

Clusterverbindungen

DOI: 10.1002/ange.200600928


Na₆[Ge₁₀{Fe(CO)₄}]₈·18 THF: Ein Zentaurpolyeder aus Germaniumatomen**

Andreas Schnepf* und Christian Schenk

In metalloiden Clusterverbindungen des Germaniums mit der allgemeinen Summenformel [Ge_nR_m] ($n > m$)^[1] sind neben ligandengebundenen Germaniumatomen auch Germaniumatome vorhanden, die ausschließlich Ge-Ge-Bindungen bilden.^[2] Diese „nackten“ Germaniumatome können auf verschiedenen Syntheserouten in den Cluster eingebaut werden: Die reduktive Eliminierung einer Abgangsgruppe XY kann zu „nackten“ Germaniumatomen führen, wenn X und Y als einzige Liganden an die Germaniumatome der Vorstufe gebunden sind. Diese Route wurde von Sekiguchi

[*] Dr. A. Schnepf, C. Schenk
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Karlsruhe (TH)
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+ 49) 721-608-4854
E-Mail: schnepf@chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Wir danken der DFG für die finanzielle Unterstützung und Herrn Prof. H. Schnöckel für hilfreiche Diskussionen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

et al. für die Synthese des kationischen Clusters $[\text{Ge}_{10}(\text{SiBu}_3)_6]^+$ (**1**) vorgeschlagen.^[3] Eine zweite Möglichkeit ist die reduktive Kupplung eines Germylens RGeCl durch ein Reduktionsmittel wie C_8K in Gegenwart eines Germanium(II)-Halogenids (z. B. GeCl_2 -Dioxan). Auf diese Weise erhielten Power et al. die metalliden Clusterverbindungen $[\text{Ge}_6\text{Ar}_2]$ (**2**, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Dipp}_2$; $\text{Dipp} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2$)^[4] und $[\text{Ge}_5\text{R}_4]$ (**3**, $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$).^[5]

Ein dritter, von uns eingeführter Weg zu metalliden Clusterverbindungen des Germaniums nutzt die Disproportionierung eines molekularen Germanium(I)-Halogenids.^[6] Auf diese Weise konnten die Clusterverbindungen $[\text{Ge}_8\text{-}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]$ (**4**),^[7] $[\text{Ge}_8\{(\text{OtBu})_2\text{C}_6\text{H}_3\}_6]$ (**5**)^[8] und $[\text{Ge}_9\text{-}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ (**6**)^[9] hergestellt werden.

Nachdem es uns unter Verwendung des ternären Lösungsmittelgemisches $\text{NnBu}_3/\text{THF}/\text{CH}_3\text{CN}$ für die Cokondensation^[10] mit dem Hochtemperaturmolekül GeBr erstmals gelungen ist, eine isolierbare GeBr -Lösung zu erhalten, berichten wir hier über die Umsetzung dieser Lösung mit Collmans Reagens $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, bei der unter anderem die neue Clusterverbindung $\text{Na}_6[\text{Ge}_{10}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_8] \cdot 18\text{THF}$ (**7**) entsteht.

Setzt man die dunkelrote GeBr -Lösung bei -40°C mit Collmans Reagens um und erwärmt anschließend unter Rühren auf Raumtemperatur, so wird eine schwarze Lösung erhalten. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung ergibt einen dunkelroten Diethylether-Extrakt, aus dem sich nach Zugabe von Dioxan zuerst dunkelrote Kristalle von $\text{Na}_2[\text{Ge}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3] \cdot 4\text{Dioxan}$ (**8**) abscheiden.^[11] Durch eine weitere Aufarbeitung des Extrakts gelang es uns dann, ein weiteres Produkt in Form schwarzer Kristalle zu isolieren. Nach Umkristallisieren aus THF erhielten wir für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle der Clusterverbindung **7**, deren Molekülstruktur in Abbildung 1 gezeigt ist.

Der Cluster **7** enthält im Kern zehn Germaniumatome, von denen acht jeweils einen $\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}$ -Liganden tragen (Ge-Fe : 243 pm). Die $\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}$ -Einheiten binden dabei über die CO-Liganden an sechs Natriumkationen, die ein verzerrtes Oktaeder mit 9–11 Å langen Kanten aufspannen und nach außen durch jeweils drei THF-Moleküle koordinativ abgesättigt sind. Der Clusterkern besteht aus einer verzerrt würfelförmigen Anordnung von acht $\{\text{GeFe}(\text{CO})_4\}$ -Einheiten. Zwei der sechs Würfel­flächen sind jeweils durch ein „nacktes“ Germaniumatom überdacht (Ge9 und Ge10 , Abbildung 2), und diese beiden überdachenden Germaniumatome sind miteinander durch eine Ge-Ge -Bindung verknüpft. Wie in den erwähnten metalliden Germaniumclustern liegen somit auch in **7** „nackte“ Germaniumatome neben liganden­gebundenen Germaniumatomen vor.

Da die Anordnung der zehn Germaniumatome im Clusterkern auch als Verschmelzung zweier Polyeder – Ikosaeder und Würfel – beschreibbar ist, kann sie als Zentaurpolyeder bezeichnet werden.^[12] In Abbildung 1 ist die Würfel­seite (links) durch ein dunkel gefärbtes Polyeder und die Ikosaederseite (rechts) durch ein helles Polyeder hervorgehoben. Das Zentaurpolyeder ist in der Festkörperchemie ein Lehrbuchbeispiel für die Koordinationszahl 10, in der Clusterchemie der 4. Hauptgruppe ist es jedoch ein neues Strukturmotiv.

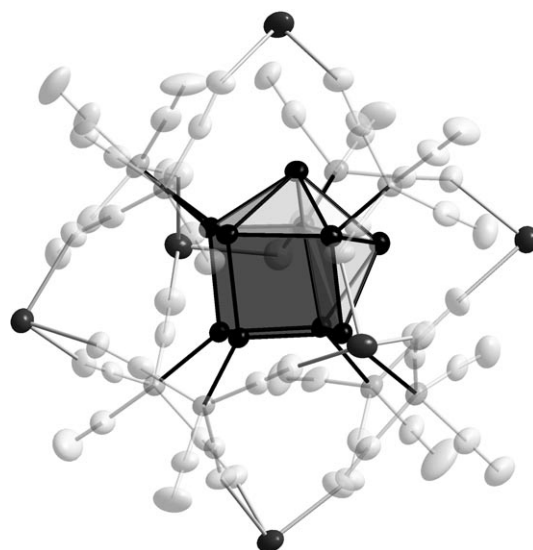


Abbildung 1. Molekülstruktur von **7** (ohne die koordinierenden THF-Moleküle). Die zentrale Ge_{10} -Einheit ist in Polyederdarstellung hervorgehoben. Die $\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}$ -Einheiten sind hell und die sechs Natriumkationen dunkel dargestellt.

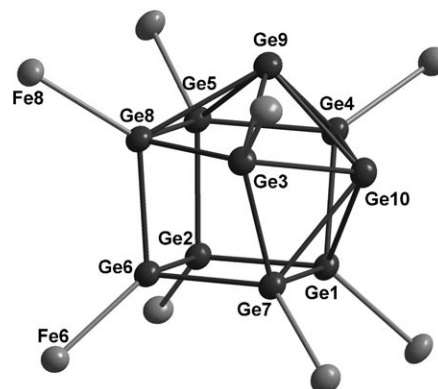
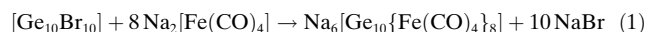


Abbildung 2. Der Ge-Fe -Kern von **7**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $^\circ$: Ge6-Fe6 242.21(18), Ge8-Fe8 243.45(16), Ge6-Ge2 249.77(13), Ge6-Ge8 252.63(13), Ge2-Ge1 252.16(14), Ge1-Ge10 276.47(14), Ge10-Ge9 269.56(14), Ge9-Ge8 274.53(16); Ge8-Ge6-Ge2 91.44(5), Ge8-Ge9-Ge10 100.72(4), Ge9-Ge10-Ge1 99.36(5).

Die Bildung von **7** lässt sich formal ausgehend von GeBr nach Gleichung (1) verstehen.



Ausgehend von diesem hypothetischen Reaktionsschema^[13] lässt sich den Germaniumatomen in **7** die mittlere Oxidationsstufe +1 zuordnen. Da den „nackten“ Germaniumatomen die Oxidationsstufe 0 zugerechnet werden sollte, ergibt sich für die verbleibenden Germaniumatome formal die mittlere Oxidationsstufe +1.25 – **7** stellt somit ein internes Disproportionierungsprodukt von GeBr dar.^[14]

Innerhalb des Ge_{10} -Polyeders findet man Ge-Ge -Abstände zwischen 250 und 276 pm. Hierbei bilden die Ge -Atome mit der höheren Koordinationszahl längere Ge-Ge -Bindungen: Der mittlere Ge-Ge -Abstand für Germanium-

atome mit der Koordinationszahl vier beträgt 252 pm, der mittlere Ge-Ge-Abstand der nackten Germaniumatome hingegen 267 pm. Dieser Befund entspricht Tendenzen in Zintl-Ionen, bei denen auch die Germaniumatome mit der höheren Koordinationszahl die längeren Ge-Ge-Bindungen bilden. Außerdem liegen die Ge-Ge-Abstände in **7** in derselben Größenordnung wie in Zintl-Ionen (Ge_5^{2-} : 247–270 pm,^[15] Ge_9^{3-} : 257–286 pm,^[16] Ge_9^{4-} : 253–296 pm,^[17] Ge_{18}^{6-} : 249–284 pm^[18]), obwohl die mittlere Oxidationsstufe der Germaniumatome in **7** positiv ist, in Zintl-Ionen aber negativ.

Demgegenüber sind die mittleren Ge-Ge-Abstände in **7** viel größer (im Mittel um 10 pm) als in der einzigen weiteren Clusterverbindung $[\text{Ge}_6\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$ (**9**)^[19] mit Übergangsmetallfragmenten als Liganden.^[20] Dieser Unterschied kann zum einen auf die „nackten“ Germaniumatome in **7** zurückgeführt werden. Zum anderen spielt die unterschiedliche Oxidationsstufe der Germaniumatome in den beiden Verbindungen eine Rolle: In **7** beträgt die mittlere Oxidationsstufe der Germaniumatome +1. Nimmt man eine ähnliche Germanium-Ligand-Bindung an, wofür die etwa gleich langen Ge-M-Bindungen in **7** (243 pm) und **9** (241 pm) sprechen, so erhält man für die Germaniumatome in **9** mit +1.67 eine deutlich höhere mittlere Oxidationsstufe. Auf der Basis der mittleren Oxidationsstufe der Germaniumatome ist **7** somit zwischen den Zintl-Ionen und der oktaedrischen Clusterverbindung **9** einzuordnen. Diese Klassifizierung wird auch durch den Gang der mittleren Ge-Ge-Abstände gestützt.

Da sowohl die Zintl-Ionen^[21] als auch die Clusterverbindung **9** mithilfe der Wade-Regeln^[22] beschreibbar sind, stand die Frage im Raum, ob nicht auch **7** den Wade-Regeln entspricht. Nimmt man an, dass jedes Germaniumatom 2 Elektronen zur Bildung einer Ge-Fe-Bindung zur Verfügung stellt, womit jedes Eisenatom die Idealzahl von 18 Valenzelektronen erhält, und dass die „nackten“ Germaniumatome jeweils ein freies Elektronenpaar tragen, so verbleiben 2 Elektronen pro Germaniumatom zum Clusteraufbau. Zusammen mit den 6 Elektronen aus der negativen Ladung des Clusterfragments $[\text{Ge}_{10}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_8]^{6-}$ ergeben sich somit 26 Gerüstelektronen ($2n + 6$; $n = 10$). Für Käfigverbindungen mit $2n + 6$ Gerüstelektronen ist nach den Wade-Regeln eine *arachno*-Struktur zu erwarten – und in der Tat lässt sich die Struktur in **7** als verzerrte *arachno*-Struktur beschreiben, die durch Einfügen von zwei weiteren Atomen in die ikosaedrische *closo*-Struktur überführt werden kann.

Die formalistische Beschreibung von **7** mithilfe der Wade-Regeln deutet auf delokalisierte Bindungselektronen innerhalb des Clusters hin. Dieser Hinweis konnte durch erste Rechnungen an der Modellverbindung $[\text{Ge}_{10}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_8]^{6-}$ (**7a**) bestätigt werden, für die eine analoge Struktur wie in **7** ermittelt wurde.^[23] So erhält man mit einer Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse Dreizentrenbindungsanteile mit einer SEN (shared electron number)^[24] von 0.04 bis 0.28. In den Dreiringen auf der Ikosaederseite des Zentaupolyeders findet man Dreizentrenbindungsanteile mit einer mittleren SEN von 0.28 (z.B. Ge1-Ge7-Ge10: 0.284; Ge3-Ge9-Ge10: 0.283). Demgegenüber nimmt die SEN der Dreizentrenbindungsanteile auf der Würfelseite auf durchschnittlich 0.07 ab (z.B. Ge3-Ge6-Ge7: 0.09; Ge8-Ge6-Ge7: 0.06). Innerhalb des

Clusters ändert sich die Bindungsart somit von lokalisiert auf der Würfelseite zu delokalisiert auf der Ikosaederseite, was einer für metalloide Clusterverbindungen neuartigen Situation entspricht.

Diese ersten Ergebnisse zeigen das Potenzial dieser neuen metastabilen GeBr-Lösungen für die Synthese auf. Außerdem weisen die mittleren Oxidationsstufen in den hier vorgestellten Verbindungen **7** (+1) und **8** (+4) darauf hin, dass reduzierte Spezies mit einer mittleren Oxidationsstufe der Germaniumatome zwischen null und eins in der Reaktionslösung vorhanden sein sollten, die möglicherweise noch mehr „nackte“ Germaniumatome enthalten.

Experimentelles

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4] \cdot 1.5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (1.2 g, 3.46 mmol) wurde bei -78°C vorgelegt und mit 14 mL einer auf -30°C gekühlten GeBr-Lösung (0.29 M; $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}/n\text{Bu}_3\text{N}$ 2.2:1; 4.06 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine schwarze Lösung entstand. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verblieb ein schwarzer Rückstand. Extraktion mit Diethylether führte zu einer dunkelroten Lösung, in der nach Zugabe von Dioxan und Lagerung bei $+7^\circ\text{C}$ orangefarbene Kristalle von **8** (100 mg, 0.1 mmol, 10%) entstehen. Einige Tage nach Abtrennen der Kristalle und Einengen des Extraktes bildeten sich schwarze Kristalle (ca. 10 mg), die jedoch nicht für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Umkristallisation aus THF führte zu schwarzen Kristallen von **7**.

Kristallstrukturdaten von **8**: $M_r = 974.66 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.3 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.614(2)$, $b = 11.087(2)$, $c = 19.205(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.51(3)$, $\beta = 92.17(3)$, $\gamma = 114.38(3)^\circ$, $V = 1978.4(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.636 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 1.928 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 51.92^\circ$, 14098 gemessene Reflexe, 7203 unabhängige Reflexe ($R(\text{int.}) = 0.0343$), Absorptionskorrektur: numerisch (min./max. Transmission 0.6125/0.9032), $R_1 = 0.0298$, $wR_2 = 0.0615$. Stoe-IPDS-II-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 120 K).

Kristallstrukturdaten von **7**: $M_r = 3504.83 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.4 \times 0.35 \times 0.15 \text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe $P2(1)/n$, $a = 18.557(4)$, $b = 27.664(6)$, $c = 26.884(5) \text{ \AA}$, $\beta = 92.11(3)^\circ$, $V = 13790(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.688 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{Mo}} = 3.055 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 50.24^\circ$, 80226 gemessene Reflexe, 23999 unabhängige Reflexe ($R(\text{int.}) = 0.0948$), Absorptionskorrektur: numerisch (min./max. Transmission 0.3549/0.7065), $R_1 = 0.0735$, $wR_2 = 0.1623$. Stoe-IPDS-II-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 100 K).

Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Programme: Shelxs und Shelxl.^[25] CCDC-298741 (**7**) und -298740 (**8**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 9. März 2006,
veränderte Fassung am 5. April 2006
Online veröffentlicht am 17. Juli 2006

Stichwörter: Clusterverbindungen · Dichtefunktionalrechnungen · Germanium · Zentaupolyeder

- [1] A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 664; A. Schnepf, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, im Druck.
- [2] Metalloide Clusterverbindungen des Germaniums enthalten gemäß der ursprünglichen Definition von Schnöckel mehr Germanium-Germanium- als Germanium-Ligand-Bindungen;

- überdies liegen – „nackte“ – Germaniumatome vor, die ausschließlich Germanium-Germanium-Bindungen bilden. Aufgrund dieser Definition ergibt sich für metalloide Germaniumcluster die allgemeine Summenformel $[\text{Ge}_n\text{R}_m]$ ($n > m$): A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3114; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2926.
- [3] A. Sekiguchi, Y. Ishida, Y. Kabe, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8776.
- [4] A. F. Richards, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4205; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4071.
- [5] A. F. Richards, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **2004**, *23*, 2841.
- [6] A. Schnepf, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2004**, *179*, 695.
- [7] A. Schnepf, R. Köppe, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 911.
- [8] A. Schnepf, C. Drost, *Dalton Trans.* **2005**, 3277.
- [9] A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2624.
- [10] A. Schnepf, R. Köppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 2914.
- [11] Entstanden ist die Verbindung **8** aus $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und einem Germaniumhalogenid unter Salzeliminierung, wobei als Germaniumhalogenid das bei der Disproportionierung entstehende GeBr_4 infrage kommt: $\text{GeBr}_4 + 3 \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4] \rightarrow \text{Na}_2[\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3] + 4 \text{NaBr}$. Dem Germaniumatom in **8** lässt sich somit die Oxidationsstufe +4 zuordnen, wodurch jedes Eisenatom die ideale Zahl von 18 Valenzelektronen erhält.
- [12] In Anlehnung an das Zwitterwesen des Zentauren aus der griechischen Mythologie (teils Mensch, teils Pferd), kann ein Zwitterpolyeder (hier: teils Würfel, teils Ikosaeder) als Zentaureder bezeichnet werden: C. Rocaniere, J. P. Laval, P. Dehault, B. Gaudreau, A. Chotard, E. Suard, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1758.
- [13] Bisher konnte weder $[\text{Ge}_{10}\text{Br}_{10}]$ noch irgendeine andere $[(\text{GeX})_n]$ -Spezies synthetisiert werden. Allerdings ist es in Analogie zu den bisher charakterisierten EX-Spezies der dritten Hauptgruppe^[14] ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{X} = \text{Halogen}$) denkbar, dass die von uns eingeführte Synthesemethode auch den Weg zu derartigen Germaniumsubhalogeniden öffnet.
- [14] Einen ähnlichen Fall kennt man aus der Aluminiumchemie: Auch die Clusterverbindung $[\text{Al}_{22}\text{Br}_{20}] \cdot 10 \text{THF}$ kann als internes Disproportionierungsprodukt von AlBr angesehen werden. Die Clusterverbindung **7** ist jedoch keine binäre Verbindung, vielmehr sind die Halogenatome durch den Liganden $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ substituiert worden. C. Klemp, M. Bruns, J. Gauss, U. Häussermann, G. Stößer, L. van Wüllen, M. Jansen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9099; C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1740.
- [15] J. Campbell, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4078.
- [16] T. F. Fässler, U. Schütz, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1866.
- [17] C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7163.
- [18] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9245.
- [19] P. Kircher, G. Huttner, K. Heinze, G. Renner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1756.
- [20] Es sind noch viele weitere Übergangsmetallsubstituierte Zintl-Ionen bekannt. In diesen Clusterverbindungen fungieren die Übergangsmetalle jedoch nicht als Ligand, sondern sie sind Teil des Polyeders, sodass diese Verbindungen nicht in die hier vorgestellte Klasse passen. B. Kesanli, J. Fettinger, B. Eichhorn, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5277; B. Kesanli, J. Fettinger, D. R. Gardner, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4779; J. Campbell, H. P. A. Mercier, H. Franke, D. P. Santry, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 86; L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3663.
- [21] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670; T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4161; T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 347.
- [22] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [23] Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit der RI-DFT-Version des Programmpakets TURBOMOLE unter Verwendung des Becke-Perdew-86-Funktionals durchgeführt. Die Basisätze waren von SVP-Qualität. Die elektronische Struktur wurde mithilfe der auf Besetzungszahlen beruhenden Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse analysiert. TURBOMOLE: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; BP-86-Funktional: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822; A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; RI-DFT: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283; SVP: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571; Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse: E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 3320; K. R. Roby, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 81; R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33; C. Erhardt, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1985**, *68*, 231.
- [24] Die SEN ist ein verlässliches Maß für die kovalente Bindungsstärke. Beispielsweise beträgt die SEN der Ge-Ge-Einfachbindung in der Modellverbindung $\text{R}_3\text{Ge}-\text{GeR}_3$ ($\text{R} = \text{NH}_2$) 1.04.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXTL*, Version 5.1, Bruker AXS, **1998**.