

- [4] M. W. Rathke, A. Lindert, J. Am. Chem. Soc. 93, 2318 (1971); zur Erreichung optimaler Ausbeuten mußte die Base im Überschuß vorliegen (bei den Urethanen 2 Äquivalente, bei den Sulfonamiden 1.5 Äquivalente der Base).
- [5] a) Apparatur siehe: G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi, W. Schühle, M. S. K. Youssef, Angew. Chem. 91, 64 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 62 (1979); als Eluenten wurden Petrolether (tiefsiedend)-Ethylacetat-Gemische geeigneter Eluotropie verwendet; b) G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi, M. S. K. Youssef, Angew. Chem. 91, 65 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 63 (1979).
- [6] a) Ethanol (95%), 0°C, nur bei (8a) anwendbar; b) die Urethane (7a) und (8a) ergeben 2,3-Bornandiol, bei den Sulfonamiden (7b) und (9b) werden (7b) und (3b) zurückerhalten.
- [7] Alle neuen Verbindungen gaben richtige Analysenwerte und passende Spektren.
- [8] Ein Beispiel: E. Ade, G. Helmchen, G. Heiligenmann, Tetrahedron Lett. 1980, 1137.
- [9] a) A. I. Meyers, E. S. Snyder, J. J. H. Ackerman, J. Am. Chem. Soc. 100, 8186 (1978); b) K. G. Davenport, H. Eichenauer, D. Enders, M. Newcomb, D. E. Bergbreiter, J. Am. Chem. Soc. 101, 5654 (1979).
- [10] R. E. Ireland, A. K. Willard, Tetrahedron Lett. 1975, 3975; R. E. Ireland, R. H. Mueller, A. K. Willard, J. Am. Chem. Soc. 98, 2868 (1976).
- [11] Vgl. G. Helmchen, Tetrahedron Lett. 1974, 1527; L. Golka, Dissertation, Universität Stuttgart 1980.
- [12] E. Ruch, Acc. Chem. Res. 5, 49 (1972).
- [13] G. Helmchen et al., noch unveröffentlicht.

Ba₄SiAs₄ und Ba₄GeAs₄, Zintl-Phasen mit isolierten SiAs₄⁸⁻- bzw. GeAs₄⁸⁻-Anionen^[**]

Von Brigitte Eisenmann, Hanna Jordan und Herbert Schäfer^[*]

Zintl-Phasen sind intermetallische Verbindungen, die sich durch einen heteropolaren Bindungsanteil auszeichnen und deren anionische Teilstrukturen, entsprechend einer formalen ionogenen Aufspaltung, der (8-N)-Regel folgen. Mit dieser Zintl-Klemm-Konzeption^[1] wird die Mehrzahl der Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle erfaßt, die als anionische Verbindungspartner vor allem die Halbmetalle der 4. und 5. Hauptgruppe enthalten, wobei systematisch bisher nur solche Verbindungen charakterisiert wurden, deren Anionenteilstruktur aus lediglich einem Element aufgebaut wird. Es fehlen weitergehende Untersuchungen von Verbindungen mit binären Anionen, die ebenfalls als Zintl-Phasen zu interpretieren sind und die Brückenglieder zwischen ternären intermetallischen Verbindungen und den Salzen mit komplexen Anionen darstellen.

Besonders eindrucksvolle Beispiele für eine solche Erweiterung der Zintl-Klemm-Konzeption sind die jetzt erstmals synthetisierten, einander isotypen Verbindungen Ba₄SiAs₄ und Ba₄GeAs₄, die „isolierte“ d. h. nur von Ba-Gegenionen umgebene SiAs₄⁸⁻ bzw. GeAs₄⁸⁻-Tetraeder enthalten. Die durch vollständige Röntgen-Strukturanalysen^[2] bestimmte Atomanordnung ist in Abbildung 1 perspektivisch wiedergegeben. Die Si—As- bzw. Ge—As-Abstände von 239.3 und 240.7 pm bzw. 246.4 und 248.1 pm stimmen sehr gut mit der Summe der Elementradien von 240.1 (Si—As) bzw. 248.3 pm (Ge—As) überein.

Ba₄SiAs₄ und Ba₄GeAs₄ können entsprechend der beobachteten Bindigkeit der elektronegativen Elemente (Si bzw. Ge vierbindig ≙ Formalladung 0, As einbindig ≙ Formalladung 2⁻)^[1] ionogen nach 4Ba²⁺ + SiAs₄⁸⁻ bzw. GeAs₄⁸⁻ aufgespalten werden. Es bleibt daher das bereits bei den früher beschriebenen^[3], Polyanionen enthaltenden Verbindungen gefundene Prinzip gültig, daß das Halbmetall geringerer Elektronegativität durch kovalente Bindungen abgesättigt

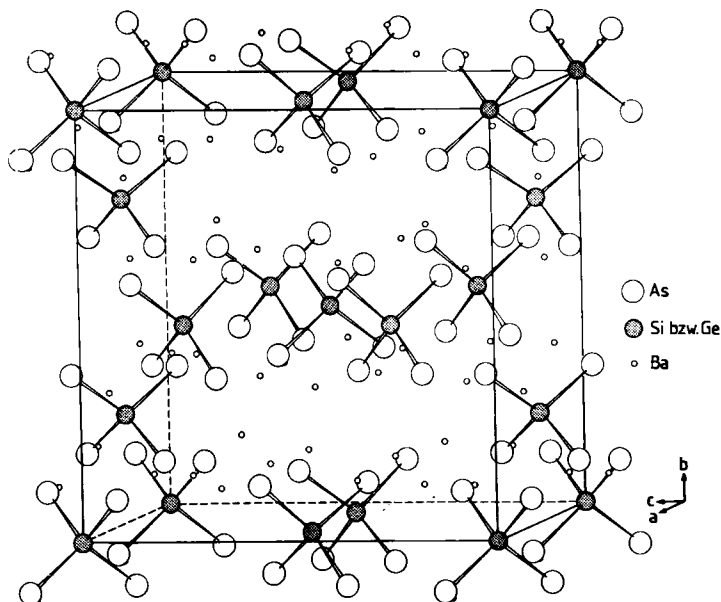


Abb. 1. Die Elementarzelle von Ba₄SiAs₄ bzw. Ba₄GeAs₄.

wird und die vom Erdalkalimetall zur Verfügung gestellten Ladungen dem elektronegativeren Partner zuzurechnen sind.

Experimentelles

Stöchiometrische Mengen der Elemente werden unter Argon in Quarzampullen mit Korundeinsatz innerhalb 8 h auf 1000°C erhitzt, 1.5 h bei dieser Temperatur gehalten und dann langsam auf 600°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird 12 h getempert und dann der Ofen abgeschaltet. – Beide Verbindungen bilden dunkel metallisch glänzende, würfelförmige Kristalle, die sich an feuchter Luft mit schwarzen Zersetzungsprodukten noch unbekannter Zusammensetzung überziehen.

Eingegangen am 30. Mai 1980 [Z 643]

- [1] Vgl. H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, Angew. Chem. 85, 742 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 694 (1973).
- [2] Ba₄SiAs₄: kubisch, Raumgruppe P4₃n, Z=8, a=1330.7(9) pm, ρ_{calc}=4.822 g/cm³; Zweikreisdiffraktometer Stoe Stadi II (MoK_α, Graphitmonochromator, ω-Scan), R=0.095 (574 symmetrieeunabhängige Reflexe, isotrope Temperaturfaktoren). Ba₄GeAs₄: kubisch, Raumgruppe P4₃n, Z=8, a=1341.9(2) pm, ρ_{exp}=5.04, ρ_{calc}=5.065 g/cm³; Vierkreisdiffraktometer PW 1100 (MoK_α, Graphitmonochromator, ω-Scan), R=0.099 (643 symmetrieeunabhängige Reflexe, isotrope Temperaturfaktoren). Lösung der Struktur mit Programmsystem MULTAN 78 (P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, University of York 1978); Strukturfaktorenrechnung und Fourier-Synthesen mit Programmsystem SHEL-X-76 (G. M. Sheldrick, University of Cambridge 1976).
- [3] B. Eisenmann, H. Schäfer, Angew. Chem. 92, 480 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 490 (1980).

Tetrafluoroborsäure-Methanol (1/2), cyclische Moleküle durch Wasserstoffbrücken zwischen Ionen^[**]

Von Dietrich Mootz und Michael Steffen^[*]

Die im System HBF₄·CH₃OH·CH₃OH bei -41°C kongruent schmelzende Phase HBF₄·2CH₃OH^[1] konnten wir

[*] Prof. Dr. H. Schäfer, Dr. B. Eisenmann, Dipl. Ing. H. Jordan
Abteilung II für Anorganische Chemie im
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

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

[*] Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. M. Steffen
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Kristallstrukturen von Säurehydraten und Oxoniumsalzen, 17. Mitteilung.
16. Mitteilung: D. Katryniok, R. Kniep, D. Mootz, Z. Anorg. Allg. Chem. 461, 96 (1980).