

[Ge=Ge]⁴⁻-Hanteln in der Zintl-Verbindung Li₃NaGe₂

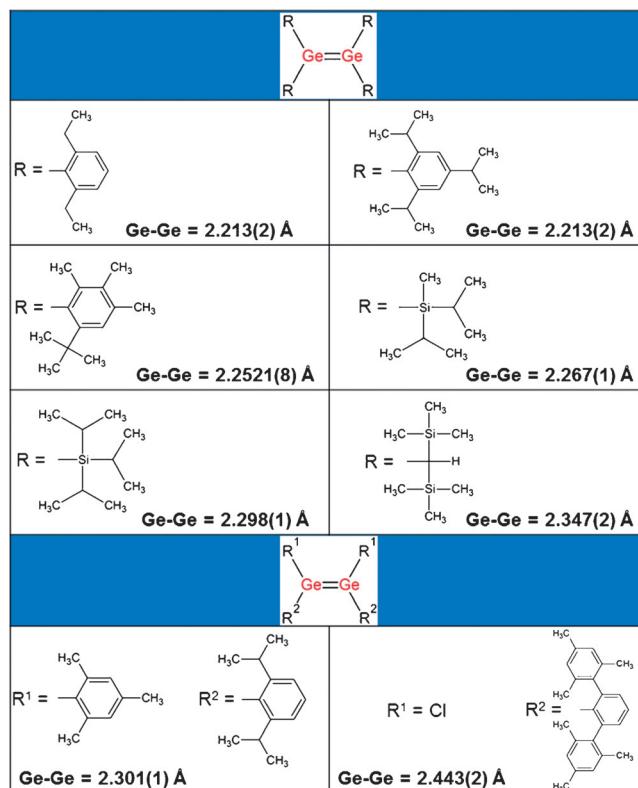
Uwe Ruschewitz*

Alkalimetalle · Festkörperstrukturen · Germanide ·

Mehrfachbindungen · Zintl-Phasen

Als ich 1982 mein Chemiestudium begann, war eine der ersten Regeln, die ich lernte, die Doppelbindungsregel: Doppelbindungen zwischen Elementen der 3. oder höheren Perioden sind nicht möglich, da es durch die Größe dieser Atome nur zu einer geringen Überlappung der p-Orbitale kommt und somit zur Bildung einer sehr schwachen und nicht stabilen Doppelbindung. In einem der ersten Lehrbücher zur anorganischen Chemie, das ich damals kaufte, findet man folgerichtig: „Doppel- und Dreifachbindungen kommen in Verbindungen erster Ordnung ganz allgemein nur bei Atomen mit kleinem Radius, also fast ausschließlich bei Elementen der ersten Achterperiode, nicht dagegen bei höheren Elementen mit größeren Atomradien vor („Doppelbindungsregel.“).“ So wie: „In der zweiten Achterperiode sind nur die kleinsten Atome (speziell die des Schwefels, weniger ausgeprägt die des Phosphors und Chlors) begrenzt zur Ausbildung von p_{π} - p_{π} -Bindungen befähigt.“^[1] Es war nahezu im gleichen Jahr (1981), als West und Mitarbeiter das stabile Disiloxan Mes₂Si=SiMes₂ herstellten (Mes = Mesityl oder 2,4,6-Trimesitylphenyl).^[2] In den nachfolgenden Jahren konnten drei unabhängige Röntgeneinkristallstrukturanalysen belegen, dass in dieser Verbindung tatsächlich Si-Si-Doppelbindungen vorliegen.^[3] Bis heute haben Chemikerinnen und Chemiker zahlreiche Molekülverbindungen mit Doppel- und Dreifachbindungen zwischen den Elementen E=Ga, Si, Ge, Sn, Pb usw. herstellen können.^[4] Zum Beispiel waren bis 1999 zehn Digermene mit potenziellen Ge-Ge-Doppelbindungen bekannt.^[4a] Einige dieser Digermene sind in Abbildung 1 gezeigt. Das Prinzip, solche Verbindungen zu synthetisieren, klingt „auf dem Papier“ einfach: Voluminöse Substituenten werden eingeführt, um die reaktiven E=E-/E=E-Bindungen abzuschirmen und somit zu stabilisieren.

Nun wollen wir uns ein zumindest für Festkörperchemikerinnen und -chemiker einfaches Experiment vorstellen: Man nehme die Elemente Lithium, Natrium und Germanium und erhitze das Gemenge unter inerten Bedingungen auf 750 °C. Die Röntgeneinkristallstrukturanalyse der erhaltenen roten, glänzenden, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle ergibt, dass sich Ge₂-Hanteln gebildet haben (Ab-

Abbildung 1. Ausgewählte Moleküle mit Ge-Ge-Doppelbindung.^[4a]

bildung 2). Nach dem Zintl-Klemm-Konzept, bei dem die Valenzelektronen der elektropositiven Metalle Lithium und Natrium auf das elektronegativere Germanium übertragen werden, ergibt sich für die Verbindung die Elektronenverteilung $(\text{Li}^+)_3(\text{Na}^+)(\text{Ge}_2^{4-})$. Somit sollten Ge₂⁴⁻-Hanteln mit einer Ge-Ge-Doppelbindung ohne voluminöse Substituenten vorliegen. Das wäre in der Tat ein spektakuläres Ergebnis!

Aber wie kann man sich sicher sein, dass wirklich Ge-Ge-Doppelbindungen in Li₃NaGe₂ vorliegen? Ist das Zintl-Klemm-Konzept nicht zu einfach als zuverlässige Bestätigung? In ihrem Manuskript nutzen Fässler und Mitarbeiter, die die Synthese von Li₃NaGe₂ durchgeführt haben, verschiedene komplementäre Methoden, um ihre Behauptung zu bestätigen.^[5] Am einfachsten ist ein Blick auf die Länge der Ge-Ge-Bindung. Im Falle des Kohlenstoffs ist diese Herangehensweise sehr zuverlässig: Für Einfachbindungen findet man C-C-Bindungslängen von ca. 1.54 Å, für Doppel-

[*] Prof. Dr. U. Ruschewitz

Institut für Anorganische Chemie
Universität zu Köln
Greinstraße 6, 50939 Köln (Deutschland)
E-Mail: uwe.ruschewitz@uni-koeln.deID Die Identifikationsnummer (ORCID) des Autors ist unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201600424> zu finden.

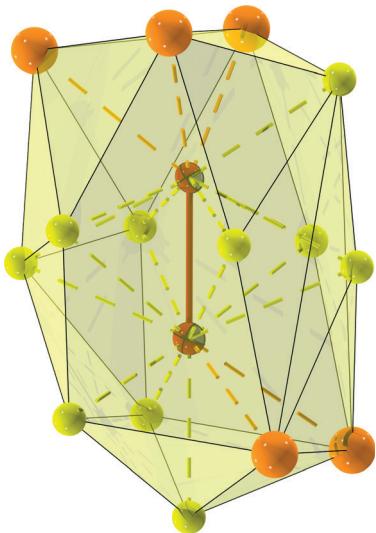


Abbildung 2. Koordinationssphäre einer Ge₂-Hantel in der Kristallstruktur von Li₃NaGe₂ (rot: Ge, ORTEP-Plot mit 90% Wahrscheinlichkeit; orange: Na; gelb: Li).

bindungen von ca. 1.33 Å, und 1.20 Å deuten auf Dreifachbindungen hin. Für Germanium ist dieses Vorgehen aber nicht so eindeutig. In Abbildung 1 sind die entsprechenden Ge-Ge-Bindungslängen der dargestellten Verbindungen aufgeführt. Sie reichen von 2.21 bis 2.44 Å abhängig vom Volumenanspruch der Substituenten. In Li₃NaGe₂ weist die Ge-Ge-Bindung eine Länge von 2.390(1) Å auf. Da aber eine „nackte“ Ge₂-Hantel ohne Substituenten und mit einer hohen negativen Ladung der beiden Ge-Atome vorliegt, ist es notwendig, diese Bindungslänge mit anderen Ge-Ge-Abständen in intermetallischen Verbindungen zu vergleichen. Für BaMg₂Ge₂ führt das Zintl-Klemm-Konzept zur Elektronenverteilung (Ba²⁺)(Mg²⁺)₂(Ge₂⁶⁻). Somit sollte eine Ge₂-Hantel mit einer Einfachbindung vorliegen, was durch die Ge-Ge-Bindungslänge von 2.58 Å bestätigt wird.^[6] Ähnliche Ergebnisse werden für einige binäre Lithiumgermanide, z. B. Li₉Ge₄, erhalten, das nach dem Zintl-Klemm-Konzept als (Li⁺)₉(Ge₂^{4.5-})₂ beschrieben werden kann. In den Ge=Ge⁴⁻-Einheiten des Li₉Ge₄ führt das überschüssige „halbe“ Elektron pro Hantel dazu, dass der Ge-Ge-Abstand gegenüber dem in Li₃NaGe₂ auf 2.44 Å^[7] aufgeweitet wird.

Bindungslängen verleiten jedoch manchmal, z. B. bei Acetylienen, zu irreführenden Interpretationen, da eine thermisch induzierte Fehlordnung der C₂-Hanteln um ihren Schwerpunkt zu verringerten C-C-Abständen in der Strukturanalyse führt.^[8] Fässler und Mitarbeiter umgehen dieses Problem durch Vermessung ihres Einkristalls bei sehr tiefen Temperaturen (123 K).^[5] Der sich ergebende ORTEP-Plot (Abbildung 2, nur für die Ge-Atome gezeigt) liefert keine Hinweise auf eine solche Fehlordnung der Ge₂-Hanteln, sodass der resultierende Ge-Ge-Abstand als sehr zuverlässig angesehen werden kann.

Man kann aber Beispiele finden, in denen die einfache Korrelation zwischen Bindungslänge und Bindungsordnung wegen der moderaten Qualität der bestimmten Abstände nicht möglich ist. So wird z. B. in CaC₂ gemäß (Ca²⁺)(C₂²⁻) mit

einer C-C-Dreifachbindung die erwartete Bindungslänge von 1.191(9) Å gefunden.^[9] In LaC₂[≡](La³⁺)(C₂³⁻), in dem ein überschüssiges Elektron antibindende Zustände in jeder [C=C]²⁻-Einheit besetzt, ist diese Bindung auf 1.28 Å aufgeweitet.^[10] In La₂C₃[≡](La³⁺)₄(C₂⁴⁻)₃ hingegen, wo zwei überschüssige Elektronen pro Hantel antibindende Zustände besetzen und man eine noch stärkere Aufweitung des C-C-Abstandes erwartet, kann dieses Konzept nicht verlässlich überprüft werden, da in unabhängigen Untersuchungen C-C-Bindungslängen zwischen 1.236 und 1.32 Å für diese Verbindung bestimmt wurden.^[10,11] Um ihre Hypothese weiter zu belegen, haben Fässler und Mitarbeiter deshalb genaue Berechnungen der elektronischen Struktur von Li₃NaGe₂ durchgeführt (TB-LMTO-ASA). Diese zeigen, dass π -antibindende Ge(p)-Zustände an der Fermi-Kante besetzt sind. Der sich ergebende $-i$ COHP-Wert dieser Zustände, der ein Indikator für die Bindungsstärke in solchen Bandstrukturrechnungen ist, ist signifikant größer (3.27 eV pro Ge-Ge-Bindung) als der entsprechende Wert, der für die Ge₂-Hantel in M₇Ge₆ (M = Ca, Sr, Ba) berechnet wurde (2.48 bis 2.92 eV pro Ge-Ge-Bindung).^[12] Auch dies belegt, dass eine starke Ge-Ge-Doppelbindung in Li₃NaGe₂ vorliegt.

Es ist bekannt, dass die Raman-Spektroskopie eine oft verlässliche Methode ist, um die Bindungsordnung in C-C-Bindungen zu charakterisieren, da die Frequenz der symmetrischen C-C-Streckschwingung sehr empfindlich gegenüber ihrer elektronischen Struktur ist.^[8,13] In Acetylienen mit C-C-Dreifachbindungen wurde gefunden, dass die Wellenzahlen dieser Schwingung von $\tilde{\nu} = 1796$ bis 1998 cm⁻¹ reichen können.^[13] Beim Übergang zu C-C-Doppelbindungen verschiebt sich dieses Signal auf $\tilde{\nu} \approx 1700$ bis 1500 cm⁻¹. Für C-C-Einfachbindungen werden Verschiebungen zu noch kleineren Wellenzahlen gefunden. Die Signale der symmetrischen Ge-Ge-Streckschwingung sind wegen des hohen Atomgewichts von Germanium zu sehr kleinen Wellenzahlen verschoben. Fässler und Mitarbeiter geben $\tilde{\nu} = 230$ cm⁻¹ für diese Schwingung an. Dies liegt im Bereich anderer Ge-Ge-Streckschwingungen, die in Zintl-Phasen gefunden wurden: z. B. [Ge₉]⁴⁻ ($\tilde{\nu} = 220$ –222 cm⁻¹) und [Ge₄]⁴⁻ ($\tilde{\nu} = 274$ cm⁻¹).^[14] Aber leider können zum Vergleich keine Werte von anderen Verbindungen mit Ge₂-Hanteln angegeben werden, sodass die Raman-Spektroskopie hier nicht helfen kann, das Vorliegen von Ge-Ge-Doppelbindungen in Li₃NaGe₂ zu bestätigen. Wie man Abbildung 2 entnehmen kann, ist die Koordinationsumgebung um die Ge₂-Hantel in Li₃NaGe₂ nicht symmetrisch, sodass die Ge-Ge-Streckschwingung IR-aktiv sein sollte. Aber bislang wurde über IR-Spektren von Li₃NaGe₂ noch nicht berichtet.

Als indirekte Methode zum Nachweis des π -Bindungscharakters der Ge₂-Hanteln in Li₃NaGe₂ haben Fässler und Mitarbeiter ⁶Li- und ²³Na-Festkörper-MAS-NMR-Spektren (MAS = magic angle spinning) aufgenommen. Li(1) und Li(3), die trigonal-planar von drei side-on koordinierenden Ge₂-Hanteln umgeben sind, zeigen eine Hochfeld-NMR-Verschiebung auf $\delta = -10.0$ ppm. Dies ist vergleichbar mit der ⁶Li-Verschiebung, die in Lithiumcyclopentadienid gefunden wurde ($\delta = -7.6$ ppm).^[15]

Fässler und Mitarbeiter liefern überzeugende Argumente dafür, dass in der Zintl-Phase Li₃NaGe₂ Ge⁴⁻-Hanteln mit

einer Ge-Ge-Doppelbindung vorliegen. Bis jetzt gibt es keinen klar belegten Hinweis auf eine entsprechende Festkörperverbindung mit analogen $[\text{Si}=\text{Si}]^{4-}$ -Hanteln.^[16] Es ist bemerkenswert, dass die Ge_2 -Hantel in Li_3NaGe_2 nicht an voluminöse Substituenten gebunden ist, was zu einigen interessanten Konsequenzen führt. In den Molekülen, die in Abbildung 1 gezeigt sind, liegen so genannte *trans*-bent-Strukturen vor, d. h., die Koordinationsumgebung um ein Ge-Atom ist nicht mehr planar wie im sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff z. B. von Ethen (C_2H_4). Die nichtsubstituierten Ge_2^{4-} -Hanteln in Li_3NaGe_2 können vielmehr als analog zum molekularen Sauerstoff, O_2 , oder Se_2 in der Gasphase angesehen werden. Die berechneten Molekülorbitaldiagramme von O_2 und hypothetischem Ge_2^{4-} im Vakuum sind einander sehr ähnlich und zeigen, dass isoliertes Ge_2^{4-} ebenso paramagnetisch sein sollte wie O_2 .^[5] In beiden Dimeren findet man eine einfache Besetzung der beiden entarteten antibindenden π^* -Orbitale. In Li_3NaGe_2 sind die Ge_2^{4-} -Hanteln allerdings in eine Festkörperstruktur mit metallischen Eigenschaften eingebettet. Es werden diamagnetische Eigenschaften gefunden, da der Diamagnetismus der einzelnen Ionen anscheinend den Pauli-Paramagnetismus der Leitungselektronen überkompenziert. Da aber gezeigt werden konnte, dass sowohl Zintl-Verbindungen^[17] als auch Acetylide^[18] in flüssigem Ammoniak gelöst werden können, kann man erwarten, dass eine entsprechende Lösung von Li_3NaGe_2 in flüssigem Ammoniak paramagnetisch sein sollte. Dies ist sicher ein spannendes Ziel für weitere Forschungen auf diesem Gebiet, auch wenn es schwierig sein wird, solch hochgeladene Anionen wie Ge_2^{4-} in Lösung zu stabilisieren. Weitere interessante Synthesenziele sind Festkörperverbindungen mit $[\text{E}=\text{E}]^{4-}$ -Hanteln der Homologen von Germanium ($\text{E} = \text{Si, Sn, Pb}$). Aber auch die Synthese von Verbindungen mit $[\text{E}=\text{E}]^{2-}$ -Hanteln ($\text{E} = \text{Si-Pb}$) analog zum Acetylid-Anion (C_2^{2-}) scheint ein lohnenswertes Ziel zu sein. Wie Fässler und Mitarbeiter zeigen konnten, sind Zintl-Verbindungen wahrscheinlich ein Schlüssel, um die Tür zu solchen Verbindungen zu öffnen.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3264–3266
Angew. Chem. **2016**, *128*, 3320–3322

- [1] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81.–90. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1976**, S. 124.
- [2] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344.
- [3] a) M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* **1984**, *3*, 793–800; b) B. D. Shepherd, C. F. Campana, R. West, *Heteroat. Chem.* **1990**, *1*, 1–7; c) M. Wind, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1996**, *15*, 5772–5773.
- [4] a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3503; b) Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201–5213.
- [5] L. M. Scherf, A. J. Karttunen, O. Pecher, P. C. M. M. Magusin, C. P. Grey, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1075–1079; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1087–1091.
- [6] a) B. Eisenmann, N. May, W. Müller, H. Schäfer, A. Weiss, J. Winter, G. Ziegleder, *Z. Naturforsch. B* **1970**, *25*, 1350–1352; b) B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *403*, 163–172.
- [7] A. Grütter, R. Nesper, H. G. von Schnerring, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, C161.
- [8] U. Ruschewitz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 115–136.
- [9] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1950–1960.
- [10] M. Atoji, K. Gschneidner, Jr., A. H. Daane, R. E. Rundle, F. H. Spedding, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1804–1808.
- [11] a) M. Atoji, D. Williams, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1960; b) A. Simon, T. Gulden, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2191–2198.
- [12] L. Siggelkow, V. Hlukhyy, T. F. Fässler, *J. Solid State Chem.* **2012**, *191*, 76–89.
- [13] U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 705–719.
- [14] a) W. Carrillo-Cabrera, R. Cardoso Gil, M. Somer, Ö. Persil, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 601–608; b) H. G. von Schnerring, M. Baitinger, U. Bolle, W. Carrillo-Cabrera, J. Curda, Y. Grin, F. Heinemann, J. Llanos, K. Peters, A. Schmeding, M. Somer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1037–1039.
- [15] L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Buehl, M. Feigel, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8776–8789.
- [16] H. Takayuki, H. Yamane, N. Becker, R. Dronskowski, *J. Solid State Chem.* **2015**, *230*, 390–396.
- [17] a) K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 508–512; b) M. Reil, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1599–1602.
- [18] M. Hamberger, S. Liebig, U. Friedrich, N. Korber, U. Ruschewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13006–13010; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13181–13185.

Eingegangen am 14. Januar 2016
 Online veröffentlicht am 2. Februar 2016