

(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  $\alpha\text{-Ge}$ .

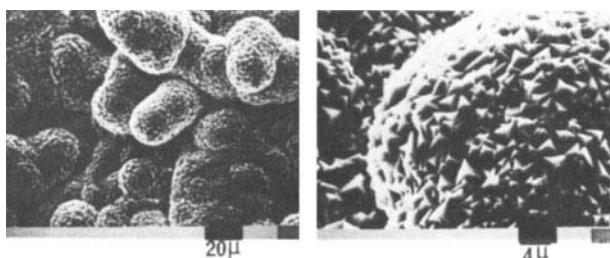


Abb. 1. Rasterlektronenmikroskopische Aufnahmen von  $\text{Ge}_{4.06}\text{I}$ . Die Bilder zeigen das typische dendritenartige Knollenwachstum verwachsener Würfel um die Ausgangsverbindung  $\text{GeI}_2$ .

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
<i>Abstände</i> [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.

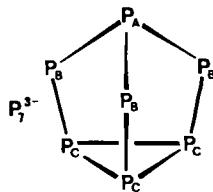
#### Valenztautomerie der Heptaheteronortricycline $[\text{P}_{7-x}\text{As}_x]^3-\star\star$

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.



Anions  $P_7^{3-}$  in Tetrahydrofuran-Lösungen von solvatisiertem  $Li_3P_7(solv)_3$  bei  $80^\circ C$ . Wir fanden, daß sich in Ethylen-diamin (en) auch alle solvensfreien Polyphosphide  $M_3P_7$  ( $M = Li - Cs$ ) lösen und bereits bei Raumtemperatur Valenztautomerie zeigen<sup>[2]</sup>. Der eindeutige Nachweis auch der Arsenide  $M_3As_7$  ( $M = Na - Cs$ ) mit  $As_7^{3-}$ -Ionen<sup>[3]</sup> war der Anlaß zu Untersuchungen an Mischkristallen  $M_3[P_{7-x}As_x]$ , die wir zur Prüfung des Konzeptes der topologischen Ladungsstabilisierung<sup>[4]</sup> für sehr geeignet halten. Nach Gimarc und Joseph entstehen besonders stabile Strukturen, wenn in einem homoatomaren isoelektronischen Referenzsystem die Positionen größter Ladungsdichte durch Heteroatome mit größerer Elektronegativität ersetzt werden<sup>[4]</sup>. In  $P_7^{3-}$  haben die Brücken-P-Atome die höchste Ladungsdichte<sup>[5]</sup>. Nach Allred und Rochow sowie Sanderson<sup>[6]</sup> ist die Elektronegativität von Arsen größer als die von Phosphor. In den Mischkristallen  $M_3[P_{7-x}As_x]$  sollte also Arsen bevorzugt die Brückenpositionen einnehmen und damit einen Polycyclus  $[P_4As_3]^{3-}$  begünstigen. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen an den polymeren Heptaphosphiden  $MP_{7-x}As_x$  ( $M = Li, Na$ )<sup>[7]</sup> entsprechen der Erwartung, nicht aber die der Studien an Mischkristallen vom Typ  $Eu[P_{3-x}As_x]$ <sup>[8]</sup>.

Mischkristalle  $Rb_3[P_{7-x}As_x]$  werden aus den Elementen im stöchiometrischen Verhältnis in geschlossenen Ta-Amullen bei  $900\text{ K}$  synthetisiert. Die dunkelroten Mischkristalle ( $x \approx 3$ ) sind luftempfindlich und lösen sich rückstandslos in en. Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum<sup>[9]</sup> der intensiv roten Lösungen zeigt bei Raumtemperatur sechs Singulets (Abb. 1), deren Halbwertsbreiten mit steigender Temperatur abnehmen. Das Spektrum kann überraschend einfach verstanden werden, wenn man annimmt, daß eine Serie von Verbindungen vorliegt, die alle Valenztautomerie zei-

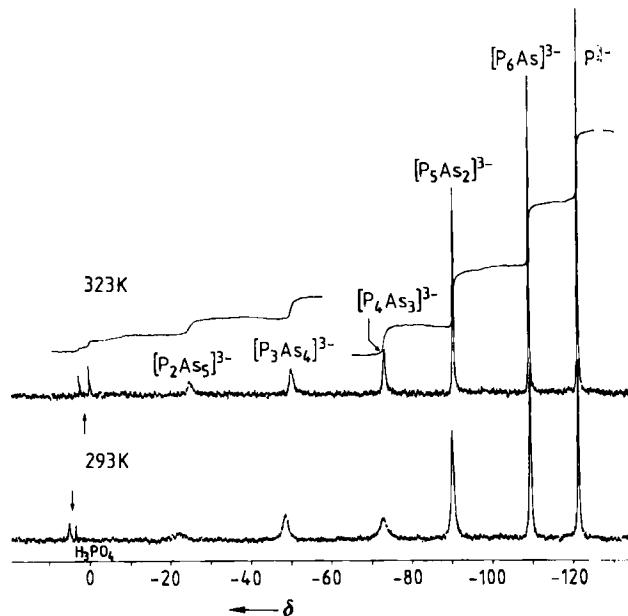


Abb. 1.  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von  $Rb_3[P_{7-x}As_x]$  in en bei  $293$  und  $323\text{ K}$  ( $x \approx 3$ ). Die Signale bei  $\delta \approx 5$  (Pfeil) werden  $H_3PO_4$  und  $HPO_4^{2-}$  zugeschrieben<sup>[11]</sup>, die bei der Präparation eingeschleppt werden. Mit diesen Signalen könnte das von  $[PAs_6]^{3-}$  koinzidieren (vgl. Text).

gen. Die Positionen der Koaleszenzsignale ergeben sich aus den gewichteten Mittelwerten der chemischen Verschiebungen  $\delta_i$  der an der Umlagerung beteiligten Atome.

Für das  $AB_3C_3$ -Spinsystem von  $P_7^{3-}$  sind für die drei strukturell verschiedenen P-Atome  $P_A$ ,  $P_B$  und  $P_C$  die chemischen Verschiebungen  $\delta(P_A) = -57$ ,  $\delta(P_B) = -103$  bzw.  $\delta(P_C) = -162$  beobachtet worden<sup>[1]</sup>. Deren gewichteter Mittelwert  $[\delta(P_A) + 3\delta(P_B) + 3\delta(P_C)]/7 = -121.7$  stimmt mit dem Signal höchster Verschiebung bei  $\delta = -121.4$  überein (Abb. 1). Die Folge der weiteren Koaleszenzsignale ist zwar nicht äquidistant, ihre Lageverschiebung zu tieferem Feld entspricht aber der schrittweisen Entschirmung der P-Atome durch die As-Atome. Ordnet man in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Baudler et al.<sup>[10]</sup> das Signal bei  $\delta = -121.4$   $P_7^{3-}$  zu, so entsprechen die Signale bei  $\delta = -109.5$ ,  $-90.2$ ,  $-72.9$ ,  $-48.7$  und  $-22.4$  den Anionen  $[P_6As]^{3-}$ ,  $[P_5As_2]^{3-}$ ,  $[P_4As_3]^{3-}$ ,  $[P_3As_4]^{3-}$  bzw.  $[P_2As_5]^{3-}$ .

Die chemischen Verschiebungen sind eindeutig mit der Anzahl der P-Atome korreliert und unterscheiden sich jeweils um  $12-26$  ppm mit einem Mittelwert  $\Delta\delta = 19.8$ ; dieser Wert kommt  $\delta(P_7^{3-})/7 = 17.3$  nahe. Von Rudolph et al.<sup>[10]</sup> wurden für die Heterocluster  $[Sn_{9-x}Pb_x]^{4-}$  analoge stetige Verschiebungen, für  $[Sn_{9-x}Ge_x]^{4-}$  aber auch eine Umkehr der Verschiebung bei  $x = 4$  beobachtet. Im Detail muß also mit Unregelmäßigkeiten gerechnet werden. Deshalb kann auch nicht entschieden werden, ob das Anion  $[PAs_6]^{3-}$  fehlt oder aber ob dessen chemische Verschiebung zufällig mit der Signalgruppe bei  $\delta = 5$  zusammenfällt (Abb. 1), was mit der (unregelmäßigen) Zunahme der Differenzen  $\Delta\delta = |\delta(x) - \delta(x+1)|$  in der Reihe  $[P_{7-x}As_x]^{3-}$  mit größer werdendem  $x$  in Einklang stünde. Möglicherweise ist dieses Heteroanion aber auch instabil und zerfällt in  $As_7^{3-}$  und z. B.  $[P_2As_5]^{3-}$ , weil die Einbindung des kleinen P-Atoms im großen  $[PAs_6]^{3-}$ -Käfig ungünstig ist.  $^{31}P$ -NMR-Spektren der Lösungen von Gemischen der reinen Verbindungen  $Rb_3P_7$  und  $Rb_3As_7$  enthalten selbst nach Wochen bei  $295\text{ K}$  nur das Signal von  $P_7^{3-}$ , so daß in Lösung kein Austausch zwischen  $P_7^{3-}$  und  $As_7^{3-}$  stattfindet.

Die Intensitäten der  $^{31}P$ -NMR-Signale zeigen – nach der Korrektur bezüglich der Anzahl der am Heteroanion beteiligten P-Atome – eine Bevorzugung der Gruppen  $[P_6As]^{3-}$  und  $[P_5As_2]^{3-}$ , jedoch keine von  $[P_4As_3]^{3-}$ , wie es nach dem Konzept der topologischen Ladungsstabilisierung zu erwarten wäre. Mit steigendem Arsengehalt wird die Valenztautomerie langsamer, wie die zunehmende Halbwertsbreite der Signale demonstriert. Es bleibt deshalb offen, ob auch  $As_7^{3-}$  in Lösung eine fluktuierende Struktur hat.

Eingegangen am 10. Dezember 1985,  
veränderte Fassung am 17. Januar 1986 [Z 1575]

#### CAS-Registry-Nummern:

P: 7723-14-0 / As: 7440-38-2 / Rb: 7440-17-7.

- [1] M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1690.
- [2] W. Höhne, V. Manriquez, C. Mujica, D. Weber, H.-G. von Schnerring, 29. IUPAC Congr., Coll. Abstr., Köln 1983, S. 36.
- [3] W. Höhne, M. Somer, H.-G. von Schnerring, unveröffentlicht.
- [4] B. M. Gimarc, P. J. Joseph, *Angew. Chem.* 96 (1984) 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 506.
- [5] W. Höhne, H.-G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440 (1978) 171.
- [6] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 5 (1958) 264; R. T. Sanderson: *Polar Covalence*. Academic Press, New York 1983.
- [7] W. Höhne, H.-G. von Schnerring, IX. Crystallogr. Congr., Coll. Abstr., Oxford 1978, S. 552.
- [8] B. Olés, H. J. Stoltz, H.-G. von Schnerring, *Phys. Status Solidi (b)* 106 (1981) 157.

- [9] Die  $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR-Spektren wurden mit einem 300MHz-Gerät (121.49 MHz) in Ethylen diamin mit  $\text{C}_6\text{D}_6$  und 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externem Standard aufgenommen. Die Hochfeldverschiebung ist mit  $-$ , die Tieffeldverschiebung mit  $+$  gekennzeichnet.  
[10] W. Rudolph, W. L. Wilson, R. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2480.  
[11] E. Fluck: *Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie*, Springer, Berlin 1963.

### $[\text{NbAs}_8]^{3-}$ , ein neuartiger Komplextyp und eine unerwartete eindimensionale Kettenstruktur: $^1\text{Rb}[\text{NbAs}_8]^{2-}$

Von Hans-Georg von Schnerring\*, Juliane Wolf,  
Dieter Weber, Rafael Ramirez und Teodoro Meyer

Aus Polyphosphiden und Polyarseniden der Alkalimetalle wurden in den letzten Jahren einerseits viele polycyclische Phosphane bzw. Arsane synthetisiert<sup>[1-3]</sup> und andererseits quasi-isolierte Ionen wie  $\text{P}_7^{3-}$ ,  $\text{P}_{11}^{3-}$ ,  $\text{As}_7^{3-}$ ,  $\text{As}_{11}^{3-}$  und  $\text{Sb}_7^{3-}$  erzeugt; dies gelang durch Komplexierung der Kationen mit großen Liganden (z.B. Bildung von Cryptaten), womit die direkte Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen unterbunden wird<sup>[4-6]</sup>. Für beide Reaktionen benötigt man reine Metallverbindungen. Alkalimetallarsenide werden üblicherweise aus den Elementen in

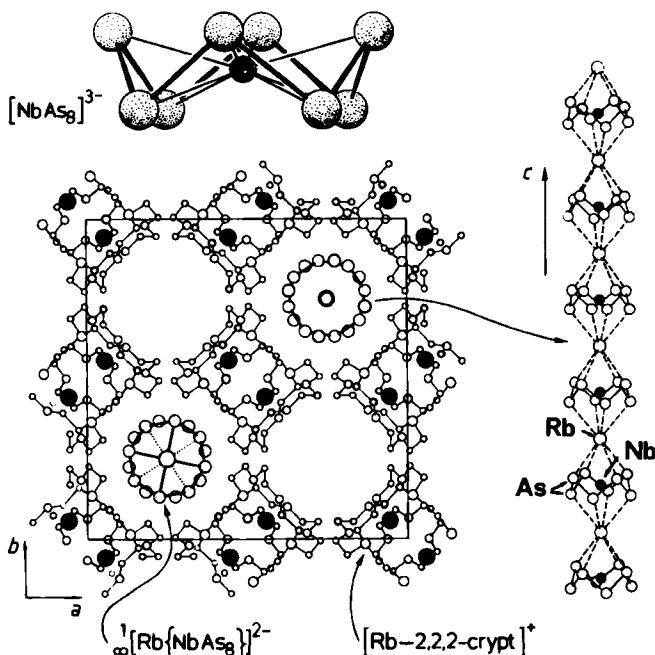


Abb. 1. Oben: Struktur des Komplexanions  $[\text{NbAs}_8]^{3-}$  im Kristall (links) und HOMOs  $3e_2$  sowie  $3e_3$  der Nb-As-Bindungen (jeweils eine Komponente der e-Darstellung, rechts). Unten: Projektion der Kristallstruktur entlang der Ketten  $^1\text{Rb}[\text{NbAs}_8]^{2-}$  (links), eine einzelne Kette (Mitte) und Elektronenzustände einer Kette  $^1\text{M}^1[\text{M}^{\text{V}}\text{As}_8]^{2-}$  mit  $\text{M}^1 = \text{K}$ ,  $\text{M}^{\text{V}} = \text{V}$  für den Wellenvektor  $k = 0$  (rechts). Die irreduziblen Darstellungen entsprechen der Punktsymmetrie  $82m\text{-}D_{4d}$ . Die INDO-Rechnungen wurden aus technischen Gründen mit K und V durchgeführt. Die  $3e_3$ -HOMOs sind durch Pfeile gekennzeichnet.

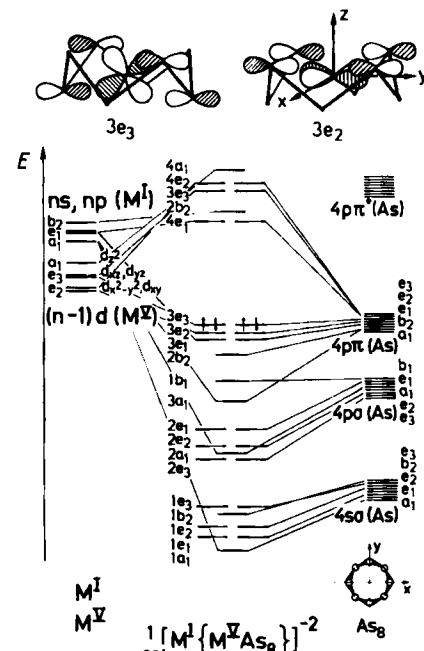
geschlossenen Quarzampullen synthetisiert. Zur Unterdrückung von Wandreaktionen haben sich aber in letzter Zeit vor allem bei arsenreichen Polyarseniden Niobampullen bestens bewährt<sup>[7]</sup>. Dennoch können bei steigendem Gehalt an Alkalimetall auch hier Störungen auftreten. Normalerweise sind solche unkontrollierten Nebenreaktio-

nen unerwünscht, doch führen gerade sie manchmal zu besonders schönen Verbindungen, von niemandem erwartet, geschweige denn vorausgesagt. Von einem solchen Fall sei hier berichtet.

Bei der Synthese von  $\text{Rb}_3\text{As}_7$  in einem verschweißten Niobrohr wurde Rubidium irrtümlich in zu großem Überschuß eingesetzt. Das Reaktionsprodukt, hauptsächlich  $\text{RbAs}$  mit helicalen  $^1\text{As}^-$ -Ketten<sup>[8]</sup>, wurde in einer Lösung von 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazatricyclo[8.8.8]hexacosan(2,2,2-crypt) in Ethylen diamin (en) gelöst. Aus der tiefroten Lösung kristallisierten rote, transparente Kristalle, die durch Röntgen-Strukturanalyse als



identifiziert wurden<sup>[9]</sup>. In 1 sind nur zwei der drei Rb-Atome in Cryptanden eingeschlossen. Das dritte baut mit dem Komplexanion  $[\text{NbAs}_8]^{3-}$  eine eindimensionale Kette  $^1\text{Rb}[\text{NbAs}_8]^{2-}$  auf (Abb. 1). Das in dieser Kette enthaltene  $^1\text{As}^-$ -Cyclooctaarsenido-niobat(v)-trianion  $[\text{NbAs}_8]^{3-}$  mit der Symmetrie  $82m\text{-}D_{4d}$  repräsentiert einen neuartigen Komplextyp, bestehend aus einem monocyclischen, kronenförmigen Polyanion ( $\text{As}^-$ )<sub>8</sub> und einem Nb<sup>V</sup>-Ion im Zentrum. Der Ligand ist entsprechend der Zintl-Klemm-Regel (vgl. <sup>[11]</sup>) mit dem S<sub>8</sub>-Molekül isoelektronisch,



und beide haben die gleiche Struktur (Nb-As 261.9, As-As 243.4 pm; Bindungswinkel an As: 93.7°; Diederwinkel: 111.8°). Ungewöhnlich ist die Topologie des Komplexanions, weil die Donorfunktionen einer ( $\text{As}^-$ )<sub>8</sub>-Krone wie bisher beobachtet nach außen gerichtet sein sollten<sup>[10]</sup>. Diese Donorfunktionen binden hier das dritte Rb-Atom unter Bildung der eindimensionalen Ketten (Rb-As 392 pm). Offensichtlich können die Wechselwirkungen Rb-As in diesen Ketten sowohl mit denen zwischen Rb<sup>+</sup> und dem Lösungsmittel en als auch mit denen zwischen Rb<sup>+</sup> und 2,2,2-crypt konkurrieren. Das ist bemerkenswert,

[\*] Prof. Dr. H.-G. von Schnerring, Dipl.-Chem. J. Wolf, Dr. D. Weber, Dipl.-Chem. R. Ramirez, Dr. T. Meyer  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80