

# [Au<sub>3</sub>Ge<sub>18</sub>]<sup>5-</sup> – ein Gold-Germanium-Cluster mit bemerkenswerten Au-Au-Wechselwirkungen\*\*

Annette Spiekermann, Stephan D. Hoffmann, Florian Kraus und Thomas F. Fässler\*

Die Chemie der negativ geladenen Zintl-Ionen der Gruppe 14 erlebt derzeit eine Renaissance,<sup>[1]</sup> was die Entdeckung neuartiger und größerer Strukturen und deren chemische Reaktivität angeht. Die Übergangsmetalle der Gruppe 10 tendieren dazu, intermetallische Cluster mit Zintl-Ionen zu bilden, z. B. [M@Pb<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> (M = Ni, Pd, Pt),<sup>[2]</sup> [M@Sn<sub>9</sub>ML]<sup>n-</sup> (M = Ni, L = CO, n = 3; M = Pt, L = PPh<sub>3</sub>, n = 2)<sup>[3]</sup> oder [Ni@Ge<sub>9</sub>NiL]<sup>2-</sup> (L = CO, PPh<sub>3</sub>, CCPH),<sup>[4]</sup> wobei man vom entsprechenden M<sup>0</sup>-Metallkomplex als Reagens ausgeht; dagegen führte die Umsetzung mit isoelektronischen Au<sup>1</sup>-Komplexen zur Oxidation des Zintl-Ions [Pb<sub>9</sub>]<sup>4-</sup> und zur Bildung von *closo*-[Pb<sub>10</sub>]<sup>2-</sup>.<sup>[5]</sup> Jüngst zeigte sich, dass Quecksilber als Element der Gruppe 12 als Verbindungsglied zwischen [Ge<sub>9</sub>]<sup>4-</sup>-Zintl-Ionen fungieren kann und dabei die ein-dimensional polymere Struktur <sup>1</sup>[HgGe<sub>9</sub>]<sup>[6]</sup> bildet. Auf der Basis dieser Arbeiten haben wir nun unsere Untersuchungen auf das System Ge-Au ausgedehnt.

Hier berichten wir von der Synthese und der strukturellen Charakterisierung des ersten ligandfreien anionischen Gold-Germanium-Clusters in der Verbindung [K([2.2.2]crypt)]<sub>5</sub>·[Au<sub>3</sub>Ge<sub>18</sub>] (**1**). Dieser Cluster könnte dank seiner Stabilität sowohl Hinweise auf die Funktion von Goldpartikeln als katalytische Initiatoren für das Wachstum von (Germanium)-Nanodrähten geben,<sup>[7]</sup> wie auch als Baustein zum Aufbau größerer eindimensionalen Systeme Verwendung finden.

Der Cluster **1** wurde durch Umsetzung von [Au(PPh<sub>3</sub>)Cl] mit einer Lösung der Phase K<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub> in Ethyldiamin in Gegenwart von [2.2.2]crypt (4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosan) erhalten. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung sorgfältig mit Toluol überschichtet, und nach einer Woche wurden dunkelorangefarbene bis rote, plättchenförmige Kristalle erhalten. Halbquantitative EDX-Analysen (EDX = energiedispersive Röntgenspektroskopie) der Kristalle ergaben ein ungefähres Au/Ge/K-Verhältnis von 3:18:5. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sowie die Verfeinerung<sup>[8]</sup> von **1** in der triklinen Raumgruppe *P*1 zeigten, dass **1** den anionischen Cluster [Ge<sub>9</sub>Au<sub>3</sub>Ge<sub>9</sub>]<sup>5-</sup> (Abbildung 1) und fünf [K([2.2.2]crypt)]<sup>+</sup>-Einheiten pro Anion enthält. Der

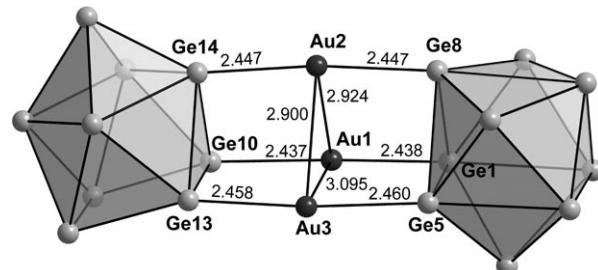


Abbildung 1. Struktur des Clusteranions [Ge<sub>18</sub>Au<sub>3</sub>]<sup>5-</sup> (**1** a). Zwei neunatomige Cluster, **A** (links) und **B** (rechts), sind über ein Dreieck aus Goldatomen verbunden. Abstände sind in Å angegeben.

Cluster besteht aus einer dreieckigen Au<sub>3</sub>-Einheit mit je einer Ge<sub>9</sub>-Untereinheit zu beiden Seiten des Dreiecks, wobei jedes Goldatom annähernd linear an zwei Germaniumatome koordiniert. EPR-Spektroskopie und magnetische Messungen belegten, dass Kristalle von **1** diamagnetisch sind.

Aus Abbildung 2 ist ersichtlich, dass die beiden neunatomigen Clusteruntereinheiten verschiedene Strukturen haben, wobei jede aus neun kristallographisch unabhängigen Positionen aufgebaut ist. Einheit **A** kann als einfach überdachtes

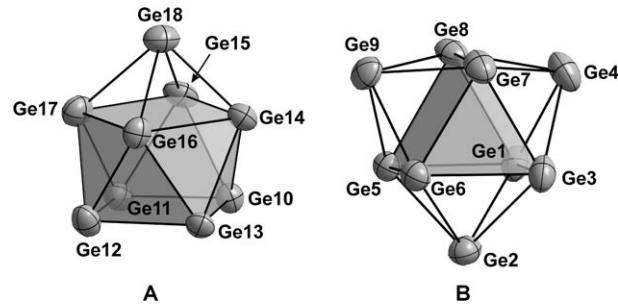


Abbildung 2. Strukturen der beiden einzelnen Ge<sub>9</sub>-Cluster **A** und **B**. Schwingungsellipsoide sind bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

quadratisches Antiprisma mit leichter Abweichung von der idealen *C<sub>4v</sub>*-Symmetrie beschrieben werden. Diese Verzerrung von **A** drückt sich im Verhältnis der Diagonalen des nicht überdachten Quadrats (Ge10, Ge11, Ge12, Ge13) aus:  $d(\text{Ge10-Ge12})/d(\text{Ge11-Ge13}) = 1.03$ . **B** lässt sich am besten als Variante eines dreifach überdachten trigonalen Prismas beschreiben. Die Abweichung von der idealen *D<sub>3h</sub>*-Symmetrie spiegelt sich im Verhältnis der drei Prismenhöhen  $d(\text{Ge5-Ge6})/d(\text{Ge1-Ge3})/d(\text{Ge7-Ge8}) = 1:1.02:1.05$  mit  $d(\text{Ge5-Ge6}) = 2.879 \text{ \AA}$  wider. Eine detaillierte Untersuchung von Bindungslängen und -winkeln ergibt ein Verhältnis  $h/e = 1.14$ .

[\*] A. Spiekermann, Dr. S. D. Hoffmann, Dr. F. Kraus, Prof. Dr. T. F. Fässler  
Department Chemie  
Technische Universität München  
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-289-13186  
E-Mail: thomas.faessler@lrz.tum.de

[\*\*] Wir danken Saskia Stegmaier für Rechnungen.

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

von mittlerer Prismenhöhe  $h$  zu mittlerer Kantenlänge  $e$  des verzerrten trigonalen Prismas **B** ( $\text{Ge1, Ge3, Ge5, Ge6, Ge7, Ge8}$ ). Dieses Verhältnis liegt im Bereich der entsprechenden Werte für früher publizierte Cluster mit 21 Gerüstelektronen ( $\text{Ge}_9^{3-}$ :  $h/e = 1.17^{[9]}$ ) und mit 22 Gerüstelektronen ( ${}^1[\text{Ge}_9^{2-}]$ :  $h/e = 1.07$ ; sowie  $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$ :  $h/e = 1.12^{[10]}$ ). Berücksichtigt man, dass jede der  $\text{Ge}_9$ -Untereinheiten durch die drei *exo*-Bindungen zu den Goldatomen zusätzlich verzerrt ist, kann jeder der beiden Einheiten eine Ladung von 3– oder 4– zugeordnet werden. Eine gewisse Unsicherheit bei der Zuordnung von Elektronenzahlen zu homoatomaren Strukturen wurde erst kürzlich für den Fall der neunatomigen Zinncluster diskutiert.<sup>[11]</sup> In **B** sind die drei überdachenden Germaniumatome ( $\text{Ge2, Ge4}$  und  $\text{Ge9}$ ) nicht zentral über den rechteckigen Seiten des trigonalen Prismas angeordnet, sondern in Richtung des Golddreiecks verschoben. Die Bindungen zwischen den überdachenden Ge-Atomen und den an Gold koordinierten Ge-Atomen  $\text{Ge1, Ge5}$  und  $\text{Ge8}$  sind mit 2.54 bis 2.56 Å deutlich kürzer als jede andere Ge-Ge-Bindung der Dächer (2.62–2.64 Å). Eine derartige Verkürzung der Ge-Ge-Bindung wurde bereits bei anderen Clustern mit 22 Gerüstelektronen und kovalenten *exo*-Bindungen beobachtet, z. B. bei  $[\text{Ph}_3\text{Sn-Ge}_9\text{-SnPh}_3]^{2-}$ .<sup>[12]</sup>

Das Golddreieck ist auf beiden Seiten von  $\text{Ge}_3$ -Dreiecken der  $\text{Ge}_9$ -Polyeder **A** und **B** koordiniert. In **A** ist dies eine der deltaedrischen Flächen, die die beiden Quadrate des Antiprismas verbinden, und in **B** ist es die Dreiecksfläche des zugrunde liegenden trigonalen Prismas, die jeweils annähernd coplanar zu dem Golddreieck angeordnet sind. Jedes Au-Atom ist wiederum annähernd linear an zwei Ge-Atome koordiniert, mit Winkeln zwischen 168.3 und 173.7°. Die Au-Ge-Abstände liegen im Bereich von 2.437 und 2.460 Å und sind damit beträchtlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien (Ge: 1.22 Å, Au: 1.44 Å).

Die Tendenz von Gold, Bindungen zu anderen Goldatomen einzugehen, kann auch hier beobachtet werden. Au-Au-Kontakte zwischen 2.900 und 3.095 Å liegen im Bereich der aurophilen Wechselwirkungen.<sup>[13]</sup> Sowohl die Au-Au- als auch die Au-Ge-Kontakte sind denen in molekularen Verbindungen der Elemente vergleichbar. Solche Verbindungen sind bisher nur in der Form von  $\text{GeCl}_3$ -Komplexen des Goldes bekannt. Im Dimer  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{GeCl}_3)]_2$  findet die Assoziation der Monomere über enge Au-Au-Kontakte von 2.960 Å statt.<sup>[14]</sup> Sogar in der Verbindung  $[(\text{GeCl}_3)_2\text{Au}-(\text{PhMe}_2\text{P})_2\text{Au}]_2\text{-Au}(\text{GeCl}_3)_2$ , die formal die kationische Einheit  $[(\text{PhMe}_2\text{P})_2\text{Au}]^+$  und die anionische Einheit  $[\text{Au}-(\text{GeCl}_3)_2]^-$  enthält, gehen die symmetrisch substituierten Au-Atome kurze Bindungen zwischen 2.88 und 2.98 Å ein und sind annähernd linear angeordnet.<sup>[13,15]</sup>

Eine erste dichtefunktionaltheoretische Analyse der elektronischen Struktur von  $[\text{Au}_3\text{Ge}_{18}]^{5-}$  (**1a**) zeigte eine klare Trennung von HOMO und LUMO mit einem Abstand von 2.60 eV. Eine Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analyse ergab eine vergleichbare Bindungssituation der Au-Atome in **1a** wie in  $[\text{Au}(\text{PH}_3)\text{Cl}]$  mit einer positiven Ladung der Au-Atome von 0.24 bzw. 0.34. Der kleinere Mittelwert für **1a** spiegelt die hohe negative Ladung des Clusters wider. **A** und **B** tragen in vergleichbarem Ausmaß zu den Molekülorbitalen von **1a** bei, was sich im je gleichen Mittelwert der Atomla-

dungen für die Ge-Atome von –0.32 zeigt. Die kovalente Wechselwirkung zwischen den Ge- und Au-Atomen wird überwiegend durch Germanium-Donororbitale und Gold-Akzeptororbitale verursacht. Nach dem jetzigen Stand der Rechnungen treten nur sehr geringe Au-Au-Wechselwirkungen auf; dies muss allerdings erst noch durch Rechnungen auf höherem Niveau bestätigt werden.<sup>[16]</sup>

Die lineare Koordination der Au-Atome, die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Ge und Au sowie eine ähnliche berechnete Ladung für die Au-Atome in **1a** und in  $[\text{Au}^1\text{-}(\text{PH}_3)\text{Cl}]$  lassen auf eine  $\text{Au}^1$ -Verbindung in **1a** schließen.<sup>[17]</sup> Damit ist die Bindungssituation sehr ähnlich zu der im Polymer  ${}^1[\text{HgGe}_9]^{2-}$ .<sup>[6]</sup> In **1a** tritt keine Reduktion zu  $\text{Au}^0$  auf, anders als im Stannaborat-Gold-Komplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}-(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]_2^{2-}$ , bei dem durch die lineare Kette P-Au-Au-P und die sehr kleinen Au-Au-Abstände (2.625 Å) das Vorliegen von  $\text{Au}^0$  angezeigt wird.<sup>[18]</sup>

Au-Atome können Bindeglied zwischen anionischen Clustereinheiten sein und bieten so die Möglichkeit zur Synthese noch größerer Nanostrukturen auf der Basis von Zintl-Ionen. Darauf hinaus ergänzt **1** die Serie der Reaktionen von  $\text{Ge}_9$ -Clustern mit niedervalenten Ni- und Pd-Verbindungen in  $\text{Ni}_3@\text{Ge}_{18}$  und  $\text{Pd}_2@\text{Ge}_{18}$ <sup>[19,20]</sup> sowie die oxidativen Kupplungsreaktionen, die zu  $[\text{Ge=Ge=Ge}]^{6-}$ <sup>[21]</sup> und  $[\text{Ge=Ge=Ge=Ge}]^{8-}$  führen.<sup>[22]</sup> In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass Wechselwirkungen von Silicium und Germanium mit Goldpartikeln eine wichtige Rolle bei der Bildung niederdimensionaler Nanostrukturen spielen.<sup>[23,24]</sup> Aktuelle Techniken zur Herstellung halbleitender Nanodrähte basieren unter anderem auf dem „vapour-liquid-solid (VLS) whisker growth“-Mechanismus,<sup>[25,26]</sup> bei dem metallische Goldpartikel wirksame Katalysatoren zur Initiierung des Drahtwachstums sind.<sup>[27]</sup> Allerdings ist bisher praktisch nichts über die Wechselwirkungen an der Metallpartikel-Nanodraht-Grenzfläche bekannt. Weiterführende Untersuchungen haben mittlerweile gezeigt, dass noch größere Cluster mit bis zu 45 Germaniumatomen und drei Goldatomen aus vergleichbaren Ansätzen gewonnen werden können.<sup>[28]</sup>

$[\text{Au}_3\text{Ge}_{18}]^{5-}$  ist der erste binäre Cluster der Elemente Germanium und Gold. Dies ist interessant, da das binäre Phasendiagramm keinen Hinweis auf binäre Verbindungen liefert, sondern ein Eutektikum bei einem Germaniumgehalt von 28 % zeigt.<sup>[29]</sup> Nicht zuletzt liefert  $[\text{Au}_3\text{Ge}_{18}]^{5-}$  auch eine bemerkenswerte Erkenntnis für die Goldchemie: Aurophile Wechselwirkungen können in direkter Nachbarschaft zu stark negativ geladenen Zintl-Ionen beobachtet werden.

## Experimentelles

Die Synthese wurde mit Schlenk-Technik unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Einwaagen der Feststoffe erfolgten in einem Handschuhkasten unter Argon. Die metallische Phase der nominellen Zusammensetzung  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  wurde in Stahlampullen bei 650 °C binnen acht Stunden aus den Elementen synthetisiert. Ethylenediamin (Merck) wurde über Calciumhydrid destilliert und frisch verwendet.  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  wurde auf bekanntem Weg<sup>[30]</sup> aus  $\text{HAuCl}_4$  (ChemPur) und  $\text{PPh}_3$  (Merck) synthetisiert und acht Stunden im Vakuum getrocknet. [2.2.2]crypt (Merck) wurde ebenfalls vor der Verwendung acht Stunden am Vakuum getrocknet. 122 mg (0.15 mmol) der Phase  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  wurden in 3 mL Ethylenediamin gelöst

und zwei Stunden gerührt. Die intensiv rotbraune Lösung wurde vom unlöslichen Rückstand auf 75 mg (0.15 mmol)  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  filtriert, eine Stunde gerührt und erneut auf 236 mg (0.6 mmol) [2.2.2]crypt filtriert. Nach weiteren anderthalb Stunden wurde erneut filtriert und die intensiv braunrote Lösung anschließend vorsichtig mit Toluol überschichtet. Nach einer Woche wurden dunkelorangefarbene bis rote, plättchenförmige Kristalle in ca. 20% Ausbeute (40 mg) erhalten. Die Synthese wurde mehrmals reproduziert, wobei sich zeigte, dass die Produktverteilung sehr von den Konzentrationen der Reaktanten abhängt.

EDX-Analysen der Kristalle wurden an einem JEOL-SEM-5900-LV-Gerät durchgeführt. EPR-Spektren wurden am JEOL-JES-RE2X-Spektrometer erhalten und magnetische Messungen am MPMS-XL-Squid-Magnetometer (Quantum Design) ausgeführt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **1** wurden auf Glaskapillaren fixiert. Die Strukturlösung (SHELXS-97<sup>[8a]</sup>) und -verfeinerung (SHELXL-97<sup>[8b]</sup>) erfolgte mit Direkten Methoden und der Methode kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$ . Gold-, Germanium- und Kaliumatome sowie die Kryptandmoleküle, die an K1, K3 und K4 koordinieren, wurden mithilfe anisotroper Auslenkungsparameter verfeinert. Die Cryptandeinheiten um K2 und K5 zeigen eine Fehlordnung, die auch mit Splitmodellen nicht gelöst werden konnte, und wurden darum mit isotropen Auslenkungsparametern mit Einschränkungen für bestimmte Bindungslängen verfeinert. Die verbleibende Elektronendichte weist auf ein fehlgeordnetes Lösungsmittelmolekül hin. Auch die Verwendung von Splitpositionen brachte kein befriedigendes Ergebnis, daher wurde PLATON SQUEEZE verwendet wurde.<sup>[8c]</sup>

Kristallgröße:  $0.4 \times 0.2 \times 0.02 \text{ mm}^3$ . Zellparameter bei 120 K:  $a = 15.090(1)$ ,  $b = 19.911(1)$ ,  $c = 25.967(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 111.326(3)$ ,  $\beta = 92.123(2)$ ,  $\gamma = 93.120(2)^\circ$ ,  $V = 7243.3(4) \text{ \AA}^3$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.878 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 6.904 \text{ mm}^{-1}$ ; Messung: Oxford-Diffraction-Xcalibur3-Diffraktometer; Mo $K\alpha$ -Strahlung,  $\theta_{\text{max}} = 20.86^\circ$ ; 29141 gemessene Reflexe, 14346 unabhängige Reflexe;  $R_{\text{int}} = 0.031$ ,  $R_1 = 0.053$  und  $wR_2 = 0.121$  für Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1 = 0.096$  und  $wR_2 = 0.130$  für alle Daten. CCDC-606528 (**1**) enthält 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

Rechnungen: Einzelpunkt-DFT-Rechnungen wurden für **1a** mit dem Lan2DZ-Basisatz und B3LYP-Funktional mit den röntgenographisch bestimmten Atomkoordinaten durchgeführt. Die vollständige Strukturoptimierung für  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  ergab einen P-Au-Cl-Winkel von  $180.0^\circ$  sowie eine Au-P-Bindungslänge von  $2.380 \text{ \AA}$  sowie einen Au-Cl-Abstand von  $2.373 \text{ \AA}$ , was mit früheren Untersuchungen gut übereinstimmt.<sup>[31]</sup> Die Rechnungen wurden mit dem Gaussian03-Programmpaket, Revision C durchgeführt.<sup>[32]</sup>

Eingegangen am 19. Mai 2006,  
veränderte Fassung am 2. Oktober 2006  
Online veröffentlicht am 18. Januar 2007

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · Germanide · Gold · Strukturaufklärung · Zintl-Ionen

- [1] T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 347.
- [2] E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9178.
- [3] B. Kesanli, J. Fettinger, D. R. Gardner, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4779.
- [4] D. R. Gardner, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2852; E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Polyhedron* **2006**, *25*, 521; J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4155.

- [5] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3538; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3459.
- [6] A. Nienhaus, R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3213.
- [7] J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 435.
- [8] a) G. M. Sheldrick. SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick. SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**; c) PLATON: A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *34*, 46; SQUEEZE: P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194.
- [9] M. Hunziker, T. F. Fässler, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5380.
- [10] a) C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 338; ; b) R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2266; c) A. Nienhaus, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1752.
- [11] J. Ronsdahl, T. F. Fässler, L. Kloo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2888.
- [12] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3727.
- [13] Siehe auch: *Gold—Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley, Chichester, **1999**.
- [14] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391; H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **2000**, *33*, 3.
- [15] A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5324.
- [16] P. Pykkö, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4413.
- [17] Um eine Nettoladung von  $-5$  für **1a** zu erhalten, müssen **A** und **B** formal vierfach negativ geladen sein. Tatsächlich ist auch die Form von **A** sehr ähnlich zu jener von mehreren Germanium-nido-Clustern wie  $(\text{Cs}^+)_4[\text{Ge}_9^{4-}]$ .<sup>[33]</sup> **B** mit drei beinahe gleichen Prismenhöhen lässt sich gut vergleichen mit dem 22-Elektronen-nido-Cluster  $([\text{Bi}_0]^{5-})_2([\text{BiX}_5]^{2-})_8([\text{Bi}_2\text{X}_8]^{2-})_2$ .<sup>[34]</sup> Eine ganz ähnliche Verzerrung eines 22-Gerüstelektronenclusters mit dem gleichen  $h/e$ -Verhältnis findet man auch in dem vierfach negativ geladenen Zinncluster  $[\text{K}^{+}[[18]\text{Krone}-6]]_3(\text{K}^{+})[\text{Sn}_9]^{4-}$ .<sup>[35]</sup>
- [18] S. Hagen, I. Pantenburg, F. Weigand, C. Wickleder, L. Wessmann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1539; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1501.
- [19] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4094; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2.
- [20] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7676.
- [21] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10990; L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1149.
- [22] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5789; L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1977.
- [23] T. Hanrath, B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1424.
- [24] A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science* **1998**, *279*, 208.
- [25] R. Wagner, W. C. Ellis, K. A. Jackson, S. M. Arnold, *J. Appl. Phys.* **1964**, *35*, 2993.
- [26] R. Wagner, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4*, 89.
- [27] Y. Wu, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3165.
- [28] Röntgenographische Strukturanalysen von Kristallen aus weiteren Umsetzungen, die sich in Form und Aussehen von Kristallen von **1** unterschieden, enthielten  $[\text{K}[[2.2.2]\text{crypt}]]_3\text{K}^{+}[\text{Ge}_{45}\text{Au}_3]$  und führten zur orthorhombischen Raumgruppe  $Pna_2_1$  mit  $a = 69.30$ ,  $b = 25.07$ ,  $c = 31.61 \text{ \AA}$ . A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, I. Krossing, U. Preiss, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [29] Ternäre Gold-Germanium-Phasen sind bekannt:  $\text{A}_3\text{AuGe}_4$  ( $\text{A} =$  Alkalimetall) enthält tetraedrische  $\text{Ge}_4$ -Einheiten. Beschreibt man diese als  $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Anionen, so führt dies auch zur formalen Ladung  $\text{Au}^1$ . Die Gold-Germanium-Abstände sind geringfügig größer als jene in **1** (ca.  $0.13 \text{ \AA}$ ).<sup>[29a]</sup> Engere Kontakte werden im Fall von  $\text{K}_4\text{Au}_7\text{Ge}^{[29c]}$  beobachtet. Siehe auch: a) U. Zachwieja, J.

- Włodarski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 993; b) U. Zachwieja, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1173; c) U. Zachwieja, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 975.
- [30] S. Ahrland, K. Dreisch, B. Norén, A. Oskarsson, *Mater. Chem. Phys.* **1993**, *35*, 281.
- [31] P. Schwerdtfeger, H. L. Hermann, H. Schmidbauer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1334.
- [32] Gaussian03 (Revision C.02): M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.
- [33] V. Quéneau, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1754.
- [34] A. Hershaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 979; H. von Benda, A. Simon, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *53*.
- [35] R. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 543.