

Das Aufbrechen des stets verzwilligten Kristallmateri- als war nur beim „harten“ 6 möglich. Nach einer Kristall- strukturanalyse^[6] liegt 6 als zentrosymmetrisches Dimer vor (Punktsymmetrie $\bar{1}$ (C_i)) (vgl. Abb. 1). Zwischen zwei

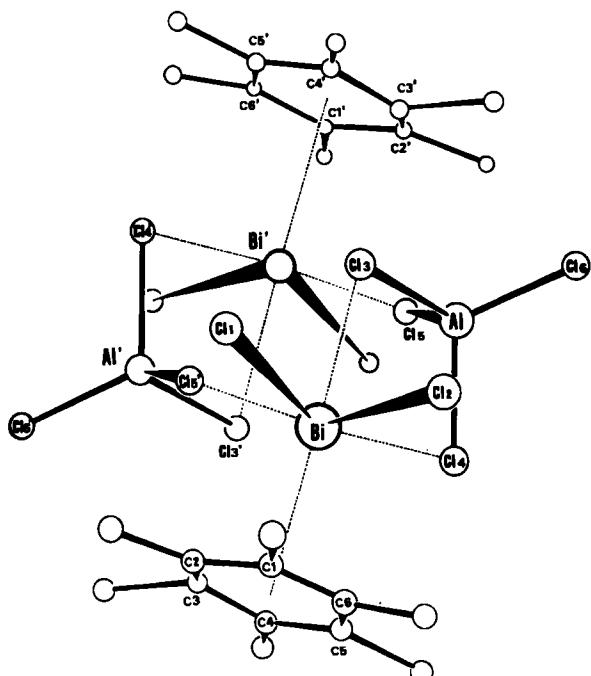
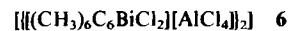


Abb. 1. Struktur der dimeren Einheit von 6 im Kristall. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen sind unbeschriftet, die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (weitere siehe Abb. 2 und Legende dazu): Al-Cl3 215.8(4), Al-Cl4 211.9(4), Al-Cl5 210.1(4), Al-Cl6 207.9(4), Cl-Al-Cl 105.2(1)-112.2(2); gemittelt: C_{Aren}-C_{Aren} 139(1), C_{Aren}-C_{Methyl} 152(1), C_{Aren}-C_{Aren} 120.6(7).

η^6 -arenkomplexierten BiCl_2 -Einheiten sind zwei AlCl_4^- -Gruppen angeordnet. Zwei Cl-Atome sind mit dem einen Bi-Atom, ein drittes Cl-Atom ist mit dem anderen Bi-Atom verbunden, ähnlich den Verhältnissen im Bis(benzol)gallium(I)-tetrachlorogallat(III)-Dimer^[7]. Die AlCl_4^- -„Tetraeder“ zeigen erwartungsgemäß eine deutliche Abweichung von der $43m$ -(T_d)-Symmetrie (vgl. Legende zu Abb. 1), die z. B. bei $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ ^[8] gefunden wird. Das Bismutatom hat neben zwei kurzen Cl-Kontakten drei weitere Cl-Kontakte (vgl. Abb. 2). Wie eine Analyse der Bi-C-Abstände (Legende zu Abb. 2) zeigt, ist der ebene aromatische Ring „schieß“ auf das Zentralatom „aufgesetzt“. Dies äußert sich in einem Winkel von 10° zwischen der Geraden durch Bismutatom und Zentrum des aromatischen Ringes und der Normalen der besten Ebene von C1-C6. Erwartungsgemäß ist der Abstand Bi-Aren_{Zentrum} mit 272 pm in 6 deutlich kleiner als in 3 (311 pm) oder 4 (307 pm)^[3]. Innerhalb des Hexamethylbenzolliganden treten keine ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse auf. Sieht man das Zentrum des aromatischen Ringes als Koordinationsstelle an, so ergibt sich als Koordinationsfigur des Bismutatoms ein stark verzerrtes Oktaeder. Zwischen den Dimeren von 6



wirken im Kristallgitter lediglich van-der-Waals-Kräfte. Insgesamt gesehen rechtfertigen es die Strukturparameter, 6 als arenstabilisiertes $[[\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]]_2$ anzusehen.

Bei Versuchen zur Darstellung von $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{BiCl}_3$ erhielten wir stets das bereits bekannte 4^[3]. Geeignete Kristalle von $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{BiCl}_3$ ^[1b] sind vergleichsweise leicht zugänglich; eine röntgenographische Untersuchung sowie weitere Bemühungen zur Strukturaufklärung von 5 sind im Gange.

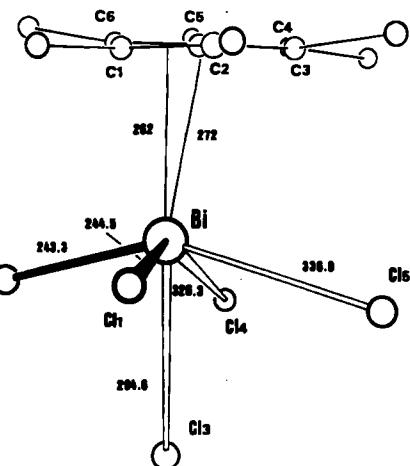


Abb. 2. Koordinationsfigur des Bismutatoms, Blickrichtung parallel zur besten Ebene der sechs Kohlenstoffatome des aromatischen Ringes. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Bi-Cl1 275.2(9), Bi-Cl2 295.2(8), Bi-Cl3 317.6(9), Bi-Cl4 321.5(9), Bi-Cl5 308.0(9), Bi-Cl6 285.8(8); Cl1-Bi-Cl2 92.8, Cl1-Bi-Cl3 85.3, Cl1-Bi-Cl4 151.4, Cl1-Bi-Cl5' 86.5, Cl2-Bi-Cl3 84.2, Cl2-Bi-Cl4 83.2, Cl2-Bi-Cl5' 154.4, Cl3-Bi-Cl4 66.1, Cl3-Bi-Cl5' 70.2, Cl4-Bi-Cl5' 85.2. Die Standardabweichungen der Bi-Cl-Abstände bzw. Cl-Cl-Bi-Winkel betragen 0.3 pm bzw. 0.1°.

Eingegangen am 18. August,
veränderte Fassung am 19. September 1986 [Z 1904]

[1] a) W. Smith, *J. Chem. Soc.* 35 (1879) 309; b) G. Peyronel, S. Buffagni, M. Vezzosi, *Gazz. Chim. Ital.* 98 (1968) 147; weitere Literaturzitate siehe [2a].

[2] a) D. Mootz, V. Händler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 533 (1986) 23; b) R. Hulme, D. J. E. Mullen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 802.

[3] A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 98 (1986) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 757.

[4] T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5941.

[5] *Arbeitsvorschrift* für 5 [6]: Auf ein Gemisch von 0.631 g (2.00 mmol) frisch sublimiertem Bismut(III)-chlorid und 0.267 g (2.00 mmol) mehrfach sublimiertem Aluminiumtrichlorid werden 20 mL wasserfreies Toluol [eine Lösung von 0.325 g (2.00 mmol) in Gegenwart von LiAlH_4 geschmolzen und sublimiertem Hexamethylbenzol in 20 mL wasserfreiem Toluol] gegeben. Durch kurzzeitiges Erhitzen auf 80°C erhält man eine orangefarbene [rote] Lösung, aus der bei langsamem Abkühlen gelbe [orangegefarbene] Kristalle von 5 [6] ausfallen, wenn unter striktem Feuchtigkeitsauschluß gearbeitet wird. Ausbeuten: 0.76 g (77%) 5 [1.02 g (83%) 6]. 5 und 6 ergaben korrekte Elementaranalysen.

[6] 6: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a=906.1(7)$, $b=1545(1)$, $c=1461(1)$ pm, $\beta=93.14(6)^\circ$, $Z=4$, Vierkreisdiffraktometer, empirische Absorptionskorrektur, $R=0.046$ bei einem Reflex-Parameter-Verhältnis von 15.6:1. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52117, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 97 (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 893.

[8] N. C. Baenzinger, *Acta Crystallogr.* 4 (1951) 216.

Hochdruck-LiGe mit Schichten aus zwei- und vierbindigen Germaniumatomen**

Von Jürgen Evers*, Gilbert Oehlinger, Gerhard Sextl und Hans-Otto Becker

LiGe nimmt unter den Monogermaniden der Alkalimetalle eine besondere Stellung ein. Während in LiGe dreibindige Germaniumatome bei Normaldruck (ND) ein

[*] Dr. habil. J. Evers, G. Oehlinger, Dipl.-Chem. G. Sextl, Dr. H.-O. Becker
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Raumnetz aufbauen^[1], bilden sie in $\text{NaGe}^{[2]}$, $\text{KGe}^{[3]}$, $\text{RbGe}^{[3]}$ und $\text{CsGe}^{[3]}$ isolierte Tetraeder. Von den Monogermaniden MGe mit $\text{M} = \text{Na} - \text{Cs}$ lassen sich dichtere Hochdruck(HD)-Phasen herstellen, die aber immer noch isolierte Ge_4 -Tetraeder enthalten^[4, 5] und deshalb wie die ND-Phasen zu den Zintl-Phasen gehören (formal $\text{M}^+ \text{Ge}^-$)^[6]. Wir fanden jetzt, daß LiGe eine HD-Phase bildet, in der überraschend Schichten aus zwei- und vierbindigen Germaniumatomen vorliegen.

ND-LiGe wurde durch Zusammenschmelzen eines stöchiometrischen Gemisches aus Lithium (m3N) und Germanium (Halbleiterqualität) unter Argon bei 650°C in Molybdän-Tiegeln erhalten. Um ein Abdampfen des Lithiums während der Synthese zu verhindern, wurde der Molybdän-Tiegel in einem geschlossenen System (Eisen-Tiegel mit Schneidflanschen und Kupfer-Dichtung) erhitzt. Eine atomabsorptionsspektrometrische Spurenanalyse des ND-LiGe zeigte, daß die Dichtung ausreichend inert ist (< 50 ppm Cu). Alle präparativen Arbeiten bei geöffnetem Eisen-Tiegel wurden unter Argon in einer Glove-Box durchgeführt. Die Druckumwandlung erfolgte mit einer Belt-Apparatur bei 4 GPa und 500°C in 10 min in Bornitrid- oder Eisen-Tiegeln. Nach dem Abschrecken auf Raumtemperatur und anschließender Druckentlastung ist die HD-Phase unter Normalbedingungen metastabil haltbar.

Die HD-Phase ist etwa 7% dichter als die ND-Phase. Durch Erhitzen auf ca. 200°C bei Normaldruck wandelt sich die HD-Phase in exothermer Reaktion wieder vollständig in die ND-Phase um. Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen eines HD-LiGe-Kristalles zeigen die Laue-Symmetrie $4/mmm$ mit systematischen Auslöschungen, die eindeutig zur Raumgruppe $I4_1/and$ führen. Patterson- und Fourier-Synthesen ergeben die angenähernten Positionsparameter. Für eine Vierkreisdiffraktometer-Messung reichte die Qualität des Kristalles nicht aus. Deshalb wurden die Parameter der HD-Phase durch Linienprofilanalyse des Guinier-Pulverdiffraktogramms (Huber G644 mit Rechnersteuerung, Kapillare mit 0.3 mm Ø, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung) nach dem Rietveld-Verfahren verfeinert. Das Diffraktogramm wurde dazu im 2θ -Bereich von 14 bis 94° in Schritten von 0.02° ($= 4000$ Meßpunkte) aufgenommen und absorptionskorrigiert ($\mu \cdot r = 1.78$). Für die Profilanalyse wurde das Programm von $\text{Young}^{[7, 8]}$ mit einem modifizierten PL-Faktor^[9] verwendet, der Guinier-Geometrie berücksichtigt. Mit einer Lorentz-Funktion wurde für 52 Re-

flexe ein R -Wert von 4.8% erreicht. Die Besetzung der Ge- und der Li-Positionen ist geordnet und innerhalb der Fehlertgrenzen stöchiometrisch. Abbildung 1 zeigt das beobachtete und das berechnete Diffraktogramm. (Im beobachteten Diffraktogramm ist bei $2\theta = 26.38^\circ$ ein zusätzlicher Reflex mit einer Intensität von $0.06 \cdot I_{\text{max}}$ enthalten, der einer weiteren HD-Phase mit annähernder 1:1-Stöchiometrie zuzuordnen ist.) Die kristallographischen Daten der Phasen ND-LiGe^[1] und HD-LiGe sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Kristallographische Daten für ND-LiGe [1] und HD-LiGe [a].

	Normaldruck-Phase [1]	Hochdruck-Phase
Raumgruppe	$I4_1/a$	$I4_1/and$
Gitterkonstanten [pm]	$a = 975(2)$ $c = 578(2)$	$a = 405.29(1)$ $c = 2328.2(3)$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	16	12
Volumen der Elementarzelle [pm ³]	$549.5 \cdot 10^6$	$382.4 \cdot 10^6$
$\rho_{\text{ber.}} [\text{g}/\text{cm}^3]$	3.85	4.14
$\rho_{\text{exp.}} [\text{g}/\text{cm}^3]$	3.75	4.1
Punktlagen	16 Li in 16f; $x = 0.150, y = 0.100,$ $z = 0.820$ 16 Ge in 16f; $x = 0.199, y = 0.106,$ $z = 0.269$	4 Li ₁ in 4a 8 Li ₁₁ in 8e; $z = 0.713(1)$ 4 Ge ₁ in 4b 8 Ge ₁₁ in 8e; $z = 0.5486(1)$

[a] Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen an.

HD-LiGe kristallisiert in einem neuen Strukturtyp. Die Anzahl der Nachbarn, die Abstände sowie die Bindungswinkel am Germanium sind für die ND- und die HD-Phase in Tabelle 2 zusammengefaßt. In beiden Phasen haben die Ge-Atome acht Li-Nachbarn und umgekehrt. Die Li-Ge-Abstände variieren in HD-LiGe weniger und sind im Durchschnitt kürzer als in ND-LiGe: In der HD-Phase kommen nur vier verschiedene lange Li-Ge-Abstände von 270 bis 288 pm vor, während in der ND-Phase acht unterschiedliche Abstände von 264 bis 324 pm auftreten. Außerdem haben die Li-Atome in der HD-Phase in der Umgebung bis 288 pm einen Li-Nachbarn mehr als in der ND-Phase.

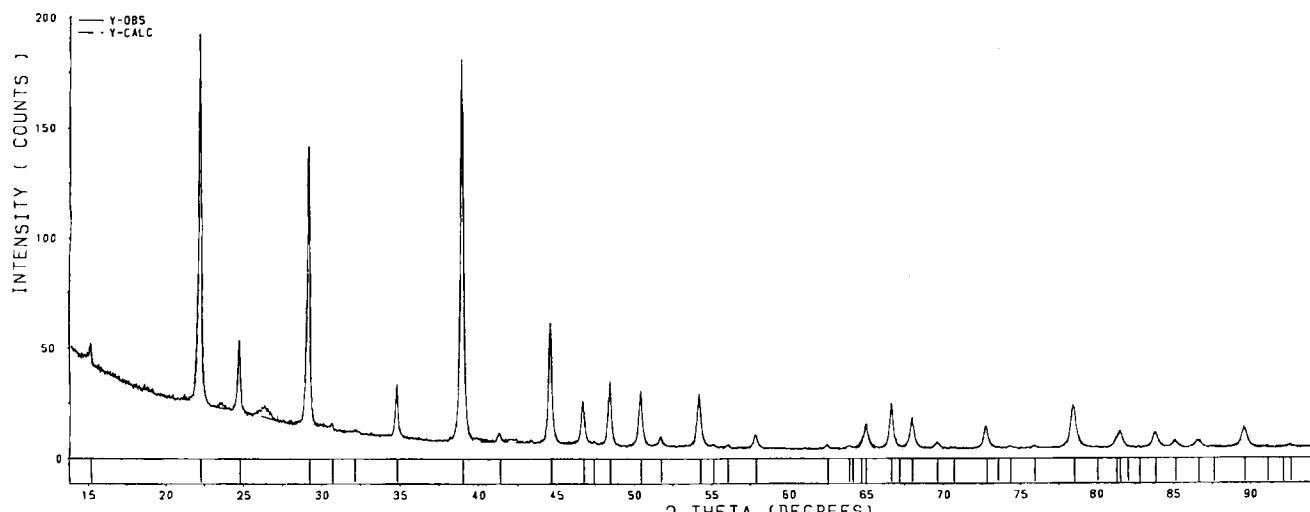


Abb. 1. Beobachtetes und berechnetes Guinier-Pulverdiffraktogramm von HD-LiGe ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung).

Tabelle 2. Anzahl der Nachbarn, Abstände und Winkel für ND-LiGe [1] und HD-LiGe.

Normaldruck-Phase [1]	Hochdruck-Phase [a]	
<i>Ge-Nachbarn</i>	<i>Ge_I-Nachbarn</i>	<i>Ge_{II}-Nachbarn</i>
- 8 Li: 264, 266, 272, 281, 299, 317, 322, 324 pm	- 4 Li _I : 287 pm - 4 Li _{II} : 288 pm	- 2 Li _I : 270 pm - 2 Li _{II} : 284 pm - 4 Li _{II} : 288 pm
- 3 Ge: 255 (2 x), 260 pm	- 4 Ge _{II} : 270 pm	- 2 Ge _I : 270 pm - 2 Ge _{II} : 304 pm
‡ GeGeGe: 105, 109, 118°	‡ GeGeGe: 97 (2 x), 116° (4 x)	‡ GeGeGe: 97°
<i>Li-Nachbarn</i>	<i>Li_I-Nachbarn</i>	<i>Li_{II}-Nachbarn</i>
- 8 Ge: 264, 266, 272, 281, 299, 317, 322, 324 pm	- 4 Ge _{II} : 270 pm - 4 Ge _I : 287 pm	- 2 Ge _{II} : 284 pm - 4 Ge _I : 288 pm - 2 Ge _I : 288 pm
- 3 Li: 283, 288 pm (2 x)	- 4 Li _{II} : 288 pm	- 2 Li _I : 266 pm - 2 Li _I : 288 pm

[a] Maximaler Fehler für HD-Phase: Ge-Ge, Li-Ge: ± 1 pm; Li-Li: ± 2 pm; ‡ GeGeGe: ± 0.1°.

Dem steht eine geringfügige Verlängerung der Ge-Ge-Abstände von durchschnittlich 257 pm in der ND-Phase auf 270 pm in der HD-Phase gegenüber. Dabei sind die Bindungswinkel am Germanium in der HD-Phase durchschnittlich 8° weniger aufgeweitet als in der ND-Phase. In HD-LiGe sind die Ge_I-Atome vierbindig, die Ge_{II}-Atome zweibindig. Sie kommen im Verhältnis 1:2 vor und bauen gewellte Achtringe auf (Abb. 2, links oben). Die Li_I-Atome liegen in den Schwerpunkten der Achtringe, die Li_{II}-Atome abwechselnd ober- und unterhalb der Ge_{II}-Atome. In der ND-Phase treten ebenfalls gewellte Achtringe auf, die – um eine Kante eingerückt – mit weiteren Achtringen

zu einem Raumnetz aus dreibindigen Ge-Atomen verknüpft sind (Abb. 2, links unten). Die Li-Atome sind hier als verzerrte Li₄-Tetraeder in den Hohlräumen der Achtringe angeordnet. In der HD-Phase sind die Achtringe über gemeinsame Kanten zu Schichten verbunden (Abb. 2, links oben), die in der Abfolge ABCDA... gestapelt sind (Abb. 2, rechts). Die Verknüpfung der zweibindigen Ge_{II}-Atome mit zwei nächsten Ge_I-Atomen in Achtringen benachbarter Schichten führt zu einer planaren Anordnung. Aber die Abstände sind mit 304 pm (Tabelle 2) 13% länger als die Ge_I-Ge_{II}-Bindungen mit 270 pm. Somit wird ein Raumnetz aus nur vierbindigen Ge-Atomen nicht aufgebaut.

Entsprechend der Zintl-Klemm-Konzeption^[6] tragen vierbindige Ge-Atome keine, dreibindige eine und zweibindige zwei negative Formalladungen. Daher ist ND-LiGe (formal Li⁺Ge⁻) eine Zintl-Phase, HD-LiGe (formal (Li⁺)₃Ge⁰(Ge²⁻)₂) wegen nicht ausgeglichenener Ladungsbilanz dagegen keine mehr.

Lohnend ist, HD-LiGe mit den Analoga der schwereren Elemente der Kohlenstoffgruppe zu vergleichen. In LiSn^[10] wird eine Schichtstruktur aus vierbindigen Sn-Atomen mit 8:8-Koordination aufgebaut, die keine Zintl-Phase mehr ist. Offensichtlich geht die Zugehörigkeit zu dieser Stoffklasse verloren, wenn einerseits bei Normaldruck in der Li-Verbindung Germanium durch das metallische Zinn ersetzt wird oder wenn andererseits auf LiGe hohe Drücke ausgeübt werden. Hoher Druck verstärkt die metallischen Eigenschaften von Germanium. In LiPb wird das Endglied dieser 1:1-Verbindungen mit 8:8-Koordination erreicht. In der Hochtemperatur-Modifikation ($T > 214^\circ\text{C}$) liegt der ideale CsCl-Typ vor, in der Tieftemperatur-Modifikation ein geringfügig rhomboedrisch verzerrter ($\alpha = 89.5^\circ$)^[11]. Die Baueinheiten in LiPb sind zentrierte Würfel, die einheitlich gestapelt sind. In LiSn sind die Würfel verzerrt, wobei jedoch die Stapelung noch unverändert bleibt. Schließlich fällt in HD-LiGe auch die einheitliche Stapelung weg: Hier bauen verzerrte Würfel Blöcke auf, die um 90° gegeneinander verdreht sind.

LiGe ist die erste Verbindung eines stark elektropositiven Metalls mit einem elektronegativeren Element rechts der Zintl-Grenze, bei der die ND-Phase noch zu den Zintl-Phasen gehört, die HD-Phase dagegen nicht mehr. Aussichtsreiche weitere Kandidaten für solche druckinduzierten Übergänge sind NaGe, NaSn und NaPb.

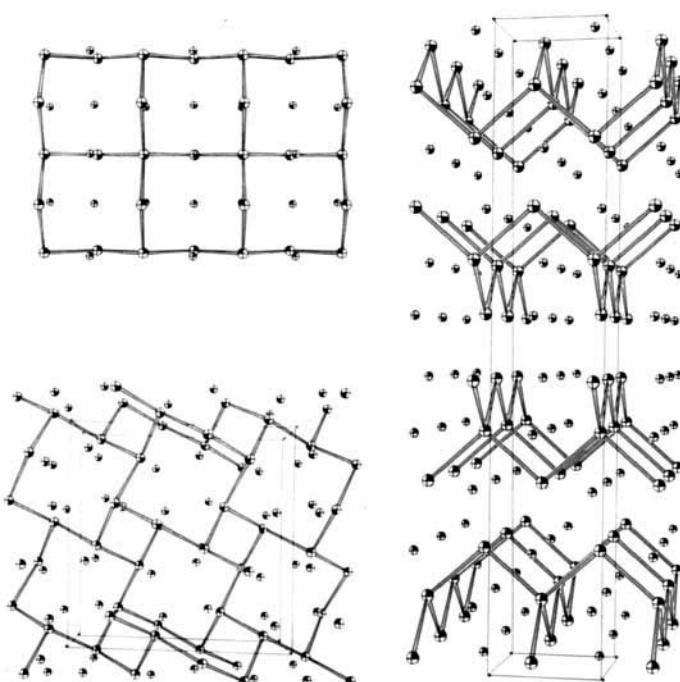


Abb. 2. Links oben: Blick entlang [001] auf eine Schicht aus gewellten Achtringen in HD-LiGe. Die Li_I-Atome liegen in den Schwerpunkten der Achtringe, die Li_{II}-Atome abwechselnd ober- und unterhalb der zweibindigen Brückenatome. Links unten: Blick entlang [001] auf das Raumnetz aus Achtringen in ND-LiGe. Die Li-Atome liegen als verzerrte Li₄-Tetraeder in den Hohlräumen der Achtringe. Rechts: Blick entlang [100] auf die Schichtstruktur mit zwei- und vierbindigem Germanium in der Abfolge ABCDA... in HD-LiGe.

Eingegangen am 29. August,
veränderte Fassung am 28. Oktober 1986 [Z 1916]

- [1] E. Menges, V. Hopf, H. Schäfer, A. Weiß, *Z. Naturforsch. B* 24 (1969) 1351.
- [2] J. Witte, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 327 (1964) 260.
- [3] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 313 (1961) 90.
- [4] J. Evers, G. Oehlinger, G. Sextl, A. Weiß, *Angew. Chem.* 96 (1984) 512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 528.
- [5] J. Evers, G. Oehlinger, G. Sextl, A. Weiß, *Angew. Chem.* 97 (1985) 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 500.
- [6] H. G. von Schnerring, *Nova Acta Leopold.* 264, Bd. 59 (1985) S. 165.
- [7] R. A. Young (School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA): *Program for Rietveld-Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns by D. B. Wiles*, 1982.
- [8] Implementierung am Cyber 875 durch Dr. H.-O. Becker, München 1986.
- [9] Änderung des PL-Faktors für Guinier-Geometrie durch G. Sextl, München 1986.
- [10] W. Müller, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 28 (1973) 246.
- [11] A. Zalkin, W. J. Ramsey, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 1413.