen (geschätzt 111 cm³ mol⁻¹), Dichte, B_{ij} der Temperaturfaktoren, Kristallstruktur, interatomare Abstände! Da die präparativen Bedingungen (Ampullenmaterial; Qualität der Edukte) der Experimente von Batsanov et al.^[1] nicht klar genug angegeben wurden und wir die Experimente aus apparativen Gründen nicht wiederholen können, ist der von uns postulierte Gehalt des Präparats an H_2O und Si zunächst spekulativ. Wir fanden dann, daß $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SiF}_6]$ seit langem bekannt und gut charakterisiert ist^[5]. Tabelle 1 bestätigt, daß Gitterkonstanten, Raumgruppe, Atomparameter und damit interatomare Abstände von „ $[\text{ClF}_6][\text{CuF}_4]$ “^[1] und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SiF}_6]$ ^[5] identisch sind.

Tabelle 1. Gitterkonstanten und Atomparameter von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SiF}_6]$ 1 und „ $[\text{ClF}_6][\text{CuF}_4]$ “ 2; Daten von 2 transformiert nach (abc) → (cba).

1	2			
$a = 7.22(1)$ Å	$c = 7.225(5)$ Å			
$b = 9.64(1)$ Å	Raumgruppe	$b = 9.621(2)$ Å	Raumgruppe	
$c = 5.36(1)$ Å	$P2_1/a$	$a = 5.347(3)$ Å	$P2_1/a$	
$\beta = 105.2(3)^\circ$		$\beta = 105.2(6)^\circ$		
Atom	Positionen	Positionen	Positionen	Atom
Cu	xyz	0, 0, 0	0, 0, 0	Cu
Si	xyz	1/2, 0, 1/2	1/2, 0, 1/2	Cl
F1	x	0.4565(7)	0.4542(4)	F2
	y	0.1047(5)	0.1056(3)	
	z	0.7303(9)	0.7346(5)	x
F2	x	0.6122(7)	0.6125(4)	F1
	y	0.1328(5)	0.1348(3)	y
	z	0.3907(10)	0.3933(5)	x
F3	x	0.2917(7)	0.2906(4)	F3
	y	0.0484(5)	0.0503(3)	y
	z	0.2967(10)	0.2969(6)	x
O1	x	-0.1224(8)	-0.1205(5)	F5
	y	0.1596(6)	0.1586(3)	y
	z	0.1252(11)	0.1228(6)	x
O2	x	0.0815(9)	0.0800(5)	F4
	y	0.1248(6)	0.1258(4)	y
	z	-0.2402(12)	-0.2412(6)	x

Das faszinierende perfluorierte Kation ClF_6^{+} ^[6] ist auf dem beschriebenen Wege also offensichtlich nicht entstanden. Für die Bildung von wenig $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SiF}_6]$ aus CuCl_2 und CuF_2 unter den von Batsanov et al.^[1] genannten Bedingungen sind nur etwas Feuchtigkeit und eine Quarzwand erforderlich.

Eingegangen am 21. Januar 1983 [Z 248]
CAS-Registry-Nummern:
1: 74242-30-1/2: 25869-11-8.

- [1] A. S. Batsanov, Yu. T. Struchkov, S. S. Batsanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 251 (1980) 347.
[2] T. Fleischer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 492 (1982) 76.
[3] 1. Tagung der GDCh-Arbeitsgemeinschaft „Anorganische Chemie“, Königstein, 22.–24. Oktober 1982.
[4] W. Biltz: *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag L. Voss, Leipzig 1934.
[5] M. R. J. Clark, J. E. Fleming, H. Lynton, *Can. J. Chem.* 47 (1969) 3859.
[6] I. Q. Roberto, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8 (1972) 737; K. O. Christe, *ibid.* 8 (1972) 741.