

ist die Wirtschaftlichkeit in der Hauptsache eine Frage der Einstandskosten für *N*-Acetylneuraminsäure **1a** (siehe oben).

Für die klinischen Versuche und die spätere Zulassung dieses Inhibitors ist es entscheidend, diesen auch „eimerweise“ herstellen zu können<sup>[11]</sup>. Da es eine pharmazeutische „Glyco“-Industrie erst seit kurzem gibt, steht man bei der Bewältigung solcher Probleme noch am Anfang. Andere Projekte für Pharmazeutika auf Kohlenhydratbasis sind ebenfalls vielversprechend und haben Signalwirkung für die chemische Industrie<sup>[11]</sup>. Nicht zuletzt wegen der rapide zunehmenden Kenntnisse über die vielfältigen biologischen Funktionen der Kohlenhydrate<sup>[12]</sup> scheint der Kohlenhydratchemie, die lange als zu schwierig in der Anwendung galt, endlich die Aufmerksamkeit zuteil zu werden, die sie verdient.

Die Influenza-Sialidase-Inhibitoren **4a, b** sind die Früchte einer über mehr als ein Jahrzehnt andauernden Arbeit. Molecular-Modeling-Studien unter konsequenter Verwendung von Proteinstrukturdaten machten das rationale Design dieses maßgeschneiderten Inhibitors mit bislang unerreichter Wirksamkeit erst möglich.

- [1] M. von Itzstein, W.-Y. Wu, G. B. Kok, M. S. Pegg, J. C. Dyason, B. Jin, T. V. Phan, M. L. Smythe, H. F. White, S. W. Oliver, P. M. Colman, J. N. Varghese, D. M. Ryan, J. M. Woods, R. C. Bethell, V. J. Hotham, J. M. Cameron, C. R. Penn, *Nature* **1993**, *363*, 418–423.
- [2] C. Scholtissek, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 47–56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 47–56.
- [3] a) J. N. Varghese, J. L. McKimm-Breschkin, J. B. Caldwell, A. A. Kortt, P. M. Colman, *Proteins* **1992**, *14*, 327–332; b) W. P. Burmester, R. W. H. Ruigrok, S. Cusack, *EMBO J.* **1992**, *11*, 49–56; c) W. Weiss, J. H. Brown, S. Cusack, J. C. Paulson, J. J. Skehel, D. C. Wiley, *Nature* **1988**, *333*, 426–431.
- [4] P. Meindl, G. Bodo, P. Palese, J. Schulman, H. Tuppy, *Virology* **1974**, *58*, 457–463.
- [5] A. K. J. Chong, M. S. Pegg, N. R. Taylor, M. von Itzstein, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *207*, 335–343.
- [6] M. Flashner, J. Kessler, S. W. Tanenbaum, *Arch. Biochem. Biophys.* **1983**, *221*, 188–196.
- [7] Y. Pilatte, J. Bignon, C. R. Lambré, *Glycobiology* **1993**, *3*, 201–217.
- [8] C. T. Holzer, M. von Itzstein, B. Jin, M. S. Pegg, W. P. Stewart, W.-Y. Wu, *Glycoconjugate J.* **1993**, *10*, 40–44.
- [9] U. Kragl, D. Gyax, O. Ghisalba, C. Wandrey, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 854–855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 827.
- [10] a) E. Schreiner, E. Zbiral, R. G. Kleinedam, R. Schauer, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 129–134; b) M. von Itzstein, B. Jin, W.-Y. Wu, M. Chandler, *Carbohydr. Res.* **1993**, *244*, 181–185; c) M. von Itzstein, W.-Y. Wu, T. V. Phan, B. Danylec, B. Jin (Biota Scientific Management Pty. Ltd.), WO-P 91 16 320; *Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 49 151y.
- [11] S. Borman, *Chem. Eng. News* **1993**, *71*(26), 27–34.
- [12] A. Varki, *Glycobiology* **1993**, *3*, 97–130.

## Elektrochemische Herstellung von Zintl-Anionen: Renaissance eines Syntheseweges

Von Brigitte Eisenmann

Unter den drei großen Klassen von Verbindungen, den salzartigen, den kovalenten und den metallischen, sind die intermetallischen Verbindungen der Denkweise des Chemikers am wenigsten zugänglich und erschlossen. Dies gilt sowohl für die stöchiometrischen Gesetzmäßigkeiten, die bisher nur für einige Verbindungsgruppen abgeleitet werden konnten, als auch für die Kristallstrukturen, deren Packungen großer, einander durchdringender Koordinationspolyeder die Verteilung der Valenzelektronen und damit der bindenden Kräfte nicht ohne weiteres erkennen lassen. Vergleichende Analysen dominierender Strukturelemente, geometrischer Faktoren und Valenzelektronenkonzentrationen sowie Modell- und Bandstrukturrechnungen haben zu Annäherungen an diese Verbindungsklasse geführt, wie vor kurzem von Nesper zusammenfassend diskutiert<sup>[1]</sup>.

Reaktive intermetallische Bausteine zu generieren, aus denen sich auf chemischem Wege metallisch leitende oder halbleitende Filme und Feststoffe für unterschiedliche Anwendungen aufbauen lassen, ist das Ziel der Untersuchungen, über die Haushalter et al. in der November-Ausgabe der *Angewandten Chemie* berichteten<sup>[2]</sup>.

Erste Versuche, von bekanntem Terrain aus einen experimentellen Zugang zu intermetallischen Phasen zu finden, gehen auf Eduard Zintl zurück. Bereits die erste Mitteilung

über Metalle und Legierungen aus dem Jahr 1931 hat als Schwerpunkt den „Übergang Salz-Metall“ und befaßt sich mit salzartigen und intermetallischen Verbindungen von Natrium in flüssigem Ammoniak<sup>[3]</sup>. Zintl greift dabei auf Beobachtungen von Joannis zurück, wonach Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak mit einer Reihe von Metallen und Halbmetallen wie Blei oder Antimon unter Bildung intensiv farbiger Lösungen reagieren<sup>[4]</sup>. Nach Untersuchungen von Kraus sind die tiefgrünen Na-Pb-Lösungen Elektrolyte, aus denen sich anodisch Blei abscheiden und durch Zusatz von  $\text{Pb}^{2+}$ -Salzen anionisch gelöstes Blei ausfällen läßt, und in denen Blei kathodisch gelöst werden kann<sup>[5]</sup>.

Zintl stellte nun diese Einzelbeobachtungen auf eine breitere Basis, indem er diese Reaktionen systematisch mit den Elementen der Haupt- und Nebengruppen, beginnend bei den Chalkogenen und nach links fortschreitend, durchführte und mit potentiometrischen Titrationen verfolgte. Die Elemente werden dabei in flüssigem  $\text{NH}_3$  vorgelegt – entweder suspendiert oder in Form ihrer Sulfide oder Iodide, gelöst – und mit Lösungen von Na in flüssigem  $\text{NH}_3$  unter strengem Luftausschluß titriert. Umgekehrt können letztere auch mit Lösungen der Elementhalogenide umgesetzt werden. Diese Versuchsführung ergibt die Zusammensetzung der in Lösung entstehenden Verbindungen, erkennbar an den Wendepunkten der Titrationskurven, und führt zur Formulierung von „polyanionigen“ Verbindungen wie  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$ ,  $\text{Na}_4\text{Pb}_7$ ,  $\text{Na}_3\text{Sb}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Sb}_7$  oder  $\text{Na}_3\text{Bi}_5$ . Der Befund, daß sich noch die Elemente der vierten, nicht aber der dritten Hauptgruppe anionisch lösen lassen, bildete die Basis für die Grenzziehung

[\*] Priv.-Doz. Dr. B. Eisenmann  
Eduard-Zintl-Institut  
Abteilung II für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt  
Telefax: Int. + 6151/16-4073

zwischen Anionen- und Kationenbildnern (Zintl-Grenze). Versuche zur kathodischen Auflösung von Pb, Tl, Sn und Ge in Lösungen von Alkalimetallhalogeniden in wasserfreiem Ammoniak verliefen hingegen nur mit Blei als Kathode positiv, bereits bei Sn blieben die Elektroden blank, so daß dieser Syntheseweg nicht weiterverfolgt wurde<sup>[6]</sup>. Um Verunreinigungen der Lösungen mit Alkalimetallhalogeniden zu vermeiden, wurde in der Folgezeit eine Versuchsführung bevorzugt, bei der in Schmelzreaktionen vorpräparierte Legierungen auf ihre Löslichkeit in flüssigem  $\text{NH}_3$  untersucht wurden<sup>[7]</sup>.

Die polyanionigen Salze wie  $\text{Na}_4\text{Pb}_9 \cdot x \text{NH}_3$ , die sich aus diesen Lösungen beim Einengen bei tiefen Temperaturen als röntgenamorphe, grünschwarze Rückstände abscheiden, sind nur als Ammoniakate beständig. Beim Abziehen des Ammoniak verlieren sie die Solvatmoleküle und gehen schließlich in legierungsartige Verbindungen  $\text{NaPb}_{3-x}$  über, die Produkten aus Schmelzreaktionen entsprechen.

Die Struktur dieser Polyanionen, die heute vielfach auch als Zintl-Anionen bezeichnet werden, blieb damit zunächst ungeklärt. Erst Kummer und Diehl gelang 1970 mit  $[\text{Na}_4(\text{en})_7]\text{Sn}_9$  (en = Ethylendiamin) die Darstellung einer kristallinen Verbindung<sup>[8]</sup>. Als entscheidender Schritt auch im Hinblick auf die Synthese weiterer neuer Verbindungen erwies sich der Austausch des Solvens Ammoniak gegen en. Die Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Na}_4(\text{en})_7]\text{Sn}_9$  – erstmals 1973 vorgestellt – zeigt das Clusteranion  $\text{Sn}_9^{4-}$  in Form eines quadratischen Antiprismas mit einer überkappten Viereckfläche, nach der Elektronenbilanz gemäß den Wade-Regeln ein *nido*-Cluster<sup>[8]</sup>. Nach Untersuchungen von Corbett wird die Auflösung solcher vorpräparierter Legierungen durch den Zusatz makrobicyclischer Aminopolyether wie [2.2.2]-Cryptand, die hohe Ionenselektivitäten und Komplexbildungskonstanten für Alkali- und Erdalkalimetallkationen aufweisen, merklich erleichtert. Mit komplexierten Kationen als Gegenionen gelang nun die Kristallisation und Charakterisierung weiterer Zintl-Anionen wie  $\text{Bi}_4^{2-}$ ,  $\text{Pb}_5^{2-}$ ,  $\text{Sn}_3^{3-}$ ,  $\text{Ge}_5^{2-}$  und anderer, die wie  $\text{Sn}_9^{4-}$  zu den Cluster-Anionen mit Mehrzentrenbindungen gehören<sup>[9]</sup>.

Der Hauptweg der präparativen Erschließung der Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Metallen, Halbmetallen und schweren Nichtmetallen der dritten bis sechsten Hauptgruppe, die die Verbindungsklasse der Zintl-Phasen bilden, führt über die Umsetzung von Gemischen der Elemente in Schmelzreaktionen oder Hochtemperatursynthesen. Die Zustandsdiagramme der in Betracht kommenden Systeme sind häufig sehr phasenreich, so daß die Darstellung phasenreiner Produkte oft Probleme aufwirft. Die hohen Reaktionswärmen lassen sich durch sorgfältige Temperaturkontrolle beherrschen. Unterscheiden sich die Edukte erheblich in ihren Dampfdrücken, so können diese räumlich getrennt im Temperaturgefälle angeordnet und die leichter flüchtige Komponente langsam übersublimiert werden, ein Syntheseweg, der sich vor allem bei der Darstellung von Phosphiden bewährt hat<sup>[10]</sup>.

Die Stöchiometrien und Strukturen der auf diesem Wege erhaltenen, intensiv farbigen bis metallisch grauen, luftempfindlichen Verbindungen können beträchtlich variieren, ihre Polarität und damit ihre Zugehörigkeit zum Übergangsbereich „ionisch – metallisch – kovalent“ ist in Struktur, Reaktivität und physikalischen Eigenschaften deutlich zu erkennen. So lassen sich die Strukturen mit einem ionogenen

Ansatz, wie er durch Zintls Versuche nahegelegt wird, interpretieren (Zintl-Klemm-Konzept). Die anionischen Teilstrukturen folgen der  $(8 - N)$ -Regel, wobei  $N$  der Zahl der Valenzelektronen, ergänzt durch die aufgenommenen Elektronen, entspricht. Jedes Atom erreicht also durch Aufnahme von Elektronen und/oder Ausbildung von Bindungen eine abgeschlossene Achterschale. Die ein-, zwei- oder dreidimensionalen Atomverbände sind dabei nicht auf der Iso-steriebeziehung entsprechende Pseudoelement-Anionen wie  $\text{P}_4$ -analoge  $[\text{Si}_4]^{4-}$ , As-analoge  $[\text{Si}]_n^-$  oder Se-analoge  $[\text{As}]_n^-$ -Einheiten beschränkt, sondern es werden auch solche Einheiten gefunden, in denen die Atome unterschiedliche Bindigkeiten aufweisen. Dazu gehören Kettenstücke wie  $[\text{As}_4]^{6-}$  oder Netze zwei- und dreibindiger Atome wie  $[\text{Sb}_3]_n^{3-}$  und viele mehr<sup>[11]</sup>.

Solche Anionenteilverbände mit Atomen unterschiedlicher Bindigkeit führen zur Frage nach entsprechenden Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen mit Heteroanionen der Halb- und Metametallo. Von besonderem Reiz ist dabei die strukturelle Charakterisierung solcher Heteroanionen, deren binäre Stammverbindungen in der Organisation ihrer Baugruppen erkennen lassen, daß die Tendenz zur Bildung von Elektronenoktetts nicht mehr strukturbestimmend ist. Dies gilt etwa für  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , in dessen Struktur neben der pseudo-tetraedrischen auch die pseudo-oktaedrische Koordination für Sb auftritt, oder für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (Abb. 1) sowie für  $\text{Sn}_4\text{As}_3$ , deren Atomanordnungen durch oktaedrische und pseudo-oktaedrische Koordinationen geprägt sind.

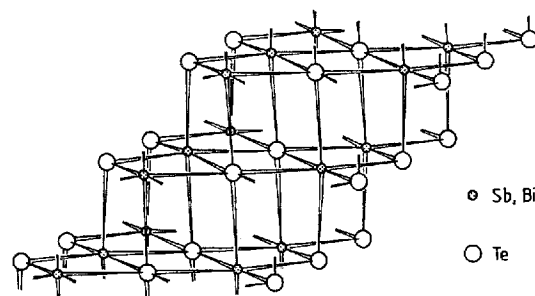


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Auch zur Darstellung dieser Verbindungen erweist sich die Hochtemperatursynthese ausgehend von Gemischen der Elemente als probate Methode. Probleme, die durch die starke Bildungstendenz und die hohen Schmelzpunkte mancher binärer Verbindungen auftreten, lassen sich zumindest bisweilen durch die Umsetzung geeigneter Verbindungen untereinander oder mit Elementen umgehen.

Analysiert man die Strukturen der in Hochtemperatursynthesen dargestellten Verbindungen, so zeigt sich – offensichtlich unter dem Einfluß zusätzlicher Valenzelektronen und unterschiedlicher Elektronegativitäten – eine ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung von Anionenteilverbänden, die denen der Anionen der komplexen Säuren – etwa Silicaten oder Phosphaten – entsprechen, in denen also die weniger elektro-negativen Elemente primär durch Bindungen abgesättigt und tetraedrisch oder pseudo-tetraedrisch koordiniert werden, beispielsweise  $[\text{SnSb}_4]^{8-} = [\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{SnAs}_5]^{5-} = [\text{SiO}_3]^{3-}$  und  $[\text{SbTe}_3]^{3-} = [\text{AsO}_3]^{3-}$ <sup>[11]</sup>. Auch Einheiten mit den Zentralatomen in niedrigen Oxidationsstufen wie

$[\text{As}_2\text{Te}_4]^{4-}$  oder  $[\text{Sn}_2\text{P}_6]^{12-}$  wurden realisiert. Antimon- und Bismutchalkogenid-Anionen, wie etwa der  $[\text{BiTe}_2]$ -Verband (Abb. 2) in  $\text{SrBiTe}_3$  zeigen hingegen häufig noch die in den binären Verbindungen vorliegenden hohen Koordinationszahlen<sup>[12]</sup>.

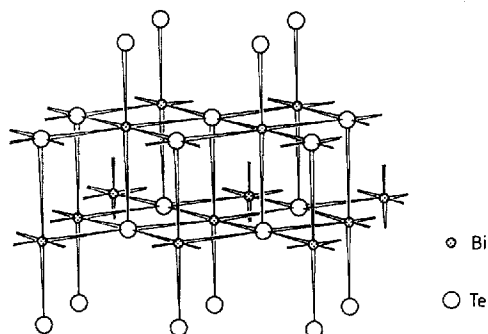


Abb. 2. Ausschnitt aus der  $[\text{BiTe}_2]$ -Teilstruktur in  $\text{SrBiTe}_3$ .

Auch hier stellt sich die Frage der Löslichkeit solcher Verbindungen und der Art und Struktur der gelösten Spezies im Hinblick auf ihre Eignung als Synthesebausteine. Durch Umsetzung einer Legierung der Bruttozusammensetzung  $\text{KTiTe}$  mit [2.2.2]Cryptand in en konnte Corbett 1981 erstmals die ternäre Verbindung  $[\text{K}-(\text{[2.2.2]Cryptand})]_2\text{Ti}_2\text{Te}_2$  isolieren, in deren Struktur ein  $[\text{Ti}_2\text{Te}_2]^{2-}$ -Anion in Form eines gefalteten Vierrings vorliegt<sup>[9]</sup>. Schäfer et al. zeigten 1983, daß auch direkte Umsetzungen der Elemente in en möglich sind. Bei der Reaktion von Ba, Sb und Se im Verhältnis 1:1:2 in siedendem en konnten Verbindungen mit Anionen von Orthosäuren des Antimons in den Oxidationsstufen v und iii –  $[\text{Ba}(\text{en})_x]_3(\text{SbSe}_4)_2 \cdot y \text{ en}$  bzw.  $[\text{Ba}(\text{en})_2]_3(\text{SbSe}_3)_2$  –, isoliert werden. Diese scheiden sich aus der Lösung nacheinander kristallin ab. Die Umsetzung von Ba mit  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  in siedendem en, wie auch die Extraktion von  $\text{Ba}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{11}$ , einer Verbindung in deren Struktur neben diskreten  $[\text{SbSe}_3]^{3-}$ - und dimeren  $[\text{Sb}_2\text{Se}_4]^{2-}$ - auch  $\text{Se}_2^{2-}$ -Ionen vorliegen, mit en bei Raumtemperatur ergibt neben den beiden zuvor genannten Reaktionsprodukten zusätzlich noch  $[\text{Ba}(\text{en})_4](\text{SbSe}_2)_2$ , also ein Polyselenidoantimonat(III)<sup>[13]</sup>. Diese Resultate zeigen, daß die in den Edukten vorliegenden anionischen oder neutralen Verbände selbst unter milden Bedingungen die Art der Reaktionsprodukte kaum beeinflussen; auch der Zusatz von Cryptanden hatte in diesen Fällen keine Auswirkungen. Da stets nur die kristallinen Produkte identifiziert wurden, sind die Umsetzungen hinsichtlich der Reaktionsprodukte zwangsläufig unvollständig. Auch Einflüsse der Reaktionsparameter Temperatur und Zeit sind noch nicht analysiert. Die Komplexität der Reaktionen, bedingt unter anderem durch unterschiedliche Solvatations- und Bindungsenergien, läßt sich an einigen Beispielen illustrieren.

Die Umsetzung der Elemente Ba, As und Te im Verhältnis 1:1:2, unter gleichen Bedingungen wie oben, führt zur roten, kristallinen Verbindung  $[\text{Ba}(\text{en})_4]\text{As}_4\text{Te}_6$ , deren Anion in Abbildung 3 gezeigt ist<sup>[14]</sup>. Aus  $\text{BaBiSe}_3$  konnte mit en unter Zugabe von [2.2.2]Cryptand bisher nur das binäre Selenid  $[\text{Ba}-(\text{[2.2.2]Cryptand})(\eta^1\text{-en})]\text{Se}_4$  isoliert werden<sup>[13]</sup>, während sich in der entsprechenden Extraktion einer Legierung der formalen Zusammensetzung  $\text{KPbSe}$  die Verbindung

$[\text{K}-(\text{[2.2.2]Cryptand})]_2\text{Pb}_2\text{Se}_3$  bildete<sup>[15]</sup>. Die Beispiele sind nicht auf Chalkogenid-Anionen beschränkt. Aus der Verbindung  $\text{KSnAs}$ , deren Struktur durch ein As-analoges  $[\text{SnAs}]^{2-}$ -Netz geprägt ist, läßt sich keine lösliche Spezies extrahieren, erst aus einem Edukt, erschmolzen aus  $\text{K}_3\text{As}_7$  und 2 Sn, läßt sich die lösliche Verbindung  $[\text{K}-(\text{[2.2.2]Cryptand})]_4\text{SnAs}_{14}$  gewinnen und in Form dunkelorangeter Kristalle abscheiden<sup>[16]</sup>. Aus der Lösungsreaktion von „ $\text{KSnBi}$ “, dessen Zusammensetzung keiner definierten ternären Verbindung entspricht, wird  $[\text{K}-(\text{[2.2.2]Cryptand})]_2\text{Sn}_2\text{Bi}_2$  isoliert, in der Kristallstruktur liegen  $\text{P}_4$ -analoge Clusteranionen  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  vor<sup>[19]</sup>.

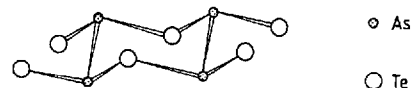


Abb. 3. Struktur des Anions  $[\text{As}_4\text{Te}_6]^{4-}$ .

So halten sich eine beachtliche Zahl grundlegender und sehr anregender Ergebnisse und eine adäquate Zahl ungelöster Probleme die Waage. Nicht zuletzt der Zeitaufwand, dessen es bedarf, um auch nur hinlänglich kristalline Produkte zu gewinnen, ist vielfach ein nicht zu unterschätzender Faktor.

In diesem Kontext gewinnt die Synthese neuer Zintl-Anionen  $[\text{Sb}_4\text{Te}_4]^{4-}$  und  $[\text{Sb}_9\text{Te}_6]^{3-}$  von Haushalter et al. besonderes Gewicht<sup>[2]</sup>. Nicht nur wird die karge Landschaft von Sb-Te-Anionen um zwei strukturell völlig neue Beispiele bereichert, die Antimon in unterschiedlichen Koordinationen gegenüber Tellur zeigen, es ist vor allem auch der Syntheseweg, der Aufmerksamkeit verdient. Hier wird eine „alte“ Beobachtung wieder aufgegriffen, – sind Zintl's Versuche der kathodischen Auflösung doch nur bei Pb erfolgreich gewesen –, und in bestechend einfacher Weise modifiziert. Die Autoren verwenden nun die binäre Verbindung  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  als Kathode, und als Gegen-Ionen für den Kristallisationsprozeß werden in der en-Lösung Tetraalkylammonium-Ionen angeboten. An der Kathode sowie im Kathodenraum wachsen nach kurzer Laufzeit der Elektrolyse und in dem geringen zeitlichen Abstand weniger Tage Kristalle zweier Verbindungen. Es ist offensichtlich die Kontinuität des Kathodenprozesses, die die Kristallzüchtung entscheidend fördert. Präparativ anspruchsvoll bleiben die Reaktionen aufgrund der extremen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der Produkte, die einen sorgfältigen Ausschluß von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bedingen.

Die kathodische Reduktion führt zu Anionen, die – ähnlich wie in den Extraktionsreaktionen oder Umsetzungen in en – keine strukturellen Bezüge zum Ausgangsmaterial zeigen, und in denen erstmals neben heteronuclearen Sb-Te- auch homonucleare Sb-Sb-Bindungen ausgebildet sind oder sogar dominieren. Die Anionen folgen in ihren Bindigkeiten der  $(8 - N)$ -Regel und lassen sich als niedervalente – wie  $[\text{Sb}_4\text{Te}_4]^{4-}$  – und als gemischtvalente Einheiten – wie  $[\text{Sb}_9\text{Te}_6]^{3-}$  – auffassen.

Die gerade erschienene Publikation von Haushalter et al. über die Synthese eines neuen Au-Te-Polyanions durch kathodische Auflösung einer  $\text{AuTe}_2$ -Elektrode<sup>[17]</sup>, sowie die in kurzer Folge angekündigten Ergebnisse über  $[\text{GaTe}_2(\text{en})_2]^{-}$

und  $[\text{In}_2\text{Te}_4]^{2-}$  lassen eine breitere Anwendbarkeit dieser elektrochemischen Methode erwarten.

Noch können, ähnlich wie im Fall der Extraktionsreaktionen, die Synthesen nicht gezielt geführt werden, da man die sich zunächst bildenden Spezies nicht kennt. Bemerkenswert ist der in Lit.<sup>[17]</sup> diskutierte Einfluß der Kationen, wenig wurde bisher über die Rolle der Zusammensetzung der Kathoden gesagt. Hier werden sicher weitere Untersuchungen ansetzen müssen. Zunächst wird hier jedoch erstmals ein eleganter und vergleichsweise rascher präparativer Zugang zu einer Gruppe hochempfindlicher Anionen eröffnet, über deren Variationsmöglichkeiten in Zusammensetzung und Struktur unsere Kenntnisse überraschend gering sind, denen aber grundlegende Bedeutung zukommt.

- [1] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 789.  
 [2] C. J. Warren, D. M. Ho, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1646.  
 [3] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, 154, 1.  
 [4] A. Joannis, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1891**, 113, 795; *ibid.* **1892**, 114, 587; *Ann. Chim. Phys.* **1906**, 7, 75.

- [5] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, 29, 1571; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **1924**, 45, 183.  
 [6] E. Zintl, H. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 211, 113.  
 [7] E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, 154, 47.  
 [8] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 895; L. Khodadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1976**, 31, 522.  
 [9] Übersicht: J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383.  
 [10] Übersicht: H. G. von Schnering, W. Hönl, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243.  
 [11] Übersicht: H. Schäfer, W. Müller, B. Eisenmann, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 694; H. Schäfer, B. Eisenmann, *Rev. Inorg. Chem.* **1981**, 3, 29; H. Schäfer, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1985**, 15, 1.  
 [12] R. Cook, H. Schäfer, *Solid State Chem.* **1982**, *Proc. 2nd. Europ. Conf.*, Veldhoven, **1982**; *Studies in Inorganic Chemistry Vol. 3* (Hrsg.: R. Metselaar, H. J. M. Heijligers, J. Schoonman), Elsevier, Amsterdam, **1983**.  
 [13] K. T. König, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 488, 126; *Rev. Chim. Minér.* **1984**, 21, 638; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 498, 99; K. T. König, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1983**.  
 [14] B. Eisenmann, R. Zagler, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 1079.  
 [15] M. Björqvinnsson, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 741.  
 [16] R. C. Haushalter, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1027.  
 [17] C. J. Warren, D. M. Ho, A. B. Bocarsly, R. C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6416.

# Nur Kopieren ist teurer...

... und zudem mühsamer! Diplomanden und Doktoranden können als studentische Mitglieder der GDCh die "Angewandte" für ca. Fünfmärkachtzig (DM 5.80!!) pro Heft druckfrisch frei Haus erhalten. Das sind weniger als sechs Pfennige pro Seite!

## Interessiert?

Dann rufen Sie doch einfach bei Beate Geiß an (Tel. 06201/606-199) oder schicken Sie ihr ein Fax (06201/606-184). Aber natürlich können Sie ihr auch schreiben:

**VCH-Leserservice, Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim**

