

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

Es handelt sich um einen neuen Strukturtyp, der aus zweidimensional unendlichen Schichtpaketen $2_{\text{Te}}[\text{Te}-\text{Ga}-\text{Ge}-\text{Ge}-\text{Ga}-\text{Te}]$ aufgebaut ist. Diese Struktur (Fig. 1) leitet sich aus der von GaSe , $2_{\text{Se}}[\text{Se}-\text{Ga}-\text{Ga}-\text{Se}]$, durch Einschiebung 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 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, Mo K_{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. $0.66(8)$ Å 2 . 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 Zeitschriftentitats 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 Schnerring* 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 Schnerring, 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 $108 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 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. $B(\text{F}4)$ 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 $111 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), 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	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)	y
	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.