

In der Struktur des Kations drückt sich also der Einfluß hyperkonjugativer Grenzformeln des Typs 1c' aus. Homohyperkonjugation scheint keine oder höchstens eine untergeordnete Rolle zu spielen, da Grenzformeln des Typs 1c'' nicht die extremen Bindungslängenunterschiede erklären können<sup>[13]</sup> und die Bindungen zu den Methylgruppen nicht verlängert sind (Tabelle 1). Aus den sehr kleinen C-C-C-Bindungswinkeln ( $99(1)^\circ$ ) um die Methylenkohlenstoffatome 2, 8 und 9 lässt sich schließen, daß diese Atome, ebenso wie C1, näherungsweise  $sp^2$ -hybridisiert sind, wobei jeweils das p-artige Orbital an der Bindung zu dem quartären C-Atom teilnimmt<sup>[14]</sup>.

Eingegangen am 5. Februar 1986 [Z 1657]

CAS-Registry-Nummer:  
1c:  $Sb_2F_{11}$ : 101144-74-5.

- [1] a) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. G. Shih, V. V. Krishnamurthy, G. D. Mateescu, G. Liang, G. Sipos, V. Buss, T. M. Gund, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2764; b) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer: *Superacids*, Wiley, New York 1985, S. 93, zit. Lit.
- [2] a) D. E. Sunko, *Croat. Chem. Acta* 53 (1980) 525; b) D. E. Sunko, S. Hiršl-Starčević, S. K. Pollack, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6163.
- [3] a) D. Fărăciu, J. Jähme, C. Rüchardt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5717; b) C. A. Grob, B. Schaub, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 1720; c) W. Fischer, C. A. Grob, *ibid.* 61 (1978) 1588.
- [4] G. A. Olah, J. J. Svoboda, A. T. Ku, *Synthesis* 1973, 492.
- [5] Dargestellt aus Perhydrofluoren durch Isomerisierung mit  $AlBr_3$  (B. M. Lerman, Z. Y. Aref'eva, A. R. Kuzhev, G. A. Tolstikov, V. I. Khvostenko, A. S. Sultanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1972, 1815), Hromierung (H. Stetter, M. Schwarz, A. Hirschhorn, *Chem. Ber.* 92 (1959) 1629) und anschließenden Brom-Fluor-Austausch mit  $AgF$  (R. C. Fort Jr., P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 789).
- [6] Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $Mo_K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Meßtemperatur =  $160^\circ C$ ; Raumgruppe  $Pbca$ ,  $a = 11.55(1)$ ,  $b = 16.222(6)$ ,  $c = 20.46(3)$  Å,  $V = 3832.9$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.183$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 29.3$  cm $^{-1}$  (keine Absorptionskorrektur),  $Z = 8$ , 4382 gemessene Reflexe ( $\vartheta < 27.5^\circ$ ), davon 3089 mit  $I > 3\sigma(I)$ . Lage der Sb-Atome mit der Patterson-Option von SHELX84 bestimmt, alle anderen Atome außer Wasserstoff durch darauf folgende Differenz-Fourier-Synthese mit SHELX76. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (alle Atome außer Wasserstoff anisotrop, H-Atome an C2 und C9 isotrop, die anderen H-Atome wurden berechnet und nach dem Reitermodell verfeinert) mit Einheitsgewichten, zum Schluß im X-RAY-System:  $R = 0.070$ . Die Tensorkomponente  $U_{11}$  ist für F23 und F25 groß: 0.18 bzw. 0.28 Å $^2$ .
- [7] Die Röntgen-Strukturanalysen von **1a**- $Sb_2F_{11}$  und **1b**- $Sb_2F_{11}$  ergaben wegen Fehlbindung nur schlechte R-Werte (**1a**- $Sb_2F_{11}$ :  $C2/c$ ,  $a = 17.072(7)$ ,  $b = 13.263(5)$ ,  $c = 9.017(4)$  Å,  $\beta = 121.90(4)^\circ$  bei  $-30^\circ C$ ; **1b**- $Sb_2F_{11}$ :  $Pmn2_1$ ,  $a = 14.486(8)$ ,  $b = 7.692(4)$ ,  $c = 8.51(1)$  Å bei  $-40^\circ C$ ).
- [8] Summe der van-der-Waals-Radien von C und F:  $1.70$  Å +  $1.47$  Å =  $3.17$  Å; der hier eigentlich benötigte van-der-Waals-Radius für C $^+$  ist unbekannt.
- [9] W. H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4599.
- [10] a) A. J. Edwards, R. J. C. Sills, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1726, zit. Lit.; b) R. J. Gillespie, F. G. Riddell, D. R. Slim, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8069.
- [11] Im Cambridge File ist bis heute keine Struktur mit dem 3,5,7-Trimethyladamylfragment enthalten. Röntgen-Strukturanalyse der geordneten Phase des Adamantans: J. Donohue, S. H. Goodman, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 352.
- [12] Unter „Pyramidalisierung“ versteht man den Abstand eines trivalenten Atoms von der durch seine drei Bindungspartner aufgespannten Ebene; siehe auch K. L. Brown, L. Damm, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, R. Hobi, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 3108.
- [13] Struktur von 1-Cyano-3,5-dehydroadamantan: C. S. Gibbons, J. Trotter, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 87.

- [14] Obwohl die Protonen an C2 und C9 nur sehr ungenau bestimmt werden konnten, weichen sie systematisch in diesem Sinne von der wie üblich angenommenen lokalen  $C_2v$ -Symmetrie an C2 bzw. C9 ab. Für die Konstruktion von natürlichen Hybridorbitalen aus der Geometrie eines Moleküls siehe: M. Scholz, H.-J. Köhler: *Quantenchemie - ein Lehrgang*, Bd. 3, Hüthig-Verlag, Heidelberg 1981, S. 73.

## Ge<sub>4.06</sub>I, ein unerwartetes Germaniumsubiodid – ein Tetraegermanioiodonium(III)-iodid mit Clathratstruktur |Ge<sub>46-x</sub>I<sub>x</sub>II<sub>8</sub>, x = 8/3

Von Reinhard Nesper, Jan Curda und Hans-Georg von Schnering\*

Die bei den Edelgashydraten  $Xe(H_2O)_{5.75} \cong Xe_8(H_2O)_{46}$  gefundenen Clathratstrukturen<sup>[1]</sup> zeichnen sich durch ein dreidimensionales Netzwerk tetraedrisch gebundener Bau-Einheiten E aus, welches große und meist hochsymmetrische Kavernen einschließt. Bei den Edelgashydraten bilden die 46 H<sub>2</sub>O-Moleküle ein durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltenes kubisches E<sub>46</sub>-Netzwerk mit (2+6) Kavernen zweier verschiedener Typen, die den acht Xe-Atomen Platz bieten. Wie kürzlich durch die Synthese der Clathrasile<sup>[2]</sup> gezeigt wurde, wird dieses Strukturprinzip auch von SiO<sub>2</sub> adaptiert und vielfältig variiert, wenn bei der Kristallisation geeignete Fremdstoffe zugegen sind. Weitere bemerkenswerte Varianten sind Silicide und Germanide der Alkalimetalle vom Typ K<sub>8</sub>Si<sub>46</sub><sup>[3]</sup> bzw. Rb<sub>8</sub>[In<sub>8</sub>Ge<sub>38</sub>]<sup>[4]</sup> und ternäre Halogenide vom Typ [A<sub>38</sub>B<sub>8</sub>]X<sub>8</sub> mit A = Si, Ge, B = P, As, Sb und X = Cl, Br, I<sup>[5,6]</sup>; dabei wird das E<sub>46</sub>-Gerüst von Si und Ge/In bzw. von 38 A + 8 B<sup>+</sup> aufgebaut, während Alkalimetallatome bzw. Halogenid-Ionen die acht Kavernen füllen. Insbesondere die Bildung der Edelgashydrate und der Clathrasile lässt vermuten, daß die für tetraedrisch gebundene Einheiten topologisch offensichtlich akzeptablen Clathratstrukturen gestatten, Strukturelemente aus Lösungen in den kristallinen Zustand – sei er auch metastabil – zu transferieren. Wir haben deshalb versucht, die Kristallisation von Ge aus der Gasphase über die thermische Zersetzung von GeI<sub>2</sub><sup>[7]</sup> durch hohen Fremdgasdruck (Xe, CO<sub>2</sub>; 80 atm) zu beeinflussen und erhielten tatsächlich ein Produkt mit Clathratstruktur, das sich allerdings nicht als das gewünschte Ge<sub>46</sub>Xe<sub>8</sub>, sondern als das Subiodid Ge<sub>4.06</sub>I erwies.

Ge<sub>4.06</sub>I entsteht bei der raschen thermischen Zersetzung von GeI<sub>2</sub> bei 660 K sowie unter extremen Bedingungen des chemischen Transports<sup>[8]</sup> als ein schwarzes Pulver, das elektronenmikroskopisch kubische Kristalle von bis zu 10 µ Kantenlänge erkennen lässt (Abb. 1). Nach „inductively coupled plasma“(ICP)-Analysen ist die chemische Zusammensetzung Ge<sub>4.1</sub>I, aus der sich mit der experimentellen Dichte  $\rho_{\text{exp.}} = 5.85$  g · cm $^{-3}$  für die kubische Elementarzelle ( $a = 10.814$  Å;  $V = 1264.6$  Å $^3$ ) die Bruttoformel Ge<sub>43.0</sub>I<sub>10.5</sub> ergibt. Diese Formel enthält zwar fast 54 Atome, wie man für eine Clathratstruktur erwartet, jedoch mehr als acht I-Atome (2+6 Käfige). Ge<sub>4.06</sub>I ist ein diamagnetischer Halbleiter ( $\chi_{\text{mol.}} = -114 \cdot 10^{-6}$  cm $^3$  pro Ge<sub>4.1</sub>I;  $\Delta E \approx 1$  eV). Röntgen-Photoelektronenspektroskopie(XPS)-Messungen ergaben, daß zwei Typen von Iod(1s)-Zuständen bei  $-619$  und  $-623$  eV im Verhältnis 3:1 vorliegen, was in Kenntnis der bekannten Werte für I $^-$  ( $-619$  eV) und I $^{3+}$  in IO<sub>3</sub> $^-$  ( $-626$  eV) auf die Anwesenheit von I $^-$  und I $^{3+}$ <sup>[9]</sup> schließen lässt. Thermisch zerfällt Ge<sub>4.06</sub>I oberhalb 780 K in kristallines  $\alpha$ -Ge, gasförmiges GeI<sub>2</sub> und I<sub>2</sub>.

[\*] Prof. Dr. H.-G. von Schnering, Dr. R. Nesper, Dipl.-Ing. J. Curda  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

(Differentialthermoanalyse, Thermogravimetrie, Massenspektren). Alle Befunde sprechen dafür, daß  $\text{Ge}_{4.06}\text{I}$  thermodynamisch metastabil ist bezüglich einer Disproportionierung zu  $\text{GeI}_2$  und  $\alpha\text{-Ge}$ .

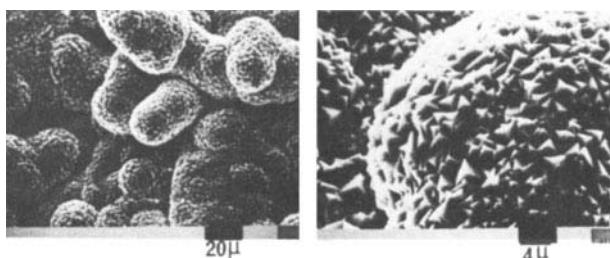


Abb. 1. Rasterlektronenmikroskopische Aufnahmen von  $\text{Ge}_{4.06}\text{I}$ . Die Bilder zeigen das typische dendritenartige Knollenwachstum verwachsener Würfel um die Ausgangsverbindung  $\text{GeI}_2$ .

Die Strukturbestimmung gelang durch sorgfältige Auswertung von 80 Reflexen einer Pulverprobe<sup>[10]</sup>. Das überraschende Resultat ist in Tabelle 1 zusammengefaßt. Danach bilden 43.33 Ge-Atome zusammen mit 2.67 I-Atomen das kovalent gebundene  $\text{E}_{46}$ -Gerüst, in dessen Kavernen die restlichen acht I-Atome eingeschlossen sind. Diese Verteilung der Atome konnte unabhängig von chemischen Analysen und Dichtemessungen allein aus den Beugungsintensitäten bestimmt werden. Insbesondere gilt dies für die statistische Verteilung von  $\text{GeI}$  und  $\text{I}_3$  auf der Position 6c (Tabelle 1). Mit der plausiblen Annahme, daß die I-Atome in den Kavernen  $\text{I}^-$ -Ionen sind (vgl. [11]), folgt aus Neutralitätsgründen, daß es sich bei den 2.67 I-Atomen auf 6c um  $\text{I}^{3+}$ -Ionen handelt – in bester Übereinstimmung mit den Resultaten der XPS-Messungen und auch mit der für das Tetraedergerüst notwendigen Vierbindigkeit von  $\text{I}^{3+}$ . Da jedes dieser I-Atome von vier Ge-Atomen koordiniert ist, liegen Tetragermanioiodonium(III)-Zentren vor. Die gesamte Struktur kann als ein Polygermanioiodonium(III)-triodid  $[\text{I}(\text{Ge}_n)]\text{I}_3$  ( $n = 16.25$ ) beschrieben werden:  $[\text{I}_4\text{Ge}_{65}]\text{I}_{12}$ . Bindungslängen (Tabelle 1) und physikalische Eigenschaften passen zu diesem Bild.

Tabelle 1.  $\text{Ge}_{43.33}\text{I}_{10.67}$ ; Strukturparameter: Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$  (223);  $a = 10.814(3)$  Å;  $Z = 1$ ; Pulverprobe; 80 Reflexe  $hkl$ ;  $R = 0.087$ . Der größere  $U$ -Wert von  $\text{I}1$  resultiert wahrscheinlich aus einer Unterbesetzung ( $SOF = 0.85$ ), die auch für die Ge-Positionen diskutierbar bleibt. Wegen der Synthesemethode sind statistische Defekte in der Struktur sehr wahrscheinlich. Allein mit  $SOF(\text{I}1) = 0.85$  und Gültigkeit der Elektroneutralität erhält man  $\text{Ge}_{43.43}\text{I}_{10.27} \approx \text{Ge}_{4.23}\text{I}$ , also nur kleine Differenzen zur chemischen Analyse. Wir haben deshalb die Zusammensetzung der vollbesetzten Idealstruktur bevorzugt.

Atom	Lage	Parameter	$U$ [Å $^2$ ]	Besetzung
Ge1 + I3	6c	1/4 0 1/2	0.047(9)	0.55(5) Ge + 0.45(5) I
Ge2	16i	xxx	x=0.182(1)	0.024(4) 1.00 Ge
Ge3	24k	0yz	y=0.311(1)	0.027(7) 1.00 Ge
			z=0.118(1)	
I1	2a	000	0.047(6)	— 1.00 I
I2	6d	1/4 1/2 0	0.015(7)	— 1.00 I

#### Abstände [Å]

Ge1/I3-Ge3	2.50(1)	4x	Ge3-Ge1/I2	2.50(1)
Ge1/I3-I2	3.82(1)	4x	Ge3-Ge2	2.51(1) 2x
Ge2 -Ge3	2.51(1)	3x	Ge3-Ge3	2.55(3)
Ge2 -Ge2	2.56(1)	1x	Ge3-I1	3.60(1)
Ge2 -I1	3.40(1)		Ge3-I2	3.62(1) 2x
Ge2 -I2	4.40(1)		Ge3-I2	4.18(2)
I1 -Ge2	3.43(1)	8x	I2 -Ge3	3.62(1) 8x
I1 -Ge3	3.47(2)	12x	I2 -Ge1/I3	3.82(1) 4x
			I2 -Ge2	4.03(1) 8x
			I2 -Ge3	4.18(2) 4x

Kürzlich wurde nochmals bestätigt, daß im System Ge/I nur  $\text{GeI}_2$  und  $\text{GeI}_4$  stabile Phasen sind<sup>[12]</sup>. Die Entdeckung des Subiodids  $\text{Ge}_{4.06}\text{I}$  ändert daran nichts, soweit es sich um thermodynamisch kontrollierte Reaktionen handelt. Bei der thermischen Zersetzung von  $\text{GeI}_2$  wurde allerdings unter Bedingungen gearbeitet<sup>[12]</sup>, unter denen  $\text{Ge}_{4.06}\text{I}$  nur intermediär zu beobachten ist. Thermodynamische Daten für  $\text{Ge}_{4.06}\text{I}$  fehlen noch. Die Gleichgewichtstemperatur für die Reaktion  $\text{GeI}_2(g) = 0.50 \text{ Ge}(f) + 0.50 \text{ GeI}_4(g)$  beträgt 670 K<sup>[8]</sup>. Diejenige für den Zerfall  $\text{GeI}_2(g) = 0.13 \text{ Ge}_{4.06}\text{I}(f) + 0.47 \text{ GeI}_4(g)$  sollte ähnlich sein. Tatsächlich wird als mittlere Abscheidungstemperatur von  $\text{Ge}_{4.06}\text{I}$   $T_A = 645$  K beobachtet. Mit den Entropieinkrementen für Ge und I (47.2 bzw. 56.4 J K $^{-1}$  mol $^{-1}$ )<sup>[13]</sup> und den Standardwerten  $\Delta H_f^{298}$  und  $\Delta S_f^{298}$  für  $\text{GeI}_2(g)$  bzw.  $\text{GeI}_4(g)$  (+53.9 bzw. -37.6 kJ mol $^{-1}$  und 338 bzw. 428 J K $^{-1}$  mol $^{-1}$ )<sup>[14, 15]</sup> erhält man bei  $T_A$  den durchaus realistischen Wert  $\Delta H_f^{645}$  ( $\text{Ge}_{4.06}\text{I}, f$ ) = +4 kJ mol $^{-1}$ .

#### Arbeitsvorschrift:

$\text{Ge}_{4.06}\text{I}$  kann durch thermische Zersetzung von  $\text{GeI}_2$  oder durch chemischen Transport dargestellt werden. Der thermische Abbau wird bei  $T = 650$  K und  $p = 10^{-1}$  Pa in einer einseitig offenen Glasampulle durchgeführt. 0.5 g (1.5 mmol)  $\text{GeI}_2$  werden in etwa 50% Ausbeute innerhalb von 5 bis 10 min zu  $\text{Ge}_{4.06}\text{I}$  umgesetzt.  $\text{Ge}_{4.06}\text{I}$  entsteht nur im Vakuum, bei 100 Pa Argon-Atmosphäre erhält man stets Mischungen von  $\text{GeI}_2$  und  $\alpha\text{-Ge}$ . Der chemische Transport wird in einer verschlossenen Quarzampulle (28 cm × 0.27 cm) zwischen  $T_1 = 1070$  K und  $T_2 = 625$  K durchgeführt. 3 g (0.01 mol)  $\alpha\text{-Ge}$  werden mit 0.25 g (0.001 mol)  $\text{I}_2$  innerhalb von ca. 20 h zur kälteren Seite transportiert. In einer Zone zwischen ca. 635 K und 685 K tritt  $\text{Ge}_{4.06}\text{I}$  als schwarzes Pulver auf. Trotz zahlreicher Syntheseversuche konnte die Kristallgröße nicht über 10  $\mu$  gesteigert werden.

Eingegangen am 2. Dezember 1985,  
veränderte Fassung am 17. Januar 1986 [Z 1561]

- [1] M. von Stackelberg, H. R. Müller, *Z. Elektrochem.* 58 (1954) 25.
- [2] H. Gies, F. Liebau, H. Gerke, *Angew. Chem.* 94 (1982) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 206.
- [3] J. Gallmeier, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* 24 (1969) 665.
- [4] H.-G. von Schnering, H. Menke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [5] H. Menke, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 395 (1973) 223.
- [6] H.-G. von Schnering, H. Menke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 424 (1976) 108.
- [7] T. Karantossis, L. Capatos, *C. R. Acad. Sci.* 201 (1935) 74.
- [8] H. Schäfer: *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- [9] H. Geyer Lippmann, Stuttgart, persönliche Mitteilung.
- [10] Pulverdiffraktometer STOE STADI PL2; Debye-Geometrie mit  $R = 130$  mm;  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung;  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ ; Ge-Monochromator; Intensitäten wurden zweifach mittels Peakfit-Prozedur (PEAK-Programm, STOE) und durch Ausmessen des Pulverscans erhalten und gemittelt. Die Strukturfaktoren überlagerter Reflexe wurden ausgehend von einem Startmodell iterativ angehängt.
- [11] R. Nesper, H. G. von Schnering, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 32 (1983) 195.
- [12] H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 504 (1983) 95.
- [13] R. F. Lever, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 775.
- [14] O. Kubaschewski: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer, Berlin 1977, S. 285.
- [15] A. C. Loonam, *J. Electrochem. Soc.* 106 (1959) 238.

#### Valenztautomerie der Heptaheteronortricycline $[\text{P}_{7-x}\text{As}_x]^3-\star\star$

Von Wolfgang Höhne und Hans-Georg von Schnering\*

Vor einigen Jahren berichteten Baudler et al.<sup>[1]</sup> über die Valenztautomerie des polycyclischen Heptaphosphoran(3)-

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

\*\* Zur Chemie und Strukturchemie von Phosphiden und Polyphosphiden, 40. Mitteilung. – 39. Mitteilung: H.-G. von Schnering, D. Vu, *J. Less-Common Met.* 116 (1986) 257.