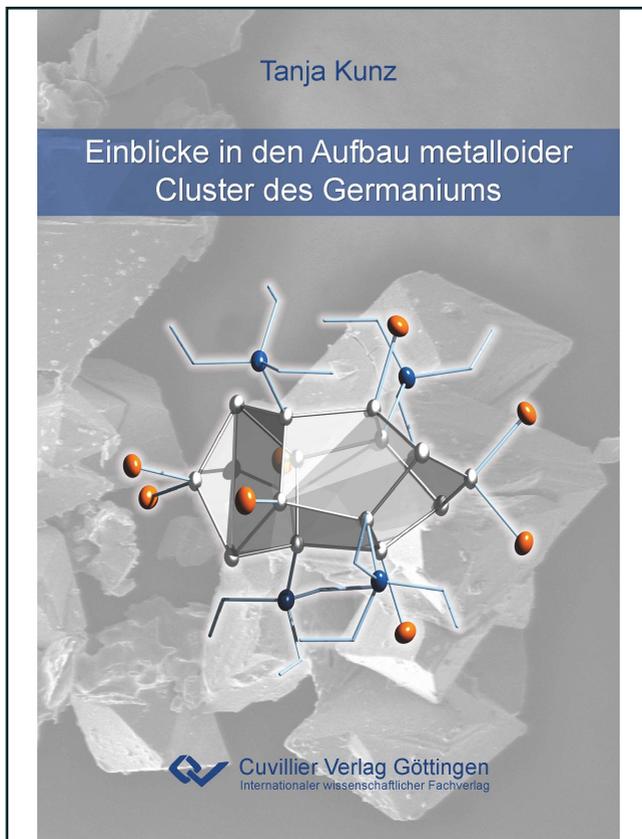




Tanja Kunz (Autor)
Einblicke in den Aufbau metalloider Cluster des Germaniums



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8534>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Teil A: Einleitung

1. Das Element Germanium

Die Chemieprofessoren Dmitri Iwanowitsch Mendelejew aus Russland und Lothar Meyer aus Deutschland begannen in den 1860er Jahren sich Gedanken zu machen, wie die zu deren Zeit bekannten 63 chemischen Elemente sinnvoll geordnet werden könnten. Dabei sortierte Mendelejew die Elemente nach ihrem Atomgewicht und stellte fest, dass sich bestimmte chemische Eigenschaften systematisch wiederholen. Seine bahnbrechende Idee beinhaltete zudem die Vorhersage von bis dahin unbekanntem Elementen, welche entstandene Lücken füllen sollten. Er gab diesen unbekanntem Elementen Namen wie Eka-Bor, Eka-Aluminium oder Eka-Silizium, welche auf Bor, Aluminium und Silizium folgen sollten. Das vorgeschlagene Periodensystem, welches er aus diesen Ideen entwickelte, wurde dennoch nicht allgemein anerkannt.^[1] 17 Jahre später analysierte der Chemiker Clemens Winkler von der Bergakademie Freiberg das Mineral „Argyrodit“ (Ag_8GeS_6) hinsichtlich seiner Zusammensetzung. Er fand 73 – 75 % Silber, 17 – 18 % Schwefel und geringe Mengen an Eisen, Arsen und Quecksilber. Damit fehlten etwa 6 – 7 %, was ihn zur Suche nach einem bisher unentdecktem Element motivierte. Nach vier Monaten gelang ihm der Nachweis und er gab dem Element den Namen „Germanium“, da es auf deutschem Boden vorkam. Eine Veröffentlichung der Ergebnisse erfolgte kurz danach mit den Worten:^[2]

„Nach mehrwöchigem, mühevolem Suchen kann ich heute mit Bestimmtheit aussprechen, dass der Argyrodit ein neues, dem Antimon sehr ähnliches, aber von diesem doch scharf unterschiedenes Element enthält, welchem der Name „Germanium“ beigelegt werden möge.“^[3]

Winkler befasste sich anschließend damit, das Atomgewicht und weitere Eigenschaften des Germaniums zu bestimmen. Dabei fand sich erstaunlicherweise eine sehr hohe Übereinstimmung mit den vorhergesagten Eigenschaften des Eka-Siliziums.

Als Konsequenz daraus wurde Germanium im Periodensystem der Kohlenstoffgruppe, den sogenannten Tetrelen, zugeordnet. Die Entdeckung des Germaniums war das ausschlaggebende Ergebnis, welches die meisten Chemiker dazu bewog, das von Mendelejew vorgeschlagene Periodensystem als richtig zu empfinden.^[4]

Die Gewinnung von Germanium durch Winkler erfolgte durch Reduktion des aus Argyrodit erhältlichen Sulfids mit Wasserstoff. Das originale Germaniumsulfid-Präparat von Winkler ist in Abbildung 1 zu sehen.^[5]



Abbildung 1: Germaniumsulfid-Präparat von Clemens Winkler aus dem Jahre 1886.^[2]

Heutzutage wird elementares Germanium durch Reduktion von Germaniumdioxid mit Wasserstoff erhalten (Schema 1). Dabei dienen die GeO_2 -haltigen Rauchgase der Zinkerzaufbereitung als Germaniumquelle.^[5]



Schema 1: Darstellung von elementarem Germanium.

Elementares Germanium kommt in verschiedenen Festkörpermodifikationen vor, deren Strukturen sich teilweise auch in den Elementmodifikationen anderer Tetrele wiederfinden. Die Normaldruckmodifikation α -Germanium ($\text{Ge}(cF8)$) in Abbildung 2 ist isostrukturell zur kubischen Modifikation des Kohlenstoffs, dem Diamanten. Dabei ist jedes Germaniumatom tetraedrisch an vier weitere Germaniumatome mit einem durchschnittlichen Ge-Ge Abstand von 245 pm gebunden. In dieser halbleitenden Modifikation besitzt Germanium einen hohen Schmelzpunkt von 938 °C, welcher für Nichtmetalle und Halbmetalle mit hochvernetztem Aufbau charakteristisch ist. Die elektrisch leitende Hochdruckmodifikation β -Germanium ($\text{Ge}(tI4)$) kann durch Druckeinwirkung von 120000 bar erhalten werden. Die tetragonale Struktur, die eine hohe Dichte aufweist, entspricht der des metallischen β -Zinns.

In dieser Modifikation ist jedes Germaniumatom verzerrt-oktaedrisch von sechs weiteren Germaniumatomen mit Ge–Ge Abständen von 253 bis 269 pm umgeben (Abbildung 2 rechts).^[5]

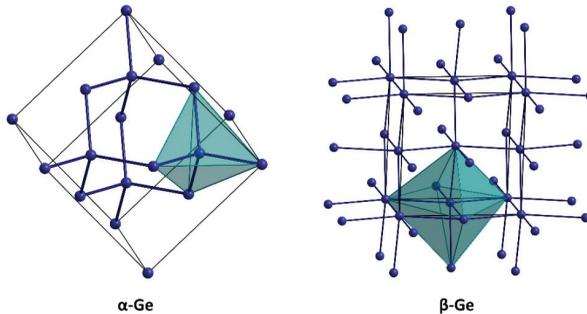


Abbildung 2: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur des α - (linke Seite) und β -Germaniums (rechte Seite).

Im Laufe der Zeit wurden auch die dem Silizium ähnlichen Hochdruckmodifikationen γ -Germanium (Ge(*tP12*)) und δ -Germanium (Ge(*cI16*)) strukturell aufgeklärt (Abbildung 3). Wie in der Normaldruckmodifikation sind hier alle Germaniumatome vierfach koordiniert, jedoch betragen die Winkel untereinander nicht $109,5^\circ$ wie im idealen Tetraeder. Die Struktur des γ -Germaniums ist aus fünf- und siebengliedrigen Ringen von Germaniumatomen aufgebaut, während das δ -Germanium aus sechsgliedrigen Ringen von Germaniumatomen besteht.^[5, 6]

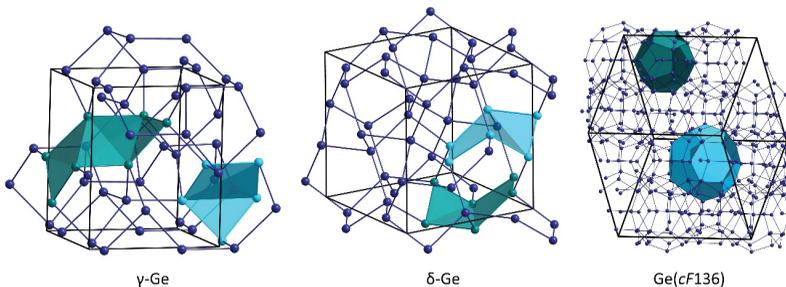


Abbildung 3: Festkörpermodifikationen des Germaniums.^[6, 7]

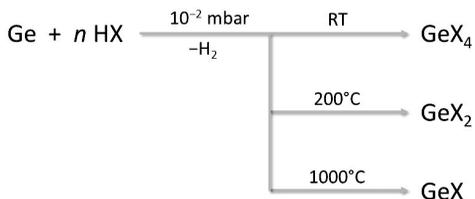
Durch die Oxidation des Zintl-Anions Ge_9^{4-} konnte eine Festkörpermodifikation von Germanium in einer Clathrat(II)-Struktur ($\text{Ge}(cF136)$) erhalten werden. Auch in dieser Modifikation sind die Germaniumatome vierfach koordiniert, bilden aber zwei unterschiedliche Polyeder aus, welche in Abbildung 3 zu sehen sind. Dabei lassen sich pentagonale Dodekaeder erkennen, welche aus 20 Germaniumatomen bestehen, und zusätzlich sind aus 28 Germaniumatomen bestehende Hexakaidekaeder vorhanden.^[7]

Das Germanium nimmt direkt an der Grenzlinie zwischen Nichtmetallen und Metallen eine besondere Stellung im Periodensystem der Elemente ein und besitzt eine vielseitige Chemie. In der Natur kommt Germanium ausschließlich in der Oxidationsstufe +IV vor, da Ge(II)-Verbindungen leicht oxidiert werden können. Dies gilt auch für die weiteren Tetrele mit Ausnahme von Blei, welches ausschließlich in der Oxidationsstufe +II vorkommt. Nicht nur für die Gruppe 14 kann dies beobachtet werden. Die Tendenz zur Destabilisierung der höchsten Oxidationsstufe und zur Bildung der um zwei Größen reduzierten Stufe nimmt mit zunehmender Ordnungszahl innerhalb einer Gruppe im Periodensystem zu. Dabei werden die p-Elektronen abgegeben und die s-Elektronen bleiben als „inertes Paar“ zurück. Dieser „Inertpaareffekt“ ist darauf zurückzuführen, dass in Verbindungen zum Beispiel mit Halogeniden, eine ideale Hybridisierung, wie sie bei den leichteren Homologen gebildet wird, durch Unterschiede in der radialen Ausdehnung der s- und p-Orbitale verhindert wird. Dies ist auf eine schlechte Überlappung und damit auf eine schwächere Bindung der Tetrahalogenide zurückzuführen. X_2 (X = Halogenatom) wird eliminiert und die höhere Oxidationsstufe durch ein nichtbindendes Elektronenpaar destabilisiert, in welchem der Valenz-s-Charakter zu finden ist. Der Inertpaareffekt sticht für Blei viel mehr hervor als für Zinn, wofür relativistische Effekte verantwortlich sind.^[5, 8]

Metallhalogenide zeichnen sich durch ihre vielfältige Chemie aus. Zum Beispiel können die Halogenide leicht durch organische Reste substituiert werden, indem sie mit metallorganischen Verbindungen in Salzmetathesereaktionen umgesetzt werden. Außerdem können diese Verbindungen reduziert werden um Metall–Metall-Bindungen zu generieren. Im folgenden Kapitel soll näher auf die Halogenide des Germaniums eingegangen werden. Dabei treten die Germaniumatome je nach Reaktionsbedingungen zum Teil in ungewöhnlichen Oxidationsstufen auf.

2. Bekannte Germaniumhalogenide

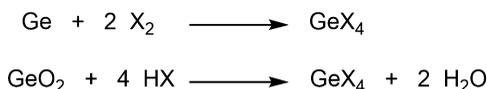
Die Reaktion von elementarem Germanium mit Chlor- oder Bromwasserstoff führt zur Bildung von Germaniumhalogeniden mit Germaniumatomen in unterschiedlichen Oxidationsstufen, abhängig vom Druck und der Temperatur im Reaktionssystem. Die Germanium(IV)-Halogenide entstehen bei 10^{-2} mbar bereits bei Raumtemperatur, was in Schema 2 dargestellt ist. Germanium(II)-Halogenide bilden sich bei diesem Druck ab $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ und ab etwa $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ können die subvalenten Monohalogenide des Germaniums erhalten werden, wobei die maximale Ausbeute an Ge(I)-Halogeniden erst bei etwa $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht wird.^[5, 9]



Schema 2: Reaktion von elementarem Germanium mit HX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) bei 10^{-2} mbar und verschiedenen Temperaturen.^[5, 9]

2.1 Germanium(IV)-Halogenide

Da Germanium in der Oxidationsstufe +IV bei Normalbedingungen am stabilsten ist, sind Ge(IV)-Halogenide einfach präparativ zugänglich. Dabei gibt es unterschiedliche Wege, um zu den Tetrahalogeniden zu gelangen, welche in Schema 3 dargestellt sind. Zum einen können sie über Halogenierung von elementarem Germanium mit Halogenen und zum anderen über Halogenierung von Germaniumdioxid mit konzentrierten Halogenwasserstoffen erhalten werden.^[5]



Schema 3: Darstellung von Ge(IV)-Halogeniden.^[5]

Die starke Lewis-Säure Ge(IV)-Fluorid kann außerdem noch über das Erhitzen von BaGeF₆ auf 600 °C bei niedrigem Druck in Form eines an der Luft rauchenden Gases gewonnen werden. Winkler war es zudem gelungen, Germaniumtetrabromid über das Erhitzen von Germaniumstaub mit Quecksilberbromid zu synthetisieren. Bei hohem Druck und hoher Temperatur ist auch das Hexachlorodigerman Ge₂Cl₆ zugänglich, welches bei Raumtemperatur zerfällt und unter anderem in Ge₅Cl₁₂·GeCl₄ übergeht, welches ein neopentyl-ähnliches Ge₅-Grundgerüst aufweist. Die Tetrahalogenide des Germaniums liegen in der Gas- als auch in kondensierter Phase als molekulare, tetraedrische Spezies vor, wobei das Germaniumatom in der Mitte des Tetraeders platziert ist (Abbildung 4). Germaniumtetrachlorid bildet bei der Reaktion mit Chloriden Chlorokomplexe des Typs [GeCl₆]²⁻ und ist eine viel verwendete Ausgangsverbindung um organische Reste an das Germaniumatom über teilweise oder vollständige Substitution der Halogenatome einzuführen.^[5, 10, 11]

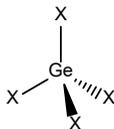
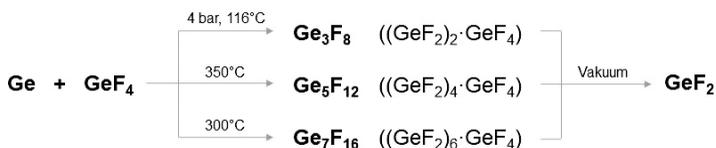


Abbildung 4: Struktur der Ge(IV)-Halogenide (X = F, Cl, Br, I).

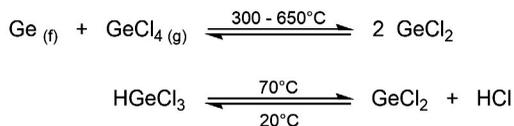
2.2 Germanium(II)-Halogenide

Wie im Falle der Ge(IV)-Halogenide lassen sich Ge(II)-Halogenide durch Halogenierung des elementaren Germaniums mit Halogenen oder Halogenwasserstoffen darstellen. Zudem können sie durch Enthlogenierung von Ge(IV)-Halogeniden mit Reduktionsmitteln erhalten werden. Im Falle von X = F, Cl, Br lassen sich die Germaniumdihalogenide auch über die Komproportionierungsreaktion von elementarem Germanium und den Germaniumtetrahalogeniden darstellen (Schema 4/5), was schon Winkler 1887 im Falle des GeF₂ bemerkt hatte.^[5, 11]



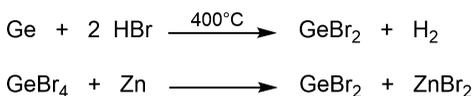
Schema 4: Darstellung von Germaniumfluoriden der Serie (GeF₂)_n·GeF₄ (n = 2, 4, 6).^[12]

Die binären, gemischt-valenten Germaniumfluoride der Serie (GeF₂)_n·GeF₄ (n = 2, 4, 6) wurden in den letzten Jahrzehnten über vergleichbare Methoden dargestellt. Das Ge₃F₈ wird durch die Reaktion von Germaniumpulver mit Ge(IV)-Fluorid bei 4 bar und 116 °C erhalten. Wird der Druck verringert und die Temperatur auf 350 °C erhöht, kann das Ge₅F₁₂ dargestellt werden. Eine leichte Erniedrigung der Temperatur auf 300 °C führt dann zum letzten bekannten Vertreter der Reihe, dem Ge₇F₁₆. Diese Verbindungen sind Quellen für GeF₂, welches im Vakuum mit Ausbeuten von etwa 30 % sublimiert werden kann.^[12] Germaniumdichlorid kann durch die weiter oben beschriebenen Methoden gewonnen werden. Es entsteht aber auch durch das Erhitzen von Trichlorogerman, wobei es zur Freisetzung von Chlorwasserstoff kommt (Schema 5).^[5]



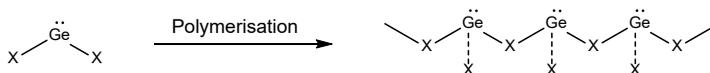
Schema 5: Darstellung von GeCl₂.^[5]

Germaniumdibromid kann durch das Erhitzen von elementarem Germanium auf etwa 400 °C in Anwesenheit von Bromwasserstoff oder über die Reduktion von Germaniumtetrabromid mit Zink erhalten werden (Schema 6). Germaniumdiiodid dagegen wird über den Umsatz von Germaniumtetraiodid mit Phosphinsäure dargestellt.^[5]



Schema 6: Darstellung von GeBr_2 .^[5]

In Schema 7 sind die Ge(II)-Halogenide, die in der Gasphase als molekulare gewinkelte Monomere mit einem X–Ge–X-Winkel von 95 bis 100° vorliegen, dargestellt. In der kondensierten Phase polymerisieren diese monomeren Einheiten unter Bildung von –Ge–X–Ge–X– Ketten. Die einzelnen GeX_3 -Einheiten liegen dabei trigonal-pyramidal vor und sind über die Ecken miteinander verknüpft.^[5]

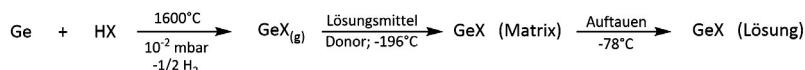


Schema 7: Struktur der Ge(II)-Halogenide.^[5]

Um monomere Ge(II)-Halogenide für weiterfolgende Reaktionen zu nutzen, sollte der Polymerisationsvorgang verhindert werden. Im Falle des Germaniumdichlorids dient hierzu das Donormolekül 1,4-Dioxan, wodurch der $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ -Komplex erhalten wird. Das 1,4-Dioxan dient nicht nur dazu, die Polymerisation der Monomeren GeCl_2 -Einheiten zu unterbinden, sondern es erhöht auch die Löslichkeit des Ge(II)-Chlorids in organischen Lösemitteln, woraufhin dieses eine exzellente Vorstufe für eine Fülle von Reaktionen ist.^[13]

2.3 Germanium(I)-Halogenide

In den vorigen Abschnitten wurden Germaniumhalogenide in einfach verfügbaren Oxidationsstufen beschrieben. Um Zugang zu Germaniumhalogeniden in ungewöhnlichen Oxidationsstufen zu erhalten, müssen spezielle synthetische Routen gewählt werden. Die Monohalogenide des Germaniums sind nur bei hoher Temperatur und niedrigem Druck in der Gasphase stabil. Um diese Halogenide trotzdem in einem präparativen Maßstab für Folgereaktionen nutzbar zu machen, muss auf die präparative Kokondensationstechnik zurückgegriffen werden. Dabei wird elementares Germanium auf etwa 1600 °C erhitzt und im Hochvakuum mit gasförmigen Halogenwasserstoffen zur Reaktion gebracht (Schema 8).^[9]



Schema 8: Darstellung subvalenter Germanium(I)-Halogenide ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).

Die dabei entstehenden Gasphasenteilchen werden in einer Matrix aus Lösemittel und einem geeigneten Donor ausgefroren. Durch langsames Erwärmen der Matrix wird eine donorstabilisierte Lösung der Hochtemperaturteilchen erhalten. Mit dieser Methode können Lösungen von subvalentem Ge(I)-Bromid und Ge(I)-Chlorid erhalten werden.^[9]

3. Motivation

Aus dem Umsatz von subvalentem Germanium(I)-Bromid, hergestellt über die präparative Kokondensationstechnik, mit Hypersilyllithium (Hypersilyl = Si(SiMe₃)₃) konnten die metalloiden Cluster [Ge₉(Hyp)₃]⁻, [Ge₁₄(Hyp)₅]³⁻ und [Ge₁₀Si(Hyp)₄(SiMe₃)₂Me]⁻ in vorausgehenden Arbeiten isoliert und strukturell charakterisiert werden.^[14-16] Im Rahmen dieser Arbeit soll der Hypersilyl-Substituent modifiziert und Reaktivitätsuntersuchungen gegenüber Ge(I)X (X = Cl, Br) durchgeführt werden. Dabei soll geklärt werden, ob eine Änderung der Reaktivität und der elektronischen Situation innerhalb der Clusterkerne gegenüber dem Hypersilyl-Substituenten eintritt.

Um den Substituenteneinfluss gänzlich zu vermeiden, soll der Versuch unternommen werden, Zwischenstufen der Disproportionierungsreaktion von subvalenten, donorstabilisierten Germaniumhalogeniden auf dem Weg zu elementarem Germanium zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Bisher konnten noch keine Zwischenstufen der Disproportionierungsreaktion von subvalenten Gruppe 14-Halogeniden abgefangen werden. Dies liegt zum Teil an den eingesetzten Donoren, da zum Beispiel mit Aminen vorwiegend Emulsionen von Ge(I)X in organischen Lösemitteln erhalten werden, welche nicht aus der Kokondensationsapparatur entnommen werden können. Erfolgsversprechender sind Phosphane, mit welchen Lösungen von Ge(I)X in organischen Lösemitteln erhalten werden können und welche im Rahmen dieser Arbeit zur Isolierung subvalenter Germaniumhalogenide getestet werden sollen.