



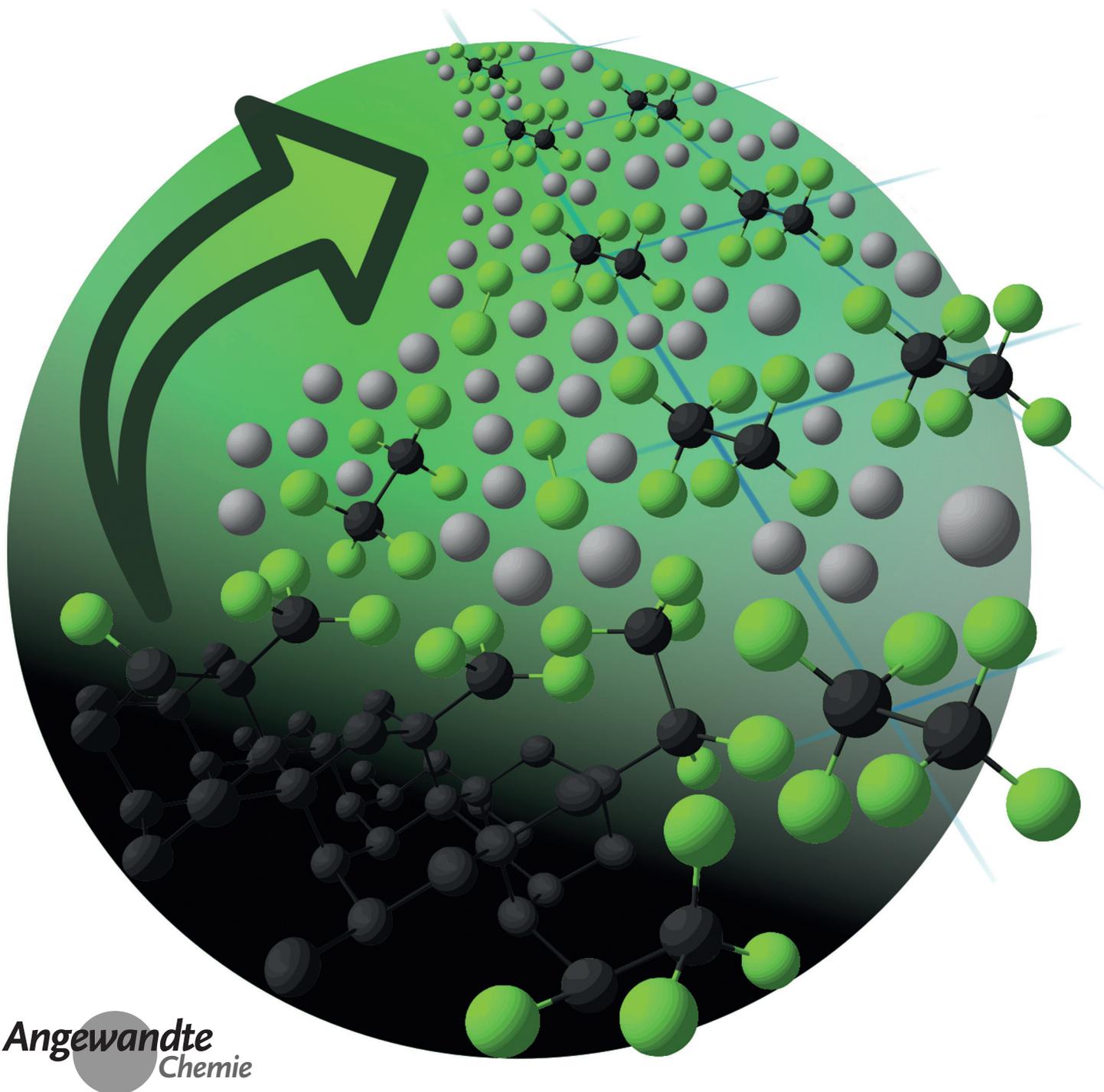
Germaniumchemie Hot Paper

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 7691–7696Internationale Ausgabe: [doi.org/10.1002/anie.202017270](https://doi.org/10.1002/anie.202017270)Deutsche Ausgabe: [doi.org/10.1002/ange.202017270](https://doi.org/10.1002/ange.202017270)

# Die reduzierten Nitridogermanate(III) $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$ und $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$ mit Ge-Ge-Bindungen

Lukas Link, Manisha Pathak, Franziska Jach, Primoz Koželj, Alim Ormeci, Peter Höhn\* und Rainer Niewa\*

Prof. Wolfgang Kaim zum 70. Geburtstag gewidmet



**Abstract:** Die ersten Nitridogermanate(III) wurden in Form der Verbindungen  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  und  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  mithilfe von Natrium als Flussmittel synthetisiert und durch Röntgenbeugung am Pulver beziehungsweise am Einkristall charakterisiert.  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  und  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  kristallisieren isostrukturell zueinander und homöotyp zu  $\text{Ca}_6[\text{Cr}_2\text{N}_6]\text{H}$  in der Raumgruppe  $R\bar{3}$ . Sie weisen neuartige, voneinander isolierte, Ethan-analoga  $[\text{Ge}^{\text{III}}_2\text{N}_6]^{12-}$ -Anionen in gestaffelter Konformation auf. Widerstandsmessungen und Berechnungen der elektronischen Struktur zufolge handelt es sich um Halbleiter mit Bandlücken von 1.1 eV für  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  und 0.2 eV für  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$ .

## Einleitung

Die binären Nitride der schwereren Tetrele Silicium, Germanium, Zinn und Blei folgen im Hinblick auf die Stabilität der Tetrel-Stickstoff-Bindung einem klaren Trend. Siliciumnitrid,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ist eine wohlbekannte, hochgradig inerte Verbindung, welche sich erst bei Temperaturen über 1500 °C merklich thermisch zersetzt.<sup>[1]</sup> Aufgrund seiner Härte und thermischen Stabilität kommt es in vielen Industrie- und Spezialanwendungen zum Einsatz. Auch Germaniumnitrid,  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ , zählt zu den eher stabilen Nitriden, zersetzt sich aber bereits bei ca. 600 °C im Vakuum.<sup>[2]</sup> Die Kristallstrukturen der Niederdruckdruckmodifikationen sowohl von Silicium- als auch von Germaniumnitrid bestehen aus dreidimensionalen Netzwerken kondensierter  $\text{SiN}_4$ - beziehungsweise  $\text{GeN}_4$ -Tetraeder. Von beiden Nitriden existieren Hochdruckmodifikationen im Spinell-Typ,<sup>[3,4]</sup> in denen zwei Drittel der Tetrel-Atome oktaedrisch von Stickstoff koordiniert werden. Für Zinnnitrid,  $\text{Sn}_3\text{N}_4$ , wurde bisher ausschließlich diese Modifikation beobachtet. Sie lässt sich bei Atmosphärendruck gewinnen, fängt aber schon bei Temperaturen von 300 °C an, sich zu zersetzen.<sup>[5]</sup> Soweit wir wissen, wurde die Existenz von Bleinitrid bisher nicht nachgewiesen.

Im Hinblick auf ternäre Nitride ist Germanium aufgrund der mittleren Stabilität der Germanium-Stickstoff-Bindung

unter den Elementen der 14. Gruppe einzigartig. Wie bereits diskutiert, gehen die schwereren Elemente Zinn und Blei nur sehr widerwillig Bindungen zu Stickstoff ein. So verwundert es nicht, dass  $\text{NaSn}^{\text{II}}\text{N}$  bisher das einzige bekannte Nitridostannat ist.<sup>[6]</sup> Silicium hingegen bindet so stark an Stickstoff, dass  $[\text{Si}^{\text{IV}}\text{N}_4]^{8-}$ -Tetraeder und ihre Kondensate normalerweise die einzigen Strukturbausteine sind, die in Nitridosilicaten beobachtet werden.<sup>[7]</sup> Ausnahmen von dieser Regel beinhalten das (Oxido-)Nitridosilicat  $\text{Ce}_{16}(\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32})$ , welches über  $\text{SiN}_6$ -Oktaeder verfügt, sowie insbesondere  $\text{SrSi}_6\text{N}_8$  und  $\text{BaSi}_6\text{N}_8$ , die neben dominanten, eckenverknüpften  $\text{Si}^{\text{IV}}\text{N}_4$ -Tetraedern  $\text{Si}^{\text{III}}\text{-Si}^{\text{III}}$ -Bindungen aufweisen.<sup>[8–10]</sup> Nitridogermanate hingegen zeigen eine viel reichere Strukturchemie, als sie von Nitridosilicaten oder -stannaten bekannt ist. Als Strukturbausteine kommen sowohl gewinkelte  $[\text{Ge}^{\text{III}}\text{N}_2]^{4-}$ -Anionen,<sup>[11–13]</sup> als auch trigonal-planare  $[\text{Ge}^{\text{IV}}\text{N}_3]^{5-}$ -Einheiten und  $[\text{Ge}^{\text{IV}}\text{N}_4]^{8-}$ -Tetraeder vor.<sup>[11,14,15]</sup> Wie bei den Nitridosilicaten können die zuletzt genannten Tetraeder über gemeinsame Ecken verknüpft sein, wodurch ausgedehnte Einheiten entstehen. Ebenso können sie über gemeinsame Kanten kondensiert sein, sodass  $[\text{Ge}_2^{\text{IV}}\text{N}_6]^{10-}$ -Tetraederdoppel resultieren.<sup>[16]</sup> Es wurden auch Beispiele für Nitridogermanat-Einheiten vorgestellt, in deren Verbindungen ebenfalls isolierte Nitrid-Ionen und Zintl-artige Germanid-Ionen vorkommen.<sup>[13,17,18]</sup>

Hier präsentieren wir eine bisher völlig unbekannte Struktureinheit, das  $[\text{Ge}^{\text{III}}_2\text{N}_6]^{12-}$ -Anion. Es enthält zwei Germanium(III)-Atome, die direkt über eine kovalente Bindung verbunden sind und zudem über Bindungen zu jeweils drei Nitrid-Liganden verfügen. In den Titelverbindungen ist das  $[\text{Ge}^{\text{III}}_2\text{N}_6]^{12-}$ -Anion in einer gestaffelten Konformation enthalten, welche mit der Punktgruppe  $\bar{3}$  vereinbar ist. In der Kristallstruktur hat jedes dieser Ionen die Symmetrie der Punktgruppe  $\bar{3}m$  ( $D_{3d}$ ), was für die Kristallstruktur als Ganzes allerdings nicht gilt. Zu beachten ist, dass dieses Anion verschieden von der  $[\text{Ge}^{\text{IV}}_2\text{N}_6]^{10-}$ -Einheit ist, die in  $\text{Sr}_5[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  durch Kantenverknüpfung zweier Tetraeder zustande kommt.<sup>[16]</sup> Ähnliche anionische Einheiten wurden zum Beispiel in einer Klasse von Chalkogenidotetrelaten der allgemeinen Formel  $A_6[\text{Ti}_2\text{Ch}_6]$  mit  $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ;  $\text{Ti} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  gefunden.<sup>[19–23]</sup> Jede dieser Verbindungen enthält Ethan-analoga  $[\text{Ti}_2\text{Ch}_6]^{6-}$ -Ionen. Verwandte Verbindungen in der Nitridometallat-Chemie der Übergangsmetalle beinhalten das homöotype Hydrid  $\text{Ca}_6[\text{Cr}_2\text{N}_6]\text{H}$ ,<sup>[24]</sup> sowie  $\text{Sr}_2\text{Li}_6[\text{Mn}_2\text{N}_6]$  und  $\text{Ca}_2\text{Li}_6[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ,<sup>[25,26]</sup> die  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{N}_6]^{10-}$ -Anionen in einem ähnlichen, rhomboedrischen Packungsmotiv enthalten.

## Ergebnisse und Diskussion

Ein dunkelgraues, einphasiges, mikrokristallines Pulver von  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  wurde bei 800 °C in gasdichten Tantal-Ampullen aus Calciumnitrid,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ , elementarem Germanium und Natriumazid im Stoffmengenverhältnis  $n(\text{Ca}):n(\text{Ge}):n(\text{N})$  von 3:1:3.7 gewonnen.  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  wurde synthetisiert, indem Strontiumnitrid,  $\text{Sr}_3\text{N}_2$ , Germaniumpulver und Natriumazid im Stoffmengenverhältnis  $n(\text{Sr}):n(\text{Ge}):n(\text{N})$  von 3:1:3.5 zusammen mit Natrium als Flussmittel in gasdichten

[\*] L. Link, Prof. Dr. R. Niewa

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart

Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)

E-Mail: rainer.niewa@iac.uni-stuttgart.de

Homepage: <https://www.iac.uni-stuttgart.de/forschung/akniewa/>

M. Pathak, Dr. P. Koželj, Dr. A. Ormeci, Dr. P. Höhn

Chemische Metallkunde, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe

Nöthnitzer Str. 40, 01187 Dresden (Deutschland)

E-Mail: peter.hoehn@cpfs.mpg.de

Dr. F. Jach

Fakultät Chemie und Lebensmittelchemie, Technische Universität

Dresden

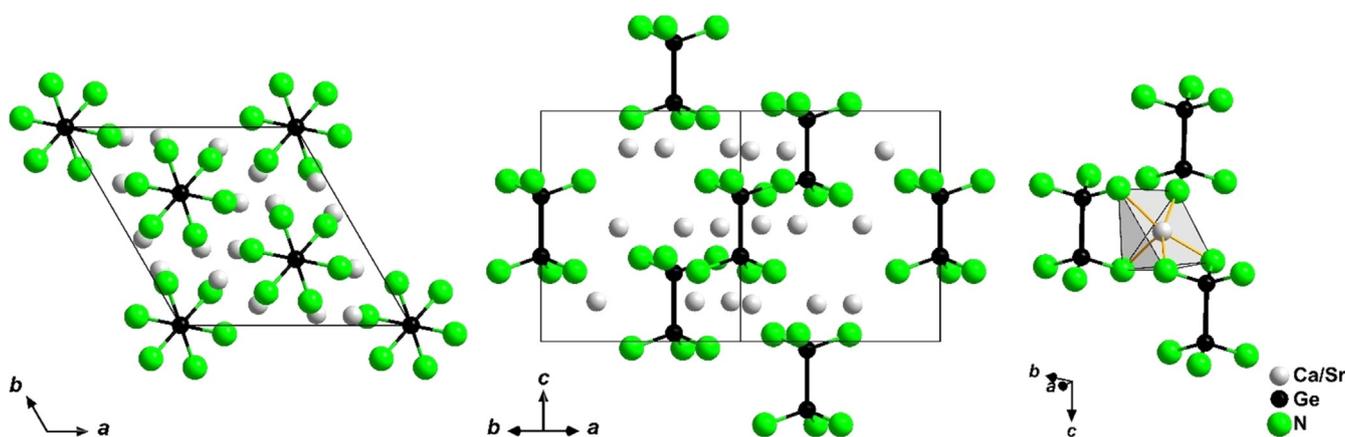
01062 Dresden (Deutschland)

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID)

 eines Autors sind unter:

<https://doi.org/10.1002/ange.202017270> zu finden.

 © 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.



**Abbildung 1.** Zwei Projektionen der erweiterten Elementarzelle der Titelverbindungen (links, mittig) und Koordination der Erdalkalimetall-Ionen (rechts).<sup>[33]</sup>

Niob-Ampullen bei 720 °C behandelt wurden. In drei Versuchen mit dieser Methode wurden jeweils einige  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$ -Einkristalle gefunden, als Hauptprodukte fielen aber hauptsächlich schwarze, stäbchenförmige Kristalle  $\text{Sr}_2[\text{GeN}_2]$ , gelbe Plättchen  $\text{Sr}_5[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  und rote  $\text{Sr}_7[\text{GeN}_6]$ -Kristalle an.<sup>[12,15,16]</sup> In einem späteren Versuch  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  zu synthetisieren, wurde elementares Germanium durch Germaniumnitrid,  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ , ersetzt, wobei der Gesamtstickstoffgehalt durch Reduktion der eingesetzten Menge an Natriumazid konstant gehalten wurde. Die anderen Produkte resultierten in ähnlichen Mengen wie zuvor, jedoch wurde kein  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  gefunden. Dies weist eventuell darauf hin, dass  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  während des Einbaus von Strontium und gleichzeitiger Nitridierung von Germanium als Zwischenprodukt entsteht und eine letzte, isolierte Ge-Ge-Bindung beibehält. Detailliertere Informationen über Synthese und Kristallstrukturbestimmung sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Die Titelverbindungen kristallisieren homöotyp zu  $\text{Ca}_6[\text{Cr}_2\text{N}_6]\text{H}$ ,<sup>[24]</sup> welches Ethan-analoge  $[\text{Cr}_2\text{N}_6]^{11-}$ -Anionen neben Hydrid-Ionen aufweist. Diese Hydrid-Ionen werden oktaedrisch von Calcium koordiniert. In den Titelverbindungen ist die Lage (0, 0, 0), auf der in  $\text{Ca}_6[\text{Cr}_2\text{N}_6]\text{H}$  die Hydrid-Ionen zu finden sind, allerdings unbesetzt. Der Abstand von der unbesetzten Lage zu jedem der benachbarten Kationen beträgt 2.96 Å für  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  und 2.85 Å für  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$ , was ausreichend Platz für Anionen wie  $\text{N}^{3-}$  oder  $\text{H}^-$  ließe. Allerdings wurde auf dieser Lage keine signifikante Restelektronendichte gefunden. Dies ist konsistent mit einer ausgeglichenen Ladungsbilanz und lässt keinen Raum für zusätzliche geladene Teilchen. Wie in Abbildung 1 dargestellt, führt diese Anordnung zu einer verzerrten, quadratischen Pyramide als Koordinationsumgebung der Erdalkalimetall-Ionen, wohingegen in  $\text{Ca}_6[\text{Cr}_2\text{N}_6]\text{H}$  eine oktaedrische Umgebung durch  $\text{H}^-$  vervollständigt wird.

Tabelle 1 listet die charakteristischen Bindungsabstände und -winkel der Titelverbindungen auf. Auffällig ist der deutlich längere Ge-Ge-Bindungsabstand in  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  im Vergleich zu  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$ . Auch wenn der Unterschied relativ groß erscheint, liegen beide Werte im Bereich von Ge-Ge-Einfachbindungen in anderen Germanium(III)-Verbindungen. So sind z. B. bei den Alkalimetallchalkogenidotretrelaten

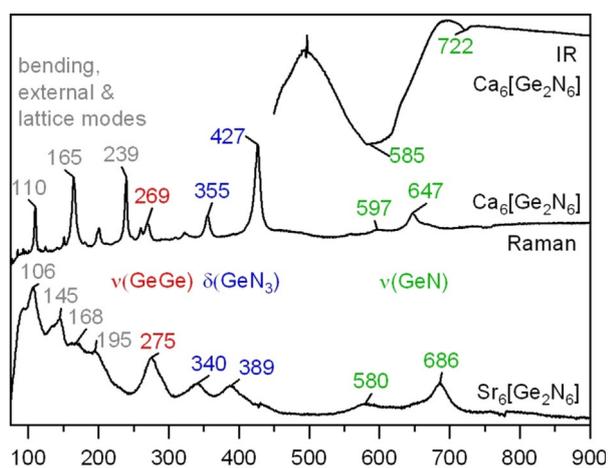
**Tabelle 1:** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (Grad) in den Titelverbindungen ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ).<sup>[33]</sup>

	$\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$	$\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$
$d_{\text{avg}}(\text{A-N})$ [Å]	2.515	2.666
$d_{\text{min}}(\text{A-N})$ [Å]	2.409(12)	2.594(3)
$d_{\text{max}}(\text{A-N})$ [Å]	2.728(13)	2.803(3)
$d(\text{Ge-Ge})$ [Å]	2.419(5)	2.595(1)
$d(\text{Ge-N})$ [Å]	1.891(18)	1.908(1)
$\alpha(\text{Ge-Ge-N})$ [°]	108.7(4)	107.1(1)
$\alpha(\text{N-Ge-N})$ [°]	110.3(7)	111.7(1)

$\text{Na}_6[\text{Ge}_2\text{Se}_6]$  mit einem kurzen Ge-Ge-Bindungsabstand von 2.43 Å und  $\text{K}_6[\text{Ge}_2\text{S}_6]$  mit einem erheblich längeren Abstand von 2.58 Å.<sup>[22,23]</sup> Noch längere Abstände sind in  $\text{SrGe}$  zu finden, einer Zintl-Phase die unendliche  $(\text{Ge}^{2-})$ -Ketten mit Bindungslängen von 2.63 Å enthält.<sup>[27]</sup> Ein letzter Vergleich bietet sich mit den über zwei Stickstoffatome verbrückten Germaniumatomen in  $\text{Sr}_5[\text{Ge}^{\text{IV}}_2\text{N}_6]$  an, deren Abstand mit 2.61 Å nur geringfügig länger als die Ge-Ge-Bindung in  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  ist.<sup>[16]</sup>

Die Ge-N-Bindungsabstände in den Titelverbindungen ähneln denen diverser Nitridogermanate(IV) mit tetraedrischer Koordination des Germaniums, wie zum Beispiel  $\text{Sr}_7[\text{GeN}_4]\text{N}_2$  mit  $d(\text{Ge-N}) = 1.92$  Å,<sup>[15]</sup>  $\text{Sr}_5[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  mit  $1.84$  Å  $< d(\text{Ge-N}) < 1.99$  Å,<sup>[16]</sup> und  $\text{Ca}_4[\text{GeN}_4]$  mit  $1.89$  Å  $< d(\text{Ge-N}) < 1.95$  Å.<sup>[11]</sup> Nitridogermanate(II) verfügen im Allgemeinen über etwas kürzere Ge-N-Abstände, typischerweise zwischen 1.84 Å und 1.89 Å,<sup>[13,17-18]</sup> wobei  $\text{Sr}_3\text{Ge}[\text{GeN}_2]$  mit einem Ge-N-Abstand von 1.94 Å etwas abweicht.<sup>[12]</sup>

Abbildung 2 zeigt IR- und Raman-Spektren von  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  und  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$ . In Übereinstimmung mit der Punktgruppe  $D_{3d}$  des Ethan-analoges Anions sind drei Regionen klar zu unterscheiden: die  $\nu(\text{GeGe})$ -Schwingung ( $A_{1g}$ ), zwei Raman-aktive Schwingungen für  $\delta(\text{GeN}_3)$  ( $A_{1g}$ ,  $E_g$ ), sowie vier  $\nu(\text{Ge-N})$ -Schwingungen in den IR- ( $A_{2u}$ ,  $E_u$ ) und Raman-Spektren ( $A_{1g}$ ,  $E_g$ ).<sup>[28]</sup> Die Ge-Ge-Streckschwingung liegt nahe bei dem Wert von  $300 \text{ cm}^{-1}$ ,<sup>[29]</sup> welcher für elementares Germanium berichtet wurde, obwohl die Bindungslängen voneinander abweichen. Die Deformationsschwingungen  $\delta(\text{GeN}_3)$  stimmen gut mit denen von verschiede-

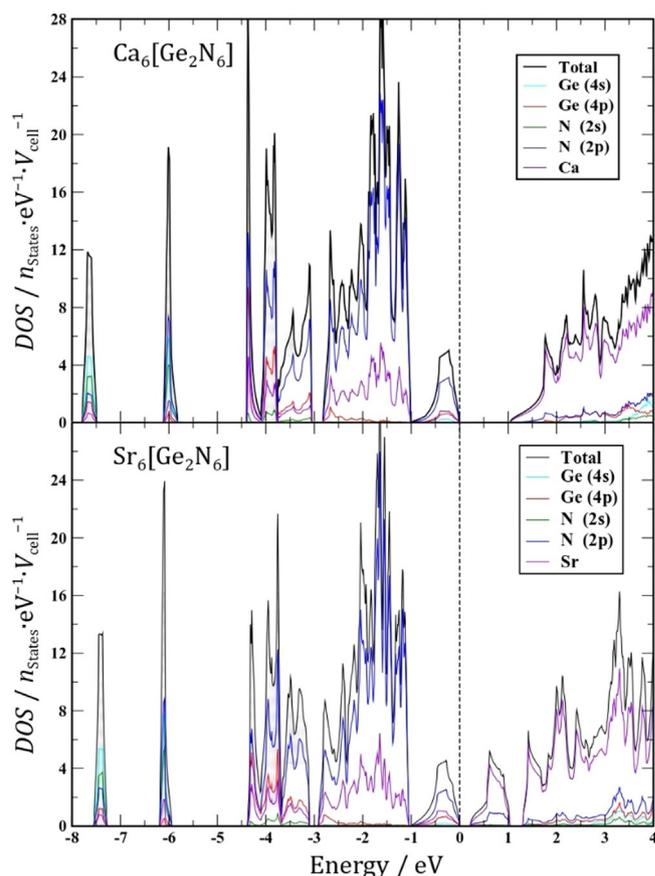


**Abbildung 2.** IR- und Raman-Spektren mikrokristalliner Pulver von  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  (oben), und eines Kristalls von  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  (unten).

denen Modifikationen von  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  überein.<sup>[30]</sup> Im Gegensatz dazu sind die Streckschwingungen  $\nu(\text{GeN})$  verglichen mit  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben. Dies deckt sich gut mit den längeren Ge-N-Bindungen der terminalen Stickstoffatome in  $[\text{Ge}_2\text{N}_6]^{12-}$  und den kürzeren Bindungen der verbrückenden Ge-N-Ge-Einheit in  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ .<sup>[31]</sup> Eine ähnliche Situation zeigt sich bei anderen isolierten Molekül-Anionen, wie zum Beispiel  $[\text{GeN}_2]^{4-}$  und  $[\text{GeN}_4]^{8-}$ , deren  $\nu(\text{GeN})$ -Schwingungen gut mit denen der Titelverbindungen übereinstimmen (Abbildung S2, Tabelle S5).

Messungen der temperaturabhängigen Magnetisierung wurden mittels SQUID-Magnetometrie für Magnetfelder bis zu 7 T und im Temperaturbereich von 1.8 bis 350 K durchgeführt. Sie weisen darauf hin, dass  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  diamagnetisch ist – siehe Hintergrundinformationen für Details – was den Erwartungen für die Bindungsverhältnisse sowie die beteiligten Elemente entspricht. Elektrische Widerstandsmessungen wurden an  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  mit einer Saphirdruckzelle bei Temperaturen von 150 K bis Zimmertemperatur durchgeführt. Die Probe zeigte das Verhalten eines aktivierten Halbleiters, was mit ihrem Diamagnetismus in Einklang steht.

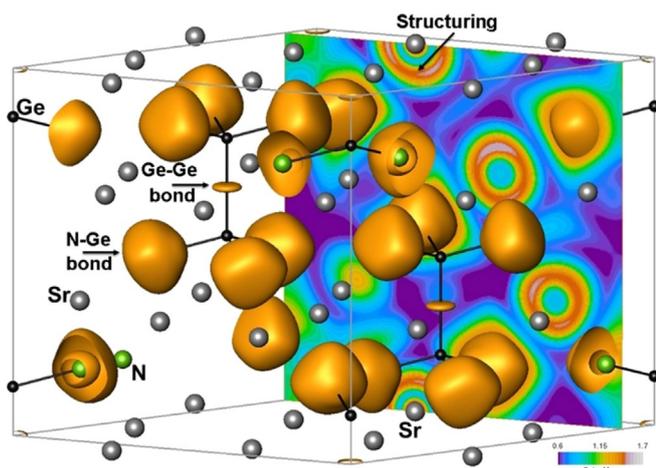
Die Berechnungen der elektronischen Struktur zeigen, dass sowohl  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  als auch  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  Halbleiter mit Bandlücken von 1.1 beziehungsweise 0.2 eV sind (siehe Abbildung 3). Die Zustandsdichten (DOS) beider Verbindungen ähneln sich über den gesamten Valenzbandbereich. Bei jeweils  $-7.5$  und  $-6.0$  eV finden sich zwei sehr enge Bänder. Die größten Beiträge zum ersten Band stammen von den  $s$ -Zuständen von Germanium und Stickstoff, wohingegen die  $2p$ -Orbitale des Stickstoffs noch vor den  $s$ -Zuständen den größten Beitrag zum zweiten Band liefern. Die Bereiche höherer Energie sind in drei Segmente mit den ungefähren Grenzen  $[-4.4; -3.1]$ ,  $[-2.9; -1.0]$  und  $[-1.0; 0.0]$  eV gegliedert (die Obergrenze des Valenzbands wurde auf 0 eV gesetzt). Hier tragen die  $2p$ -Zustände des Stickstoffs am stärksten bei, wobei die Beiträge von Calcium oder Strontium (hauptsächlich von den  $3d$ - beziehungsweise  $4d$ -Zuständen) in den beiden höheren Segmenten signifikant werden. Der stärkste Beitrag der  $4p$ -Orbitale des Germaniums findet sich



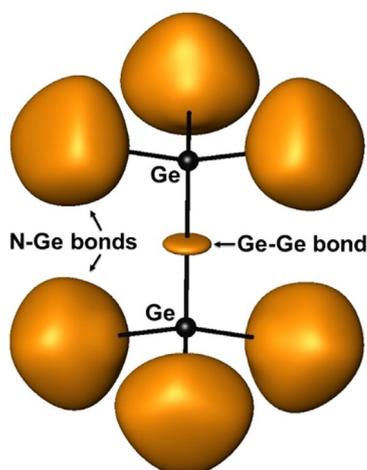
**Abbildung 3.** Gesamte und partielle elektronische Zustandsdichten, berechnet für  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  und  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$ . Die Bandlücken betragen 1.1 eV und 0.2 eV.

im Segment zwischen  $-4.4$  und  $-3.1$  eV. In beiden Phasen dominieren die Erdalkalimetalle die Leitungsbänder.

Die Ähnlichkeiten der beiden Verbindungen erstrecken sich auch auf ihre effektiven Ladungen und die chemische Bindungssituation. Die mit dem QTAIM-Verfahren ermittelten effektiven Ladungen betragen  $+1.37$  für Calcium,  $+1.36$  für Strontium und jeweils  $+1.14$  für Germanium. Dementsprechend haben die Stickstoffatome effektive Ladungen von  $-1.75$  in  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  und  $-1.74$  in  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$ . Diese hohen effektiven Ladungswerte implizieren signifikante Beiträge von ionischen Wechselwirkungen zur Stabilität der Titelverbindungen. Die topologische Analyse des ELI zeigt die in Abbildung 4 dargestellte chemische Bindungssituation in der hexagonalen Elementarzelle. Die Anordnung der beiden Bindungstypen im  $[\text{Ge}_2\text{N}_6]^{12-}$ -Ion wird in Abbildung 5 gezeigt. Die Ge-Ge-Zweizentrenbindung hat eine Elektronenpopulation von  $n_b^{\text{Ge-Ge}} = 2.72$  in  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  und  $2.70$  in  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$ . Das Volumen  $V_b^{\text{Ge-Ge}}$  des Reservoirs der Ge-Ge-Bindung ist in  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  mit  $13.67 \text{ \AA}^3$  größer als in  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  ( $11.91 \text{ \AA}^3$ ). Werden diese Werte als Anteil am Volumen der Elementarzelle betrachtet, zeigen sie sich allerdings mit 1.73 % beziehungsweise 1.75 % als äußerst ähnlich. Außerdem ist die Bindungselektronendichte, definiert als  $\rho_b^{\text{Ge-Ge}} = n_b^{\text{Ge-Ge}} / V_b^{\text{Ge-Ge}}$ , in  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  mit  $0.228 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$  höher als in  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  ( $0.198 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ ), was vorwiegend die unterschiedlichen Elementarzellvolumina



**Abbildung 4.** ELI-Verteilung in der hexagonalen Elementarzelle von  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  bei einem Isoflächenwert von 1.38. Die zweidimensionale Abbildung des ELI in der  $ac$ -Ebene betont die Struktur der zweithöchsten Schale ( $n=4$ ) der Strontium-Atome.



**Abbildung 5.** Die ELI-Verteilung mit einem Isoflächenwert von 1.385 um das  $[\text{Ge}_2\text{N}_6]^{12-}$ -Ion zeigt die räumliche Anordnung der Ge-Ge- und N-Ge-Bindungen. Die Stickstoff-Atome befinden sich innerhalb der Isoflächen, welche die N-Ge-Bindungen repräsentieren.

widerspiegelt. Die zweite Bindung im  $[\text{Ge}_2\text{N}_6]^{12-}$ -Ion ist eine hochgradig polare Ge-N-Bindung. An dieser sind jedes der fünf Erdalkalimetall-Atome, die die Stickstoff-Atome koordinieren, zu weniger als 1% beteiligt. Von diesen Bindungen existieren sechs pro Formeleinheit (alternativ eine pro Stickstoffatom). Die Elektronenpopulation des Reservoirs der Bindung beträgt 7.50 in  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  und 7.48 in  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$ , wobei die größten Beiträge mit 6.62 beziehungsweise 6.59 von den Stickstoff-Atomen stammen. Germanium steuert 0.57 beziehungsweise 0.58 Elektronen bei, während jedes Erdalkalimetall-Atom nur etwa 0.06 Elektronen bereitstellt, sodass sich der Gesamtbeitrag von Calcium oder Strontium zu 0.30 beziehungsweise 0.31 ergibt.

Die Attraktoren der ELI-Valenzbereiche und die damit verbundenen Reservoirs repräsentieren die tatsächlichen Valenzelektronen der Atome. Die Elektronen, welche die

$3d$ - beziehungsweise  $4d$ -Zustände von Calcium und Strontium besetzen, gehören zur zweithöchsten Schale (die Hauptquantenzahl beträgt 3 beziehungsweise 4). Die Beteiligung dieser Elektronen an der chemischen Bindung kann angenommen werden, wenn die Verteilung des ELI in der zweithöchsten Schale von der Kugelsymmetrie abweicht, was als Strukturierung bezeichnet wird.<sup>[32]</sup> Basierend auf der elektronischen Zustandsdichte (Abbildung 3) wurden die Besetzungen von Calcium- $3d$  und Strontium- $4d$  zu 0.54 beziehungsweise 0.65 Elektronen berechnet. Die Beteiligung dieser Elektronen an den chemischen Bindungen ist in Abbildung 4 exemplarisch für  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  kenntlich gemacht.

## Fazit

Mit  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  und  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  präsentieren wir zwei neue Verbindungen, die das bisher unbekannte Molekül-Anion  $[\text{Ge}_2\text{N}_6]^{12-}$  enthalten. Insbesondere handelt es sich um die ersten Nitridogermanate(III), eine bisher unbekannte Verbindungsklasse in der Nitrid-Chemie der Tetrele. Beide Verbindungen kristallisieren homöotyp zu  $\text{Ca}_6[\text{Cr}_2\text{N}_6]\text{H}$ , wobei die Wasserstofflage unbesetzt bleibt. Wie in der Mehrheit der bisher berichteten Nitridogermanate liegen die Anionen in  $\text{Ca}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  und  $\text{Sr}_6[\text{Ge}_2\text{N}_6]$  voneinander isoliert vor. Für die verwandten Nitridosilicate ist es hingegen typisch, dass diese Einheiten zu Ketten, Schichten oder dreidimensionale Netzwerke kondensieren.

## Danksagung

Wir danken Steffen Hückmann für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme und Dr. Falk Lissner für die Sammlung der Röntgenbeugungsintensitäten am Einkristall. A.O. dankt Ulrike Nitzsche vom IFW Dresden für die technische Hilfe bei den Elektronenstrukturberechnungen. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Germanium · Natrium als Flussmittel · Nitride · Nitridogermanate

- [1] R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76, 2147–2174.
- [2] H. Kondo, S. Oda, M. Ogawa, S. Zaima, *ECS Trans.* **2019**, 16, 717–721.
- [3] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fuess, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, 400, 340–342.
- [4] K. Leinenweber, M. O’Keeffe, M. Somayazulu, H. Hubert, P. F. McMillan, G. H. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3076–3078.
- [5] N. Scotti, W. Kockelmann, J. Senker, S. Trafel, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1435–1439.

- [6] N. S. P. Watney, Z. A. Gál, M. D. S. Webster, S. J. Clarke, *Chem. Commun.* **2005**, 4190–4192.
- [7] M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7754–7775; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7898–7920.
- [8] K. Köllisch, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 357–359; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 368–370.
- [9] F. Stadler, O. Oeckler, J. Senker, H. A. Höpfe, P. Kroll, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 567–570; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 573–576.
- [10] F. Stadler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 589–592.
- [11] S. J. Clarke, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2631–2634.
- [12] S. J. Clarke, G. R. Kowach, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7009–7012.
- [13] Z. A. Gál, S. J. Clarke, *Chem. Commun.* **2005**, 728–730.
- [14] D. G. Park, F. J. DiSalvo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, *29*, 2413–2418.
- [15] S. C. Junggeburth, O. Oeckler, D. Johrendt, W. Schnick, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 12018–12023.
- [16] S. C. Junggeburth, O. Oeckler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1309–1311.
- [17] H. Yamane, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **1996**, *241*, 69–74.
- [18] D. G. Park, Z. A. Gál, F. J. DiSalvo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 1543–1548.
- [19] G. Dittmar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *453*, 68–78.
- [20] B. Friede, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 1095–1097.
- [21] G. Dittmar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 554; *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 566.
- [22] B. Eisenmann, E. Kieselbach, H. Schäfer, H. Schrod, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *516*, 49–54.
- [23] B. Eisenmann, J. Hansa, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* **1985**, *20*, 1339–1346.
- [24] M. S. Bailey, M. N. Obrovac, E. Baillet, T. K. Reynolds, D. B. Zax, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5572–5578.
- [25] O. Hochrein, Y. Grin, R. Kniep, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1582–1585; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1667–1670.
- [26] O. Hochrein, P. Höhn, R. Kniep, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 923–927.
- [27] A. Betz, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1967**, *22*, 103.
- [28] K. Van Helvoort, W. Knippers, R. Fantoni, S. Stolte, *Chem. Phys.* **1987**, *111*, 445–465.
- [29] J. H. Parker, D. W. Feldman, M. Ashkin, *Phys. Rev.* **1967**, *155*, 712–714.
- [30] S. K. Deb, J. Dong, H. Hubert, P. F. McMillan, O. F. Sankey, *Solid State Commun.* **2000**, *114*, 137–142.
- [31] I. G. Nakhutsrishvili, D. N. Mogilyanskii, D. A. Dzhishvili, *Inorg. Mater.* **1994**, *30*, 1401–1402.
- [32] M. Kohout, F. R. Wagner, Yu. Grin, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 150–156.
- [33] 2052482 (Ca<sub>6</sub>[Ge<sub>2</sub>N<sub>6</sub>]) und 1972766 (Sr<sub>6</sub>[Ge<sub>2</sub>N<sub>6</sub>]) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: [www.ccdc.cam.ac.uk/structures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

Manuskript erhalten: 29. Dezember 2020

Akzeptierte Fassung online: 1. Februar 2021

Endgültige Fassung online: 18. Februar 2021