

- [15] H. Bock, R. Dammel, D. Lentz, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1535.
 [16] L. J. Bellamy (Hrsg.): *The Infrared Spectra of Complex Molecules, Vol. 2*, Chapman and Hall, New York 1980, Kap. 3.
 [17] R. C. Kumar, J. M. Shreeve, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1407.
 [18] D. D. DesMarteau, M. I. Cook, S. P. Kotun, W. Navarini, C. W. Baughn, Jr., *Abstr. 8th Winter Fluorine Conf. Fluorine Div. Am. Chem. Soc., St. Petersburg, FL*; Am. Chem. Soc., Washington, DC, Jan. 1987, Nr. 25.
 [19] a) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902; b) Dewar Research Group, J. J. P. Stewart, *QCPE Bull.* 6 (1986) 24; c) *QCPE* 506.
 [20] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, New York 1986, Kap. 6, zit. Lit.
 [21] J. M. Canich, M. M. Ludvig, W. W. Paudler, G. L. Gard, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3668.
 [22] a) J. S. Thrasher, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 789; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1106; b) *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4171.
 [23] $\text{TeF}_3\text{N}=\text{CBr}_2$; gelbe Flüssigkeit, Ausbeute: 30%. IR (Gas): $\tilde{\nu} = 1641(\text{s}), 1570(\text{s}), 804(\text{s}), 701(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$; EI-MS (70 eV, $^{130}\text{Te}, ^{79}\text{Br}$): m/z 330 (M^+ – Br, 100%), 288 (TeBr_2^+ , 17), 255 (TeF_3^+ , 28), 187 (TeF_3^+ , 39), 105 (NCBr^+ , 47), 79 (Br^+ , 26); CI-MS (Methan, $^{130}\text{Te}, ^{79}\text{Br}$): m/z 410 ($M^+ + \text{H}$, 46%), 390 ($M^+ - \text{F}$, 11), 330 ($M^+ - \text{Br}$, 26), 184 (NCBr^+ , 38), 106 (HNCBr^+ , 100); ^{19}F -NMR (CCl_3F): AB_4 -X-Spektrum, $\delta_A = 42.2$, $\delta_B = 47.5$, $J_{AB} = 172.4 \text{ Hz}$, $J(^{125}\text{Te}-\text{A}) = 3406$, $J(^{125}\text{Te}-\text{B}) = 3989 \text{ Hz}$.
 [24] D. Lentz, K. Graske, D. Preugschat, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1445.

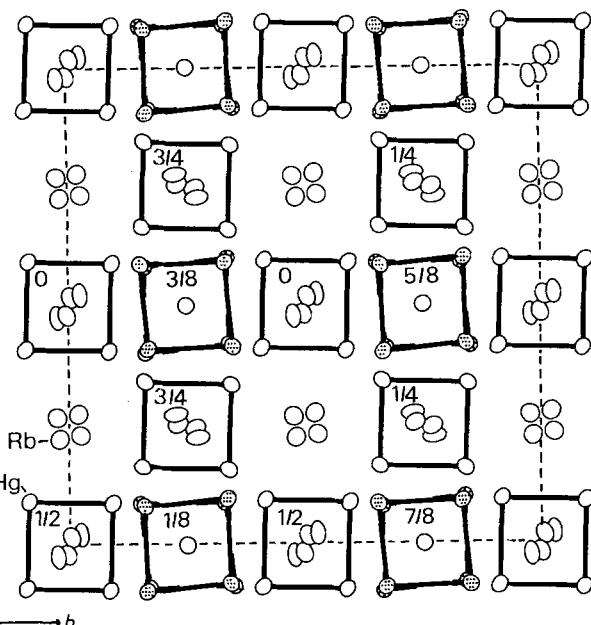


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$ längs [001]: Punktierte Hg-Atome bilden Hg_8 -Würfel, nicht punktierte Hg_4 -Quadrat; die Zahlen geben die ungefähre Schwerpunktlage des jeweiligen Quadrates oder Würfels in z an. Die Rb-Atome sind nicht verknüpft dargestellt.

Hg₈-Cluster („Mercuban“) in Rb₁₅Hg₁₆

Von Hans-Jörg Deiseroth* und Axel Strunck

RbHg ist die bisher einzige Verbindung unter den Alkalimetallamalgamen mit der einfachen Zusammensetzung MHg (M = Alkalimetall), deren Existenzbedingungen ungeklärt sind. Bei Versuchen, RbHg mit einer Methode zu synthetisieren, die im Falle anderer Amalgame bereits mehrfach zum Erfolg führte^[1], erhielten wir jetzt unerwartet, jedoch reproduzierbar, goldfarbene, metallisch glänzende Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$, die extrem luftempfindlich sind. Die Verbindung enthält isolierte, nahezu ideal würzelförmige Hg₈-Cluster („Mercuban“), wie sie bisher noch in keinem anderen Amalgam nachgewiesen wurden. Daneben findet man auch quadratische Hg₄-Cluster wie in den Amalgame CsHg, KHg und Na₃Hg₂^[2-5].

Das tetragonal kristallisierende $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$ ^[6, 7] ist in seiner bisher nur bei dieser Verbindung gefundenen Kristallstruktur eine Defektvariante des CsCl-Typs. Sein Aufbau und seine Gitterkonstanten^[7] lassen sich auf der Basis einer Einheit verstehen, die $4 \times 4 \times 4 = 64$ CsCl-Zellen umfaßt (jeweils $a \approx 410 \text{ pm}$, $\text{Rb}_{64}\text{Hg}_{64}$). Diese große kubische Zelle wird in einer Richtung etwas elongiert, so daß sie der realen c -Achse der tetragonalen Elementarzelle von $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$ entspricht. Die 64 kubisch primitiv angeordneten Hg-Atome $d(\text{Hg-Hg}) = 410 \text{ pm}$ der idealisierten Zelle „relaxieren“ nun zur Realstruktur derart, daß acht Hg₄-Quadrat (32 Hg-Atome) und vier Hg₈-Würfel (32 Hg-Atome) mit Hg-Hg-Abständen von ca. 300 pm (Abb. 1) entstehen. Die in der Idealstruktur mit Rubidiumatomen besetzten Würfelzentren sind, bedingt durch den verkleinerten Hg-Hg-Abstand, in der Realstruktur nicht mehr besetzt, so daß sich die Zusammensetzung $\text{Rb}_{60}\text{H}_{64} = \text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16} = \text{RbHg}_{1.067}$, also nahezu zu RbHg ergibt.

Abstände innerhalb der Quecksilber-Cluster ($d \approx 300 \text{ pm}$) und zwischen ihnen ($d > 500 \text{ pm}$) sind in der hier beschriebenen Verbindung deutlich differenziert. Die kürzesten Abstände zwischen den Clustern (Würfel-Würfel, Würfel-Quadrat usw.) betragen 539.6 pm (Hg1-Hg4); die Abstände innerhalb der Cluster sind in Abbildung 2 angegeben.

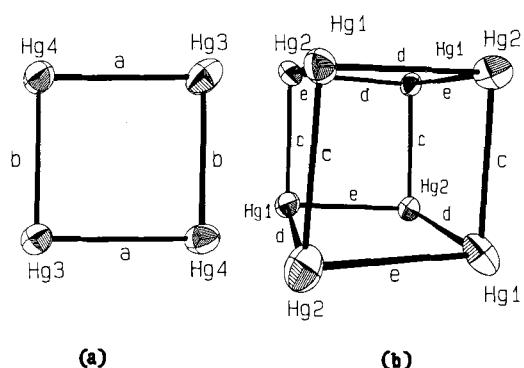


Abb. 2. Hg₄-Quadrat (a) und Hg₈-Würfel (b) in $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$; Abstände [pm] a = 295.6(3), b = 304.2(3), c = 295.5(3), d = 297.9(3), e = 293.9(3); Interatomare Winkel [$^{\circ}$]: an Hg1: 85.66(7), 86.38(7), 86.16(7); an Hg2: 94.26(7), 93.44(8), 93.69(7); an Hg3: 90.32(7); an Hg4: 89.68(8).

Die Bevorzugung von Hg-Hg-Hg-Winkeln von ca. 90° nicht nur in $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$, sondern auch in KHg, CsHg und Na₃Hg₂ ist ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen von σ_p -Bindungen (6p) zwischen den Hg-Atomen. Die hierzu notwendigen Bindungsselektronen werden vom Rubidium geliefert, das selbst als Rb^+ -Ion vorliegt (kürzeste Rb-Rb-Abstände in $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$ 378.9 pm, in $\gamma\text{-Rb}_2\text{O}$ 338 pm, in Rb-Metall 488 pm). Dieses vereinfachte Bild der chemischen Bindung wird auch durch die Ergebnisse relativistischer Bandstrukturrechnungen für NaHg, einer anderen CsCl-Variante, gestützt^[8]. Danach werden die elektronischen Zustände in der Nähe der Fermi-Kante im wesentlichen durch Hg(6p) dominiert (geringe Anteile von Na(3s) und Hg(6s)).

Die quasimolekularen Einheiten Hg₈ und Hg₄ in den Amalgame der schweren Alkalimetalle gehören zu einer bisher nicht erkannten Klasse von Quecksilber-Clustern. Diese unterscheiden sich von den schon klassischen linearen Polykationen Hg_n^{2+} z. B. dadurch, daß in ihnen σ_p -Bindungen dominieren^[10]. Die chemische Bindung in den Polykationen hat dagegen σ_s -Charakter. Letztere wird primär durch Entfernung von Elektronen aus antibindenden 6s-Zuständen bewirkt, während im ersten Falle zusätzliche Elek-

* Prof. Dr. H.-J. Deiseroth, Dr. A. Strunck

Fachbereich 8 – Anorganische Chemie der Universität-GH
Postfach 101240, D-5900 Siegen

tronen (vom Alkalimetall) in die 6p-Zustände aufgenommen werden.

Eine kritische Interpretation der aus thermischen Analysen ermittelten Zustandsdiagramme (siehe z. B. [11]) lässt weitere bisher unbekannte Alkalimetallamalgame mit Quecksilber-Clustern im Zusammensetzungsbereich um MHg (M = Na, K, Rb, Cs) erwarten.

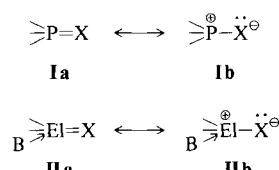
Eingegangen am 2. Mai 1989 [Z 3318]

- [1] H. J. Deiseroth, A. Strunck, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 558 (1988) 128.
- [2] H. J. Deiseroth, A. Strunck, *Angew. Chem.* 99 (1987) 701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 687.
- [3] H. J. Deiseroth, A. Strunck, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [4] E. J. Duwell, N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 705.
- [5] J. W. Nielsen, N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr.* 7 (1954) 277.
- [6] *Probenpräparation*: Goldfarbene, metallisch glänzende, luftempfindliche Einkristalle (Durchmesser einige Zehntel mm) von Rb₁₅Hg₁₆ erhielten wir aus Proben der Bruttozusammensetzung RbHg (Herstellung nach [1]) durch Tempern bei 120 °C in einer evakuierten Ampulle aus DURAN-Glas (l ≈ 200 mm, Ø ≈ 20 mm); Fp = 157 °C (nach DTA-Untersuchung).
- [7] Kristallographische Daten für Rb₁₅Hg₁₆: Raumgruppe I4₁/a (Nr. 88), Z = 4, a = 1665(3), c = 1813(4) pm, μ = 627 cm⁻¹, CAD4-Einkristalldiffraktometer, Zimmertemperatur, Mo_{Kα}, 2θ_{max} = 50°, Kristallabmessungen: 0.30 × 0.28 × 0.51 mm, 2206 beobachtete, symmetriuneabhängige Reflexe, davon 1261 mit $I > 3\sigma(I)$. Gütefaktoren $R_{\text{aniso}} = 0.075$, $R' = 0.128$ (rechnerische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS [9]). Alle Strukturrechnungen wurden mit dem Programmsystem NRCVAX [12] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54014, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] H. J. Deiseroth, N. E. Christensen, A. Stupperich, unveröffentlicht.
- [9] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* A 39 (1983) 158.
- [10] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 1556.
- [11] W. Biltz, F. Weibke, H. Eggers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 219 (1934) 119.
- [12] The NRCVAX Crystal Structure System (PC-Version): E. J. Gabe, F. L. Lee, Y. Le Page in G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard (Hrsg.): *Crystallographic Computing 3*, Clarendon Press, Oxford 1985, S. 167–174.

Eine durch N-Ge-Donorbindung stabilisierte Ge-S-Doppelbindung

Von Michael Veith*, Sabine Becker und Volker Huch

Elemente höherer Perioden (Hauptquantenzahl $n \geq 3$) scheinen Mehrfachbindungen mit Sauerstoff oder Schwefel nur dann einzugehen, wenn d-Orbitale sich an der Stabilisierung des π -Systems beteiligen können oder Grenzstrukturen formulierbar sind, in denen das Elementatom eine positive und das Chalcogenatom eine negative Ladung trägt. Besonders bekannt ist dieser Bindungstyp bei Phosphor, bei dem er im allgemeinen mit den mesomeren Grenzstrukturen **Ia** und **Ib** beschrieben wird (Schema 1)^[11]. Vor kurzem konnten



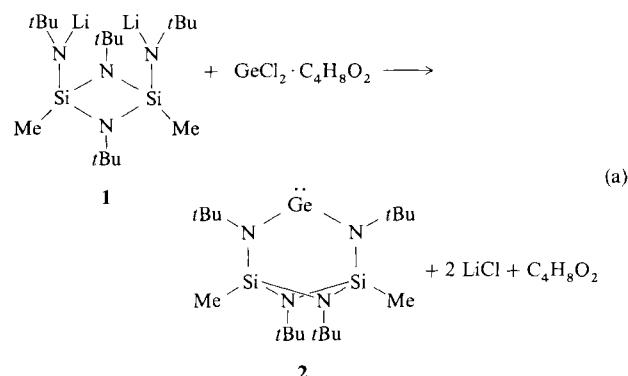
Schema 1. X = O, S; El = Si, Ge; B = Base.

[*] Prof. Dr. M. Veith, Dipl.-Chem. S. Becker, Dr. V. Huch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken 11

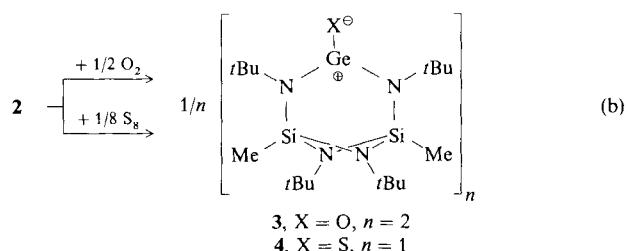
auch Silicium-haltige Zwischenstufen charakterisiert werden, denen eine zu der der Phosphorverbindungen analoge Struktur **IIa, b** (Schema 1) zugeschrieben wird^[21].

Wir haben uns gefragt, inwieweit man das „Basenstabilisierungskonzept“, das zu **II** führte, auch auf das homologe Germanium übertragen kann. Verbindungen mit „unge-schützten“ Ge-O- und Ge-S-Doppelbindungen konnten, selbst bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden am Germanium, bislang noch nicht isoliert werden^[3–5]. Die Basenaddition am Germanium wollten wir intramolekular erreichen und verwendeten deshalb das polycyclische Lithiumsilylamin **1** (Li-Brücken)^[6], das neben zwei Amid-Stickstoffatomen noch zwei zur Koordination befähigte Amin-Stickstoffatome enthält.

1 reagiert mit dem Dioxan-Addukt von Germanium(II)-chlorid in hohen Ausbeuten zum Bis(amino)germandiy **2** [Gl. (a)], das durch Elementaranalysen, Molmassenbestim-



mung und ¹H-NMR-Spektrum^[7] charakterisiert ist. **2** wiederum lässt sich sehr einfach mit Sauerstoff oder Schwefel in die Oxidationsprodukte **3** bzw. **4** umwandeln [Gl. (b)].



Während sich die ¹H-NMR-Spektren von **3** und **4** bei Raumtemperatur gleichen (man findet jeweils drei Resonanzsignale für die *tert*-Butylgruppen^[7], was für intramolekulare Chelatisierung durch eines der N-Atome der N₂Si₂-Gruppe in Lösung spricht), wird das Spektrum von **4** bei Temperaturerhöhung im Gegensatz zu dem von **3** einfacher (Koaleszenz von zwei *tert*-Butylsignalen). Offenbar öffnet und schließt sich dann bei **4** die N-Ge-Donorbindung auf der NMR-Zeitskala schnell (Konkurrenz der N-Atome im N₂Si₂-Ring). Auch in der Löslichkeit unterscheiden sich die Verbindungen stark: **3** fällt bereits beim Einleiten von Sauerstoff in die Lösung von **2** als Hauptprodukt aus, während **4** leicht löslich ist. Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen von **3** und **4** belegen^[8], daß **3** als Dimer vorliegt, während **4** überraschenderweise monomer ist, also ein einfacher koordiniertes Schwefelatom enthält (**4** enthält im Kristall noch 1/2 Molekül Benzol pro Formeleinheit).

In Abbildung 1 sind die Strukturen der Oxidationsprodukte **3** und **4** einander gegenübergestellt. Die Germaniumatome in **3** sind von zwei Sauerstoff- und drei Stickstoffato-