

die Strukturchemie der beteiligten Elemente läßt eine Defekt-Tetraederstruktur $3_44_0,6_4$ ^[4a] erwarten, die durch die Strukturbestimmung bestätigt wurde^[5].

Es handelt sich um einen neuen Strukturtyp, der aus zweidimensional unendlichen Schichtpaketen ${}_2[\text{Te-Ga-Ge-Ge-Ga-Te}]$ aufgebaut ist. Diese Struktur (Fig. 1) leitet sich aus der von GaSe, ${}_2[\text{Se-Ga-Ga-Se}]$, durch Einschlebung einer gewellten Schicht tetraedrisch gebundener Ge-Atome in anellierte 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 ($49.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) entspricht sehr genau der Summe der Volumina von GaTe und Ge ($49.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), ist aber deutlich größer als die Summe für die Elemente ($45.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)^[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] a) E. Parthé: *Cristallochimie des Structures Tétraédriques*, Gordon and Breach, Paris 1972; b) W. Biltz: *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934.

[5] Kristallstrukturanalyse: R_{3m} (Nr. 166), hexagonale Aufstellung, $a = 4.048(2)$, $c = 34.731(9)$ Å, $Z = 6$; Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, 151 hkl gemittelt aus 586 gemessenen, $R(\text{iso}) = 0.081$, $R(\text{anis}) = 0.071$; Atome auf Position (00z) mit $z(\text{Te}) = 0.11763(6)$, $z(\text{Ga}) = 0.2521(1)$, $z(\text{Ge}) = 0.3224(1)$; $B_1 = 0.75(6)$ 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(III) $[\text{ClF}_6]^+[\text{CuF}_4]^-$. 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^{III} -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-

analyse erschien zunächst fehlerfrei ($R = 0.07$). Wir fanden jedoch merkbare Diskrepanzen im Detail: a) Das Molvolumen ist insbesondere für eine Hochdruckphase mit $108 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ unerwartet groß (nach Biltz^[4] geschätzt $96 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$); auch die experimentell bestimmte Dichte ist um 6% zu klein. b) Die Koeffizienten der Temperaturfaktoren $B(\text{Cl})$ bzw. $B(\text{F4})$ und $B(\text{F5})$ 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(II)-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 $111 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), 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 | | Atom |
| Cu | xyz | 0, 0, 0 | 0, 0, 0 | zyx | Cu |
| Si | xyz | 1/2, 0, 1/2 | 1/2, 0, 1/2 | zyx | Cl |
| F1 | x | 0.4565(7) | 0.4542(4) | z | F2 |
| | y | 0.1047(5) | 0.1056(3) | y | |
| | z | 0.7303(9) | 0.7346(5) | x | |
| F2 | x | 0.6122(7) | 0.6125(4) | z | 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) | z | 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) | z | 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) | z | 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.

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