



# **Organosubstituierte Polyanionen des Zinns und des Antimons sowie Beiträge zur Chemie homoatomarer Clusterionen**



Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
Katharina Wiesler

Regensburg, im Oktober 2007

Promotionsgesuch eingereicht im Oktober 2007

Tag der Promotion: 16.11.2007

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. R. Winter
1. Gutachter:	Prof. Dr. N. Korber
2. Gutachter:	Prof. Dr. A. Pfitzner
Weiterer Prüfer:	Prof. Dr. B. König

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2004 bis Oktober 2007 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. N. Korber.

## **Mein Dank gilt**

Herrn Prof. Dr. Nikolaus Korber für die Überlassung dieses interessanten und interdisziplinären Themas, die gewährten Freiräume sowie für hilfreiche Anregungen.

Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Manfred Zabel und Frau Sabine Stempfhuber für die eingeräumte Messzeit an den Röntgendiffraktometern sowie für die entgegengebrachte Hilfsbereitschaft.

Herrn Dr. Florian Kraus für die Durchführung der theoretischen Berechnungen.

Meinen Kollegen am Arbeitskreis Dr. Tobias Hanauer, Dr. Florian Kraus, Dr. Thomas Rossmeier, Dr. Christof Suchentrunk, Karoline Brandl, Markus Hamberger, Stefanie Josef und Thomas Scheubeck für die Zusammenarbeit und die gemeinsam verbrachte Zeit.

All denen, die auf ganz unterschiedliche Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Meiner Familie, meinen Freunden-im Besonderen Anja und Spicki für den Zusammenhalt in den letzten neun Jahren.

Meinem Freund Christian.

*Aus kleinem Anfang entspringen alle Dinge*

Marcus Tullius Cicero

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	4
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil</b> .....	7
2.1	Arbeitstechniken.....	7
2.1.1	Arbeiten unter Inertbedingungen .....	7
2.1.2	Arbeiten mit flüssigem Ammoniak .....	8
2.2	Analytische Methoden.....	9
2.2.1	Einkristallpräparation.....	9
2.2.2	Einkristallstrukturanalyse.....	10
2.3	Verwendete Software .....	11
<b>3</b>	<b>Spezieller Teil</b> .....	12
<b>3.1</b>	<b>Edukte</b> .....	12
3.1.1	Alkali-, Erdalkalimetalle und sonstige Ausgangssubstanzen.....	12
3.1.2	Synthese von Dianisylzinndichlorid ((PhOMe) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> ).....	13
<b>3.2</b>	<b>Organosubstituierte Polyanionen des Zinns</b> .....	14
<b>3.2.1</b>	<b>Phenylsubstituierte <i>catena</i>-Stannide</b> .....	14
3.2.1.1	Einführung.....	14
3.2.1.2	[K(18-K-6)(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub> .....	16
3.2.1.3	[Na(18-K-6)(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub> .....	22
3.2.1.4	{[Ca(NH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> ][Sn <sub>3</sub> Ph <sub>6</sub> ]} <sub>2</sub> · 7NH <sub>3</sub> .....	27
3.2.1.5	[Sr(NH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ] <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub> Ph <sub>6</sub> · 4NH <sub>3</sub> .....	34
3.2.1.6	{[Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (18-K-6)}Sn <sub>6</sub> Ph <sub>12</sub> · 4NH <sub>3</sub> .....	40
3.2.1.7	Diskussion .....	46
<b>3.2.2</b>	<b>Ein anisylsubstituierter Heptastannidkäfig</b> .....	51
3.2.2.1	Einführung.....	51
3.2.2.2	Cs <sub>4</sub> Sn <sub>7</sub> (PhOMe) <sub>6</sub> · 6NH <sub>3</sub> .....	53
3.2.2.3	Diskussion .....	58
<b>3.3</b>	<b>Phenylsubstituierte Polyanionen des Antimons</b> .....	62
3.3.1	Einführung.....	62
3.3.2	[Cs <sub>6</sub> (Sb <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ] · 11NH <sub>3</sub> .....	63
3.3.3	{[Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](18-K-6)}Sb <sub>3</sub> Ph <sub>4</sub> · NH <sub>3</sub> .....	68
3.3.4	Diskussion .....	73
<b>3.4</b>	<b>Homoatomare Clusterionen des Zinns</b> .....	75
3.4.1	Einführung.....	75

3.4.2	$\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	76
3.4.3	$\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	82
3.4.4	Diskussion.....	87
<b>3.5</b>	<b>Ein Heptaantimonid <math>\text{Sb}_7^{3-}</math></b> .....	<b>89</b>
3.5.1	Einführung.....	89
3.5.2	$\{[\text{Cs}(18\text{-K-6})]_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$ .....	90
3.5.3	Diskussion.....	94
<b>3.6</b>	<b>Ein Triphenylmonostannid</b> .....	<b>96</b>
3.6.1	$\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	96
<b>3.7</b>	<b>Primäre und sekundäre Pniktide</b> .....	<b>101</b>
3.7.1	Ein primäres Alkalimetallphosphid.....	101
3.7.1.1	Einführung.....	101
3.7.1.2	$[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ .....	104
3.7.1.3	Diskussion.....	107
3.7.2	Sekundäre Bismutide.....	108
3.7.2.1	$[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]\text{BiPh}_2$ .....	108
3.7.2.2	$[\text{Rb}(18\text{-K-6})]\text{BiPh}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	111
3.7.2.3	Diskussion.....	114
3.7.3	Ein sekundäres Antimonid.....	115
3.7.3.1	$[\text{K}(18\text{-K-6})]\text{SbPh}_2$ .....	115
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>119</b>
<b>5</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>122</b>
5.1	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter.....	122
5.1.1	$[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ .....	122
5.1.2	$[\text{Na}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ .....	124
5.1.3	$\{[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{Sn}_3\text{Ph}_6]\}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ .....	126
5.1.4	$[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Sn}_3\text{Ph}_6 \cdot 4\text{NH}_3$ .....	131
5.1.5	$\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(18\text{-K-6})\}\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$ .....	134
5.1.6	$\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$ .....	137
5.1.7	$[\text{Cs}_6(\text{Sb}_2\text{Ph})_2] \cdot 11\text{NH}_3$ .....	139
5.1.8	$\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$ .....	141
5.1.9	$\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	144
5.1.10	$\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ .....	144
5.1.11	$\text{Cs}(18\text{-K-6})]_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$ .....	145

5.1.12	{[Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (18-K-6)]SnPh <sub>3</sub> · 2NH <sub>3</sub> .....	149
5.1.13	[K(18-K-6)(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]P(H)Ph .....	152
5.1.14	[K(2,2,2-crypt)]BiPh <sub>2</sub> .....	154
5.1.15	[Rb(18-K-6)]BiPh <sub>2</sub> · 2NH <sub>3</sub> .....	156
5.1.16	[K(18-K-6)]SbPh <sub>2</sub> .....	158
<b>5.2</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>160</b>
<b>5.3</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>162</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>164</b>

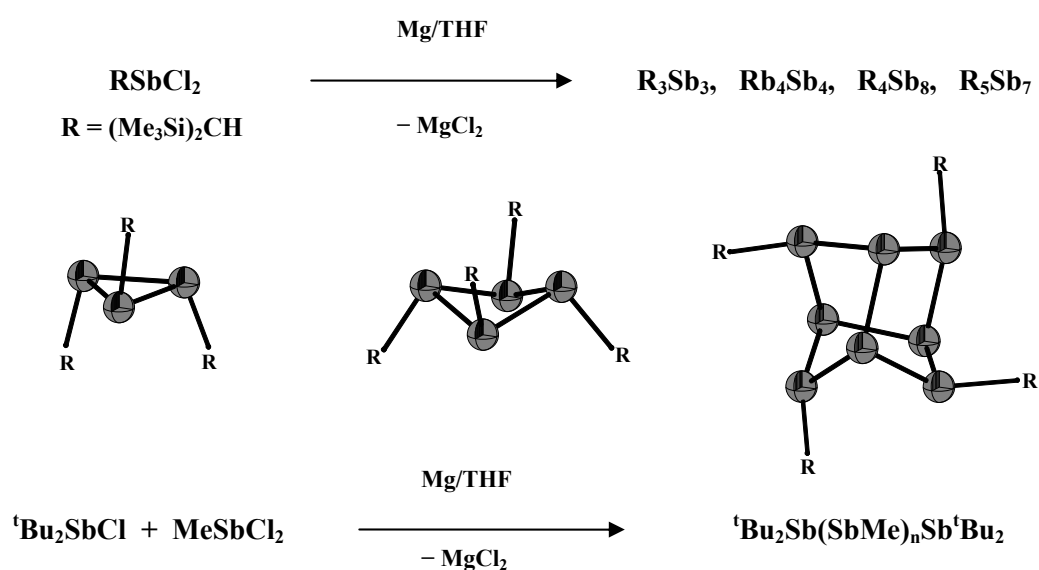
# 1 Einleitung

Bereits Ende des 19. Jahrhunderts wurde von Joannis <sup>[1, 2]</sup> bei der Reaktion von Natrium mit elementarem Blei in flüssigem Ammoniak eine intensiv grün gefärbte Lösung beobachtet. Die von Kraus <sup>[3-6]</sup>, Smyth <sup>[7]</sup> und Zintl <sup>[8-10]</sup> weitergeführten elektrochemischen Arbeiten auf diesem Gebiet führten schließlich zu der Vorstellung, dass derartige Lösungen Alkalimetallpolyplumbide der Zusammensetzung  $A_4Pb_9$  enthalten. Es zeigte sich, dass neben Blei auch mit anderen Elementen der dritten bis sechsten Hauptgruppe in Alkalimetall-Ammoniaklösungen solche intermetallischen Verbindungen zu erwarten sind. Die von Zintl gewählte Bezeichnung „polyanionige Salze“ weist auf einen stark heteropolaren Charakter dieser intermetallischen Phasen hin, in welchen neben ionischen Kontakten auch kovalente Bindungsanteile innerhalb der anionischen Teilstrukturen verwirklicht sind. Zur Klärung der Bindungssituation dieser Verbindungen, welche heute im allgemeinen unter dem Begriff der Zintl-Phasen zusammengefasst werden, eignet sich, sofern lokalisierte Bindungen innerhalb der Polyanionen vorliegen, die Zintl-Klemm-Busmann Konzeption <sup>[6, 11]</sup>. Nach einem vollständigen Elektronenübertrag des elektropositiven Reaktionspartners auf die zweite, elektronegativere Komponente werden anionische Teilstrukturen basierend auf kovalenten Element-Element Bindungen aufgebaut. Um die von den jeweiligen Atomen angestrebte Oktettkonfiguration zu erreichen, werden dabei (8-N)-Bindungen ausgebildet (N = Valenzelektronenzahl der anionischen Komponente). Neben der bereits oben beschriebenen, schon lange bekannten direkten Reduktion in flüssigen Ammoniak führt auch die Extraktion binärer Phasen, dargestellt über klassische Hochtemperatursynthesen aus den Elementen, zu den erwähnten Polyanionen. Der hohe Ammoniakgehalt der entstehenden Solvate ist verantwortlich für deren Thermolabilität und ermöglichte erst in neuerer Zeit mit modernen Tieftemperaturmessungen <sup>[12]</sup> ihre strukturelle Erschließung.

Bilden die Polyanionen der fünften Hauptgruppe gleichermaßen isolierte Ringe ( $Sb_4^{2-}$  <sup>[13]</sup>,  $P_4^{2-}$  <sup>[14]</sup>,  $Sb_5^{5-}$  <sup>[15]</sup>,  $P_6^{4-}$  <sup>[16]</sup>,  $Sb_8^{8-}$  <sup>[17]</sup>) und Käfige ( $P_7^{3-}$  <sup>[18, 19]</sup>,  $Sb_7^{3-}$  <sup>[13]</sup>,  $Sb_{11}^{3-}$  <sup>[20]</sup>), so sind die Zintl-Ionen des Zinns in Lösung oder in Solvaten auf Käfige ( $Sn_9^{4-}$  <sup>[21]</sup>,  $Sn_5^{2-}$  <sup>[22]</sup>) beschränkt. Dennoch existieren, entgegen der in der vierten Hauptgruppe mit steigender Ordnungszahl abnehmenden Neigung zur Bildung homonuklearer Ketten und Ringe, für das Zinn noch zahlreiche lineare und cyclische Spezies. Dabei ist es allerdings stets erforderlich, die schwache Sn-Sn Bindung durch Alkylierung oder Arylierung weitgehend abzuschirmen. Liegen jenseits von  $Sn_2H_6$  keine sicheren Befunde über höhere Stannane vor, können doch

substituierte Polystannane mit hohen Molekulargewichten erhalten werden. Ebenso können auch sechsgliedrige Zinnringe mittels einer solchen sterischen Überfrachtung stabilisiert werden ( $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6$ ,  $(\text{Bz}_2\text{Sn})_2$  <sup>[23]</sup>). Metallkatalysierte, dehydrierende Kupplung mononuklearer Dialkyl(aryl)stannane oder auch die Reduktion von Dialkylzinndichloriden mit Samariumdiodid erwiesen sich als wirksame Synthesemethoden zur Darstellung hochmolekularer, organosubstituierter Polystannane <sup>[24-26]</sup>. Die im Bereich der Polysilane und Polygermane erfolgreich eingesetzte, als Wurtz-Kupplung bekannte reduktive Umsetzung von Dialkylzinndihalogeniden mit Alkalimetallen in organischen Lösungsmitteln eignet sich hingegen nur bedingt für die Synthese von Polystannanen. Die hohen Reaktionstemperaturen führen dabei meist zu deutlich geringeren Molekulargewichten.

Die Synthese neutraler Organostibane ermöglicht ein vergleichbarer, lösungsmittelchemischer Zugang, bei welchem ausgehend von substituierten Chlorostibanen unter Knüpfung homoatomarer Bindungen monocyclische, polycyclische oder kettenförmige Produkte erhalten werden <sup>[27, 28]</sup>.



Dass sich nun über einen solchen molekülchemischen Zugang auch ionische Verbindungen generieren lassen, bewies die Charakterisierung der Solvate  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  <sup>[29]</sup> und  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{THF}$  <sup>[30]</sup>, welche die substituierten Zintl-Ionen  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$  und  $\text{Sb}_3\text{Ph}_4^-$  enthalten. Neben einer wirksamen Abschirmung der E-E Bindung (E = Sn, Sb) kommt den organischen Substituenten hierbei eine weitere wichtige Funktion zu. Sie sorgen innerhalb der Anionen für eine moderate negative Ladung, was deren Existenz in Solvatverbindungen wahrscheinlicher macht.

Ziel dieser Arbeit war es, trotz der bei Zinn im Gegensatz zu Kohlenstoff deutlich weniger stark ausgeprägten Tendenz zur Ketten- oder Ringbildung ebensolche organosubstituierten Struktur motive in mehrfach geladenen Stanniden mittels einer modifizierten Wurtz-Kupplung in Ammoniak zu etablieren.

Mit der Reduktion von Triphenylstiban oder Tetraphenyldistiban sollte die Chemie der substituierten Zintl-Ionen auch auf die fünfte Hauptgruppe ausgeweitet werden.

In Anlehnung an die anfänglichen Arbeiten von Zintl et al., bei welchen Metallsalze anstelle der elementaren Metalle mit Alkalimetallen umgesetzt wurden, sollte untersucht werden, inwieweit Organostannane auch als Ausgangsverbindungen für die Bildung klassischer Zintl-Ionen geeignet sind.

Ammoniak trägt auf vielfältige Weise zur Stabilität der entstehenden Polyanionen bei. Seine Verwendung als Reaktionsmedium gewährleistet aufgrund seines niedrigen Schmelz- und Siedepunktes milde Reaktionsbedingungen. Die Bildung thermolabiler Verbindungen wird daher möglich und im Falle der substituierten Polystannide bedeuten die tiefen Reaktionstemperaturen eine weitere Stabilisierung der relativ schwachen Sn-Sn Bindung. Hochgeladene Spezies werden dadurch ausreichend stabilisiert, dass Ammoniak mit seiner im Vergleich zu Wasser deutlich niedrigeren Dielektrizitätskonstante die Ausbildung direkter ionischer Kontakte zulässt. Zudem kommt den Ammoniakmolekülen eine große Bedeutung als Komplexliganden zu. Homoleptische Ammin Komplexe liefern häufig den entscheidenden Stabilitätsbeitrag zur Bildung großer Polyanionen.

Liegt die Chemie der Zintlionen mit den oben beschriebenen unterschiedlichen Darstellungsmethoden an der Nahtstelle zwischen Festkörperchemie und Molekülchemie, so schlagen die substituierten Zintl-Ionen ihrerseits eine Brücke zur metallorganischen Chemie.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Arbeitstechniken

#### 2.1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen

Um den vollkommenen Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit garantieren zu können, werden bestimmte Anforderungen an die verwendeten Geräte sowie die zugrunde liegenden Arbeitstechniken gestellt. Die hohe Reaktivität der Alkalimetalle wie auch einiger anderer Substanzen erfordert das Arbeiten unter Inertgasatmosphäre. Es stehen ein Handschuhkasten (Labmaster MB 130 G, Fa. M. Braun, Garching) mit Argon 4.8 (Reinheit 99.998 %, Messer Griesheim), sowie eine Schutzgas-/Vakuumanlage (Abbildung 1) zur Verfügung. Das hierzu verwendete Argon 4.6 (Messer Griesheim) wird zuvor über eine Reihe von Trockentürmen sowie über ca. 780 °C heißen Titanschwamm geleitet, um Feuchtigkeit und Fremdgase zu eliminieren. Das Schutzgas durchläuft dabei nacheinander Blaugel (VWR International), Kaliumhydroxid (Schuppen, VWR International), Molekularsieb (3 Å, Korngröße 2 mm, Riedel de Haën) und Sikapent<sup>®</sup> (Phosphorpentoxid auf Trägermaterial mit Indikator, VWR International). Über einen mit Paraffinöl befüllten Blasenähler kann der Argonstrom kontrolliert werden. Aufgabe des vorhandenen Quecksilberüberdruckventils ist es, einem möglichen Druckaufbau in der Anlage entgegenzuwirken.

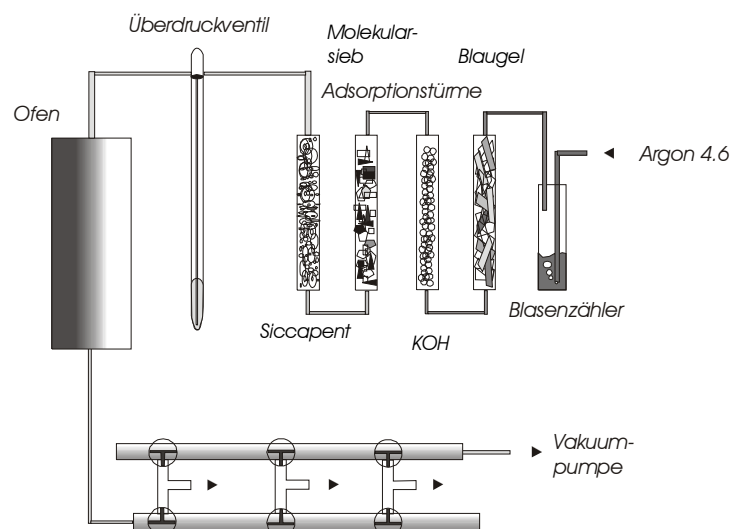
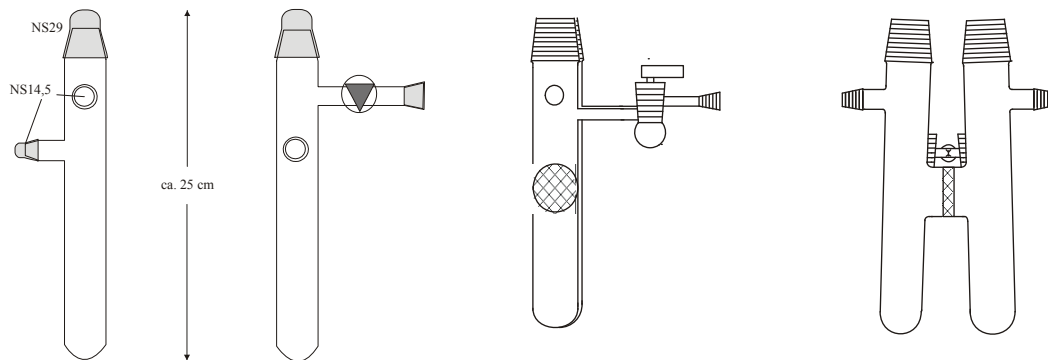


Abbildung 1: Gasreinigungsstrecke mit Schutzgas-/Vakuumanlage

An die Gasreinigungsstrecke schließt sich die aus Duranglas gefertigte Schutzgas-/Vakuumanlage an. Über Abgriffe kann das gereinigte und getrocknete Argon den jeweiligen Reaktionsgefäßen zugeleitet werden. Ein zweiter Strang ist mit einer zweistufigen Drehschieberölpumpe (Saskia PK 4D, Ilmvac) verbunden. Die Anlage bietet so die Möglichkeit, je nach Anforderung entweder unter Vakuum oder unter Argon zu arbeiten. Die Zuschaltung der einzelnen Stränge erfolgt über ein System aus Young- bzw. Glashähnen. Als Reaktionsgefäße werden aus Duranglas gefertigte Schlenk- bzw. H-Rohre (Abbildung 2) verwendet. Um den Kontakt mit der Schutzgas-/Vakuumanlage herstellen zu können, sind derartige Glasgeräte mit Normschliffansätzen ausgestattet. Vor ihrem Gebrauch werden die jeweiligen Reaktionsgefäße dreimal im Vakuum ausgeheizt und nach dem Erkalten mit Argon geflutet.



**Abbildung 2:** Verwendete Reaktionsgefäße, links: Schlenkrohr, rechts: H-Rohr

### 2.1.2 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak

Als Lösungsmittel der im Folgenden beschriebenen Reaktionen wurde flüssiges Ammoniak verwendet. Um letzte Spuren von Wasser zu entfernen, wird das gasförmige Ammoniak (Linde AG) in eine mit Isopropanol/Trockeneis gekühlte Kühlfalle einkondensiert und im flüssigen Zustand (Siedepunkt:  $-33,43\text{ °C}$  <sup>[31]</sup>) über Natrium gelagert. Durch die Kombination der Ammoniakanlage mit einer Schutzgas-/Vakuumanlage kann stets unter inerten Bedingungen gearbeitet werden und das Lösungsmittel in die jeweiligen evakuierten Reaktionsgefäße einkondensiert werden. Auch an der Ammoniakanlage (Abbildung 3) schützt man sich mit Hilfe eines Quecksilberventils vor möglichem Überdruck.

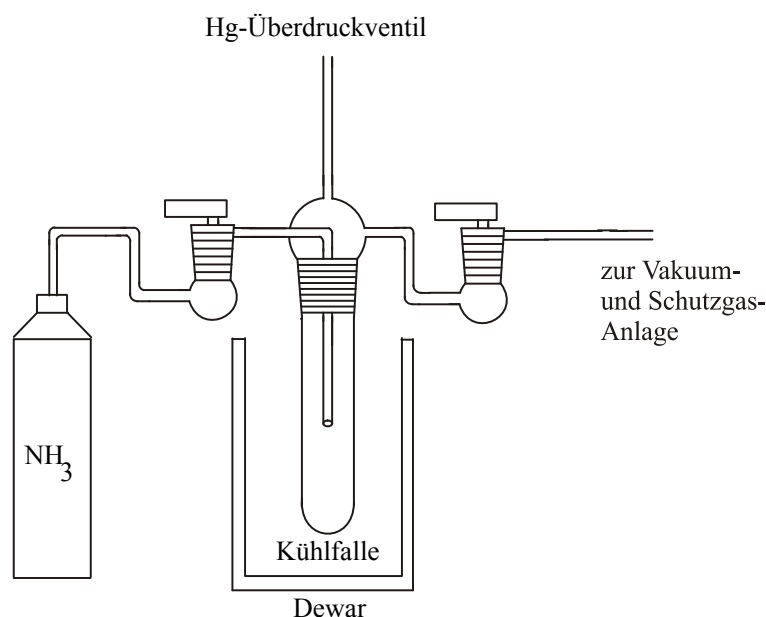
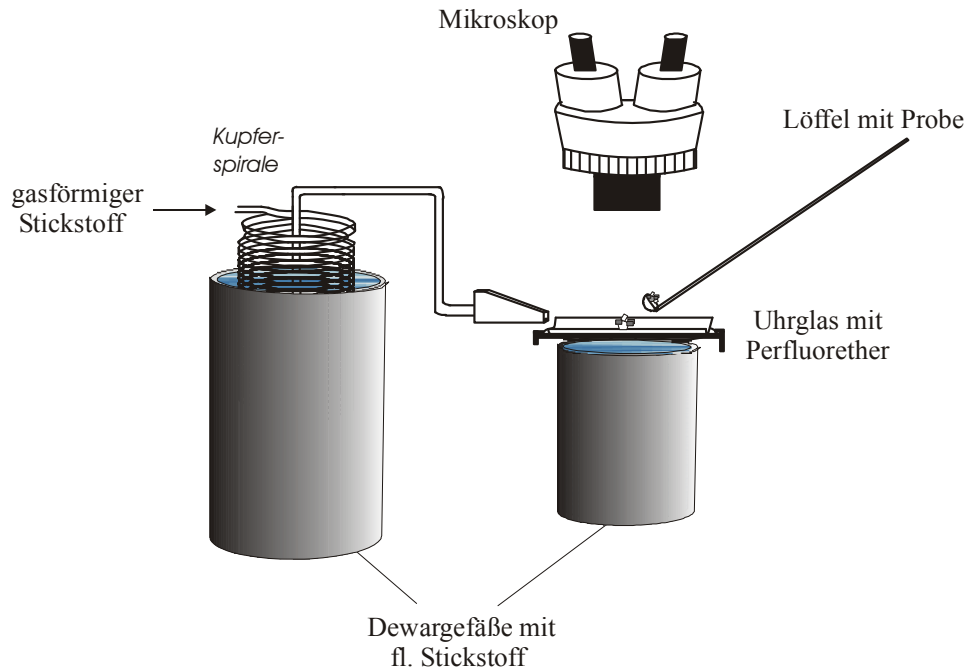


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Ammoniakanlage

## 2.2 Analytische Methoden

### 2.2.1 Einkristallpräparation

Der erste Schritt einer röntgenographischen Charakterisierung der erhaltenen Kristalle ist stets deren erfolgreiche Isolierung aus dem Reaktionsmedium mit anschließender Fixierung auf dem Goniometerkopf. Ihre hohe Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, wie auch ihre Thermolabilität, die auf den zum Teil erheblichen Ammoniakgehalt zurückzuführen ist, erfordert bei der Kristallpräparation die Anwendung einer speziellen Technik <sup>[12, 32]</sup>. Ein röntgenamorphes, transparentes und bei Temperaturen unter  $-40\text{ °C}$  zähflüssiges Perfluorpolyetheröl (Ausimont, Galden HAT 230) übernimmt hierbei sowohl die Aufgabe eines Klebstoffs, um die Kristalle am Goniometerkopf zu befestigen, als auch gleichzeitig die eines Schutzmediums. Mittels eines Mikrolöffels wird eine Probe aus dem fortwährend gekühlten Reaktionsgefäß entnommen und in das auf einem Objektträger mit Vertiefung aufgebrachte, vorgekühlte Öl eingebettet. Mit Hilfe eines Mikroskops wird ein geeignet erscheinender Kristall selektiert und unter Verwendung des Crystal Cap-Systems (Hampton Research) auf den im Stickstoffstrom gekühlten Goniometerkopf gebracht.



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der Einkristallpräparation

## 2.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Die auf diesem Wege präparierten Kristalle werden mittels Röntgenbeugung am Einkristall strukturell charakterisiert. Die entsprechenden Röntgenbeugungsexperimente werden am Image Plate Diffraction System (IPDS, Stoe & Cie, Darmstadt) durchgeführt, wobei ein externes Kühlsystem (Cryostream Controller 700, Oxford Cryosystems) die Kristalle bei  $-150\text{ °C}$  kühlt, um so deren Zersetzung zu verhindern. Die Auslesung der Reflexlagen erfolgt mittels einer Bildplatte, die mit  $\text{Eu}^{2+}$  dotiertem Bariumbromidfluorid beschichtet ist. Die durch auftreffende Röntgenstrahlung induzierte Oxidation von  $\text{Eu}^{2+}$  zu  $\text{Eu}^{3+}$  bewirkt gleichzeitig die Bildung eines Farbzentrens. Das so entstandene latente Beugungsbild wird anschließend mit einem He-Ne-Laser ( $\lambda = 632\text{ nm}$ ) abgetastet, was wiederum zur Rekombination der Farbzentren unter Reduktion von  $\text{Eu}^{3+}$  zu  $\text{Eu}^{2+}$  führt. Die Intensität der freiwerdenden Fluoreszenzstrahlung wird mittels einer Photozelle mit Photomultiplier gemessen. Sowohl die Position der auftretenden Strahlung als auch deren Intensität enthalten die zur Strukturbestimmung notwendige Information.

## 2.3 Verwendete Software

Die Datensammlung, -integration und -reduktion der am Einkristall vorgenommenen Beugungsexperimente wurde mit dem Softwarepaket des Geräteherstellers (STOE & Cie) vorgenommen. Die Strukturen wurden in allen Fällen unter Verwendung des Programmpakets SHELX97<sup>[33, 34]</sup> mittels *Direkter Methoden* gelöst und mit einem least-square Verfahren gegen  $F_0^2$  verfeinert.

Die Röntgenstrahlung wird auf ihrem Weg durch den Kristall durch verschiedene physikalische Prozesse geschwächt, was eine Absorptionskorrektur insbesondere für große und anisotrope Kristalle erforderlich macht. Lag eine genügend große Anzahl an äquivalenten Reflexen zur Bestimmung der Kristallgestalt vor, so wurde eine numerische Absorptionskorrektur mit den Programmen X-Red<sup>[35]</sup> und X-Shape<sup>[36]</sup> an den jeweiligen Datensätzen durchgeführt. Andernfalls wurde auf eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DELrefABS aus dem Programmpaket PLATON<sup>[37]</sup> zurückgegriffen.

Mit dem Program ADDSYM aus PLATON<sup>[37]</sup> wurden die Strukturen auf fehlende Symmetrie untersucht.

Zur Visualisierung der ermittelten Strukturmodelle wurde das Programm Diamond<sup>[38]</sup> herangezogen.

## 3 Spezieller Teil

### 3.1 Edukte

#### 3.1.1 Alkali-, Erdalkalimetalle und sonstige Ausgangssubstanzen

Die nachstehende Liste gibt Auskunft über Herkunft und Reinheitsgrad der verwendeten Chemikalien.

Lithium	Chemmetall, Langelsheim; Reinheit 99 %
Natrium	Laborbestand
Kalium	Merck Eurolab GmbH, Darmstadt; Reinheit 99.95 %
Rubidium	Darstellung nach der Methode von Hackspill <sup>[39]</sup>
Cäsium	Darstellung nach der Methode von Hackspill <sup>[39]</sup>
Calcium	Merck Eurolab GmbH, Darmstadt; Reinheit 99.9 %
Strontium	Sigma Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen; Reinheit 99 %
Ph <sub>4</sub> Sn	Sigma Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen; Reinheit 99 %
Ph <sub>3</sub> SnCl	Sigma Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen; Reinheit 95 %
Ph <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	Sigma Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen; Reinheit 96 %
PhSnCl <sub>3</sub>	Sigma Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen; reinheit 98 %
Ph <sub>3</sub> Sb	Sigma Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen; Reinheit 99 %
SbCl <sub>3</sub>	Laborbestand
Ph <sub>3</sub> Bi	Strem, Kehl
PhPCl <sub>2</sub>	Merck Eurolab GmbH, Darmstadt; Reinheit 98%
SnCl <sub>4</sub>	Sigma Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen; Reinheit 99 %
Sn <sub>2</sub> Ph <sub>6</sub>	Sigma Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen; Reinheit 97 %
<i>p</i> -Bromanisol	Sigma Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen; Reinheit 99 %
18-Krone-6 *	Merck Eurolab GmbH, Darmstadt
Kryptofix [2,2,2] **	Merck Eurolab GmbH, Darmstadt

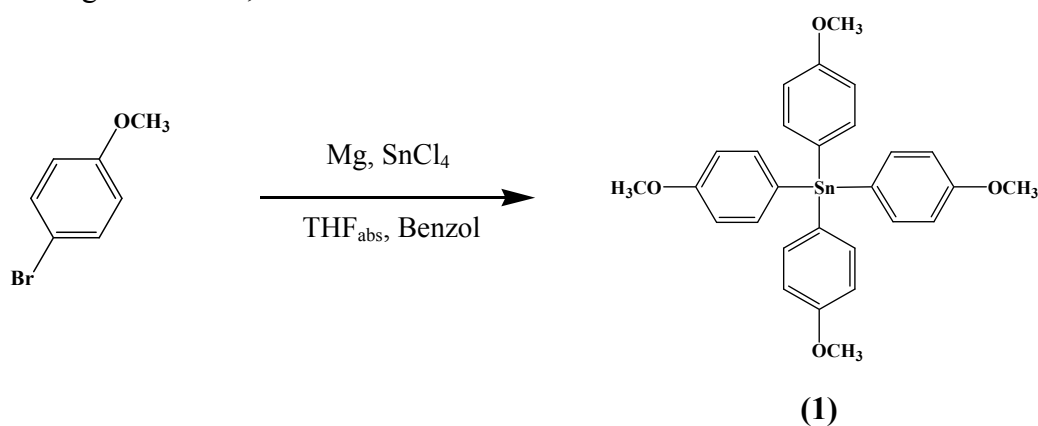
\* 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan

\*\* 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]-hexacosan

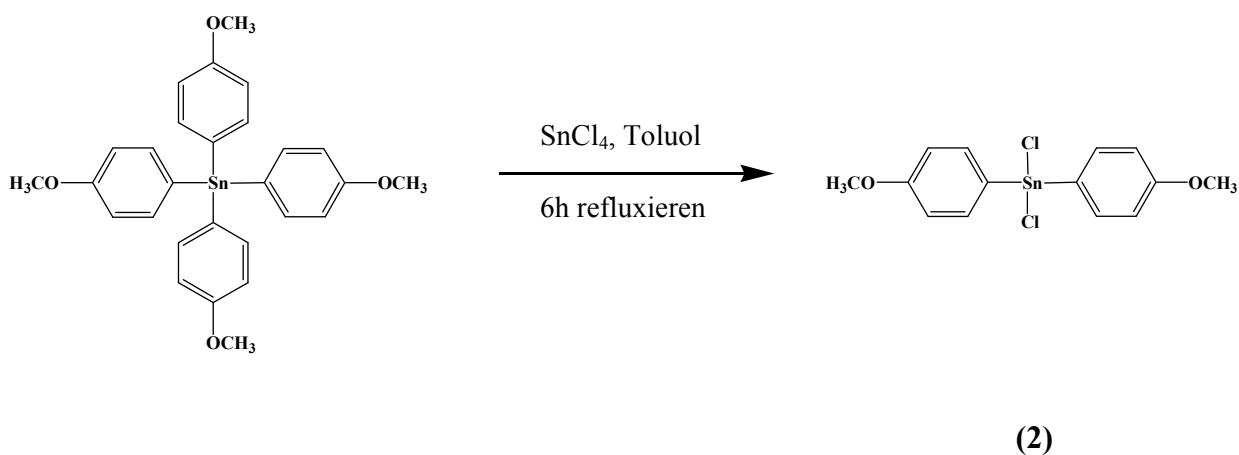
### 3.1.2 Synthese von Dianisylzinndichlorid ((PhOMe)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>)

Alle Arbeiten zur Synthese der organischen Vorstufen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt.

Zu einer gekühlten Grignardlösung, hergestellt aus *para*-Bromanisol (0.752 g, 4.02 mmol) und einem Überschuss an Magnesium (0.110 g, 4.53 mmol) in absolutem THF, wurde langsam eine Lösung von Zinntetrachlorid (0.238 g, 0.914 mmol) in Benzol gegeben. Die entstandene gelbe Reaktionsmischung wurde eine Stunde refluxiert und anschließend der Rückstand mittels eines Faltenfilters abgetrennt. Nach Abzug des Lösungsmittels und Zugabe von Ethanol begannen feine, weiße Nadeln von **1** auszukristallisieren <sup>[40]</sup>.



Zu **1** (1.00 g, 1.82 mmol) wurde eine Lösung von Zinntetrachlorid (0.491 g, 1.88 mmol) in Toluol gegeben. Die hierbei entstandene rote Reaktionsmischung wurde sechs Stunden refluxiert, das Lösungsmittel im Anschluss daran abrotiert und das Rohprodukt aus Petrolether umkristallisiert. Die erhaltenen hellroten Nadeln konnten massenspektrometrisch als **2** identifiziert werden <sup>[41]</sup>.

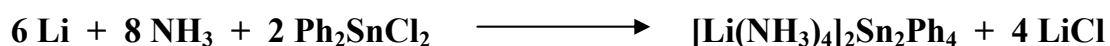


## 3.2 Organosubstituierte Polyanionen des Zinns

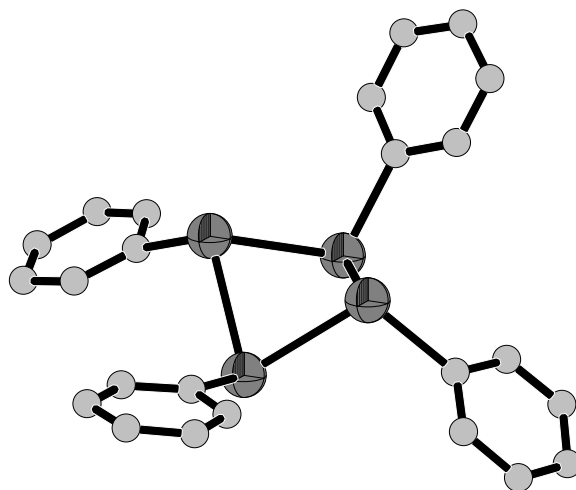
### 3.2.1 Phenylsubstituierte *catena*-Stannide

#### 3.2.1.1 Einführung

Festkörperphasen zeigen eine enorme Vielfalt anionischer Strukturvarianten. Verlässt man jedoch eine solch kompakte kationische Umgebung, so minimiert sich gleichzeitig die Anzahl existierender, stabiler Anionen. In Lösung oder auch in Solvaten, welche durch den Einbau von Lösungsmittelmolekülen in den Kristallverbund einen Zustand zwischen einer Lösung und einem Festkörper beschreiben, ist etwa die Zintl-Ionen Chemie des Zinns hauptsächlich auf Clusterionen wie  $\text{Sn}_4^{4-}$  [42],  $\text{Sn}_5^{2-}$  [22] und  $\text{Sn}_9^{3-/4-}$  [21, 43, 44] beschränkt. Verantwortlich für deren vergleichsweise hohe Stabilität ist die geringe Ladung pro Zinnatom, die durch die Ausbildung homoatomarer Bindungen gewährleistet wird. Die hochgeladenen *catena*-Ionen  $\text{Sn}_2^{6-}$  und  $\text{Sn}_5^{12-}$  oder  $\text{Sn}_5^{6-}$  Ringe sind daher nur in den festen Phase  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$  [45],  $\text{Ca}_{31}\text{Sn}_{20}$  [46] und  $\text{Na}_8\text{BaSn}_6$  [47] bekannt. Um nun Struktur motive wie Ketten und Ringe in Ammoniakaten stabilisieren zu können, musste zunächst ein Weg gefunden werden, die hohe Ladung eben solcher anionischer Spezies zu reduzieren. Eine Möglichkeit stellt die Einführung kovalent gebundener organischer Reste dar. Ein erstes Beispiel für ein phenyliertes Stannid findet sich in der Verbindung  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  [29], welche durch Reduktion von Diphenylzinnchlorid mit Lithium in flüssigem Ammoniak erhalten wurde.



Die vier Phenylliganden sorgen in der Zinnhantel für eine verringerte zweifach negative Ladung, weshalb es vermutlich gelang, dieses Anion in Form eines Ammoniakats zu isolieren. Auf der Suche nach weiteren substituierten Anionen dieser Art wurden den Alkali- und Erdalkalimetallen eine Reihe verschiedener phenylierter und alkylierter Zinnedukte zur Verfügung gestellt, wobei ein breites Spektrum stöchiometrischer Verhältnisse untersucht wurde. Mit dem *cyclo*- $\text{Sn}_4\text{Ph}_4^{4-}$  Anion (Abbildung 5) der Verbindung  $\text{Cs}_6[\text{Sn}_4\text{Ph}_4](\text{NH}_2)_2 \cdot 8\text{NH}_3$  [48] konnte dem Gebiet der substituierten Zintl-Ionen ein weiteres Anion hinzugefügt werden. Dieser phenylierte Zinnvierring stellt eine zu den neutralen Molekülen  $\text{Sb}_4\text{R}_4$  und  $\text{Bi}_4\text{R}_4$  ( $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ ) [27] isoelektronische Spezies dar.



**Abbildung 5:**  $\text{cyclo-Sn}_4\text{Ph}_4^{4-}$  in  $\text{Cs}_6[\text{Sn}_4\text{Ph}_4](\text{NH}_2)_2 \cdot 8\text{NH}_3$   
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Der Zusatz chelatisierender Reagentien ermöglicht voluminöse, kationische Gegenionen, welche die Bildung größerer Anionen induzieren sollten. Mit dem divalenten  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(18\text{-K-6})\}^{2+}$  Kation, bei welchem zwei Tetraaminlithiumkomplexe über Wasserstoffbrücken an ein Kronenethermolekül koordinieren, gelang etwa die Stabilisierung des  $\text{catena-Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  Anions in  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[18\text{-K-6}]\}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{Sn}_3\text{Ph}_6)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  [49].

Wie die erwähnten Beispiele zeigen, scheint die Einführung kovalent gebundener Phenylliganden ein wirksames Konzept zu sein, um eine moderate Ladung der Anionen zu gewährleisten und sie somit in Ammoniakaten zu stabilisieren. Über die Größe der Kationen als Variable kann dabei Einfluss auf die entstehenden Anionen genommen werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollte durch Reduktion verschiedenster Zinnedukte mit Alkali- und Erdalkalimetallen versucht werden, die Struktur motive der substituierten Polystannide zu bereichern.

### 3.2.1.2 $[\text{K}(\text{18-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$

#### *Darstellung*

Zur Darstellung der binären Phase  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  wurden 1.27 g (10.7 mmol) Zinn und 0.260 g (6.65 mmol) Kalium in einer Duranglasampulle unter Argonatmosphäre abgeschmolzen. Das Gemenge wurde mit einer Aufheizrate von 10 °C pro Stunde auf 330 °C erhitzt, 72 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend mit einer Geschwindigkeit von 20 °C pro Stunde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. 0.260 g (0.212 mmol) dieser binären Verbindung wurden zusammen mit 0.168 g (0.489 mmol)  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ , 0.011 g (1.58 mmol) Lithium und 0.260 g (0.983 mmol) 18-Krone-6 in der Argonatmosphäre eines Handschuhkastens in ein trockenes Schlenkgefäß eingewogen. Nach dem Aufkondensieren von etwa 30 ml trockenem Ammoniak erhielt man eine braune Reaktionsmischung, die fünf Wochen bei -38 °C zur Gewährleistung eines ungestörten Kristallisationsprozesses gelagert wurde. Im Anschluss daran gelang es, einen roten, thermisch instabilen Kristall zu isolieren und mittels Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren.

#### *Röntgenographische Charakterisierung*

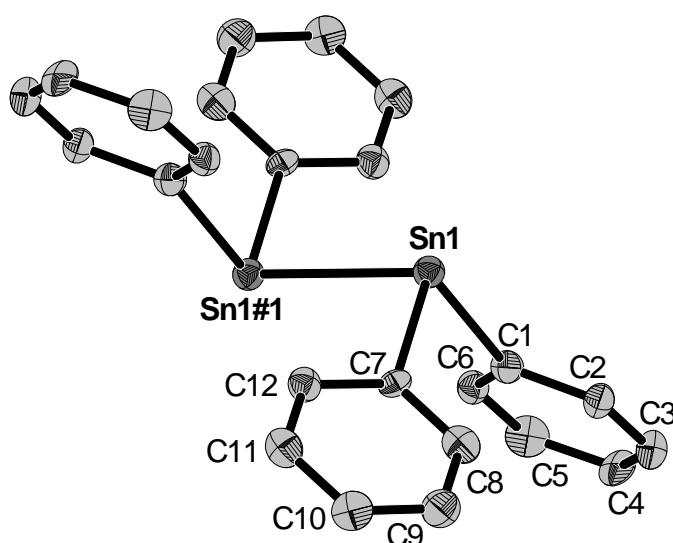
Die Indizierung der bei den Orientierungsaufnahmen erfassten Reflexe ergab eine triklinische Elementarzelle, anhand derer die Integration aller im Verlauf der röntgenographischen Messung gesammelten Reflexe erfolgte. Die Lösung der Struktur mittels *Direkter Methoden* ergab die Lage eines Zinn- und eines Kaliumatoms. Die anschließende Differenzfouriersynthese vervollständigte die asymmetrische Einheit mit der Lokalisierung von 24 leichteren Kohlenstoff-, sechs Sauerstoff- und zwei Stickstoffatomen. Allen aufgefundenen Atomen ist die Besetzung der allgemeinen Lage  $2i$  gemeinsam. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur des aufgenommenen Datensatzes mit dem Programm Platon<sup>[37]</sup> (DELrefABS) wurden die anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome zur Verfeinerung freigegeben. Die Wasserstoffatome an den Phenylringen, den Kohlenstoffatomen des Kronenethermoleküls sowie an den beiden Stickstoffatomen wurden mittels geeigneter Reitermodelle (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die Daten der Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Summenformel	$\text{Sn}_2\text{K}_2\text{N}_4\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_{12}$
Molekulargewicht [g/mol]	1220.804
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	0.2 x 0.15 x 0.10
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	
$a$ [Å]	11.268(2)
$b$ [Å]	11.621(2)
$c$ [Å]	12.500(2)
$\alpha$ [°]	79.41(2)
$\beta$ [°]	72.21(2)
$\gamma$ [°]	74.27(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1491.1(4)
Z	1
Detektorabstand [mm]	70
$\varphi$ -Bereich [°]	0 - 360
$\varphi$ -Inkrement [°]	1.5
Belichtungszeit [min]	12
Dichte [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	1.360
Temperatur [K]	123(2)
Absorptionskorrektur	DELrefABS <sup>[37]</sup>
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.032
F (000)	630
$\theta$ - Bereich [°]	2.23 - 26.03
Gesamtzahl der Reflexe	6444
Zahl der unabhängigen Reflexe	4382
$R_{\text{int}}$	0.0532
Vollständigkeit gegenüber $\theta$ [%]	74.6
Parameter	331
Restraints	0
GooF	0.733
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$
Wellenlänge [Å]	0.71073
Monochromator	Graphit
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0386
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0653
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0787
$wR_2$ (alle Reflexe)	0.0733
Restelektronendichte [ $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	0.412/−0.455

**Tabelle 1.** Kristalldaten zur Strukturbestimmung von  $[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$

## Strukturbeschreibung

Die Elementarzelle beinhaltet eine Formeleinheit der Verbindung. Die anionische Komponente in  $[\text{K}(\text{18-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ , das zweikernige  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$  Ion, generiert sich durch Inversion aus dem  $\text{SnPh}_2$ -Fragment der asymmetrischen Einheit. Abbildung 6 zeigt den räumlichen Aufbau des Anions, der entscheidend durch die Raumbeanspruchung der Phenylringe geprägt wird. Als energetisch günstigste Anordnung zeigt sich daher eine *trans*-Konformation. Ein mittlerer Torsionswinkel von  $180^\circ$  ergibt sich als Folge der bereits erwähnten Symmetriebeziehungen innerhalb der anionischen Spezies.



**Abbildung 6:**  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$  Anion in  $[\text{K}(\text{18-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$   
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

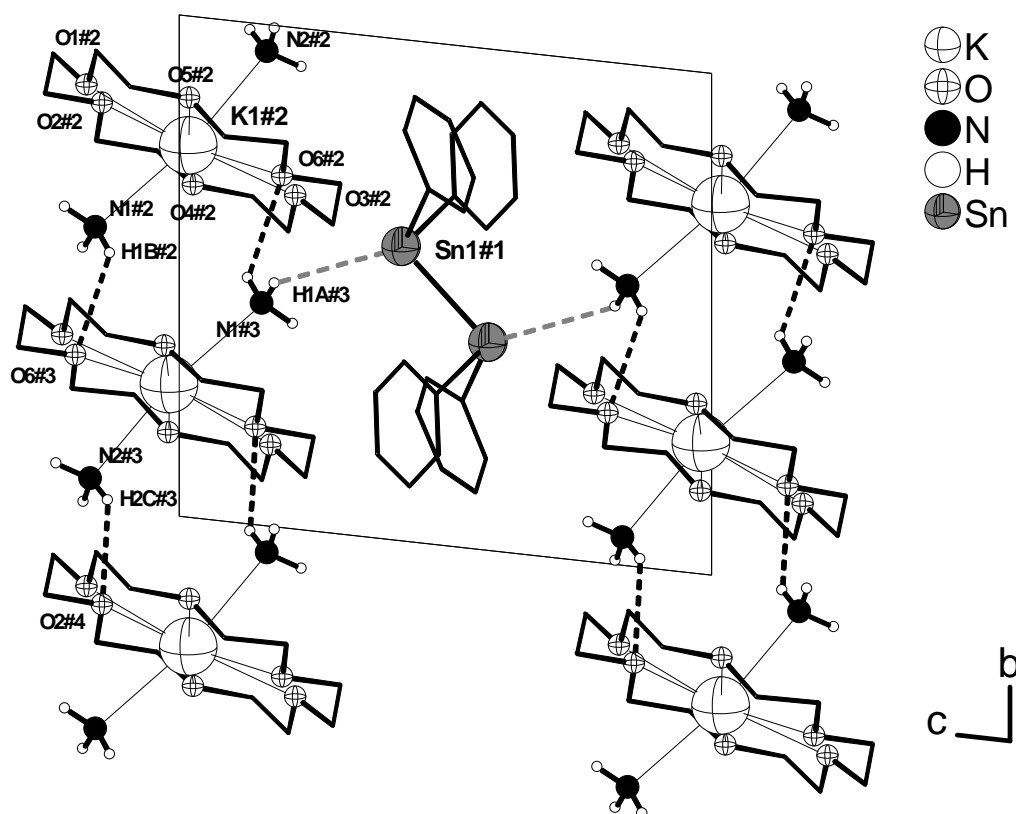
**Abstände [Å] und Winkel [°] innerhalb des Anions:**  $\text{Sn1} - \text{Sn1\#1} = 2.909(1)$ ,  $\text{Sn1} - \text{C1} = 2.251(3)$ ,  $\text{C1} - \text{C2} = 1.423(8)$ ,  $\text{C2} - \text{C3} = 1.370(8)$ ,  $\text{C3} - \text{C4} = 1.397(8)$ ,  $\text{C4} - \text{C5} = 1.396(9)$ ,  $\text{C5} - \text{C6} = 1.401(9)$ ,  $\text{C6} - \text{C1} = 1.408(7)$ ,  $\text{Sn1} - \text{C7} = 2.264(5)$ ,  $\text{C7} - \text{C8} = 1.377(8)$ ,  $\text{C8} - \text{C9} = 1.426(7)$ ,  $\text{C9} - \text{C10} = 1.379(9)$ ,  $\text{C10} - \text{C11} = 1.404(9)$ ,  $\text{C11} - \text{C12} = 1.418(7)$ ,  $\text{C12} - \text{C7} = 1.417(8)$ ;  $\text{Sn1\#1} - \text{Sn1} - \text{C1} = 97.9(1)$ ,  $\text{Sn1\#1} - \text{Sn1} - \text{C7} = 96.9(1)$ ,  $\text{C1} - \text{Sn1} - \text{C7} = 96.4(2)$ .

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome:  $\#1 = 1-x, 1-y, 1-z$ .

Im Folgenden sollen am Beispiel des  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$  Ions, stellvertretend für alle in dieser Arbeit beschriebenen phenylierten *catena*-Polystannide, die vorliegenden Ladungsverhältnisse ausführlich analysiert werden. Jedes Zinnatom bildet neben einer Bindung zum jeweils anderen Zinnatom zwei kovalente Bindungen zu den organischen Resten aus. Die (8-N)-Regel <sup>[31]</sup> (N = Bindigkeit) postuliert auf Grund dieser Dreibindigkeit eine Valenzelektronenzahl von fünf für das Zinn, also die Existenz eines freien Elektronenpaares an jedem Zinnatom. Die Stellung des Elementes Zinn in der vierten Hauptgruppe des Periodensystems fordert somit eine zweifach negative Ladung des Anions. Die

Ladungsverhältnisse innerhalb von Zintl-Ionen korrelieren in der Regel gut mit den darin gemessenen Abständen. So zeigt sich im  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$  Ion mit einem Sn-Sn Abstand von 2.909(1) Å eine deutliche Bindungsaufweitung gegenüber dem Abstand in der Elementmodifikation des  $\alpha$ -Zinns (2.810 Å) <sup>[50]</sup>, hervorgerufen durch die Coulomb-Abstoßung zwischen beiden Zinnatomen als Träger je einer negativen Formalladung. Bekannt sind derartige elongierte Bindungen auch bei anderen Polystannidionen wie etwa  $\text{Sn}_9^{4-}$  <sup>[21]</sup>, hier liegen die Werte im Bereich von 2.928(6) Å bis 3.308(5) Å,  $\text{Sn}_5^{2-}$  <sup>[22]</sup> mit Abständen von 2.85 Å bis 3.10 Å und  $\text{Sn}_4^{4-}$  (2.9308(8) Å - 2.9633(8) Å (Abschnitt 3.4.2)). Weitere Abstände und Winkel innerhalb der phenylierten Zinnhantel  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$  sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 6 auflistet.

Als kationisches Gegengewicht existieren Kaliumionen, eingebunden im Zentrum eines Kronenethermoleküls. Zur Vervollständigung ihrer Koordinationssphäre binden die Kationen zwei Ammoniakmoleküle, die sich von Ober- und Unterseite der durch das Kronenethermolekül aufgespannten Ebene nähern. Dazugehörige Abstände sind der Bildunterschrift zu Abbildung 7 entnehmbar. Der Strukturausschnitt aus Abbildung 7 soll alle in der Verbindung auftretenden Wechselwirkungen veranschaulichen. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den an den Stickstoffatomen gebundenen Wasserstoffatomen und den als Protonenakzeptoren fungierenden Sauerstoffatomen der Kronenethermoleküle führt zu einer Verknüpfung zu unendlichen kationischen  $^1_\infty[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2\}^+]$  Strängen. Sie richten sich parallel zur kristallographischen [110] Richtung aus. Überprüft wurden diese Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Platon Programm für Windows. Für ihre Existenz sprechen zudem die untersuchten Abstands- und Winkelkriterien (Tabelle 2). Zwischen den Kaliumkationen und den  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$  Anionen sind keine direkten Kontakte zu beobachten. Dennoch liegen die ionischen Substrukturen nicht völlig isoliert voneinander vor sondern bilden gleichermaßen Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen aus. Dem Sn-Atom kommt dabei die Rolle des Protonenakzeptors zu. Der Abstand zwischen dem Protonendonator, N1#3, und Sn1#1 beträgt 4.065(5) Å. Der H1A#3-Sn1#1 Abstand ist mit 3.34 Å etwas kürzer als die Summe der van der Waals Radien ( $W(\text{H}) = 1.2 \text{ Å}$ ,  $W(\text{Sn}) = 2.2 \text{ Å}$ ), weshalb wohl zumindest von schwachen Wasserstoffbrückenbindungen gesprochen werden kann. Für den Winkel N1#3-H1A#3-Sn1#1 wurde der Wert 140.4 ° ermittelt.



**Abbildung 7:** Strukturausschnitt der Verbindung  $[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ ; Projektion auf die  $bc$ -Ebene; keine Darstellung der Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen.

**K – O Abstände [Å]:** K1#2 – O1#2 = 2.282(4), K1#2 – O2#2 = 2.797(4), K1#2 – O3#2 = 2.825(4), K1#2 – O4#2 = 2.825(5), K1#2 – O5#2 = 2.907(5), K1#2 – O6#2 = 2.780(5); **K – N Abstände [Å]:** K1#2 – N2#2 = 2.836(5), K1#2 – N1#2 = 2.852(4).

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $1-x, 1-y, 1-z$ ; #2 =  $-x, 1-y, 1-z$ ; #3 =  $x, y, 1+z$ ; #4 =  $1-x, -y, 1-z$ .

D-H...A	d (H...A) [Å]	d (D...A) [Å]	DHA [°]
N1#2–H1B#2–O6#3	2.55	3.234(6)	134.0
N2#3–H2C#3–O2#4	2.52	3.248(7)	139.4
N1#3–H1A#3–Sn1#1	3.34	4.065(5)	140.4

**Tabelle 2.** Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ ;  $W(\text{H}) = 1.2 \text{ \AA}$ ,  $W(\text{Sn}) = 2.2 \text{ \AA}$   
Symmetrieoperationen: #1 =  $1-x, 1-y, 1-z$ ; #2 =  $-x, 1-y, 1-z$ ; #3 =  $x, y, 1+z$ ; #4 =  $1-x, -y, 1-z$ .

Das  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$  Anion konnte bereits 1997 von Herbert Jacobs und seinen Mitarbeitern in der Verbindung  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  [29] charakterisiert werden. Ein Vergleich der Anionen beider Verbindungen hinsichtlich ihrer geometrischen Daten zeigt sehr gute Übereinstimmung. So findet man im  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$  Anion der Verbindung  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  sowohl Torsionswinkel nahe  $180^\circ$ , also ebenfalls eine gestaffelte Konformation, als auch mit  $2.905 \text{ \AA}$  signifikant längere Sn-Sn Abstände als im  $\alpha\text{-Sn}$ . Zur Einbindung dieser anionischen Spezies in eine

stabile Kristallstruktur dienen in beiden Verbindungen Alkalimetallkationen, deren Volumina durch eine Solvathülle bzw. durch Komplexierung mittels 18-K-6 vergrößert wurden.

### 3.2.1.3 [Na(18-K-6)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub>

#### *Darstellung*

Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (0.125 g, 0.364 mmol), elementares Natrium (0.025 g, 1.09 mmol) und 18-K-6 (0.230 g, 0.870 mmol) wurden im Argongegenstrom in einem Schlenkgefäß vorgelegt. Die nach Zugabe von etwa 30 ml Ammoniak blaue Reaktionsmischung verfärbte sich im Laufe einer Woche rot. Nach weiteren zwei Wochen hatte sich die Lösung über einem roten Bodensatz vollständig entfärbt. Nach etlichen Monaten Lagerung bei -38 °C konnte ein schillernder, roter Kristall präpariert und auf dem IPDS vermessen werden.

#### *Röntgenographische Charakterisierung*

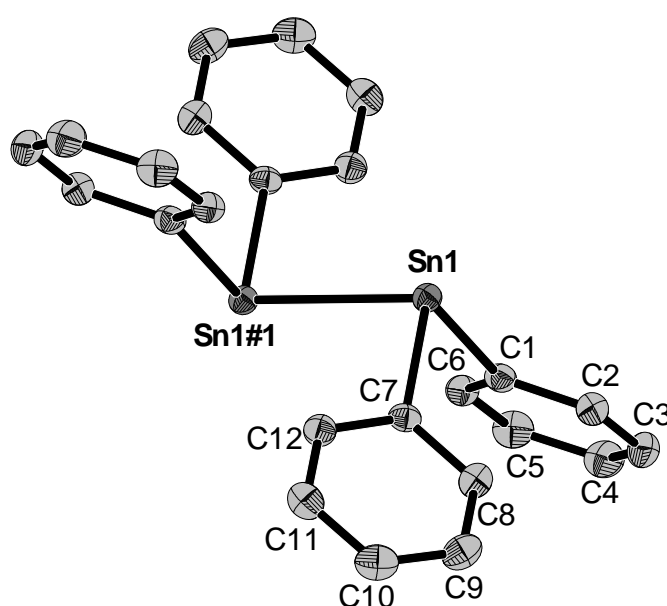
Die bei den Orientierungsaufnahmen detektierten Reflexe konnten anhand einer triklinen Elementarzelle indiziert werden. Die Strukturlösung erfolgte mittels *Direkter Methoden* in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *P* $\bar{1}$  und ergab eine Zinn- sowie eine Natriumlage. Einer sich anschließenden Differenzfouriersynthese konnten weiterhin die Lagen von 24 Kohlenstoffatomen, sechs Sauerstoffatomen und zwei Stickstoffatomen entnommen werden. Alle im Strukturmodell enthaltenen Atome besetzen die allgemeine Lage *2i*. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur des aufgenommenen Datensatzes mit dem Programm Platon (DELrefABS) <sup>[37]</sup> wurden die Auslenkungsparameter zur anisotropen Verfeinerung freigegeben. Sämtliche in der Verbindung enthaltenen Wasserstoffatome wurden mit entsprechenden Reitermodellen geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die Daten der Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Summenformel	$\text{Sn}_2\text{Na}_2\text{N}_4\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_{12}$
Molekulargewicht [g/mol]	1188.584
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	0.4 x 0.3 x 0.3
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	
$a$ [Å]	11.304(1)
$b$ [Å]	11.671(1)
$c$ [Å]	12.210(1)
$\alpha$ [°]	76.42(3)
$\beta$ [°]	72.51(2)
$\gamma$ [°]	70.75(1)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1434.0(4)
$Z$	1
Detektorabstand [mm]	60
$\varphi$ -Bereich [°]	0-360
$\varphi$ -Inkrement [°]	0.8
Belichtungszeit [min]	10
Dichte [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	1.409
Temperatur [K]	123(2)
Absorptionskorrektur	DELrefABS <sup>[37]</sup>
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.946
F (000)	628
$\theta$ - Bereich [°]	2.30 - 27.94
Gesamtzahl der Reflexe	23975
Zahl der unabhängigen Reflexe	6303
$R_{\text{int}}$	0.0413
Vollständigkeit gegenüber $\theta$ [%]	91.5
Parameter	331
Restraints	0
GooF	1.028
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$
Wellenlänge [Å]	0.71073
Monochromator	Graphit
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0241
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0600
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0303
$wR_2$ (alle Reflexe)	0.0631
Restelektronendichte [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	0.852/-0.406

**Tabelle 3.** Kristalldaten zur Strukturbestimmung von  $[\text{Na}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$

## Strukturbeschreibung

Die Verbindung ist isotyp zu  $[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  (Abschnitt 3.2.1.2). Die asymmetrische Einheit beinhaltet demnach ebenfalls ein  $\text{SnPh}_2$ -Fragment, zwei Ammoniakmoleküle sowie ein Kronenethermolekül – nun mit einem darin komplexierten Natriumkation. In der Elementarzelle ist eine Formeleinheit der Verbindung enthalten. Sämtliche das Anion charakterisierenden Abstände und Winkel sind der Bildunterschrift zu Abbildung 8 zu entnehmen. Auf eine detaillierte strukturelle Beschreibung von  $[\text{Na}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  soll auf Grund der vorliegenden Isotypie zu  $[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  verzichtet werden.



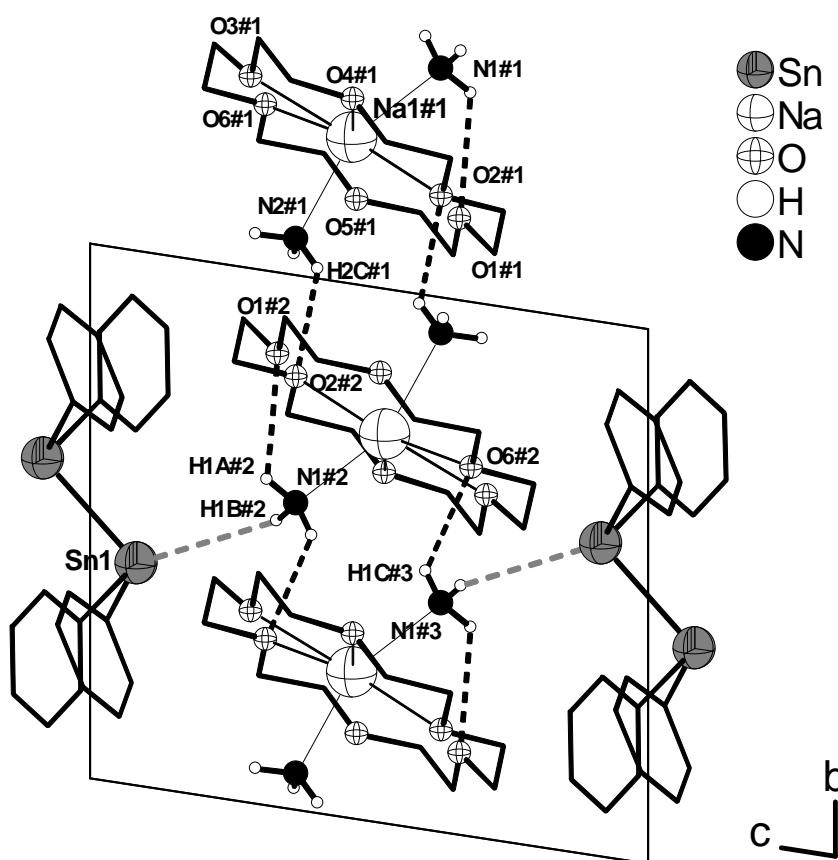
**Abbildung 8:**  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$  Anion in  $[\text{Na}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$   
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

**Abstände [Å] und Winkel [°] innerhalb des Anions:**  $\text{Sn1} - \text{Sn1\#1} = 2.9107(3)$ ,  $\text{Sn1} - \text{C1} = 2.259(2)$ ,  $\text{C1} - \text{C2} = 1.409(3)$ ,  $\text{C2} - \text{C3} = 1.401(3)$ ,  $\text{C3} - \text{C4} = 1.392(3)$ ,  $\text{C4} - \text{C5} = 1.397(3)$ ,  $\text{C5} - \text{C6} = 1.406(3)$ ,  $\text{C6} - \text{C1} = 1.412(3)$ ,  $\text{Sn1} - \text{C7} = 2.249(2)$ ,  $\text{C7} - \text{C8} = 1.411(3)$ ,  $\text{C8} - \text{C9} = 1.399(3)$ ,  $\text{C9} - \text{C10} = 1.396(3)$ ,  $\text{C10} - \text{C11} = 1.391(3)$ ,  $\text{C11} - \text{C12} = 1.403(3)$ ,  $\text{C12} - \text{C7} = 1.410(3)$ ;  $\text{Sn1\#1} - \text{Sn1} - \text{C1} = 97.60(5)$ ,  $\text{Sn1\#1} - \text{Sn1} - \text{C7} = 96.53(5)$ ,  $\text{C1} - \text{Sn1} - \text{C7} = 96.70(7)$ .

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome:  $1-x, 1-y, 2-z$ .

Mit  $1.16 \text{ \AA}$  (KoZ 6) ist der Ionenradius des Natriums deutlich kleiner als der seines höheren Gruppenhomologen ( $1.52 \text{ \AA}$  bei KoZ 6). Infolgedessen ist das  $\text{Na}^+$  Ion innerhalb der Molekülebene des Kronenethers aus dem Zentrum ausgelenkt, was sich in deutlich unterschiedlichen Na-O Abständen widerspiegelt. Die genauen Werte aller Na-O Abstände sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 9 aufgereiht und sprechen für die Ausbildung von vier starken Kontakten des  $\text{Na}^+$ -Kations  $\text{Na1\#1}$  zu den Sauerstoffatomen  $\text{O2\#1}$ ,  $\text{O4\#1}$ ,  $\text{O3\#1}$

und O6#1. Zwei symmetrieunabhängige Stickstoffatome sorgen für die Absättigung der Koordinationssphäre des Kations und übernehmen gleichzeitig die Rolle von Protonendonoren innerhalb derjenigen Wasserstoffbrücken, die für die Bildung der kationischen Stränge verantwortlich sind. Diese kationischen Einheiten, die in der Elementarzelle den Raum zwischen den  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$  Anionen einnehmen, werden in der hier diskutierten Verbindung durch drei symmetrieunabhängige Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut. Überprüft wurden diese Wechselwirkungen mit dem Platon Programm für Windows. Diesbezüglich relevante Abstände und Winkel befinden sich in Tabelle 4.



**Abbildung 9:** Strukturausschnitt der Verbindung  $[\text{Na}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ ; Projektion auf die  $bc$ -Ebene; keine Darstellung der Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen.

**Na – O Abstände [Å]:** Na1#1 – O1#1 = 3.042(2), Na1#1 – O2#1 = 2.690(2), Na1#1 – O3#1 = 2.530(2), Na1#1 – O4#1 = 2.530(2), Na1#1 – O5#1 = 3.278(2), Na1#1 – O6#1 = 2.790(3); **Na – N Abstände [Å]:** Na1#1 – N1#1 = 2.432(2), Na1#1 – N2#1 = 2.387(3).

Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $x, 1+y, z$ ; #2 =  $1-x, 1-y, 1-z$ ; #3 =  $1+x, y, z$ .

<b>D-H...A</b>	<b>d (H...A) [Å]</b>	<b>d (D...A) [Å]</b>	<b>DHA [°]</b>
N2#1-H2C#1-O2#2	2.56	3.300(3)	139.1
N1#2-H1A#2-O1#2	2.60	3.153(3)	120.0
N1#3-H1C#3-O6#2	2.54	3.251(2)	135.4
N1#2-H1B#2-Sn1	3.27	4.186(2)	147.7

**Tabelle 4.** Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{Na}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ ;  $W(\text{H}) = 1.2 \text{ \AA}$ ,  $W(\text{Sn}) = 2.2 \text{ \AA}$   
Symmetrieoperationen: #1 = x, 1+y, z; #2 = 1-x, 1-y, 1-z; #3 = 1+x, y, z.

Nach dem van der Waals Kriterium kann auch hier das Auftreten einer zweiten Sorte elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den beiden ionischen Komponenten der Verbindung, mit einem gemessenen Proton-Akzeptor (H1B#2-Sn1) Abstand von 3.27 Å, angenommen werden. Der zugehörige Protonendonator-Akzeptor (N1#2-Sn1) Abstand beträgt 4.186(2) Å, für den Winkel N1#2-H1B#2-Sn1 wurde der Wert 147.7 ° ermittelt.

### 3.2.1.4 $\{\text{Ca}(\text{NH}_3)_7\}[\text{Sn}_3\text{Ph}_6]_2 \cdot 7\text{NH}_3$

#### *Darstellung*

Das Edukt  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  (0.079 g, 0.229 mmol) wurde zusammen mit einem fünffachen Überschuss an Calcium (0.049 g, 1.23 mmol) in einem trockenen Schlenkgefäß vorgelegt. Nachdem etwa 20 ml Ammoniak darauf kondensiert worden waren, erhielt man zunächst eine braune Reaktionsmischung, die innerhalb von drei bis fünf Tagen eine orange Farbe annahm. Nach vier Monaten konnte das Wachstum oranger, quaderförmiger Kristalle an der Glaswand festgestellt werden, von denen ein geeignet erscheinender isoliert und röntgenographisch vermessen wurde.

#### *Röntgenographische Charakterisierung*

Die Strukturlösung der Verbindung gelang in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1$  und ergab die Lagen von sechs Zinn- und zwei Calciumatomen. Anhand der Maxima einer sich anschließenden Differenzfouriersynthese konnten die Lagen aller Kohlenstoffatome der an den Zinnatomen gebundenen Phenylringe sowie 21 Stickstoffatome lokalisiert werden. Alle Atome der asymmetrischen Einheit besetzen die allgemeine Position  $2a$ . Nach einer empirischen Absorptionskorrektur des Datensatzes und anisotroper Verfeinerung aller aufgefundenen Atome wurden die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen und an den das Calcium koordinierenden Stickstoffatomen mittels geeigneter Reitermodelle (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der freien Ammoniakmoleküle konnten hingegen nicht lokalisiert werden. Die Verfeinerung des Datensatzes unter Berücksichtigung racemischer Verzwilligung ergab den Anteil einer zweiten Domäne mit 45 %.

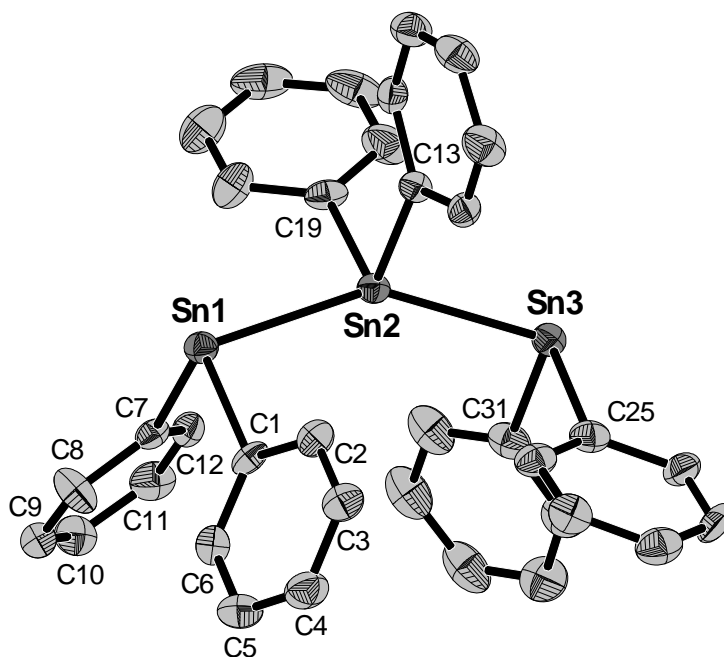
Tabelle 5 enthält Angaben zur Datensammlung sowie zur Strukturlösung und -verfeinerung.

Summenformel	$\text{Sn}_6\text{Ca}_2\text{N}_{14}\text{C}_{72}\text{H}_{123}$
Molekulargewicht [g/mol]	1977.294
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	0.5 x 0.2 x 0.2
Kristallfarbe	orange
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1$
Zellparameter	
$a$ [Å]	11.4410(9)
$b$ [Å]	39.607(2)
$c$ [Å]	11.6547(8)
$\beta$ [°]	118.298(8)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4650.1(6)
$Z$	2
Detektorabstand [mm]	70
$\varphi$ -Bereich [°]	0-360
$\varphi$ -Inkrement [°]	0.4
Belichtungszeit [min]	1
Dichte [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	1.473
Temperatur [K]	123
Absorptionskorrektur	DELrefABS <sup>[37]</sup>
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.744
F (000)	2060
$\theta$ - Bereich [°]	2.12 - 25.89
Gesamtzahl der Reflexe	17714
Zahl der unabhängigen Reflexe	13799
$R_{\text{int}}$	0.0459
Vollständigkeit gegenüber $\theta$ [%]	86.9
Parameter	980
Restraints	1
GooF	1.073
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$
Wellenlänge [Å]	0.71073
Monochromator	Graphit
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0356
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.1020
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0401
$wR_2$ (alle Reflexe)	0.1125
Restelektronendichte [ $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	1.404/-0.823

**Tabelle 5.** Kristalldaten zur Strukturbestimmung von  $\{[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{Sn}_3\text{Ph}_6]\}_2 \cdot 7\text{NH}_3$

## Strukturbeschreibung

Als Strukturelemente der asymmetrischen Einheit treten zwei  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  Anionen, zwei kationische  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7]^{2+}$  Komplexe, sowie sieben Moleküle Kristallammoniak auf. In der Elementarzelle sind zwei Formeleinheiten der Verbindung enthalten. Abbildung 10 zeigt eines der beiden kristallographisch unabhängigen  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  Anionen. Es stellt, ausgehend vom zweikernigen  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$  Ion, (Abschnitt 3.2.1.2; 3.2.1.3) eine um eine weitere  $\text{SnPh}_2$ -Einheit verlängerte Spezies dar und konnte bereits in der Verbindung  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[18\text{-Krone-6}]\}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{Sn}_3\text{Ph}_6)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  [49] als anionische Komponente charakterisiert werden.

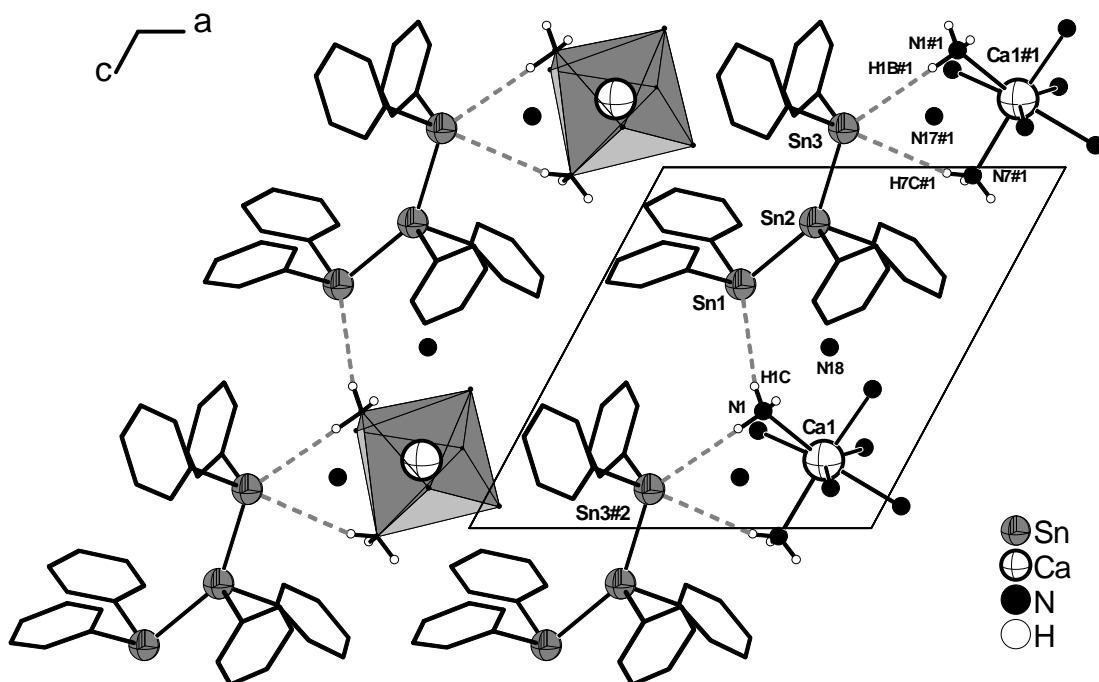


**Abbildung 10:**  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  Anion in der Verbindung  $\{[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{Sn}_3\text{Ph}_6]\}_2 \cdot 7\text{NH}_3$   
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

**Abstände [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°] innerhalb des Anions** (die analogen Werte des zweiten  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  Anions der asymmetrischen Einheit stehen in eckigen Klammern):  $\text{Sn1} - \text{Sn2} = 2.8926(7)$  [2.8635(8)],  $\text{Sn2} - \text{Sn3} = 2.8665(8)$  [2.8936(7)],  $\text{Sn1} - \text{C1} = 2.229(7)$  [2.223(8)],  $\text{C1} - \text{C2} = 1.44(1)$  [1.39(1)],  $\text{C2} - \text{C3} = 1.38(2)$  [1.37(2)],  $\text{C3} - \text{C4} = 1.40(2)$  [1.37(2)],  $\text{C4} - \text{C5} = 1.42(1)$  [1.38(2)],  $\text{C5} - \text{C6} = 1.39(1)$  [1.37(1)],  $\text{C6} - \text{C1} = 1.40(1)$  [1.42(1)],  $\text{Sn1} - \text{C7} = 2.233(7)$  [2.226(8)],  $\text{Sn2} - \text{C19} = 2.205(7)$  [2.205(7)],  $\text{Sn2} - \text{C13} = 2.204(7)$  [2.219(7)],  $\text{Sn3} - \text{C25} = 2.223(8)$  [2.218(8)],  $\text{Sn3} - \text{C31} = 2.225(8)$  [2.231(7)];  $\text{C1} - \text{Sn1} - \text{C7} = 98.2(3)$  [98.0(3)],  $\text{C13} - \text{Sn2} - \text{C19} = 98.9(3)$  [96.9(3)],  $\text{C25} - \text{Sn3} - \text{C31} = 98.1(3)$  [99.0(3)];  $\text{C7} - \text{Sn1} - \text{Sn2} - \text{C13} = 172.2(3)$  [179.4(3)],  $\text{C1} - \text{Sn1} - \text{Sn2} - \text{C19} = 171.0(2)$  [179.1(3)],  $\text{C19} - \text{Sn2} - \text{Sn3} - \text{C25} = 178.2(2)$  [156.5(3)],  $\text{C13} - \text{Sn2} - \text{Sn3} - \text{C31} = 179.2(3)$  [164.7(2)].

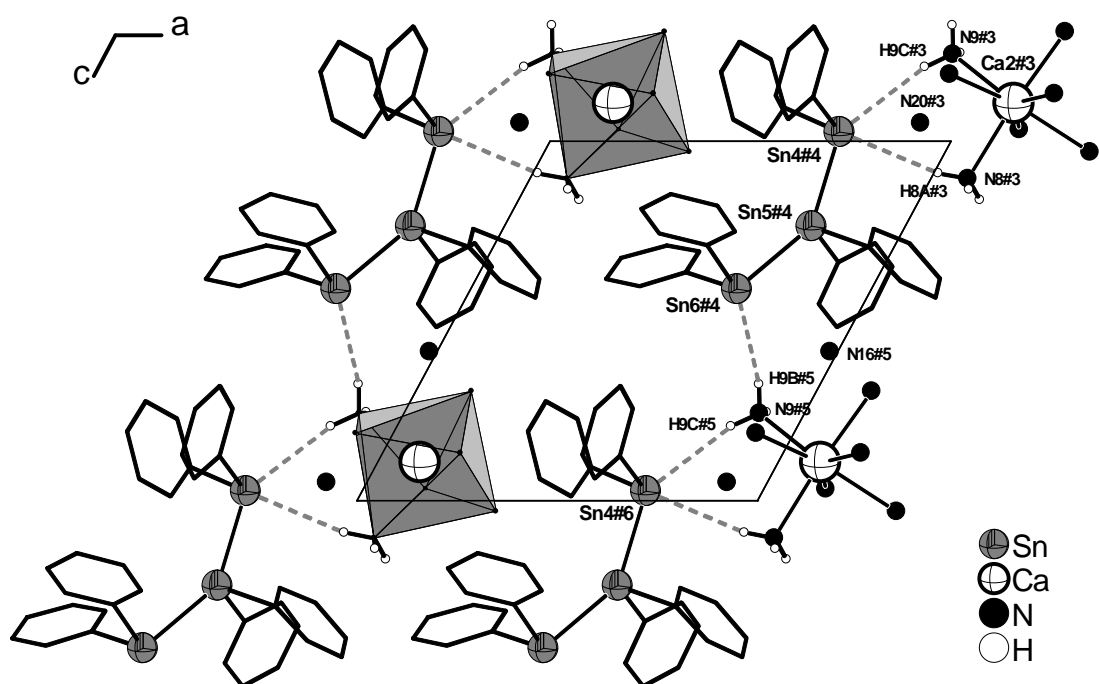
Drei Zinnatome bilden das leicht gebogene Rückgrat ( $\text{Sn1} - \text{Sn2} - \text{Sn3} = 147.20(2)^\circ$  [147.40(2)°]) des Anions. Jedes dieser Zinnatome trägt zwei kovalent gebundene Phenylreste, weshalb sich für das gesamte Molekül eine, aus energetischer Sicht günstige, *all trans*-Konformation ergibt. Die mittleren Torsionswinkel der beiden unabhängigen Anionen

in  $\{[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{Sn}_3\text{Ph}_6]\}_2 \cdot 7\text{NH}_3$  nehmen die Werte 176.055 Å und 175.263 Å an. Ein Vergleich der wichtigsten Abstände und Winkel beider Anionen kann anhand der Bildunterschrift zu Abbildung 10 angestellt werden. Im  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  Anion der Verbindung  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[18\text{-Krone-6}]\}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{Sn}_3\text{Ph}_6)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  sind die Sn-Sn Abstände mit den Werten 2.8669(8) Å und 2.8719(8) Å einander sehr ähnlich, was der gleichmäßigen Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls zugeschrieben wurde. Die Bindungsaufweitung gegenüber den im  $\alpha\text{-Sn}$  gemessenen Abständen erklärt sich aus der Coulomb-Abstoßung der beiden formal negativ geladenen, terminalen Zinnatome. Da nun diese Ladungsträger im  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  Anion nicht direkt benachbart sind, verringert sich der Einfluss abstoßender Kräfte auf die Sn-Sn Bindungen. Die  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$  Ionen der Verbindungen  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  <sup>[29]</sup>,  $[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  (Abschnitt 3.2.1.2) und  $[\text{Na}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  (Abschnitt 3.2.1.3) zeigen folglich mit 2.905 Å, 2.909(1) Å und 2.9107(3) Å längere Abstände zwischen den Zinnatomen. In  $\{[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{Sn}_3\text{Ph}_6]\}_2 \cdot 7\text{NH}_3$  fallen nun innerhalb beider Anionen der asymmetrischen Einheit unterschiedliche Sn-Sn Längen auf. So ähnelt einer der beiden Abstände mit 2.8926(7) Å [2.8936(7) Å] solchen für das  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$  Ion charakteristischen Werten, wohingegen der zweite Abstand mit 2.8665(8) Å [2.8635(8) Å] gut mit den Abständen in  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[18\text{-Krone-6}]\}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{Sn}_3\text{Ph}_6)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  übereinstimmt. Auf der Suche nach einer möglichen Erklärung werden die Wechselwirkungen zwischen den Ionen genauer untersucht. Direkte ionische Kontakte zwischen den  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  Ionen und den homoleptischen  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7]^{2+}$  Komplexen, in denen die Koordinationssphäre der Erdalkalimetallkationen mit sieben Ammoniakmolekülen nahezu abgesättigt ist, werden nicht beobachtet. Stattdessen kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen bestimmten Amminliganden und den endständigen Zinnatomen der Anionen. Als Kriterien für das Vorliegen solcher N-H...Sn Wasserstoffbrücken wurden, wie bereits in den Abschnitten 3.2.1.2 und 3.2.1.3, eine Unterschreitung der Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff (1.2 Å) und Zinn (2.2 Å), sowie die Ausbildung eines möglichst linearen N-H-Sn Winkels herangezogen. Tabelle 6 fasst alle Abstände und Winkel der Wasserstoffbrücken, die zu beiden symmetrieunabhängigen Anionen ausgebildet werden, zusammen. Die aus dieser Verknüpfung beider Ionensorten resultierenden unendlichen Ketten, die entlang der c-Achse verlaufen, sind in Abbildung 11 und Abbildung 12 illustriert. Da an den freien Ammoniakmolekülen keine Wasserstoffatome lokalisiert werden konnten, wurden die entsprechenden Stickstoff-Zinn Abstände begutachtet. Vier Stickstoffatome, die Abstände zu formal negativ geladenen Zinnatomen im Bereich von 3.963(9) Å bis 4.08(1) Å zeigen, kommen dabei als mögliche Protonendonoren in Betracht.



**Abbildung 11:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen  $[\text{Ca}(1)(\text{NH}_3)_7]^{2+}$  Kationen und  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  Anionen (mit Sn1, Sn2, Sn3) führen zur Ausbildung unendlicher Stränge entlang  $c$ ; Projektion auf die  $ac$ -Ebene.

Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $x, y, z-1$ ; #2 =  $x, y, 1+z$ .



**Abbildung 12:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen  $[\text{Ca}(2)(\text{NH}_3)_7]^{2+}$  Kationen und  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  Anionen (mit Sn4, Sn5, Sn6) führen zur Ausbildung unendlicher Stränge entlang  $c$ ; Projektion auf die  $ac$ -Ebene.

Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3 =  $2-x, 0.5+y, -z$ ; #4 =  $1-x, 0.5+y, 1-z$ ; #5 =  $2-x, 0.5+y, 1-z$ ; #6 =  $1-x, 0.5+y, 2-z$ .

D-H...A	D(H...A) [Å]	D(D...A) [Å]	DHA [°]
N1#1-H1B#1-Sn3	3.10	3.942(7)	158.4
N7#1-H7C#1-Sn3	3.25	4.048(8)	150.6
N1-H1C-Sn1	3.24	4.114(7)	166.8
N9#3-H9C#3-Sn4#4	3.08	3.957(8)	167.3
N8#3-H8A#3-Sn4#4	3.12	3.998(8)	167.9
N9#5-H9B#5-Sn6#4	3.19	4.066(7)	166.8

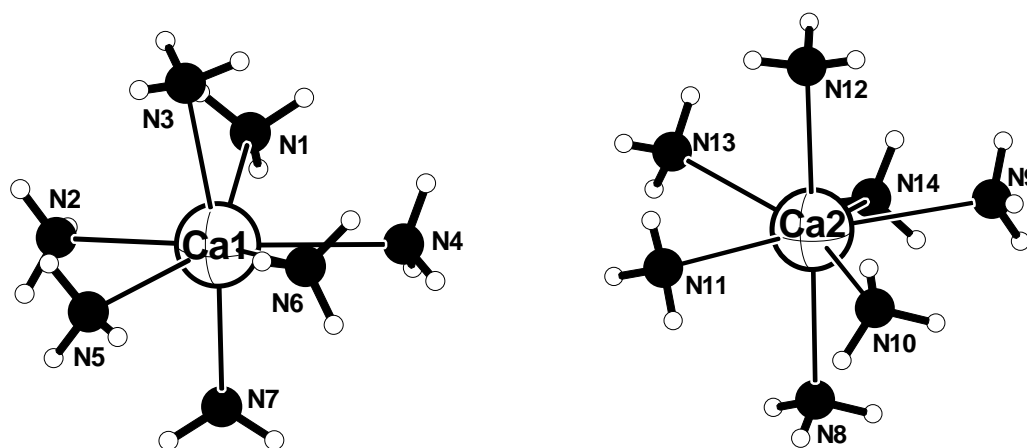
**Tabelle 6.** Wasserstoffbrückenbindungen in  $\{[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{Sn}_3\text{Ph}_6]\}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ ;  $W(\text{H}) = 1.2 \text{ \AA}$ ,  $W(\text{Sn}) = 2.2 \text{ \AA}$   
Symmetrieoperationen: #1 =  $x, y, z-1$ ; #3 =  $2-x, 0.5+y, -z$ ; #4 =  $1-x, 0.5+y, 1-z$ .

N17#1 mit einer Entfernung von 4.08(1) Å zu Sn3, N18 mit 3.963(9) Å zu Sn1 sowie N20#3 mit 4.063(9) Å zu Sn4#4 und N16#5 mit 4.06(1) zu Sn6#4. Auch ohne Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkungen zu den freien Ammoniakmolekülen liegt ein Ungleichgewicht bei der Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen vor. So übernehmen Sn3 und Sn4 die Aufgabe von Protonenakzeptoren bei drei bzw. zwei – werden die freien Solvensmoleküle außer Acht gelassen – Wasserstoffbrücken. Sn1 und Sn6 sind hingegen nur an zwei bzw. einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt. In beiden kristallographisch unabhängigen  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  Anionen liegt nun der kürzere der beiden Sn-Sn Abstände zwischen dem Sn3 bzw. dem Sn4 und seinem jeweiligen Nachbarn. Durch die erhöhte Anzahl an Wasserstoffbrücken und die damit verbundene stärkere Verlagerung der Elektronendichte in Richtung der Wasserstoffatome kommt es möglicherweise zu einer verminderten Coulomb-Abstoßung zwischen diesen Zinnatomen und ihren Nachbaratomen, was sich wiederum in kürzeren Bindungslängen zeigt.

Die oben beschriebenen, unendlichen  $\infty^1[\{\text{Ca}(\text{NH}_3)_7\}\text{Sn}_3\text{Ph}_6]$  Ketten richten sich innerhalb der *ac*-Ebene parallel zueinander aus und zwar derart, dass die  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7]^{2+}$  Komplexe den freien Raum zwischen den Phenylsubstituenten der endständigen Zinnatome einnehmen. In ihrer Gesamtheit besteht die Struktur aus einer alternierenden Abfolge solcher, in Abbildung 11 und Abbildung 12 gezeigten, Schichten. Jede dieser Schichten enthält dabei immer nur eines der beiden symmetrieunabhängigen Anionen und den entsprechenden Calciumamminkomplex.

Die kationischen Komplexe bilden keine regelmäßigen Polyeder aus (Abbildung 13). Dennoch erinnert ihr Aufbau an eine pentagonale Bipyramide mit N3 und N7 bzw. N12 und N8 auf den apicalen Positionen. Dafür sprechen sowohl die Winkel, die von diesen apicalen Stickstoffatomen eingeschlossen werden, N3-Ca1-N7 mit 170.7(3) ° und N12-Ca2-N8 mit 173.5(3) °, als auch die Winkel zwischen den äquatorialen Stickstoffatomen mit einem Durchschnittswert von 73.6 ° für  $[\text{Ca}(1)(\text{NH}_3)_7]^{2+}$  und 73.5 ° für  $[\text{Ca}(2)(\text{NH}_3)_7]^{2+}$ . Lediglich

die Winkel zwischen den apicalen und den äquatorialen Stickstoffatomen weichen mehr oder weniger deutlich von den, laut VSEPR-Modell <sup>[31]</sup>, idealen 90 ° ab. Eine detaillierte Auflistung aller Abstände und Winkel innerhalb beider kationischer Komplexe findet sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 13. Ein Calciumamminkomplex, in welchem das Ca<sup>2+</sup> Ion ebenfalls die Koordinationszahl sieben aufweist, konnte bereits in der Verbindung [Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>](NH<sub>4</sub>)(As<sub>3</sub>S<sub>6</sub>) · 6NH<sub>3</sub> <sup>[17]</sup> röntgenographisch erfasst werden. Aufgrund der innerhalb des [Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>]<sup>2+</sup> Komplexes ermittelten Winkel gelingt dabei allerdings keine Beschreibung durch eine pentagonale Bipyramide. Die Ca-N Abstände stimmen hingegen gut mit den Abständen in {[Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>][Sn<sub>3</sub>Ph<sub>6</sub>]}<sub>2</sub> · 7NH<sub>3</sub> überein. Wie am Beispiel der Verbindung [Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>](PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> <sup>[51]</sup> gezeigt werden konnte, ist Calcium offensichtlich auch zur Ausbildung höherer Koordinationszahlen befähigt. Das Kation wird dabei verzerrt antiprismatisch von den Ammoniakmolekülen umgeben.



**Abbildung 13:** [Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>]<sup>2+</sup> Komplexe in {[Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>][Sn<sub>3</sub>Ph<sub>6</sub>]}<sub>2</sub> · 7NH<sub>3</sub>

**Abstände [Å] und Winkel [°] innerhalb der [Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>]<sup>2+</sup> Komplexe:** Ca1 – N1 = 2.563(7), Ca1 – N2 = 2.543(7), Ca1 – N3 = 2.493(9), Ca1 – N4 = 2.606(7), Ca1 – N5 = 2.567(7), Ca1 – N6 = 2.568(8), Ca1 – N7 = 2.516(8), Ca2 – N8 = 2.530(8), Ca2 – N9 = 2.571(7), Ca2 – N10 = 2.562(7), Ca2 – N11 = 2.576(6), Ca2 – N12 = 2.541(8), Ca2 – N13 = 2.582(8), Ca2 – N14 = 2.611(7); Winkel [°]: N3 – Ca1 – N7 = 170.7(3), N3 – Ca1 – N6 = 78.9(3), N3 – Ca1 – N4 = 105.1(3), N3 – Ca1 – N1 = 80.5(3), N3 – Ca1 – N2 = 91.3(3), N3 – Ca1 – N5 = 85.6(3), N5 – Ca1 – N6 = 74.3(3), N6 – Ca1 – N4 = 74.4(3), N4 – Ca1 – N1 = 70.1(2), N1 – Ca1 – N2 = 75.2(2), N2 – Ca1 – N5 = 74.0(2); N12 – Ca2 – N8 = 173.5(3), N12 – Ca2 – N10 = 93.0(3), N12 – Ca2 – N9 = 82.9(3), N12 – Ca2 – N14 = 104.3(3), N12 – Ca2 – N13 = 78.2(3), N12 – Ca2 – N11 = 86.5(3), N8 – Ca2 – N10 = 81.1(3), N8 – Ca2 – N9 = 98.1(3), N8 – Ca2 – N14 = 82.1(3), N8 – Ca2 – N13 = 105.4(3), N8 – Ca2 – N11 = 89.2(3), N11 – Ca2 – N10 = 74.9(2), N10 – Ca2 – N9 = 74.4(2), N9 – Ca2 – N14 = 69.8(2), N14 – Ca2 – N13 = 73.6(3), N13 – Ca2 – N11 = 74.5(3).

### 3.2.1.5 [Sr(NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]Sn<sub>3</sub>Ph<sub>6</sub> · 4NH<sub>3</sub>

#### *Darstellung*

Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (0.100 g, 0.290 mmol) und elementares Strontium (0.063 g, 0.719 mmol) wurden als Edukte in ein Schlenkgefäß gegeben. Nach der Zugabe von etwa 30 ml Ammoniak erhielt man zunächst eine blaue Reaktionsmischung, die sich binnen weniger Stunden braun verfärbte. Nach einigen Wochen konnten in der mittlerweile orangefarbenen Reaktionsmischung orange-rote Kristalle ausgemacht werden, von denen an einem geeignet erscheinenden Exemplar eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde.

#### *Röntgenographische Charakterisierung*

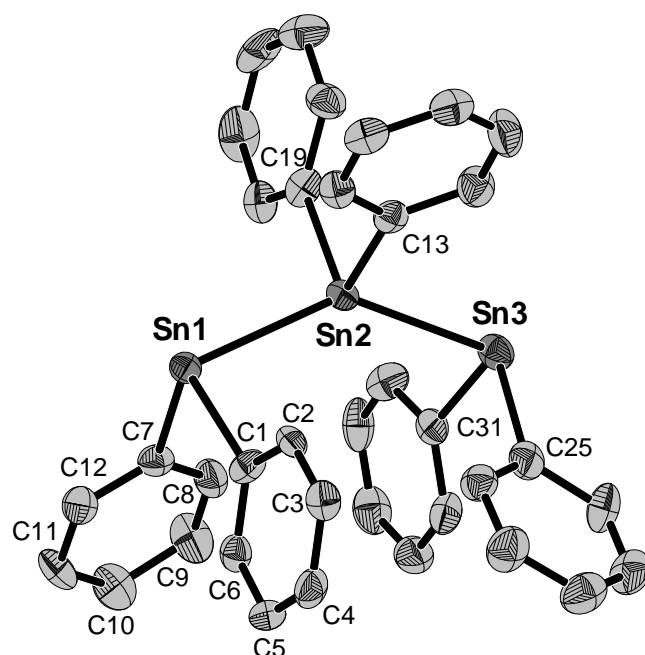
Die Strukturlösung gelang mit Hilfe *Direkter Methoden* in der Raumgruppe  $P2_1/c$  und ergab drei Zinn- sowie eine Strontiumlage. In den anschließenden isotropen Verfeinerungszyklen konnte die asymmetrische Einheit anhand der erhaltenen Differenzfouriermaxima, denen 36 Kohlenstoff- und zwölf Stickstofflagen zugeordnet wurden, vervollständigt werden. Alle Atome besetzen die allgemeine Lage  $4e$ . Eine empirische Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm PLATON (DELrefABS) <sup>[37]</sup>. Im Anschluss daran wurden die anisotropen Auslenkungsparameter aller ermittelten Atome zur Verfeinerung freigegeben. Die Wasserstoffatome der Phenylgruppen und der an das Strontium koordinierenden Ammoniakmoleküle wurden mittels Reitermodellen lokalisiert und isotrop verfeinert. Bei den freien Ammoniakmolekülen konnten die Wasserstoffatome zum Teil durch Differenzfouriersynthese aufgefunden und isotrop mit Abstandrestraints (SADI) verfeinert werden. Die hohe Restelektronendichte ist im Bereich von 0.88 Å bis 1.23 Å um die Zinnatome lokalisiert. Ein geeignetes Fehlordnungmodell konnte allerdings nicht ermittelt werden. Der schlechte, die Gewichtung der gemessenen Reflexe berücksichtigende, Residualwert veranlasste dazu, die Strukturlösung und -verfeinerung mit dem Programm SIR 2002 unter Berücksichtigung eines alternativen Gewichtungsschemas zu wiederholen. Hierbei konnte ein deutlich kleinerer  $wR_2$  (0.1285) erhalten werden. Tabelle 7 enthält Angaben zur Datensammlung sowie zur Strukturlösung und -verfeinerung.

Summenformel	Sn <sub>3</sub> SrN <sub>12</sub> C <sub>36</sub> H <sub>66</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1110.758
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.1 x 0.15 x 0.3
Kristallfarbe	orange
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	16.422(1)
<i>b</i> [Å]	14.583(2)
<i>c</i> [Å]	20.742(2)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90.90(1)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4966.7(9)
Z	4
Detektorabstand [mm]	60
$\varphi$ -Bereich [°]	0 - 360
$\varphi$ -Inkrement [°]	0.8
Belichtungszeit [min]	5.5
Dichte [mg/m <sup>3</sup> ]	1.485
Temperatur [K]	123(2)
Absorptionskorrektur	DELrefABS <sup>[37]</sup>
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.595
F (000)	2216
$\theta$ - Bereich [°]	2.31-27.98
Gesamtzahl der Reflexe	85083
Zahl der unabhängigen Reflexe	11453
$R_{\text{int}}$	0.0640
Vollständigkeit gegenüber $\theta$ [%]	95.6
Parameter	532
Restraints	9
GooF	1.246
Röntgenquelle	MoK $\alpha$
Wellenlänge [Å]	0.71073
Monochromator	Graphit
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.1067
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.2978
$R_1$ (alle Reflexe)	0.1181
$wR_2$ (alle Reflexe)	0.3024
Restelektronendichte [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	3.881/-1.824

**Tabelle 7.** Kristalldaten zur Strukturbestimmung von [Sr(NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]Sn<sub>3</sub>Ph<sub>6</sub> · 4NH<sub>3</sub>

## Strukturbeschreibung

Wie bereits in der vorhergehenden Verbindung findet sich auch in  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Sn}_3\text{Ph}_6 \cdot 4\text{NH}_3$  das  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  Ion als molekulare, anionische Spezies wieder. Die asymmetrische Einheit enthält zudem einen  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$  Komplex zur Gewährleistung der Ladungsneutralität sowie vier freie Ammoniakmoleküle. Sie ist insgesamt viermal in der Elementarzelle enthalten. Abbildung 14 zeigt das Anion, sämtliche Abstände, Winkel und Torsionswinkel sind der dazugehörigen Bildunterschrift zu entnehmen.



**Abbildung 14:**  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  Anion in  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Sn}_3\text{Ph}_6 \cdot 4\text{NH}_3$   
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

**Abstände [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°] innerhalb des Anions:** Sn1 – Sn2 = 2.887(7), Sn2 – Sn3 = 2.879(5), Sn1 – C1 = 2.24(2), C1 – C2 = 1.41(2), C2 – C3 = 1.39(2), C3 – C4 = 1.39(2), C4 – C5 = 1.39(3), C5 – C6 = 1.41(2), C6 – C1 = 1.37(2), Sn1 – C7 = 2.23(2), C7 – C8 = 1.41(2), C8 – C9 = 1.36(2), C9 – C10 = 1.42(3), C10 – C11 = 1.40(3), C11 – C12 = 1.42(2), C12 – C7 = 1.38(2), Sn2 – C13 = 2.20(2), Sn2 – C19 = 2.19(2), Sn3 – C25 = 2.21(2), Sn3 – C31 = 2.25(2); Sn1 – Sn2 – Sn3 = 138.67(5), C1 – Sn1 – C7 = 94.1(6), C13 – Sn2 – C19 = 96.9(6), C25 – Sn3 – C31 = 98.5(6), C1 – Sn1 – Sn2 – C19 = 177.1(6), C7 – Sn1 – Sn2 – C13 = 171.0(6), C13 – Sn2 – Sn3 – C31 = 179.1(6), C19 – Sn2 – Sn3 – C25 = 178.8(6).

Die Sn-Sn Bindungslängen sind mit den Werten 2.887(7) Å und 2.879(5) Å innerhalb des angegebenen Fehlers nahezu identisch, was mit den geometrischen Gegebenheiten im Anion der Verbindung  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[18\text{-Krone-6}]\}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{Sn}_3\text{Ph}_6)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  <sup>[49]</sup> übereinstimmt. Der mittlere Torsionswinkel kann mit 176.5 ° angegeben werden und entspricht damit einem Wert, der für eine gestaffelte Konformation zu erwarten ist.

Die Strontiumkationen zeigen innerhalb der homoleptischen Amminkomplexe die für sie typische Koordinationszahl von acht und werden von den Liganden in Form eines quadratischen Antiprismas umgeben (Abbildung 15).

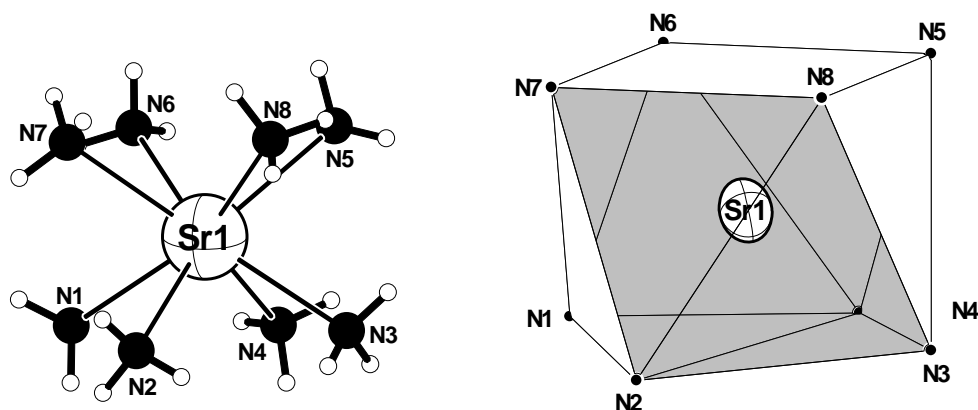
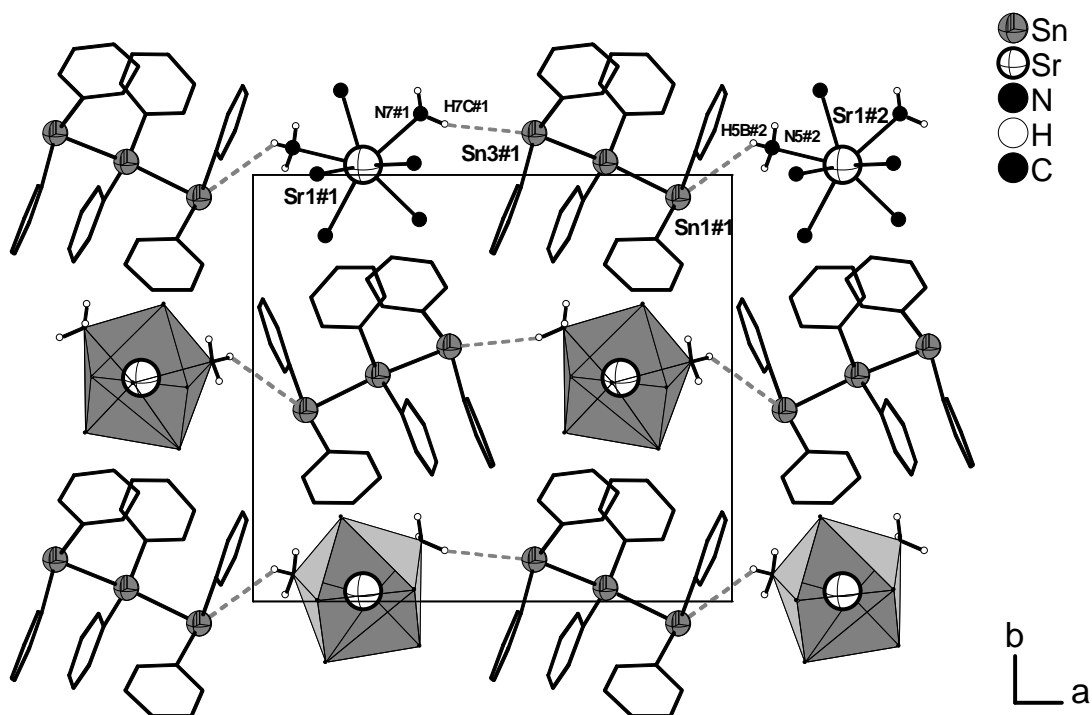


Abbildung 15:  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_7]^{2+}$  Komplex in  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Sn}_3\text{Ph}_6 \cdot 4\text{NH}_3$

**Sr-N Abstände [Å]:** Sr – N1 = 2.73(2), Sr – N2 = 2.79(2), Sr – N3 = 2.77(2), Sr – N4 = 2.77(2), Sr – N5 = 2.77(2), Sr – N6 = 2.77(2), Sr – N7 = 2.75(7), Sr – N8 = 2.77(2); **N-N Abstände [Å]:** N1 – N2 = 3.34(2), N2 – N3 = 3.35(2), N3 – N4 = 3.30(2), N4 – N1 = 3.27(2), N5 – N6 = 3.20(2), N6 – N7 = 3.19(2), N7 – N8 = 3.26(2), N8 – N5 = 3.24(3); N1 – N6 = 3.23(2), N1 – N7 = 3.66(2), N2 – N7 = 3.44(2), N2 – N8 = 3.80(2), N3 – N8 = 3.32(2), N3 – N5 = 3.68(2), N4 – N5 = 3.35(2), N4 – N6 = 3.72(2).

Die vier Stickstoffatome N5, N6, N7 und N8 liegen mit einer minimalen Abweichung von  $0.31^\circ$  in einer Ebene und bilden mit N-N Abständen im Bereich von  $3.19(2) \text{ \AA}$  bis  $3.26(2) \text{ \AA}$  eine in etwa quadratische Deckfläche. Die Basisfläche des geometrischen Körpers setzt sich hingegen aus zwei zueinander leicht verkippten Dreiecken mit einem Diederwinkel N1-N2-N3-N4 von  $4.9(6)^\circ$  zusammen. Die N-N Abstände innerhalb dieser Grundfläche liegen zwischen  $3.27(2) \text{ \AA}$  und  $3.35(2) \text{ \AA}$ . Die als gering einzustufende Abweichung vom idealen quadratischen Antiprisma zeigt sich auch in der geringen Streuung der Sr-N Abstände ( $2.73(2) \text{ \AA}$  -  $2.79(2) \text{ \AA}$ ). Sämtliche die Geometrie des Antiprismas charakterisierenden Abstände befinden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 15. Als Beispiele für Verbindungen, in denen bereits früher voluminöse Octaamminstrontiumkomplexe nachgewiesen werden konnten, sind  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{HP}_{11} \cdot \text{NH}_3$  <sup>[51]</sup>,  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8](\text{PH}_2)_2$  <sup>[51]</sup> und  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]_3(\text{As}_3\text{S}_6)_2 \cdot 7\text{NH}_3$  <sup>[17]</sup> zu nennen.

Die Verknüpfung von Kationen und Anionen zu unendlichen eindimensionalen Ketten entlang der kristallographischen *a*-Achse wird durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen realisiert (Abbildung 16).



**Abbildung 16:** Strukturausschnitt der Verbindung  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Sn}_3\text{Ph}_6 \cdot 4\text{NH}_3$ ; Projektion auf die  $ab$ -Ebene.

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $1-x, 2-y, 1-z$ ; #2 =  $2-x, 2-y, 1-z$ .

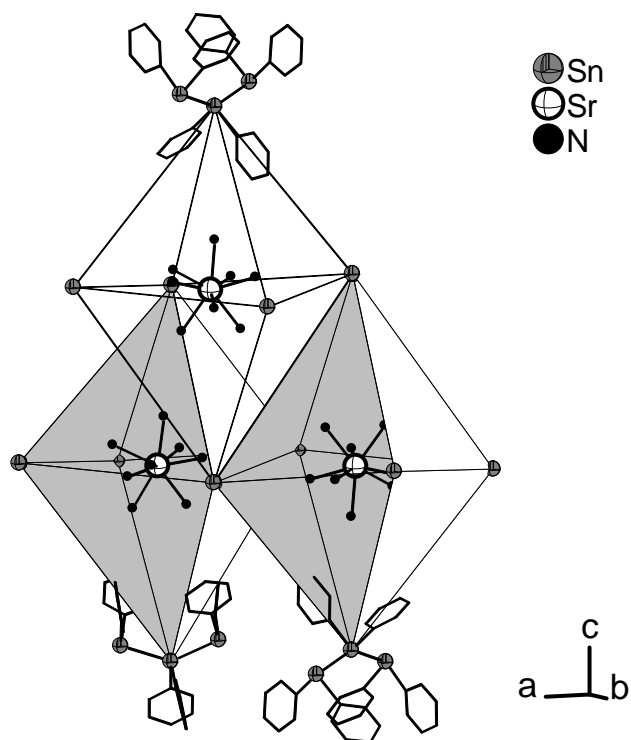
Wie üblich stehen bei der Diskussion der Wasserstoffbrücken bestimmte Abstände und Winkel im Mittelpunkt der Betrachtung. Die in Tabelle 8 aufgeführten Werte dieser geometrischen Vergleichsgrößen belegen eben diese Art der Wechselwirkung zwischen den Ionen, wenn sie auch als äußerst schwach anzusehen ist.

D-H...A	d (H...A) [Å]	d (D...A) [Å]	DHA [°]
N7#1-H7C#1-Sn3#1	3.30	4.18(2)	162.0
N5#2-H5B#2-Sn1#1	3.33	3.99(2)	130.8

**Tabelle 8.** Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Sn}_3\text{Ph}_6 \cdot 4\text{NH}_3$ ;  $W(\text{H}) = 1.2 \text{ \AA}$ ,  $W(\text{Sn}) = 2.2 \text{ \AA}$

Symmetrieoperationen: #1 =  $1-x, 2-y, 1-z$ ; #2 =  $2-x, 2-y, 1-z$ .

Abbildung 16 illustriert die Anordnung von Kationen und Anionen relativ zueinander in der  $ab$ -Ebene. Jedes  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  Ion ist quadratisch planar von vier Strontiumamminkomplexen umgeben, wie auch umgekehrt. Eine entlang der  $c$ -Achse erweiterte Betrachtung ergibt sowohl für die Anionen als auch für die Kationen eine oktaedrische Umgebung durch die jeweils andere Ionensorte. Es zeigt sich, dass diese Verbindung in einer verzerrten Variante des NaCl-Typs kristallisiert. Ein Ausschnitt der für diesen Strukturtyp charakteristischen, kantenverknüpften Oktaeder ist in Abbildung 17 dargestellt.



**Abbildung 17:** Packungsprinzip von  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_7]^{2+}$  Kationen und  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  Anionen in  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Sn}_3\text{Ph}_6 \cdot 4\text{NH}_3$ ; aus Gründen der besseren Überschaubarkeit sind z. T. nur die zentralen Zinnatome dargestellt.

Die Abmessungen der Pseudooktaeder zeugen von einer Elongation entlang der  $c$ -Achse. So liegen die Abstände vom Zentrum des Polyeders (Sr-Atome) zu den äquatorial positionierten Zinnatomen zwischen  $7.210(1) \text{ \AA}$  und  $8.338(5) \text{ \AA}$ , diejenigen zu den Zinnatomen auf den apicalen Positionen bei  $10.083(5) \text{ \AA}$  und  $10.739(5) \text{ \AA}$ .

### 3.2.1.6 $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\mathbf{18-K-6})\}\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$

#### *Darstellung*

Als Zinnquelle für die nachfolgende Reaktion wurden die Edukte  $\text{PhSnCl}_3$  (0.181 g, 0.599 mmol) und  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  (0.198 g, 0.576 mmol) in einem trockenem Schlenkgefäß vorgelegt. Nach Zugabe eines fünffachen Überschusses an elementarem Lithium (0.020 mg, 2.88 mmol) und 18-Krone-6 (0.761 g, 2.87 mmol) wurden etwa 30 ml Ammoniak als Reaktionsmedium aufkondensiert. Aus der braunen Reaktionsmischung konnten bereits nach zwei Wochen Lagerung bei  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  orange-rote, schillernde Kristalle isoliert und strukturell analysiert werden.

#### *Röntgenographische Charakterisierung*

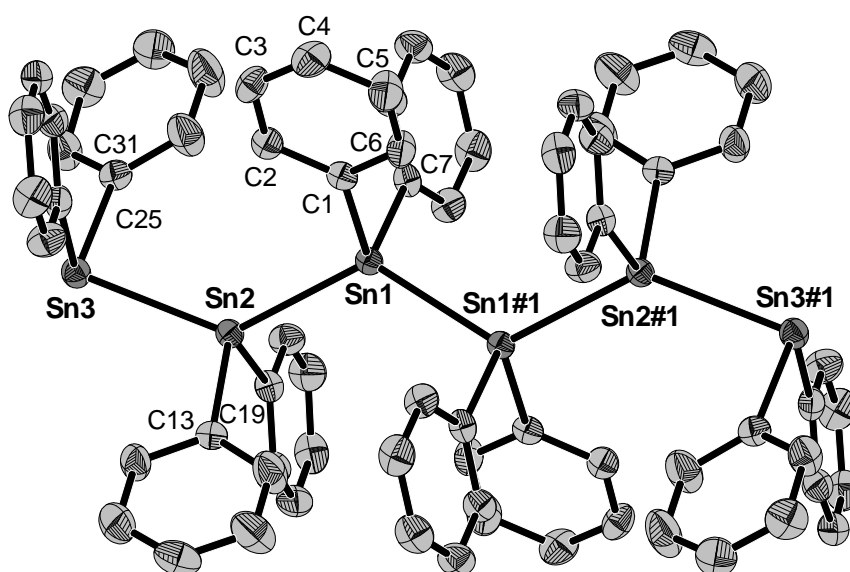
Die Indizierung der im Orientierungsmodus gesammelten Reflexe ergab eine monokline Metrik der Elementarzelle. Nach der Aufnahme eines vollständigen Datensatzes konnte aus den Auslöschungsbedingungen eindeutig die Raumgruppe  $P2_1/n$  ermittelt werden. Diese Aufstellung wurde auch im Folgenden beibehalten, also keine Transformation in die Standardaufstellung  $P2_1/c$  durchgeführt, da sich so monokline Winkel nahe  $90\text{ }^\circ$  ergeben. Die Strukturlösung ergab die Lage von drei Zinnatomen. In den nachfolgenden Verfeinerungszyklen konnten weiterhin drei Sauerstoffatome, 36 Kohlenstoffatome, sechs Stickstoffatome und ein Lithiumatom als Bestandteile der asymmetrischen Einheit aufgefunden werden. Alle Atome besetzen die allgemeine Lage  $4e$ . Nach einer numerischen Absorptionskorrektur des aufgenommenen Datensatzes mit dem Programmpaket X-Red und X-Shape<sup>[35, 36]</sup>, wurden die anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome zur Verfeinerung freigegeben. Anschließend wurden die Wasserstoffatome der Phenylgruppen und der am Lithium koordinierenden Stickstoffatome unter Zuhilfenahme geeigneter Reitermodelle (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der beiden freien Ammoniakmoleküle wurden durch Differenzfouriersynthesen ermittelt und mit Abstandrestraints (SADI) isotrop verfeinert. Tabelle 9 enthält Angaben zur Datensammlung sowie zur Strukturlösung und -verfeinerung.

Summenformel	Sn <sub>6</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>12</sub> C <sub>84</sub> H <sub>120</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	2024.11
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.15 x 0.2 x 0.15
Kristallfarbe	orange-rot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	14.660(3)
<i>b</i> [Å]	19.778(3)
<i>c</i> [Å]	16.918(3)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	93.42(2)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4896.6(2)
<i>Z</i>	2
Detektorabstand [mm]	60
$\varphi$ -Bereich [°]	0 - 360
$\varphi$ -Inkrement [°]	0.8
Belichtungszeit [min]	15
Dichte [mg/m <sup>3</sup> ]	1.357
Temperatur [K]	123(2)
Absorptionskorrektur	X-Red/X-Shape <sup>[35, 36]</sup>
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.554
<i>F</i> (000)	1916
$\theta$ - Bereich [°]	2.39-28.05
Gesamtzahl der Reflexe	56735
Zahl der unabhängigen Reflexe	11706
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1638
Vollständigkeit gegenüber $\theta$ [%]	98.4
Parameter	559
Restraints	6
GooF	0.961
Röntgenquelle	MoK $\alpha$
Wellenlänge [Å]	0.71073
Monochromator	Graphit
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0588
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.1391
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Reflexe)	0.0731
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.1495
Restelektronendichte [e · Å <sup>-3</sup> ]	2.137/-1.771

**Tabelle 9.** Kristalldaten zur Strukturbestimmung von {[Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>(18-K-6)}Sn<sub>6</sub>Ph<sub>12</sub> · 4NH<sub>3</sub>

## Strukturbeschreibung

Zwei Formeleinheiten der Verbindung sind in der Elementarzelle enthalten. Das  $\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}^{2-}$  Anion, dessen sechs Zinnatome ein zig-zag-förmiges Grundgerüst bilden, liegt mit seinem Schwerpunkt auf einem Inversionszentrum der Raumgruppe  $P2_1/n$  und wird somit aus dem  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6$ -Fragment der asymmetrischen Einheit generiert. Abbildung 18 zeigt den räumlichen Aufbau der anionischen Komponente. Dazugehörige geometrische Größen sind der Bildunterschrift zu entnehmen.



**Abbildung 18:**  $\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}^{2-}$  Anion in der Verbindung  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(18\text{-K-6})\}\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$   
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

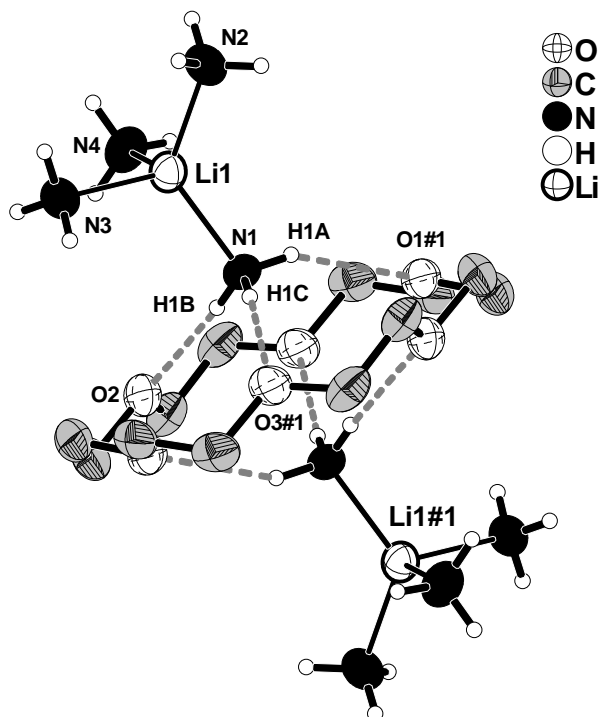
**Ausgewählte Abstände [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°] innerhalb des Anions:** Sn1#1 – Sn1 = 2.8343(8), Sn1 – Sn2 = 2.8368(6), Sn2 – Sn3 = 2.8768(7), Sn1 – C1 = 2.174(4), C1 – C2 = 1.400(7), C2 – C3 = 1.405(7), C3 – C4 = 1.393(8), C4 – C5 = 1.389(8), C5 – C6 = 1.394(7), C6 – C1 = 1.416(7), Sn1 – C7 = 2.195(4), Sn2 – C13 = 2.192(4), Sn2 – C19 = 2.205(4), Sn3 – C25 = 2.220(5), Sn3 – C31 = 2.221(5); C25 – Sn3 – C31 = 97.2(2), C13 – Sn2 – C19 = 103.4(2), C1 – Sn1 – C7 = 98.8(2), Sn1 – Sn2 – Sn3 = 131.88(1), Sn1#1 – Sn1 – Sn2 = 123.58(2); C25 – Sn3 – Sn2 – C19 = 168.7(2), C31 – Sn3 – Sn2 – C13 = 180.0(3), C13 – Sn2 – Sn1 – C7 = 164.7(2), C19 – Sn2 – Sn1 – C1 = 163.5(2).

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = 1-x, -y, -z.

Alle organischen Substituenten sind im Molekül so arrangiert, dass je zwei benachbarte  $\text{SnPh}_2$ -Einheiten in *trans*-Stellung zueinander treten. Für den mittleren Torsionswinkel wurde der Wert 169 ° berechnet. In Analogie zu allen bisher beschriebenen, phenylierten *catena*-Polystanniden ist an beiden endständigen Zinnatomen je ein freies Elektronenpaar lokalisiert. Allen übrigen Zinnatomen wird aufgrund der vorliegenden Bindungssituation keine negative Formalladung zugeteilt. Die gemessenen Sn-Sn Abstände im Molekül ähneln den

Bindungslängen in der Verbindung  $[\text{K}_2(\text{NH}_3)_{12}]\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$ , in welcher das sechskernige Anion das erste Mal beobachtet wurde. Die Abstände zwischen den beiden zentralen Zinnatomen Sn1 und Sn1#1 (2.8343(8) Å), sowie zwischen Sn1 und Sn2 (2.8368(6) Å) zeigen einen kaum merklichen Unterschied. Diese, den Abständen in der Elementmodifikation des grauen Zinns (2.810 Å) sehr ähnlichen, für Polystannide jedoch recht kurzen Abstände, erklären sich aus dem Fehlen jeglicher Formalladung an den beteiligten Atomen. Demzufolge beobachtet man zwischen Sn3 und Sn2 den längsten Abstand im Molekül, der mit 2.8768(7) Å gut mit den Werten in den *catena*- $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  Ionen übereinstimmt.

Die Stabilisierung dieses voluminösen Anions im Kristall gelang mit dem zweikernigen Kationenkomplex  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(18\text{-K-6})\}^{2+}$ , welcher bislang nur in  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[18\text{-Krone-6}]\}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{Sn}_3\text{Ph}_6)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  in Erscheinung trat (Abbildung 19).



**Abbildung 19:**  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(18\text{-K-6})\}^{2+}$ -Komplex in  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(18\text{-K-6})\}\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$   
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

**Li -N Abstände [Å]:** Li1 – N1 = 2.02(1), Li1 – N2 = 2.08(1), Li1 – N3 = 2.11(1), Li1 – N4 = 2.10(1).

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = 2–x, 1–y, –z.

Zwei symmetrieäquivalente Tetraamminlithiumionen koordinieren jeweils über drei Wasserstoffbrückenbindungen an die Sauerstoffatome des Kronenethermoleküls. Die Li-N Abstände innerhalb der tetraedrischen  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$  Komplexe sind in der Bildunterschrift zu

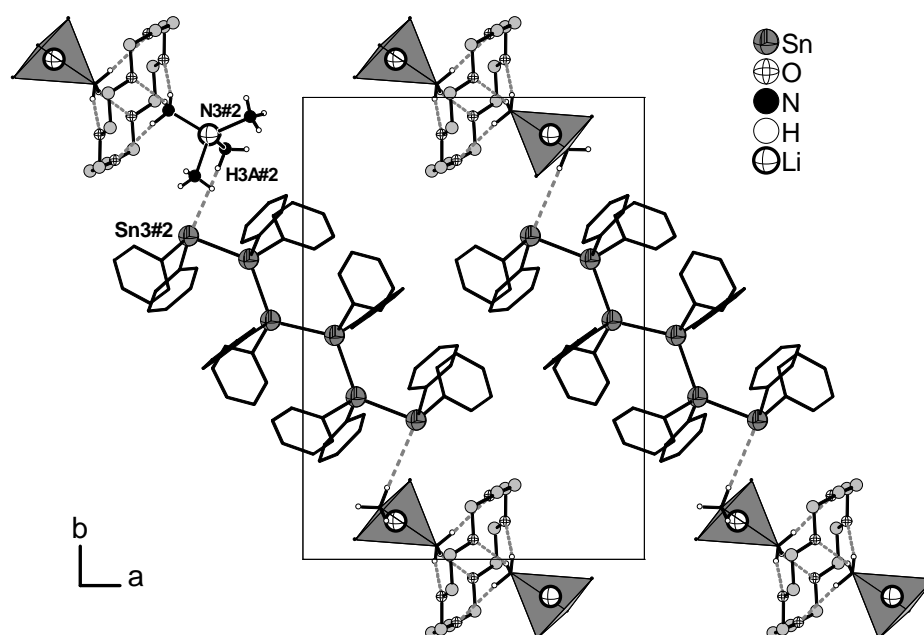
Abbildung 19 aufgeführt. Tabelle 10 enthält alle relevanten Abstände und Winkel zur Charakterisierung der Wasserstoffbrücken.

D-H...A	D(H...A) [Å]	D(D...A) [Å]	DHA [°]
N1-H1A-O1#1	2.38	3.220(6)	154.0
N1-H1B-O2	2.35	3.261(7)	175.3
N1-H1C-O3#1	2.24	3.131(6)	166.4
N3#2-H3A#2-Sn3#2	3.16	4.061(6)	171.8

**Tabelle 10.** Wasserstoffbrückenbindungen in  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(18\text{-K-6})\}\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$ ;  $W(\text{H}) = 1.2 \text{ \AA}$ ,  $W(\text{Sn}) = 2.2 \text{ \AA}$

Symmetrieoperation: #1 =  $2-x, 1-y, -z$ , #2 =  $0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$ .

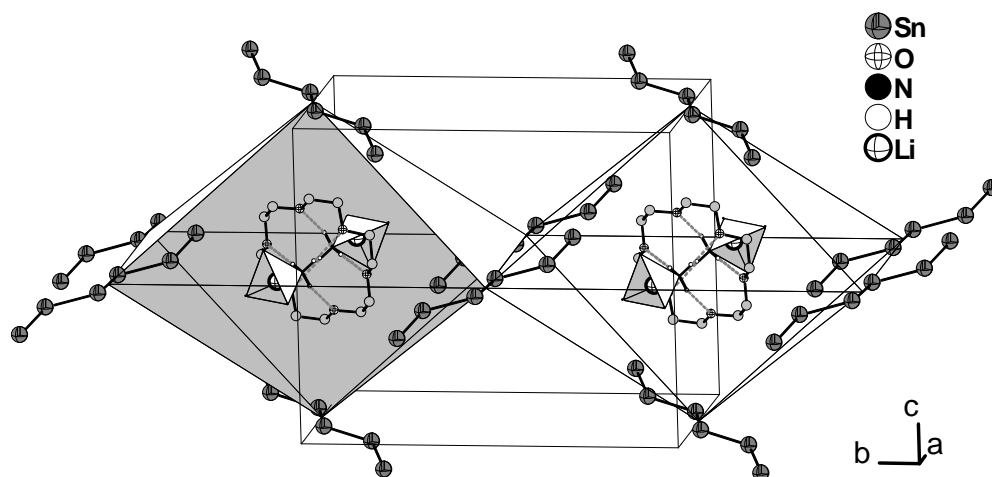
Über die divalenten Kationen als Verbindungsglieder sind die  $\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}^{2-}$  Anionen zu unendlichen eindimensionalen Ketten verknüpft, die sich abwechselnd parallel zur kristallographischen  $[110]$  Richtung (Abbildung 20) und  $[-110]$  Richtung anordnen. Die geometrischen Daten dieser Wasserstoffbrücke können ebenfalls Tabelle 10 entnommen werden. Mit einem Proton-Akzeptor Abstand von  $3.16 \text{ \AA}$  ergibt sich gegenüber der Summe der van der Waals Radien ( $3.4 \text{ \AA}$ ) eine Bindungsverkürzung um  $7 \%$ . Der dazugehörige, von den Atomen N3#2, H3A#2 und Sn3#2 eingeschlossene Winkel spricht mit seinen  $171.8^\circ$  ebenso für die Existenz dieser elektrostatischen Wechselwirkung. Wie aus Abbildung 20 ersichtlich, ordnen sich auch in dieser Verbindung die Stränge relativ zueinander so an, dass sich ihre gegenseitige Beeinträchtigung minimiert.



**Abbildung 20:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(18\text{-K-6})\}^{2+}$  Kationen und  $\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}^{2-}$  Anionen führen zur Ausbildung von unendlichen Strängen, hier gezeigt: parallel zur kristallographischen  $[110]$  Richtung; Projektion auf die  $ab$ -Ebene.

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #2 =  $0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$ .

Als Konsequenz für die Bildung des divalenten Kationenkomplexes liegt in der Struktur ein Kationen-Anionen Verhältnis von 1:1 vor. Bei näherer Betrachtung der Packung zeigt sich, dass die Ionen die Gitterpositionen einer verzerrten NaCl-Struktur besetzen. Beide ionischen Spezies sind demzufolge oktaedrisch von der jeweils anderen umgeben. In Abbildung 21 besetzen die Schwerpunkte der Anionen die Ecken von Oktaedern, in deren Zentren sich  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(18\text{-K-6})\}^{2+}$ -Komplexe befinden.

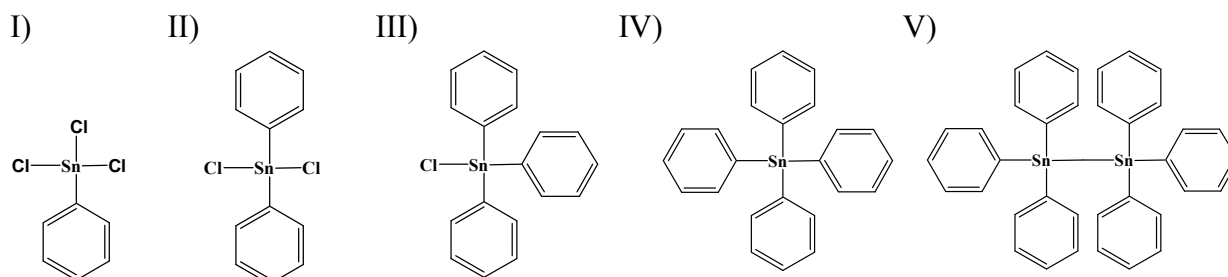


**Abbildung 21:** Packungsprinzip von  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(18\text{-K-6})\}^{2+}$  Kationen und  $\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}^{2-}$  Anionen; Darstellung der  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$  Kationen als Tetraeder; aus Gründen der besserern Überschaubarkeit ohne Phenylliganden und Wasserstoffatome.

Die Verzerrung gegenüber der kubischen NaCl-Struktur zeigt sich in den zwei unterschiedlichen Abständen vom Zentrum eines Oktaeders zu seinen Ecken innerhalb der Vierecksfläche ( $12.309(2) \text{ \AA}$ ) bzw. zu den beiden verbleibenden Ecken ( $8.459(2) \text{ \AA}$ ). Innerhalb der monoklinen Elementarzelle liegen somit, relativ zur idealen Symmetrie, gestauchte, kantenverknüpfte Oktaeder vor.

### 3.2.1.7 Diskussion

Mit dem Ziel organosubstituierte Polystannide zu synthetisieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe verschiedener Zinnedukte auf ihre Reaktivität gegenüber Alkali- und Erdalkalimetallen in flüssigem Ammoniak untersucht. Zum Einsatz kamen dabei vor allem solche Substanzen, die bereits in der Literatur erfolgreich umgesetzt werden konnten.



Unter den Phenylchlorostannanen  $\text{Ph}_x\text{SnCl}_{4-x}$  (I-IV) erwies sich das Diphenyldichlorostannan (II) als vielversprechende Ausgangskomponente zur Darstellung derartiger substituierter Polystannide. Die Reduktion mit einem achtfachen Überschuss an Lithium ergab die Verbindung  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  <sup>[29]</sup> und lieferte gleichzeitig die Motivation durch Einstellung unterschiedlicher stöchiometrischer Verhältnisse weitere Polyzinnanionen zu generieren. Im Zuge anfänglicher Arbeiten konnten so, ausgehend von Diphenylzinnchlorid (II), mit  $\text{Sn}_4\text{Ph}_4^{4-}$  in  $\text{Cs}_6[\text{Sn}_4\text{Ph}_4](\text{NH}_2)_2 \cdot 8\text{NH}_3$  <sup>[48]</sup> und  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  in  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[18\text{-K-6}]\}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{Sn}_3\text{Ph}_6)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  <sup>[49]</sup> zwei neuartige, phenylierte Polystannide erhalten werden. Weiterführende Untersuchungen ergaben die in diesem Kapitel beschriebenen, zum Teil bereits bekannten, substituierten *catena*-Stannide, an deren Synthese stets das Diphenylzinnchlorid maßgeblich beteiligt war.

Die Umsetzung von Triphenylzinnmonochlorid (III) mit Kalium in Ethylendiamin wurde von Sevov et al. <sup>[52]</sup> dazu genutzt, in Lösung Intermediate in Form von  $\text{Ph}_3\text{Sn}^-$  Monostanniden zu generieren, die gegenüber Nonagermanidkäfigen als nucleophile Angriffspartner wirken sollten. Tatsächlich konnte diese Spezies <sup>119</sup>Sn NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden und man erhielt bei Folgereaktionen einige Substitutionsprodukte der Nonagermanidkäfige. Trotz intensiver Bemühungen gelang es im Rahmen der hier angestellten Untersuchungen nicht, durch Reduktion des Triphenylmonochlorostannans (III) einkristalline Produkte, bestehend aus phenylsubstituierten Stanniden zu isolieren. Die in den jeweiligen Reaktionsmischungen aufgefundenen Alkalimetallchloride zeugen dennoch davon, dass eine Reaktion zwischen dem Zinnedukt und dem Alkalimetall stattfinden muss.

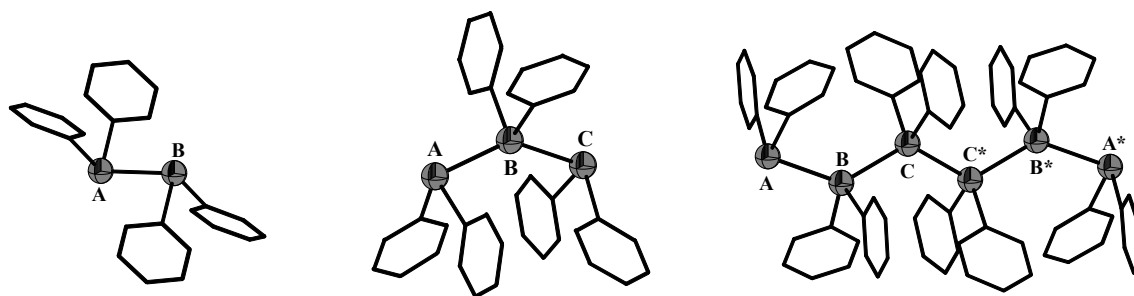
Anionische Komponente der literaturbekannten Verbindung  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{Sn}(\text{SnPh}_3)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  <sup>[53]</sup> ist ein  $\text{Sn}(\text{SnPh}_3)_3^-$  Ion mit einem trigonal pyramidalen Zinngerüst. Bei der Synthese wurde Tetraphenylzinn (IV) mit Lithium in flüssigem Ammoniak (345 K, 14d im Autoklav) zur Reaktion gebracht. Den im Verlauf dieser Arbeit gemachten Beobachtungen zu Folge, führte die Reduktion von Tetraphenylzinn mit verschiedenen Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak stets zu Ammoniakaten, in welchen das tetraedrische  $\text{Sn}_4^{4-}$  Anion enthalten ist. Beide Anionen,  $\text{Sn}(\text{SnPh}_3)_3^-$  und  $\text{Sn}_4^{4-}$ , die durch Einwirkung von Alkalimetallen auf Tetraphenylzinn entstanden sind, belegen eine Abwanderung der Phenylgruppen von der Ausgangsverbindung.

Phenylzintrichlorid (I) als das Edukt mit dem geringsten Substitutionsgrad war neben Diphenylzinndichlorid an der Synthese der Verbindung  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(18\text{-K-6})\}\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$  beteiligt. Über die Funktion, die dieser Substanz dabei zukam, kann jedoch keine Aussage getroffen werden.

Analog zu der in der Literatur beschriebenen reduktiven Insertion von Hexaphenyldistannan (V) mit Erdalkalimetallen und Alkalimetallen, die zu den Verbindungen  $\text{M}[\text{SnPh}_3]_2$  <sup>[54]</sup> ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ),  $[\text{M}(18\text{K6})(\text{HMPA})_2][\text{Sn}(\text{SnPh}_3)_3]_2$  <sup>[54]</sup> ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) und  $[\text{K}(18\text{-K-6})]\text{SnPh}_3$  <sup>[55]</sup> führte, wurde schließlich der Einfluss der Alkalimetalle auf die Zinn-Zinn Bindung dieses Edukts in flüssigem Ammoniak untersucht. Durch die homolytische Spaltung mit Lithium wurde das phenylierte Monostannid  $\text{SnPh}_3^-$  im Ammoniakat  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$  (Abschnitt 3.6.1) generiert.

Die Umsetzungen von Alkali- und Erdalkalimetallen mit sämtlichen alkylsubstituierten Monostannanen, wie  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und  ${}^t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ , die mehr oder minder sterisch anspruchsvolle Reste aufweisen, blieben erfolglos. Dies lässt vermuten, dass die aromatischen Systeme der Liganden in hohem Maße stabilisierend auf die entstehenden Anionen wirken.

Als Ergebnis dieser Versuchsreihe kann also festgehalten werden, dass Diphenylzinndichlorid sowohl mit Alkali- als auch mit Erdalkalimetallen zu einer Vielzahl von Verbindungen mit phenylsubstituierten Polyanionen führte und verglichen mit den anderen untersuchten Zinnedukten die reaktivste Spezies darstellt. Drei *catena*-Polystannide (Abbildung 22) treten dabei, aufgrund ihrer offensichtlich günstigen Bildungsenthalpie, immer wieder in Erscheinung. Die zugrunde liegende Reaktion kann in diesen Fällen als einfacher Dehalogenierungsprozess verstanden werden, bei dem die Chlorsubstituenten abgespalten und die entstehenden Zinnfragmente miteinander verknüpft werden.



**Abbildung 22:** Phenylsubstituierte *catena*-Polystannide:  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$ ,  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$ ,  $\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}^{2-}$

Diese phenylierten *catena*-Stannide können als substituierte Zintl-Ionen aufgefasst werden. Auch erinnert ihre Darstellung mit der direkten Reduktion eines Zinnsalzes an die ursprüngliche Synthesemethode der Zintl-Anionen<sup>[8-10]</sup> in flüssigem Ammoniak. Das Zintl-Klemm-Busmann Konzept beschreibt den Zusammenhang zwischen der Bindungssituation im Molekül und der Ionenladung und postuliert mit der (8-N)-Regel<sup>[31]</sup> eine negative Formalladung für die dreibindigen Zinnatome. Alle drei Spezies (Abbildung 22) zeigen eine identische Anordnung ihrer Phenylgruppen, die stets so arrangiert sind, dass je zwei benachbarte  $\text{SnPh}_2$ -Einheiten in *trans*-Stellung zueinander treten. Ein weiteres gemeinsames Merkmal ist die Aufweitung der Sn-Sn Bindungen gegenüber vergleichbaren, nicht ionischen Verbindungen wie etwa dem Hexaphenyldistannan mit einem Sn-Sn Abstand von 2.77 Å<sup>[56]</sup> oder dem  $\alpha$ -Sn mit 2.810 Å<sup>[50]</sup>. Tabelle 11 gibt für verschiedene Verbindungen mit *catena*-Polystanniden einen Überblick über alle Sn-Sn Abstände. Der unterschiedliche Grad der Bindungsaufweitung innerhalb der betrachteten Anionen korreliert mit den jeweilig vorliegenden Bindungsverhältnissen. So misst man in den  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$  Ionen mit Werten im Bereich von 2.905(3) Å bis 2.9107(3) Å die längsten Sn-Sn Abstände, die denjenigen in  $\text{Sn}_9^{4-}$  (2.928(6) Å-3.308(5) Å), in  $\text{Sn}_4^{4-}$  (2.9308(8) Å-2.9633(8) Å) oder auch in *cyclo*- $\text{Sn}_4\text{Ph}_4^{4-}$  (2.897(1) Å-2.918(9) Å) vergleichbar sind. Als Begründung lässt sich die direkte Nachbarschaft formal negativ geladener Zinnatome anführen. In Analogie dazu zeigen sich in den längerkettigen Anionen  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  und  $\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}^{2-}$ , in Abhängigkeit von der Bindigkeit der beteiligten Zinnatome, unterschiedlich stark aufgeweitete, verglichen mit  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$ , aber kürzere Bindungslängen.

Verbindung	A-B [Å]	B-C [Å]	C-C* [Å]
[K(18-K-6)(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub>	2.909(1)	–	–
[Na(18-K-6)(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub>	2.9107(3)	–	–
[Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub> <sup>[29]</sup>	2.905(3)	–	–
{[Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [18-Krone-6]}[Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (Sn <sub>3</sub> Ph <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> · 4NH <sub>3</sub>	2.8669(8)	2.8719(8)	–
{[Ca(NH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> ][Sn <sub>3</sub> Ph <sub>6</sub> ]} <sub>2</sub> · 7NH <sub>3</sub>	2.8926(7) 2.8635(8)	2.8665(8) 2.8936(7)	–
[Sr(NH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ] <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub> Ph <sub>6</sub> · 4NH <sub>3</sub>	2.887(2)	2.879(5)	–
{[Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (18-K-6)}Sn <sub>6</sub> Ph <sub>12</sub> · 4NH <sub>3</sub>	2.8768(7)	2.8368(6)	2.8343(8)
[K <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> ] <sub>2</sub> Sn <sub>6</sub> Ph <sub>12</sub> · 4NH <sub>3</sub>	2.8688(4)	2.8404(4)	2.8212(4)

**Tabelle 11.** Sn-Sn Abstände innerhalb der Sn<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Sn<sub>3</sub>Ph<sub>6</sub><sup>2-</sup> oder Sn<sub>6</sub>Ph<sub>12</sub><sup>2-</sup>- Ionen verschiedener Verbindungen

Als Folge der großen Entfernung zu den formal negativ geladenen, terminalen Zinnatomen misst man die kürzesten Bindungslängen zwischen den zentralen Zinnatomen (C-C\*) innerhalb der Sn<sub>6</sub>Ph<sub>12</sub><sup>2-</sup> Ionen.

Gegenionen zu allen phenylierten *catena*-Polystanniden bilden Kationen, deren Volumina durch chelatisierende Reagentien oder mittels einer Solvathülle aus Ammoniakmolekülen aufgeweitet wurden. Direkte Kontakte zwischen Kationen und Anionen sind daher nie zu beobachten. Der große Raumanspruch der Phenylgruppen erschwert möglicherweise die Ausbildung attraktiver ionischer Wechselwirkungen, weshalb die Alkalimetallkationen eine Absättigung ihrer Koordinationssphäre auf anderem Wege zu erlangen suchen. Zudem sorgen voluminöse Kationenkomplexe, wie [Sr(NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]<sup>2+</sup>, [K<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>]<sup>2+</sup> oder {[Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[18-Krone-6]}<sup>2+</sup> für eine stabile Einbindung der relativ großen Anionen in die Kristallstruktur. Anionen und Kationen liegen dennoch nicht vollständig separiert vor, sondern bilden zueinander Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen aus, in denen die terminalen Zinnatome der Anionen die Rolle von Protonenakzeptoren übernehmen. In den Strukturen ergeben sich so unendliche Ketten bzw. Schichten. Die Stärke dieser elektrostatischen Wechselwirkungen steigt mit zunehmender prozentualer Bindungsverkürzung gegenüber der Summe der van der Waals Radien (H = 1.2 Å, Sn = 2.2 Å), sowie mit zunehmender Linearität der D-H...A Winkel. In der Verbindung {[Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>][Sn<sub>3</sub>Ph<sub>6</sub>]}<sub>2</sub>·7NH<sub>3</sub> berechnet sich für die Wasserstoffbrücken ein mittlerer Proton-Akzeptor Abstand von 3.16 Å, was einer Bindungsverkürzung von sieben Prozent entspricht, sowie ein gemittelter D-H...A Winkel von 163.0°. Die Zinnatome der Anionen sind nun in dieser Verbindung an unterschiedlich vielen Wasserstoffbrücken als Protonenakzeptoren beteiligt, was zu einem Ungleichgewicht in der Ladungsverteilung des Anions führt. Da sich die Wasserstoffbrückenbindungen mit ihren geometrischen Daten als relativ stark einstufen lassen, könnte darin ein möglicher Grund für

die deutlichen Unterschiede der Zinn-Zinn Bindungslängen innerhalb beider symmetrieunabhängiger Anionen liegen. Im Gegensatz dazu zeigen die  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  Ionen der Verbindungen  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[18\text{-K-6}]\}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{Sn}_3\text{Ph}_6)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  bzw.  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Sn}_3\text{Ph}_6 \cdot 4\text{NH}_3$ , in denen zwischen Kationen und Anionen keine Wasserstoffbrücken ausgebildet werden bzw. beide endständigen Zinnatome an jeweils einer derartigen Wechselwirkung beteiligt sind, nahezu identische Sn-Sn Abstände.

In  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Sn}_3\text{Ph}_6 \cdot 4\text{NH}_3$  und  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(18\text{-K-6})\}\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$  liegt ein Kationen-Anionen Verhältnis von 1:1 vor und die Ionen packen sich nach dem Prinzip der NaCl-Struktur. Der Grund für die Verzerrung von der kubischen hin zur monoklinen Metrik liegt bei den wesentlich komplexeren Kationen und Anionen beider Verbindungen.

## 3.2.2 Ein anisylsubstituierter Heptastannidkäfig

### 3.2.2.1 Einführung

Das Zinn weist eine reiche Zintl-Ionen Chemie mit den unterschiedlichsten anionischen Strukturmotiven auf. Abbildung 19 zeigt die bekanntesten und die am besten charakterisierten Vertreter anionischer Zinncluster, die in Festphasen (z.B. NaSn,  $K_4Sn_9$ ), in Lösung und in verschiedenen, aus Lösung isolierten Verbindungen ( $[Li(NH_3)_4]_4Sn_9 \cdot NH_3$  <sup>[43]</sup>,  $[Na(2,2,2crypt)]_2Sn_5$  <sup>[22]</sup>) immer wieder in Erscheinung treten. Dazu zählen das tetraedrische  $Sn_4^{4-}$ , das trigonal-bipyramidale  $Sn_5^{2-}$  und die  $Sn_9^{3-/4-}$  Ionen, welche in Abhängigkeit von strukturellen Gegebenheiten die Gestalt eines einfach überkappten Antiprismas oder die eines dreifach überkappten trigonalen Prismas annehmen. Zur Klärung der Bindungsverhältnisse innerhalb der Käfige dienen im Falle nicht elektronenpräziser Verbindungen die *Wade-Regeln* <sup>[57]</sup>. Der Bindungszustand in solchen Elektronenmangelverbindungen lässt sich mit der Formulierung von Mehrzentrenbindungen beschreiben. Gleichzeitig zeigen die *Wade-Regeln* einen Zusammenhang zwischen der Käfiggeometrie und dem Verhältnis der Anzahl der Gerüstatome zur Anzahl der Gerüstelektronen auf.

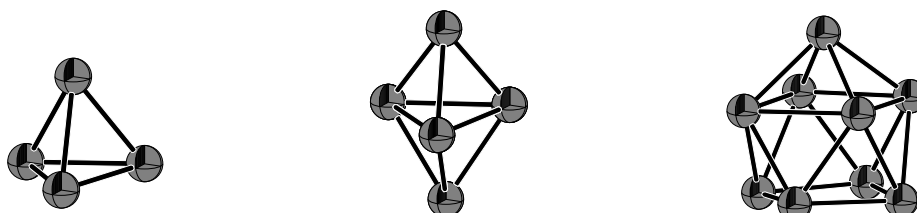
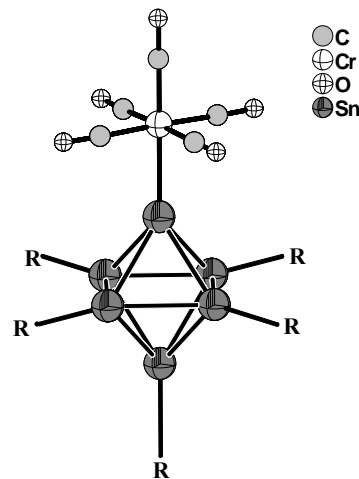


Abbildung 23:  $Sn_4^{4-}$ ,  $Sn_5^{2-}$ ,  $Sn_9^{3-/4-}$

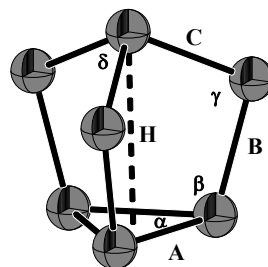
Aus den binären Erdalkalimetall-Zinnphasen ist der *arachno*- $Sn_5^{6-}$  <sup>[58]</sup> Cluster bekannt. Der  $M_6$ -Cluster hingegen, der im Bereich der Übergangsmetalle ein sehr häufig beobachtetes Strukturmotiv darstellt, kommt bei den Hauptgruppenelementen mit Ausnahme des Bors nicht vor. So ist ein  $Sn_6^{2-}$  Ion, welches mit 14 Gerüstelektronen gemäß den Wade-Regeln einem *closo*-Cluster entsprechen würde, trotz seiner geringen Ladung weder im Festkörper noch in Lösung bekannt. In den Anionen  $[Sn_6(M(CO)_5)_6]^{2-}$  <sup>[59, 60]</sup> ( $M = Cr, Mo, W$ ) (Abbildung 24) gelang jedoch die Stabilisierung eines solchen Zinnoktaeders durch Einbettung in eine organometallische Umgebung. In den pseudobinären Zintlphasen  $Rb_4Li_2Sn_8$  und  $K_4Li_2Sn_8$  <sup>[61]</sup> konnte erstmals der quadratisch-antiprismatische *arachno*- $Sn_8^{6-}$  Cluster nachgewiesen werden, dessen Stabilität augenscheinlich nur bei der gleichzeitigen Anwesenheit kleiner

Lithiumkationen und größerer Alkalimetallkationen gewährleistet ist. Durch die kovalenten Bindungsanteile der Li-Sn Wechselwirkung erscheint auch eine Formulierung als *closo*- $[\text{Li}_2\text{Sn}_8]^{4-}$  Cluster sinnvoll. Versuche derartige Cluster als Zintlionen in Lösung zu bringen scheiterten bislang. Der  $\text{Sn}_{12}^{12-}$  Käfig aus den gemischten Phasen  $\text{CaNa}_{10}\text{Sn}_{12}$  und  $\text{SrNa}_{10}\text{Sn}_{12}$ <sup>[62]</sup> und der  $\text{Sn}_{56}^{44-}$  Käfig in  $\text{Ba}_{16}\text{Na}_{204}\text{Sn}_{310}$ <sup>[63]</sup> stellen die größten isolierten Zinncluster dar.



**Abbildung 24:**  $[\text{Sn}_6(\text{M}(\text{CO})_5)_6]^{2-}$  in  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Sn}_6(\text{M}(\text{CO})_5)_6]$

Der dem Nortricyclan<sup>[64]</sup> analoge Käfig, der im Idealfall  $\text{C}_{3v}$ -Punktsymmetrie aufweist, war dagegen ausschließlich den Elementen der Gruppe 15 vorbehalten. Dieser  $\text{Pn}_7^{3-}$  Käfig ( $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) lässt sich von einem Tetraeder mit drei überbrückten Kanten ableiten. Seine geometrischen Abmessungen enthalten in der Regel Informationen über die vorliegenden Bindungsverhältnisse innerhalb der Struktur. Die dabei gültige Terminologie ist in Abbildung 25 gezeigt.



**Abbildung 25:** schematische Darstellung eines  $\text{Pn}_7^{3-}$  Anions

Die Bindungen zwischen den Atomen der Grundfläche werden mit A gekennzeichnet, diejenigen zwischen den basalen und den verbrückenden Atomen mit B. C definiert schließlich die Abstände vom apicalen Atom zu den äquatorial angeordneten Atomen.  $\alpha$

beschreibt die Winkel zwischen den Bindungen der Grundfläche,  $\beta$  diejenigen zwischen diesen basalen Bindungen und den mit B gekennzeichneten Bindungen. Die Winkel an den äquatorialen Atomen werden mit  $\gamma$  bezeichnet, die Winkel am apicalen Atom mit  $\delta$  [65, 66]. Diese Benennung soll auch für den hier beschriebenen Heptastannidkäfig beibehalten werden.

### 3.2.2.2 $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$

#### *Darstellung*

$(\text{PhOMe})_2\text{SnCl}_2$  (0.563 g, 1.39 mmol) und Cäsium (0.556 g, 4.18 mmol) wurden in einem Schlenkgefäß vorgelegt. Die nach dem Aufkondensieren von etwa 30 ml Ammoniak zunächst blaue Reaktionsmischung verfärbte sich innerhalb weniger Stunden rot. Nach sechs Wochen konnten zahlreiche braun-schwarze, kubusförmige Kristalle ausgemacht und ein geeignetes Exemplar für die Röntgenstrukturanalyse präpariert werden.

#### *Röntgenographische Charakterisierung*

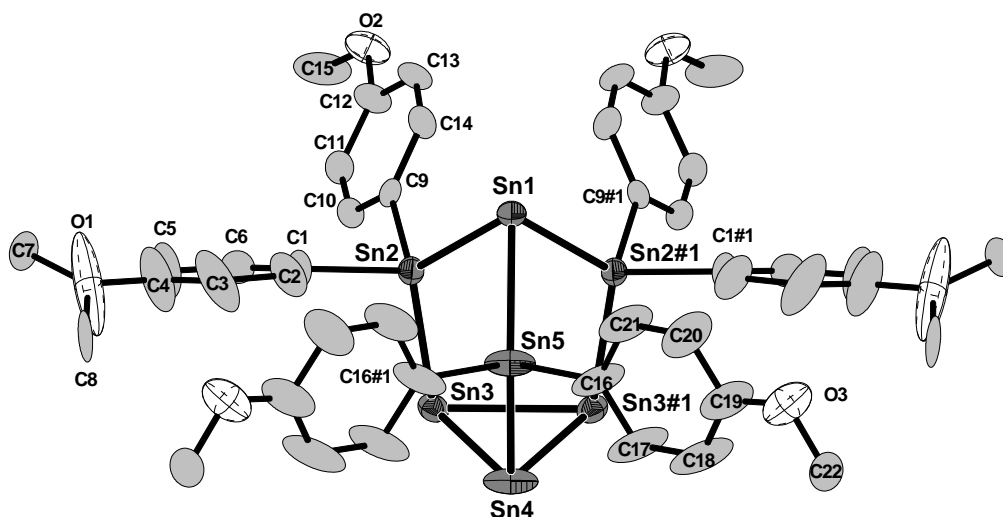
Die Lösung der Struktur erfolgte in der Raumgruppe  $Cmc2_1$  und lieferte die Lage von fünf Zinnatomen und drei Cäsiumatomen. Anschließende Verfeinerungszyklen komplettierten die asymmetrische Einheit mit 22 Kohlenstoff-, drei Sauerstoff-, und vier Stickstofflagen. Die Atome Sn1, Sn4, Sn5 sowie Cs1, Cs2 und N1, N3 besetzen die spezielle Lage  $4a$ , alle übrigen Atome der asymmetrischen Einheit die allgemeine Lage  $8b$ . Die Atome C7, C8 und N4 wurden jeweils nur zur Hälfte besetzt. Eine empirische Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm PLATON (DElrefABS) [37]. Im Anschluss daran wurden die anisotropen Auslenkungsparameter aller ermittelten Atome zur Verfeinerung freigegeben. Die Wasserstoffatome der Phenyl-, wie auch der Methylgruppen und der Stickstoffatome N1, N3, N4 wurden geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Dabei ergibt sich für die beiden Ammoniakmoleküle mit den Stickstoffatomen N1, N3 auf der speziellen Lage  $4a$  eine Orientierungsfehlordnung. Die Wasserstoffatome des Stickstoffatoms N4 konnten nicht mittels Differenzfouriersynthesen aufgefunden werden. Tabelle 12 enthält Angaben zur Datensammlung sowie zur Strukturlösung und -verfeinerung.

Summenformel	$\text{Sn}_7\text{Cs}_4\text{N}_6\text{C}_{42}\text{O}_6\text{H}_{60}$
Molekulargewicht [g/mol]	2107.59
Kristallgröße	0.25 x 0.25 x 0.25
Kristallfarbe	dunkelbraun-schwarz
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Cmc2_1$
Zellparameter	
$a$ [Å]	19.561(4)
$b$ [Å]	14.609(3)
$c$ [Å]	21.339(4)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	6098(2)
Z	4
Detektorabstand [mm]	60
$\varphi$ -Bereich [°]	0-180
$\varphi$ -Inkrement [°]	0.8
Belichtungszeit [min]	20
Dichte [mg/m <sup>3</sup> ]	4.517
Temperatur [K]	123(2)
Absorptionskorrektur	DELrefABS <sup>[37]</sup>
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	10.427
F (000)	7616
$\theta$ - Bereich [°]	2.58 - 28.09
Gesamtzahl der Reflexe	26317
Zahl der unabhängigen Reflexe	7567
$R_{\text{int}}$	0.0906
Vollständigkeit gegenüber $\theta$ [%]	99.5
Parameter	332
Restraints	1
GooF	0.909
Röntgenquelle	MoK $\alpha$
Wellenlänge [Å]	0.71073
Monochromator	Graphit
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0437
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0817
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0610
$wR_2$ (alle Reflexe)	0.0873
Restelektronendichte [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	1.261/-1.943

**Tabelle 12.** Kristalldaten zur Strukturbestimmung von  $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$

## Strukturbeschreibung

Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten der Verbindung. Grundgerüst des  $\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6^{4-}$  Anions (Abbildung 26) in  $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$  ist ein dem Nortricyclan analog aufgebauter Käfig, der sich durch Spiegelung aus dem  $\text{Sn}_5$ -Ring der asymmetrischen Einheit generiert. Die Atome Sn1, Sn5 und Sn4 sind in dem dazugehörigen Symmetrieelement enthalten. Das gesamte Molekül besitzt  $C_s$ -Punktsymmetrie. An den äquatorialen Zinnatomen sind jeweils zwei Anisylsubstituenten kovalent gebunden, weshalb sich die negative Formalladung am apicalen Zinnatom, wie auch an den basalen Zinnatomen konzentriert. Für das Anion ergibt sich insgesamt eine vierfach negative Ladung. Eine detaillierte Auflistung aller das Anion charakterisierenden Einzelwerte für Abstände und Winkel findet sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 26.



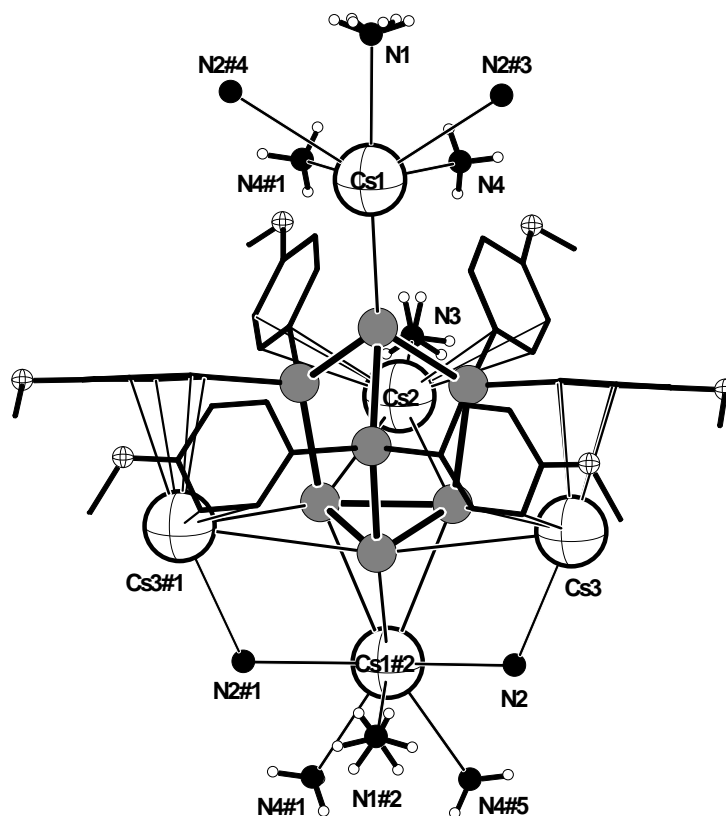
**Abbildung 26:**  $\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6^{4-}$  Ion in der Verbindung  $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$   
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

**Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] innerhalb des Anions:** Sn1 – Sn2 = 2.8836(9), Sn1 – Sn5 = 2.895(1), Sn2 – Sn3 = 2.8913(9), Sn5 – Sn4 = 2.889(1), Sn3 – Sn4 = 2.975(1), Sn3 – Sn3#1 = 2.951(1); Sn2 – C1 = 2.236(9), C1 – C2 = 1.39(2), C2 – C3 = 1.42(2), C3 – C4 = 1.38(3), C4 – C5 = 1.40(3), C5 – C6 = 1.42(2), C6 – C1 = 1.41(2), C4 – O1 = 1.39(2), O1 – C7 = 1.71(3), O1 – C8 = 1.78(3); Sn2 – C9 = 2.233(9), C9 – C10 = 1.41(1), C10 – C11 = 1.40(1), C11 – C12 = 1.42(1), C12 – C13 = 1.43(2), C13 – C14 = 1.41(2), C14 – C9 = 1.43(1), C12 – O2 = 1.40(1), O2 – C15 = 1.44(2); Sn5 – C16 = 2.21(1), C16 – C17 = 1.41(1), C17 – C18 = 1.43(2), C18 – C19 = 1.41(2), C19 – C20 = 1.42(2), C20 – C21 = 1.39(2), C21 – C16 = 1.46(2), C19 – O3 = 1.37(2), O3 – C22 = 1.45(2); Sn2 – Sn1 – Sn5 = 81.04(2), Sn2 – Sn1 – Sn2#1 = 81.57(3), Sn1 – Sn2 – Sn3 = 122.38(3), Sn1 – Sn5 – Sn4 = 121.75(4), Sn2 – Sn3 – Sn4 = 97.23(3), Sn3 – Sn4 – Sn5 = 98.26(3), Sn3 – Sn4 – Sn3#1 = 59.46(3), Sn3#1 – Sn3 – Sn4 = 60.27(2), Sn2 – Sn3 – Sn3#1 = 98.12(2), Sn2 – Sn3 – Sn4 = 97.23(3), Sn5 – Sn4 – Sn3 = 98.26(3), C1 – Sn2 – C9 = 96.4(3), Sn1 – Sn2 – C9 = 111.9(2), Sn1 – Sn2 – C1 = 109.5(3), C1 – Sn2 – Sn3 = 108.8(2), C9 – Sn2 – Sn3 = 104.6(2), C16#1 – Sn5 – C16 = 96.9(7), Sn1 – Sn5 – C16 = 108.9(3), C16 – Sn5 – Sn4 = 108.8(3).

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = 2–x, y, z.

Die gemittelten Werte betragen im einzelnen 2.967 Å für  $A_m$ , 2.891 Å für  $B_m$ , 2.887 Å für  $C_m$ , 97.9 ° für  $\beta$ , 122.2 ° für  $\gamma$ , 81.2 ° für  $\delta$ . Für die Höhe  $H$  wurde ein Wert von 4.759(1) Å ermittelt, woraus sich für die normierte Höhe  $Q$  ( $H/A_m$ ) ein Wert von 1.60 ergibt.

Die Gewährleistung der Ladungsneutralität fordert vier Cäsiumkationen pro Anion. Abbildung 27 illustriert die Koordinationssphäre des Zinnclusters und die verschiedenen, darin enthaltenen Wechselwirkungen. Alle Cs-Sn bzw. Cs-N Abstände können der dazugehörigen Bildunterschrift entnommen werden. Drei Kationen, Cs2, Cs3 und Cs3#1, koordinieren jeweils  $\eta_2$ -artig an die basale Dreiecksfläche und bilden neben diesen ionischen Kontakten aufgrund ihrer Nähe zu den Arylliganden des betrachteten Käfigs auch Wechselwirkungen zu deren  $\pi$ -Elektronensystem aus.

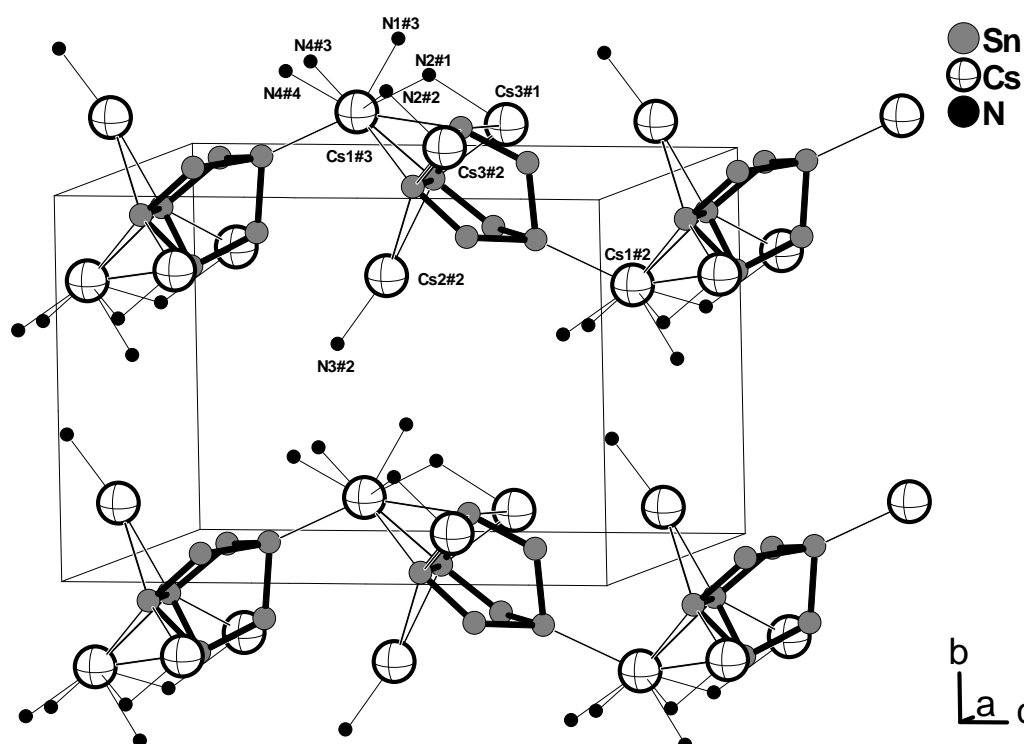


**Abbildung 27:** Koordinationssphäre des  $\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6^{4-}$  Ions in  $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$   
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

**Cs-Sn Abstände [Å]:** Cs1 – Sn2 = 4.131(1), Cs2 – Sn3 = 4.116(1), Cs3 – Sn3#1 = 3.986(1), Cs3 – Sn4 = 4.412(1), Cs1#2 – Sn3 = 4.120(1), Cs1#2 – Sn3 = 3.972(1); **Cs – N Abstände [Å]:** Cs1 – N1 = 3.26(1), Cs1 – N2#3 = 3.80(2), Cs1 – N4 = 3.33(2), Cs2 – N3 = 3.25(2), Cs3 – N2 = 3.56(2).

Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = 2–x, y, z, #2 = 2–x, 2–y, z–0.5.

Cs2 zeigt hierbei  $\eta_3$ -artige Koordinationen zu zwei Methoxyphenylensubstituenten und Cs3 eine  $\eta_2$ - sowie eine  $\eta_4$ -artige Koordination. Dabei werden Cs-C Abstände im Bereich von 3.430(9) Å bis 3.756(9) Å berücksichtigt. Diese Arylwechselwirkungen sorgen für eine verringerte Anzahl an Ion-Dipol Kontakten zwischen den beteiligten Kationen und den Ammoniakmolekülen der Verbindung. So bilden sowohl Cs2 als auch Cs3 Atome jeweils nur einen Kontakt zu N3 bzw. dem verbrückenden Stickstoffatom N2 aus. Die Cs1 Ionen überkappen die Dreiecksfläche und koordinieren zusätzlich über das apicale Zinnatom an den Käfig. Da die Distanz zwischen den Cs1 Ionen und den Phenylliganden für das Auftreten attraktiver Wechselwirkungen zu groß ist, sorgen sie durch die Ausbildung von fünf Kontakten zu Ammoniakmolekülen für eine Absättigung ihrer Koordinationssphäre. Über die Cs1 Ionen sind die Käfige entlang der *c*-Achse zu unendlichen Strängen verknüpft (Abbildung 28).

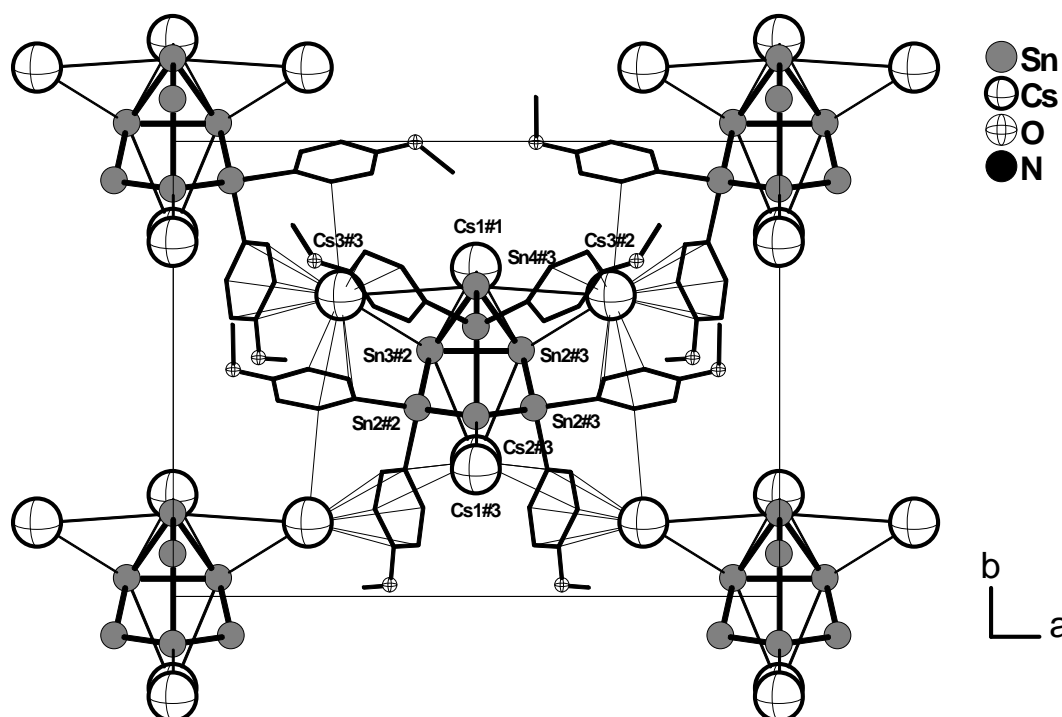


**Abbildung 28:** Strukturausschnitt von  $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$  mit den eingezeichneten unendlichen Strängen entlang der *c*-Achse; aus Gründen der besseren Überschaubarkeit ohne die Substituenten.

Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $1-x, 2-y, 0.5+z$ ; #2 =  $-1+x, y, z$ , #3 =  $1-x, y, z$ ;

Bezieht man die Wechselwirkungen zwischen den Cäsiumkationen und den aromatischen Systemen der Liganden in die Betrachtung mit ein, so ergibt sich in der Elementarzelle die Verknüpfung zu einem dreidimensionalen Netzwerk (Abbildung 29). Cs2 verstärkt dabei

durch die Ausbildung zweier  $\eta_1$ -artiger Koordinationen zu den Arylingen in Richtung der kristallographischen  $c$ -Achse die Bindung innerhalb der Stränge. Cs3 sorgt schließlich durch eine  $\eta_6$ - und eine  $\eta_1$ -artige Koordination an das  $\pi$ -Elektronensystem der Liganden benachbarter Cluster für die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzes.



**Abbildung 29:** Strukturausschnitt der Verbindung  $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$ ; auf die Darstellung der Stickstoff- und Wasserstoffatome wurde aus Gründen einer größeren Übersichtlichkeit verzichtet; Projektion auf die  $ab$ -Ebene.

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $1.5-x, 1.5-y, -0.5+z$ ; #2 =  $1.5-x, -0.5+y, z$ ; #3 =  $-0.5+x, -0.5+y, z$ .

### 3.2.2.3 Diskussion

Die Darstellung von  $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$  gelang durch Reduktion des Edukts Dianisylzinnchlorid  $((\text{PhOMe})_2\text{SnCl}_2)$ , einem Derivat des als reaktivstes Edukt identifizierten Diphenylzinnchlorids. Die Einführung elektronenschiebender Gruppen und die damit verbundene Umverteilung der Elektronendichte sollten einen Weg zu neuen Strukturvarianten bereiten. Tatsächlich konnte mit dem  $\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6^{4-}$  Anion erstmals ein Nortricyclankäfig auch für das Zinn beobachtet werden. Bei den Elementen der Gruppe 15 des Periodensystems stellt dieser Käfig eine im Festkörper sehr stabile Spezies dar, die sich auch in geeigneten Lösungsmitteln kongruent aus diesem herauslösen lässt. Die Heptapniktidionen sind elektronenpräzise Clusterionen. So lässt sich die Bindungssituation

innerhalb der Käfige unter Einbeziehung der Valenzelektronenzahl nach dem Zintl-Klemm-Busmann Konzept eindeutig klären, wobei die negative Formalladung den äquatorialen Atomen zugeschrieben wird. Die geometrischen Abmessungen der Käfige reflektieren Veränderungen innerhalb der Struktur. Für ionische Heptapniktide findet man stets die charakteristische Größenabfolge  $A > C > B$  und  $\delta > \gamma$ , sowie für  $Q = H/A_m$  ( $A_m =$  Mittelwert) Werte im Bereich von 1.30 bis 1.34 <sup>[66-68]</sup>, was gegenüber kovalent substituierten Käfigen  $PnR_3$  kleinere Höhen und längere Bindungen vom Typ A impliziert. Ein Vergleich von Heptaphosphiden mit den substituierten Heptaphosphanen  $P_7(tBu_3Si)_3$  <sup>[69]</sup> und  $P_7(SiMe_3)_3$  <sup>[65]</sup> bestätigt derartige Unterschiede innerhalb der Käfige. In solchen neutralen Spezies ordnen sich die Bindungslängen gemäß  $A > B > C$  und für die Winkel gilt in der Regel  $\gamma > \delta$ . Als Ursache sind hierbei die veränderten Ladungsverhältnisse, sowie der sterische Anspruch der Substituenten anzuführen. Auch der Einfluss der kationischen Umgebung der Polyanionen macht sich in leicht veränderten Käfigabmessungen bemerkbar. Besonders deutlich zeigt sich das an den reinen Festphasen  $M_3P_7$  <sup>[67]</sup> und  $M_3As_7$  <sup>[66, 70-73]</sup> ( $M = Li-Cs$ ). Für die Heptaphosphide  $Li_3P_7$  bis  $Cs_3P_7$  ändern sich die Werte für  $Q$  von 1.34 nach 1.30, für die Heptaarsenide  $Li_3As_7$  bis  $Cs_3As_7$  von 1.38 bis 1.32. Die für beide Lithiumverbindungen deutlich größeren  $Q$ -Werte erklären sich aus kovalenten Bindungsanteilen der Li-P bzw. Li-As Wechselwirkung. Die Zunahme des ionogenen Charakters von Li zu Cs führt gleichzeitig zu einer zunehmenden Stauchung des Käfigs und damit zu kleineren Werten für die Höhe  $H$  und die normierte Höhe  $Q$ .

Das  $Sn_7R_6^{4-}$  Ion ist isoelektronisch zu den Heptapniktidanionen und lässt sich ebenfalls als elektronenpräziser Cluster mit lokalisierten Zweielektronen-Zweizentrenbindungen beschreiben. Da für das Grundgerüst des  $Sn_7R_6^{4-}$  Anions unmittelbare Vergleichsobjekte fehlen, sollen die  $Pn_7^{3-}$  Käfige als solche herangezogen werden – unter Berücksichtigung der veränderten Ladungsverteilung. Tabelle 13 enthält neben den gemittelten Werten für den Heptastannidkäfig die Durchschnittswerte einer Reihe verschiedener,  $As_7^{3-}$  und  $Sb_7^{3-}$  <sup>[74]</sup> Ionen enthaltender, Ammoniakate.

	$A_m$	$B_m$	$C_m$	$\delta_m$	$\gamma_m$	$\beta_m$	$H$	$Q$
$As_7^{3-}$	2.52	2.36	2.42	101.3	99.4	105.0	3.337	1.32
$Sb_7^{3-}$	2.89	2.75	2.79	101.7	98.8	105.2	3.871	1.34
$Sn_7R_6^{4-}$	2.967	2.891	2.887	81.2	122.2	97.9	4.759	1.60

**Tabelle 13.** Kenndaten der  $As_7^{3-}$ ,  $Sb_7^{3-}$  Anionen verschiedener Ammoniakate und des  $Sn_7(PhOMe)_6^{4-}$  Anions.

Bei den  $\text{As}_7^{3-}$  und  $\text{Sb}_7^{3-}$  Käfigen ist mit der Größenabfolge  $A > C > B$  und  $\delta > \gamma$  derselbe Trend erkennbar. Der Größenunterschied ergibt sich hierbei aus dem größeren Kovalenzradius des Antimons, der mit  $1.41 \text{ \AA}$  demjenigen des Zinns ( $1.40 \text{ \AA}$ ) sehr ähnlich ist. Auch im Zinnkäfig sind die Bindungen zwischen den basalen Zinnatomen mit durchschnittlich  $2.967 \text{ \AA}$  deutlich länger als die übrigen Bindungen, was der größeren Ringspannung des Dreirings zuzuschreiben ist. Die deutliche Zunahme gegenüber den analogen Abständen im  $\text{Sb}_7^{3-}$  erklärt sich aus der Lokalisierung der freien Elektronenpaare an diesen Zinnatomen und der damit verbundenen Coulomb-Abstoßung. Für das  $\text{Sn}_7\text{R}_6^{4-}$  Ion zeigt sich die Größenabfolge  $A > B > C$ , wobei die Werte für B und C einander sehr ähnlich sind. Die erhöhte Anzahl an kovalenten Bindungen, welche von den äquatorialen Zinnatomen ausgebildet werden führt zur Aufweitung der Bindungen vom Typ B und C. Auch für die signifikanten Unterschiede bei den Bindungswinkeln ist der hohe Substitutionsgrad des Heptastannidclusters verantwortlich. Wie in substituierten Heptaphosphanen gilt im  $\text{Sn}_7\text{R}_6^{4-}$  Ion  $\gamma > \delta$ . Die äquatorialen Sn-Atome zeigen eine starke Tendenz zur Erhaltung der Tetraederkonfiguration. Vier dieser Tetraederwinkel liegen dabei im Bereich von  $104.6(2)^\circ$  -  $111.9(2)^\circ$ , eine deutliche Abweichung von den idealen  $109.5^\circ$  zeigen allerdings die mit  $\gamma$  gekennzeichneten Winkel, sowie die Winkel zwischen den Liganden, die mit durchschnittlich  $96.6^\circ$  wesentlich kleinere Werte annehmen.

Für die Höhe H bzw. für Q ergeben sich signifikant größere Werte als in den  $\text{Pn}_7^{3-}$ -Käfigen. In Ermangelung vergleichbarer Verbindungen mit  $\text{Sn}_7\text{R}_6^{4-}$  Anionen kann keine Aussage über den Einfluss der Cäsiumionen auf die Gestalt des Käfigs getroffen werden.

Am hypothetischen Anion  $\text{Sn}_7\text{H}_6^{4-}$  wurden theoretische Berechnungen <sup>[75]</sup> auf Hartree-Fock Niveau mit dem Basissatz 3-21G durchgeführt. Mit der Elektronenlokalisierungsfunktion <sup>[76-81]</sup> sollte ein genauer Einblick in die vorliegenden Bindungsverhältnisse gewonnen werden. Die Ergebnisse der Populationsanalyse sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Ersichtlich ist hieraus, dass die Bindung zwischen allen Zinnatomen maßgeblich über disynaptische Valenzbassins erfolgt. In der basalen Dreiecksfläche existiert zudem ein trisynaptisches Valenzbassin, welches allerdings nur sehr gering populierte ist. Für die monosynaptischen Valenzbassins des apicalen bzw. der basalen Zinnatome ( $V(\text{Sn}_{\text{apical}})$ ,  $V(\text{Sn}_{\text{basal}})$ ) fällt eine besonders hohe Varianz auf, was auf eine gewisse Delokalisation der jeweiligen Elektronen hinweist. Die Kovarianzmatrix zeigt, dass für das monosynaptische Valenzbassin  $V(\text{Sn}_{\text{apical}})$  das Kernbassin  $C(\text{Sn}_{\text{apical}})$ , das disynaptische Valenzbassin  $V(\text{Sn}_{\text{apical}}, \text{Sn}_{\text{äquat.}})$  sowie zu einem geringen Anteil auch das disynaptische Valenzbassin  $V(\text{Sn}_{\text{äquat.}}, \text{H})$  an der Delokalisierung

beteiligt sind. Die Elektronen des monosynaptischen Valenzbassins  $V(\text{Sn}_{\text{basal}})$  sind hauptsächlich über  $C(\text{Sn}_{\text{basal}})$  desselben Atoms,  $V(\text{Sn}_{\text{basal}}, \text{Sn}_{\text{basal}})$  und  $V(\text{Sn}_{\text{äquat.}}, \text{H})$  delokalisiert. Für das trisynaptische Valenzbassin zeigt die Kovarianzmatrix eine Beteiligung von  $C(\text{Sn})$ ,  $V(\text{Sn}_{\text{basal}}, \text{Sn}_{\text{basal}})$  und  $V(\text{Sn}_{\text{basal}})$  an der Delokalisation.

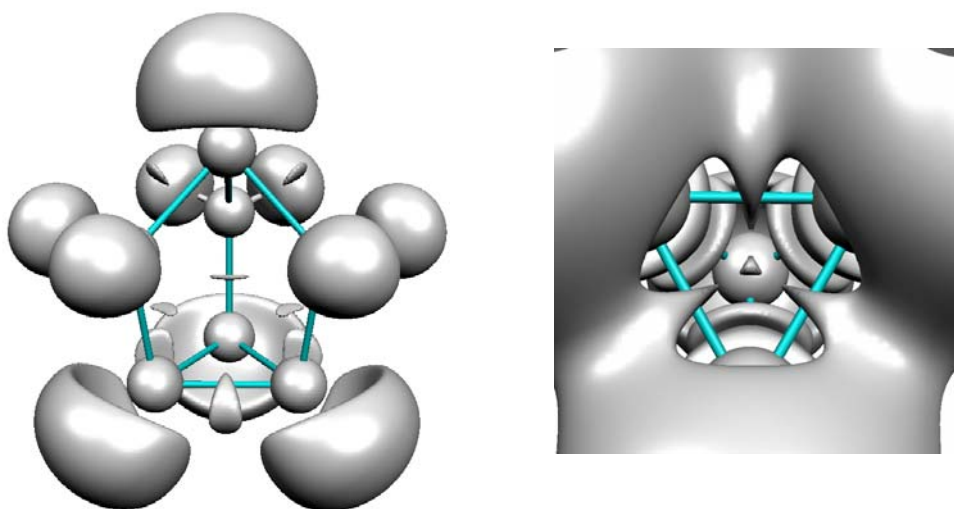


Abbildung 30: ELF des  $\text{Sn}_7\text{H}_6^{4-}$  Anions mit  $\eta(r) = 0.70$  (links) und  $\eta(r) = 0.48$  (rechts)

Bassin	Population	Varianz
<b>Kernbassins</b>		
$C(\text{Sn}_{\text{apical}})$	45.84	1.17
$C(\text{Sn}_{\text{äquat.}})$	45.60	1.45
$C(\text{Sn}_{\text{basal}})$	46.00	1.15
<b>Monosynaptische Valenzbassins</b>		
$V(\text{Sn}_{\text{apical}})$	2.94	1.56
$V(\text{Sn}_{\text{basal}})$	2.85	1.48
<b>Disynaptische Valenzbassins</b>		
$V(\text{Sn}_{\text{äquat.}}, \text{H})$	2.17	0.82
$V(\text{Sn}_{\text{basal}}, \text{Sn}_{\text{basal}})$	1.39	0.98
$V(\text{Sn}_{\text{basal}}, \text{Sn}_{\text{äquat.}})$	1.95	1.26
$V(\text{Sn}_{\text{apical}}, \text{Sn}_{\text{äquat.}})$	1.63	1.09
<b>Trisynaptisches Valenzbassin</b>		
$V(\text{Sn}_{\text{basal}}, \text{Sn}_{\text{basal}}, \text{Sn}_{\text{basal}})$	0.2	0.2

Tabelle 14. Population in Elektronen und Varianz der ELF-Bassins von  $\text{Sn}_7\text{H}_6^{4-}$

## 3.3 Phenylsubstituierte Polyanionen des Antimons

### 3.3.1 Einführung

Organylierte Antimonide können auf verschiedenen Wegen zugänglich gemacht werden. So erhält man Diorganomonoantimonide durch Metallierung sekundärer Stibane ( $R_2SbH$ ) mit Organolithiumverbindungen. Eine alternative Darstellung bietet die Umsetzung tertiärer Stibane mit Alkalimetallen<sup>[82]</sup>. Auf die Vielzahl der dabei gebildeten Antimonide kann über das stöchiometrische Verhältnis der Ausgangsstoffe Einfluss genommen werden. Eine weitere Zugangsmöglichkeit beschreibt die Verwendung monocyclischer Stibane als Edukte, deren Bindungen durch die Einwirkung von Alkalimetallen gespalten werden. Bei ersten Versuchen wurde Hexaphenylhexastiban mit unterschiedlichen Mengen an Natrium in flüssigem Ammoniak zur Reaktion gebracht<sup>[83]</sup>. Die in Lösung gefundenen anionischen Spezies,  $Na_2(SbPh)$  und  $Na_2(SbPh)_2$ , konnten allerdings nicht in kristalliner Form gewonnen werden. Neuere Arbeiten<sup>[84, 85]</sup>, basierend auf der Reduktion von Tetrakis-*tert*butyltetraastiban mit Alkalimetallen in Tetrahydrofuran, konnten zeigen, dass durch Variation der Reaktionszeit die in Lösung vorliegenden Antimonide kontrolliert werden können. Mit steigender Reaktionszeit wird ein sukzessiver Abbau vom  ${}^tBu_4Sb_4$  über tri- und binukleare Anionen bis zum Bis-*tert*butylmonoantimonid beobachtet. Die Einbindung der verschiedenen Antimonide in eine Kristallstruktur gelang unter Verwendung des Liganden Pentamethyldiethylentriamin (pmdeta). Zu den röntgenographisch charakterisierten Verbindungen zählen etwa  $[Na(pmdeta)({}^tBu_4Sb_3)]$ ,  $[K(pmdeta)({}^tBu_4Sb_3)]$  und  $[K(pmdeta)({}^tBu_3Sb_2)]$ . Das analoge phenylierte Antimonid,  $Sb_3Ph_4^-$ , konnte bereits 1986 von Power und Mitarbeitern in der Verbindung  $[Li(12-K-4)_2][Sb_3Ph_4] \cdot THF$ <sup>[30]</sup>, welche sich durch Reaktion von Triphenylstiban mit Lithium in THF gebildet hatte, beobachtet werden.

### 3.3.2 $[\text{Cs}_6(\text{Sb}_2\text{Ph})_2] \cdot 11\text{NH}_3$

#### *Darstellung*

Triphenylstiban  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  (0.268 g, 7.60 mmol) und elementares Cäsium (0.500 g, 3.80 mmol) wurden in einem trockenen Schlenkgefäß vorgelegt. Nach Zugabe von etwa 30 ml Ammoniak nahm die Reaktionsmischung zunächst eine blaue Farbe an. Im Verlauf weniger Wochen hatten sich in dem mittlerweile braunen Gemisch dunkelbraune Kristalle gebildet, von denen ein geeignet erscheinendes Exemplar isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden konnte.

#### *Röntgenographische Charakterisierung*

Bei dem gemessenen Reflexdatensatz konnten weder integrale noch zonale oder serielle Auslöschungsbedingungen ausgemacht werden, weshalb die Indizierung der Reflexe an Hand einer triklinen Elementarzelle durchgeführt wurde. Die Strukturlösung mit Hilfe *Direkter Methoden* erfolgte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und ergab die Lagen von zwei Antimon-, und drei Cäsiumatomen. Im Zuge anschließender Verfeinerungszyklen konnte die asymmetrische Einheit mit sechs Kohlenstoff- und sechs Stickstoffatomen vervollständigt werden. Nachdem der aufgenommene Datensatz einer empirischen Absorptionskorrektur (DELrefABS) <sup>[37]</sup> unterworfen worden war, wurden die aufgefundenen Atome schließlich anisotrop verfeinert. Mittels geeigneter Reitermodelle wurden die Wasserstoffatome des Phenylrings wie auch diejenigen der Stickstoffatome N1, N2, N3 und N4 geometrisch konstruiert. Die Lokalisierung der Wasserstoffatome am Stickstoffatom N5 gelang hingegen nicht. Alle Atome besetzen die allgemeine Lage  $2i$ , mit Ausnahme des Stickstoffatoms N5, welches die Wyckoff Position  $1a$  und damit eine spezielle Lage besetzt.

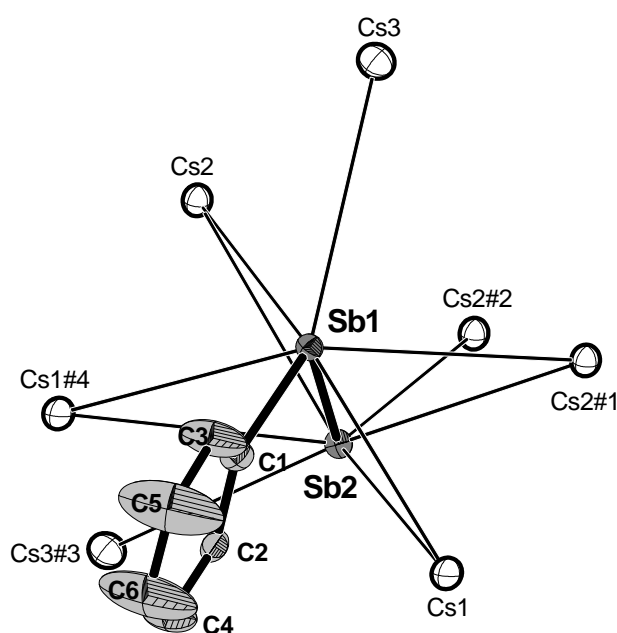
Tabelle 15 enthält Angaben zur Datensammlung sowie zur Strukturlösung und -verfeinerung.

Summenformel	Sb <sub>4</sub> Cs <sub>6</sub> N <sub>11</sub> C <sub>12</sub> H <sub>43</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1626.053
Kristallgröße	0.5 x 0.3 x 0.1
Kristallfarbe	dunkelbraun
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	6.3126(8)
<i>b</i> [Å]	9.022(1)
<i>c</i> [Å]	18.565(3)
$\alpha$ [°]	80.64(2)
$\beta$ [°]	83.57(2)
$\gamma$ [°]	75.05(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1005.2(2)
Z	1
Detektorabstand [mm]	70
$\varphi$ -Bereich [°]	0-360
$\varphi$ -Inkrement [°]	1
Belichtungszeit [min]	4
Dichte [mg/m <sup>3</sup> ]	2.686
Temperatur [K]	123(2)
Absorptionskorrektur	DELrefABS <sup>[37]</sup>
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	8.032
F (000)	726
$\theta$ - Bereich [°]	2.23 – 25.78
Gesamtzahl der Reflexe	13997
Zahl der unabhängigen Reflexe	3569
$R_{\text{int}}$	0.0375
Vollständigkeit gegenüber $\theta$ [%]	92.8
Parameter	161
Restraints	0
GooF	0.998
Röntgenquelle	MoK $\alpha$
Wellenlänge [Å]	0.71073
Monochromator	Graphit
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0234
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0575
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0306
$wR_2$ (alle Reflexe)	0.0613
Restelektronendichte [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	1.211, -0.800

**Tabelle 15.** Kristalldaten zur Strukturbestimmung von [Cs<sub>6</sub>(PhSb<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] · 11NH<sub>3</sub>

## Strukturbeschreibung

Anionische Komponente der Verbindung  $[\text{Cs}_6(\text{PhSb}_2)_2] \cdot 11\text{NH}_3$  ist eine phenylierte  $\text{Sb}_2$ -Hantel. Einfache Elektronenzählregeln ergeben eine dreifach negative Ladung des Anions, die auch durch die Anzahl der  $\text{Cs}^+$  Gegenionen bestätigt wird. Dem  $\text{Sb}_2$  Atom wird dabei eine zweifach negative Formalladung zugeschrieben, das zweibindige  $\text{Sb}_1$  Atom ist Träger nur einer solchen Formalladung. Die Formeleinheit der Verbindung ist genau einmal in der Elementarzelle enthalten. Abbildung 31 zeigt das  $\text{Sb}_2\text{Ph}^{3-}$  Anion inmitten seiner  $\text{Cs}^+$ -Koordinationsphäre. Es werden Cs-Sb Abstände im Bereich von 3.83(3) Å bis 4.21(3) Å bei dieser Betrachtung berücksichtigt.



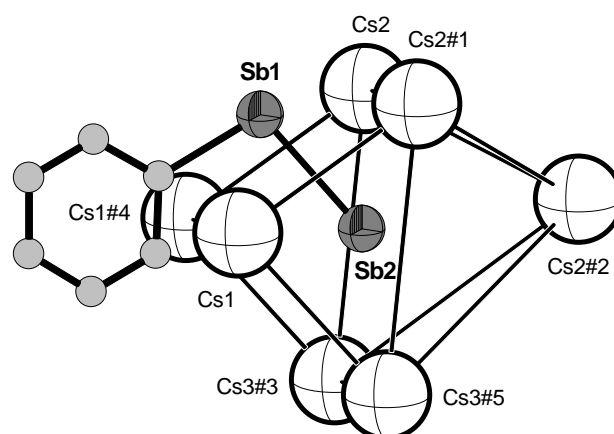
**Abbildung 31:** Cäsiumkoordinationsphäre des  $\text{Sb}_2\text{Ph}^{3-}$  Anions in  $[\text{Cs}_6(\text{Sb}_2\text{Ph})_2] \cdot 11\text{NH}_3$   
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

**Abstände [Å] und Winkel [°] innerhalb des Anions:**  $\text{Sb}_1 - \text{Sb}_2 = 2.8198(7)$ ,  $\text{Sb}_1 - \text{C}_1 = 2.190(5)$ ,  $\text{C}_1 - \text{C}_2 = 1.414(8)$ ,  $\text{C}_2 - \text{C}_4 = 1.392(8)$ ,  $\text{C}_4 - \text{C}_6 = 1.38(1)$ ,  $\text{C}_6 - \text{C}_5 = 1.41(1)$ ,  $\text{C}_5 - \text{C}_3 = 1.39(1)$ ,  $\text{C}_3 - \text{C}_1 = 1.410(8)$ ;  $\text{Sb}_2 - \text{Sb}_1 - \text{C}_1 = 101,1(1)$ ,  $\text{Sb}_1 - \text{C}_1 - \text{C}_2 = 123,4(4)$ ,  $\text{Sb}_1 - \text{C}_1 - \text{C}_3 = 120,2(4)$ ; **Sb – Cs Abstände [Å]:**  $\text{Sb}_1 - \text{Cs}_1 = 3.881(1)$ ,  $\text{Sb}_1 - \text{Cs}_{1\#4} = 3.832(8)$ ,  $\text{Sb}_1 - \text{Cs}_2 = 3.989(9)$ ,  $\text{Sb}_1 - \text{Cs}_{2\#1} = 3.99(1)$ ,  $\text{Sb}_1 - \text{Cs}_3 = 4.154(1)$ ,  $\text{Sb}_2 - \text{Cs}_1 = 4.216(1)$ ,  $\text{Sb}_2 - \text{Cs}_{1\#4} = 4.191(1)$ ,  $\text{Sb}_2 - \text{Cs}_2 = 4.023(1)$ ,  $\text{Sb}_2 - \text{Cs}_{2\#2} = 4.047(9)$ ,  $\text{Sb}_2 - \text{Cs}_{2\#1} = 4.005(8)$ ,  $\text{Sb}_2 - \text{Cs}_{3\#3} = 4.210(8)$ .

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = 1+x, y, z; #2 = 1-x, 1-y, -z; #3 = x, -1+y, z; #4 = -1+x, y, z.

Vier Kationen koordinieren  $\eta_2$ -artig in Form eines Rechtecks an die Hantel, wobei der Phenylrest die längere Seite des Rechtecks schneidet. Die verbleibenden drei Cäsiumionen bilden jeweils nur zu einem Antimonatom einen koordinativen Kontakt aus. Der Torsionswinkel  $\text{Sb}_2\text{-Sb}_1\text{-C}_1\text{-C}_3$  beträgt  $176,3^\circ$  und bestätigt damit die Planarität des Anions,

die sich aus Abbildung 31 bereits erahnen lässt. Die Abstände und Winkel zur Beschreibung des Anions bzw. seiner Koordinationssphäre befinden sich in der dazugehörigen Bildunterschrift. Der Abstand zwischen den Antimonatomen ähnelt mit 2.8198(7) Å dem entsprechenden Abstand in der neutralen Verbindung  $\text{Ph}_4\text{Sb}_2$  [86] (2.837(1) Å). Die leichte Aufweitung der Sb-Sb Bindung im Tetraphenyldistiban erklärt sich aus dem höheren Substitutionsgrad der  $\text{Sb}_2$ -Hantel. Vergleiche mit unsubstituierten  $\text{Sb}_2^{4-}$  Ionen, die in den Festphasen  $\text{Cs}_4\text{Sb}_2$  [87] und  $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Sb}_4$  [88] enthalten sind und für die die Werte 2.923(2) Å und 2.899(2) Å gemessen wurden, zeigen eine stärkere Bindungsaufweitung, die nun einer höheren Coulomb - Abstoßung zugeschrieben wird. Charakteristisch für  $\text{Sb}_2^{4-}$  Hanteln in den angesprochenen Festphasen ist eine trigonal-prismatische Koordination durch die Kationen. Bezieht man in der hier diskutierten Verbindung Cs-Sb Abstände bis 4.367 Å in die Betrachtung der  $\text{Cs}^+$  Koordinationssphäre mit ein, so zeigt sich das unsubstituierte Antimonatom inmitten eines einfach überkappten trigonalen Prismas.

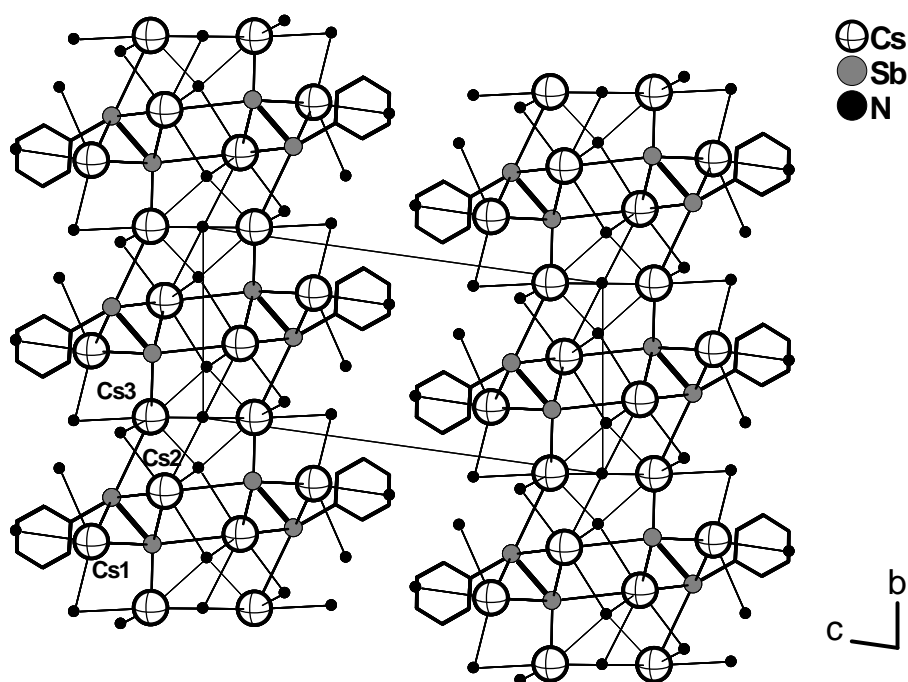


**Abbildung 32:** Das unsubstituierte Sb2 Atom inmitten eines einfach überkappten trigonalen Prismas in  $[\text{Cs}_6(\text{Sb}_2\text{Ph})_2] \cdot 11\text{NH}_3$

Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = 1+x, y, z; #2 = 1-x, 1-y, -z; #3 = x, -1+y, z; #4 = -1+x, y, z; #5 = 1+x, -1+y, z.

Da alle drei Cäsiumatome der asymmetrischen Einheit am Aufbau der Koordinationssphäre mehrerer Anionen beteiligt sind, bildet die Verbindung in ihrer Gesamtheit eine Schichtstruktur aus. Diese unendlichen Schichten, die sich parallel zur kristallographischen *ab*-Ebene ausrichten, sind in Abbildung 33 gezeigt. Neben diesen ionischen Kontakten sorgen zahlreiche Ion-Dipol Wechselwirkungen zwischen  $\text{Cs}^+$  Kationen und Ammoniakmolekülen für die Stabilisierung innerhalb der Schichten. Die Cs-N Abstände liegen dabei im Bereich von 3.22 Å bis 3.82 Å. Um sterische Hinderung von Seiten der Phenylringe zu vermeiden, ordnen sich benachbarte Schichten versetzt an. Zwischen den Schichten der Verbindung

bilden lediglich die Wasserstoffatome der Phenylringe untereinander schwache van der Waals Wechselwirkungen aus. Die Koordinationssphäre der Cäsiumkationen ist ansatzweise aus Abbildung 33 ersichtlich. Cs1 ist  $\eta_2$ -artig an die Antimonhanteln zweier benachbarter Anionen koordiniert und bildet zusätzlich drei Kontakte zu Ammoniakmolekülen aus, wobei eines dieser Ammoniakmoleküle auch an Cs3 koordiniert. Cs2 verknüpft auf dieselbe Weise die Antimonatome zweier benachbarter  $\text{PhSb}_2^{3-}$  Anionen miteinander und bildet zudem eine Bindung zum Antimonatom eines dritten Anions aus. Pro Cs2 Atom ergeben sich vier Wechselwirkungen zu Ammoniakmolekülen, von denen alle die Funktion verbrückender Liganden übernehmen. Eine Koordinationszahl von neun, die sich aus drei Bindungen zu Antimonatomen dreier verschiedener Anionen und sechs Kontakten zu verbrückenden Ammoniakmolekülen zusammensetzt, ergibt sich schließlich für Cs3.



**Abbildung 33:** Strukturausschnitt von  $[\text{Cs}_6(\text{Sb}_2\text{Ph})_2] \cdot 11\text{NH}_3$ ; die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der besseren Übersicht weggelassen; Projektion auf die  $bc$ -Ebene.

### 3.3.3 $\{\text{Li}(\text{NH}_3)_4\}(\text{18-K-6})\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$

#### *Darstellung*

$\text{Ph}_3\text{Sb}$  (0.170 g, 0.481 mmol),  $\text{SbCl}_3$  (0.110 g, 0.482 mmol), Lithium (0.010g, 1.44 mmol) und 18-K-6 (0.380 g, 1.44 mmol) wurden im Argongegenstrom in ein trockenes Schlenkgefäß eingewogen. Nachdem auf dieses Gemisch etwa 30 ml Ammoniak kondensiert worden waren, nahm die Reaktionslösung eine braune Farbe an. Nach einigen Monaten konnten rote Kristalle ausgemacht und erfolgreich einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden.

#### *Röntgenographische Charakterisierung*

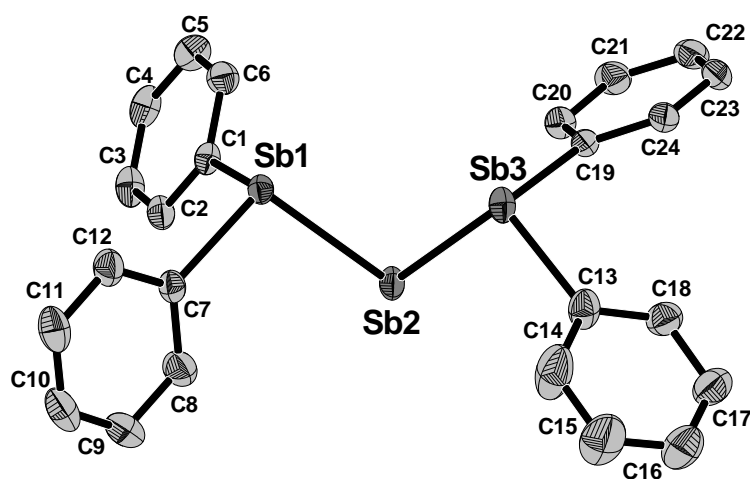
Die Strukturlösung gelang mittels *Direkter Methoden* in der Raumgruppe  $P2_1/c$  und ergab die Lage dreier Antimonatome. In den anschließenden isotropen Verfeinerungszyklen wurden den erhaltenen Differenzfouriermaxima 36 Kohlenstoff-, sechs Sauerstoff-, fünf Stickstofflagen und eine Lithiumlage zugeordnet. Alle Atome besetzen die allgemeine Lage  $4e$ . Eine empirische Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm PLATON (DELrefABS) <sup>[37]</sup>. Im Anschluss daran wurden die anisotropen Auslenkungsparameter aller ermittelten Atome zur Verfeinerung freigegeben. Die Wasserstoffatome aller Kohlenstoffatome und der am Lithium koordinierenden Stickstoffatome wurden unter Zuhilfenahme geeigneter Reitermodelle (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome des Stickstoffatoms N5 konnten der Differenzfouriersynthese nicht entnommen werden. Tabelle 16 enthält Angaben zur Datensammlung sowie zur Strukturlösung und -verfeinerung.

Summenformel	Sb <sub>3</sub> LiN <sub>5</sub> C <sub>36</sub> O <sub>6</sub> H <sub>44</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1014.998
Kristallgröße	0.1 x 0.15 x 0.15
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	12.956(1)
<i>b</i> [Å]	14.732(1)
<i>c</i> [Å]	26.861(2)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	117.234
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4558.6(6)
Z	4
Detektorabstand [mm]	60
$\varphi$ -Bereich [°]	0-360
$\varphi$ -Inkrement [°]	0.6
Belichtungszeit [min]	10
Dichte [mg/m <sup>3</sup> ]	1.497
Temperatur [K]	123(2)
Absorptionskorrektur	DELrefABS <sup>[37]</sup>
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.808
F (000)	2044
$\theta$ - Bereich [°]	2.28 - 27.95
Gesamtzahl der Reflexe	55660
Zahl der unabhängigen Reflexe	10694
$R_{\text{int}}$	0.0411
Vollständigkeit gegenüber $\theta$ [%]	97.6
Parameter	495
Restraints	0
GooF	0.960
Röntgenquelle	MoK $\alpha$
Wellenlänge [Å]	0.71073
Monochromator	Graphit
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0277
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0682
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0346
$wR_2$ (alle Reflexe)	0.0700
Restelektronendichte [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	1.816/ -0.463

**Tabelle 16:** Kristalldaten zur Strukturbestimmung von  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4(18\text{-K-6})]\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$

## Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit enthält ein  $\text{Sb}_3\text{Ph}_4^-$  Anion (Abbildung 34), einen Tetraamminlithiumkomplex, zwei Kronenetherfragmente sowie ein freies Ammoniakmolekül. Die Formeleinheit der Verbindung ist viermal in der Elementarzelle enthalten. Die negative Formalladung des anionischen Moleküls konzentriert sich am zentralen, zweibindigen Antimonatom. Die beiden endständigen Sb-Atome zeigen mit je zwei kovalent gebundenen Phenylliganden eine  $\Psi$ -tetraedrische Konfiguration. Die dazugehörigen Bindungswinkel liegen im Bereich von  $96.32(1)^\circ$  bis  $101.98(6)^\circ$ . Alle Abstände und Winkel, die das gesamte Anion näher charakterisieren, sind in detaillierter Form in der Bildunterschrift zu Abbildung 34 aufgelistet.

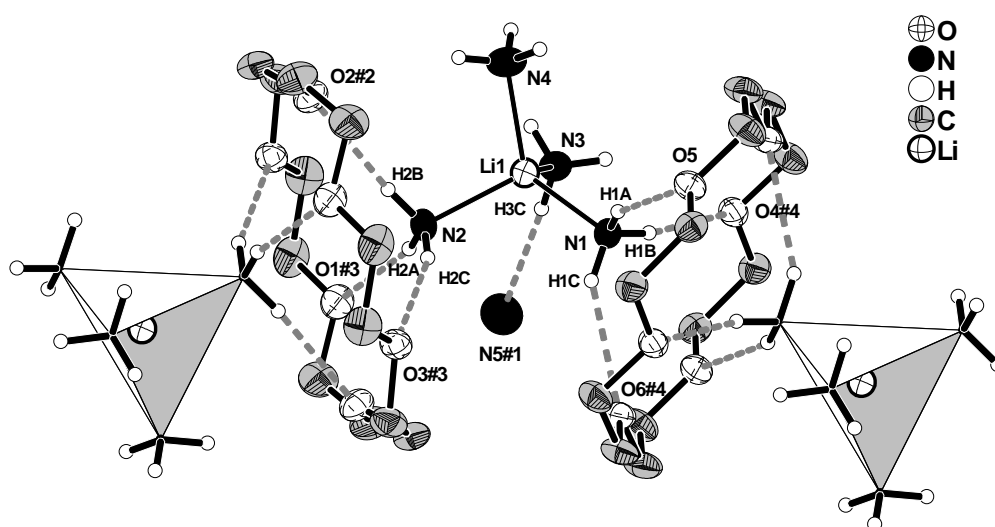


**Abbildung 34:**  $\text{Sb}_3\text{Ph}_4^-$  Ion in  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4(18\text{-K-6})]\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$   
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

**Abstände [Å] und Winkel [°] innerhalb es Anions:**  $\text{Sb1} - \text{Sb2} = 2.7813(3)$ ,  $\text{Sb2} - \text{Sb3} = 2.7728(3)$ ,  $\text{Sb1} - \text{C1} = 2.165(2)$ ,  $\text{C1} - \text{C2} = 1.403(3)$ ,  $\text{C2} - \text{C3} = 1.398(4)$ ,  $\text{C3} - \text{C4} = 1.395(4)$ ,  $\text{C4} - \text{C5} = 1.390(4)$ ,  $\text{C5} - \text{C6} = 1.396(4)$ ,  $\text{C6} - \text{C1} = 1.408(4)$ ,  $\text{Sb1} - \text{C7} = 2.189(2)$ ,  $\text{C7} - \text{C8} = 1.394(4)$ ,  $\text{C8} - \text{C9} = 1.407(4)$ ,  $\text{C9} - \text{C10} = 1.382(5)$ ,  $\text{C10} - \text{C11} = 1.375(5)$ ,  $\text{C11} - \text{C12} = 1.402(4)$ ,  $\text{C12} - \text{C7} = 1.398(4)$ ,  $\text{Sb3} - \text{C13} = 2.183(3)$ ,  $\text{C13} - \text{C14} = 1.403(5)$ ,  $\text{C14} - \text{C15} = 1.393(6)$ ,  $\text{C15} - \text{C16} = 1.371(6)$ ,  $\text{C16} - \text{C17} = 1.354(5)$ ,  $\text{C17} - \text{C18} = 1.400(4)$ ,  $\text{C18} - \text{C13} = 1.373(4)$ ,  $\text{Sb3} - \text{C19} = 2.183(2)$ ,  $\text{C19} - \text{C20} = 1.394(4)$ ,  $\text{C20} - \text{C21} = 1.408(4)$ ,  $\text{C21} - \text{C22} = 1.393(4)$ ,  $\text{C22} - \text{C23} = 1.382(5)$ ,  $\text{C23} - \text{C24} = 1.396(4)$ ,  $\text{C24} - \text{C19} = 1.407(3)$ ;  $\text{Sb1} - \text{Sb2} - \text{Sb3} = 91.538(9)$ ,  $\text{C1} - \text{Sb1} - \text{C7} = 96.71(9)$ ,  $\text{C7} - \text{Sb1} - \text{Sb2} = 100.96(7)$ ,  $\text{C1} - \text{Sb1} - \text{Sb2} = 96.85(6)$ ,  $\text{C19} - \text{Sb3} - \text{C13} = 96.32(1)$ ,  $\text{C13} - \text{Sb3} - \text{Sb2} = 99.38(8)$ ,  $\text{C19} - \text{Sb3} - \text{Sb2} = 101.98(6)$ .

Die Sb - Sb Abstände innerhalb des Moleküls nehmen die Werte  $2.7728(3)$  Å und  $2.7813(3)$  Å an. Bei einem Vergleich mit anderen strukturell charakterisierten Verbindungen, welche Sb-Sb Bindungen enthalten, zeigt sich erwartungsgemäß eine gute Übereinstimmung mit den Bindungslängen im  $\text{Sb}_3\text{Ph}_4^-$  Anion der Verbindung  $[\text{Li}(12\text{-K-4})_2]\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{THF}$  <sup>[30]</sup>. Hier wurde ein Wert von  $2.761(1)$  Å für die entsprechenden Bindungen gemessen. Gegenüber dem Tetraphenyldistiban <sup>[86]</sup> mit einem Sb-Sb Abstand von  $2.837$  Å beobachtet man im

$\text{Sb}_3\text{Ph}_4^-$  Anion eine Bindungsverkürzung. Verantwortlich für diese ist der größere Abstand der organischen Substituenten voneinander, was wiederum die Notwendigkeit einer Bindungsaufweitung minimiert. Tetraamminlithiumkomplexe bilden das kationische Gegengewicht in  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4(18\text{-K-6})]\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3\}$ . Sie sind, wie in Abbildung 35 dargestellt, über Wasserstoffbrücken an Kronenethermoleküle fixiert. Entlang der kristallographischen *a*-Achse ergeben sich unendliche kationische  $\infty^1[\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4(18\text{-K-6})]\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3\}^+]$ -Stränge. Auch das Stickstoffatom (N5#1) des freien Ammoniakmoleküls ist als Protonenakzeptor an der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke beteiligt. Tabelle 17 enthält die dazugehörigen Abstände und Winkel. Nachgewiesen wurden die Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Platon Programm für Windows [37].



**Abbildung 35:** Ausschnitt eines  $\infty^1[\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4(18\text{-K-6})]\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3\}^+]$ -Strangs in  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4(18\text{-K-6})]\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3\}$  entlang der kristallographischen *a*-Achse  
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

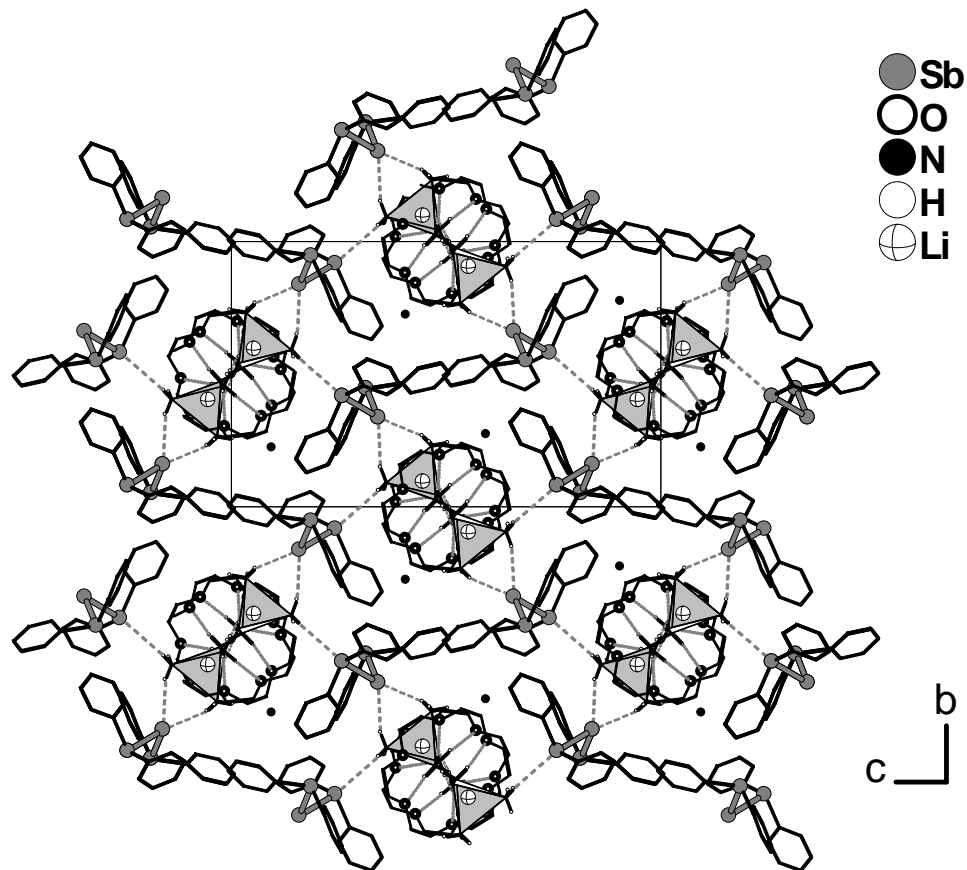
**Li-N Abstände [Å]:** Li1 – N1 = 2.059(5), Li1 – N2 = 2.061(5), Li1 – N3 = 2.093(5), Li1 – N4 = 2.100(5).

Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $-1-x, -y, -1-z$ ; #2 =  $-x, 0.5+y, -0.5-z$ ; #3 =  $-1+x, -0.5-y, -0.5+z$ ; #4 =  $-x, -y, -1-z$ .

D-H...A	D(H...A) [Å]	D(D...A) [Å]	DHA [°]
N1-H1A-O5	2.34	3.191(3)	156.4
N1-H1B-O4#4	2.33	3.208(3)	162.5
N1-H1C-O6#4	2.47	3.287(3)	150.3
N2-H2A-O1#3	2.29	3.172(3)	161.8
N2-H2B-O2#2	2.27	3.179(3)	173.7
N2-H2C-O3#3	2.36	3.230(3)	160.8
N3-H3C-N5#1	2.33	3.241(4)	175.7

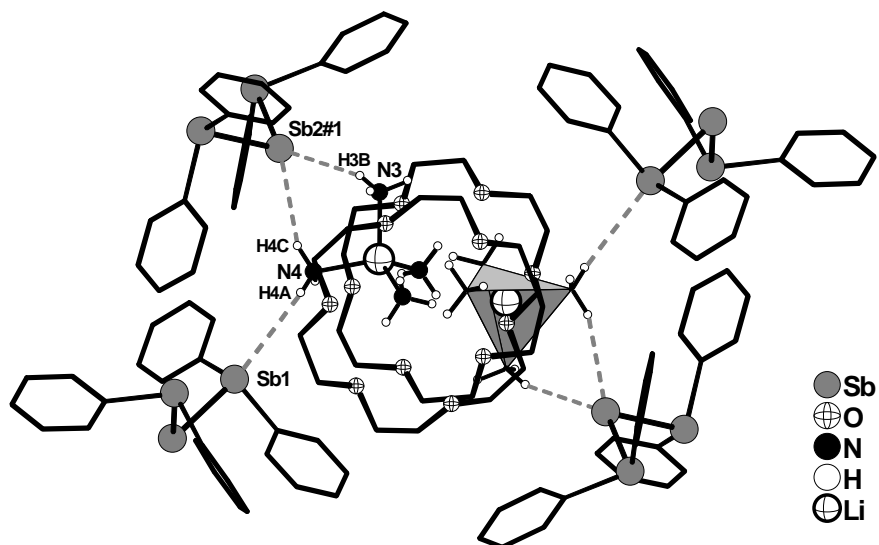
**Tabelle 17.** N-H...O, N-H...N Wasserstoffbrückenbindungen in  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4(18\text{-K-6})]\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3\}$   
Symmetrieeoperation: #1 =  $-1-x, -y, -1-z$ ; #2 =  $-x, 0.5+y, -0.5-z$ ; #3 =  $-1+x, -0.5-y, -0.5+z$ ; #4 =  $-x, -y, -1-z$ .

In der gesamten Struktur führt die Anordnung der Anionen zur Ausbildung von Hohlräumen entlang der *a*-Achse. Abbildung 36 zeigt die Einbettung der kationischen Ketten in diese anionische Matrix. Dabei werden auch zwischen den Anionen und dem kationischen Strukturteil Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet.



**Abbildung 36:** Strukturausschnitt von  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4(18\text{-K-6})]\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$ ; aus Gründen der besseren Überschaubarkeit ohne Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen; auf die Darstellung der N-H $\cdots$ N Brücken wurde verzichtet; Projektion auf die *bc*-Ebene.

Welche Atome an der Ausbildung dieser elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen beteiligt sind, kann dem vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 37 entnommen werden. Das zentrale Sb2 Atom, an welchem zwei freie Elektronenpaare lokalisiert sind, stellt Elektronendichte für zwei Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung. Sb1 wirkt bei nur einer solchen Wechselwirkung als Elektronenakzeptor. Als Protonendonoren fungieren dabei diejenigen Ammonikaliganden des Tetraamminlithiumkomplexes, die nicht an den Kontakten innerhalb der kationischen Ketten beteiligt sind. Tabelle 18 enthält mit den dazugehörigen Abständen und Winkeln die notwendigen Parameter mittels derer Aussagen über die Stärke dieser elektrostatischen Wechselwirkungen getroffen werden können.



**Abbildung 37:** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen  $\text{Sb}_3\text{Ph}_4^-$  Anionen und  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$  Kationen in  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4(18\text{-K-6})]\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3\}$ ; aus Gründen der besseren Überschaubarkeit ohne Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen.

D-H...A	D(H...A) [Å]	D(D...A) [Å]	DHA [°]
N3-H3B-Sb2#1	3.19	4.069(2)	162.0
N4-H4C-Sb2#1	3.15	3.951(3)	147.8
N4-H4A-Sb1	3.24	4.006(3)	142.9

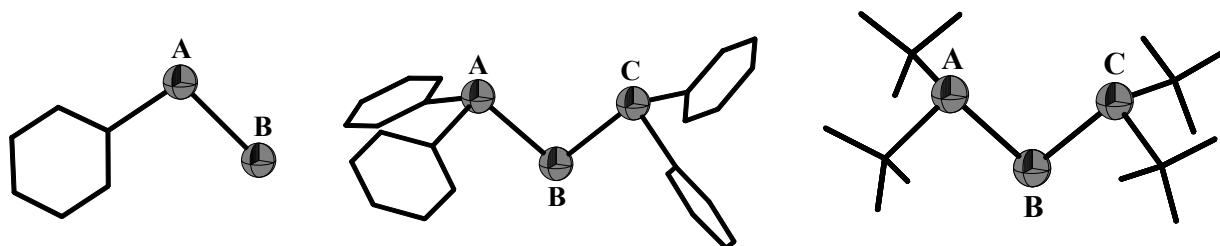
**Tabelle 18.** N-H...Sb Wasserstoffbrückenbindungen in  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4(18\text{-K-6})]\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3\}$ ;  $W(\text{Sb}) = 2.2 \text{ \AA}$ ,  $W(\text{H}) = 1.2 \text{ \AA}$

Die Bindungsverkürzungen gegenüber der Summe der van der Waals Radien ( $W(\text{Sb}) = 2.2 \text{ \AA}$ ,  $W(\text{H}) = 1.2 \text{ \AA}$ ) liegen zwischen fünf und sieben Prozent und auch die entsprechenden Winkel machen derartige Wechselwirkungen wahrscheinlich.

### 3.3.4 Diskussion

Die Ammoniakate  $[\text{Cs}_6(\text{Sb}_2\text{Ph})_2] \cdot 11\text{NH}_3$  und  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4(18\text{-K-6})]\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3\}$  wurden durch Reduktion von Triphenylstiban mit Cäsium bzw. Lithium in flüssigem Ammoniak synthetisiert und lehnen sich somit an die Synthese der literaturbekannten Verbindung  $[\text{Li}(12\text{-K-4})_2]\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{THF}$  an. Die Entstehung beider Anionen basiert auf der Spaltung von Sb-C Bindungen und der Migration von Phenylgruppen. Tabelle 19 enthält Sb-Sb Bindungslängen innerhalb einiger substituierter Antimonide. Ein Vergleich zeigt, dass das  $\text{Sb}_2\text{Ph}^{3-}$  Anion in  $[\text{Cs}_6(\text{Sb}_2\text{Ph})_2] \cdot 11\text{NH}_3$  einen deutlich längeren Sb-Sb Abstand aufweist als etwa die Anionen  $\text{Sb}_3\text{R}_4^-$  ( $\text{R} = \text{tBu}, \text{Ph}$ ) und  $\text{tBu}_3\text{Sb}_2^-$ . Gegenüber den vierfach negativ geladenen Antimonhanteln in den festen Phasen  $\text{Cs}_4\text{Sb}_2$ <sup>[87]</sup> und  $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Sb}_4$ <sup>[88]</sup> mit den gemessenen Sb-Sb

Abständen 2.923(2) Å und 2.899(2) Å beobachtet man hingegen deutlich kürzere Bindungen für das  $\text{Sb}_2\text{Ph}^{3-}$  Ion. Ursächlich hierfür ist die geringere Coulomb-Abstoßung innerhalb der lediglich dreifach negativ geladenen, monophenylierten Antimonhantel. Zu dem entsprechenden Abstand (2.837(1) Å) im neutralen Tetraphenyldistiban zeigt sich indessen eine größere Ähnlichkeit. Die Elongation der Sb-Sb Bindung in  $\text{Sb}_2\text{Ph}_4$  gegenüber  $\text{Sb}_2\text{Ph}^{3-}$  erklärt sich aus dem höheren Substitutionsgrad der  $\text{Sb}_2$ -Hantel.



**Abbildung 38:** phenylierte Polyantimonide  $\text{Sb}_2\text{Ph}^{3-}$  und  $\text{Sb}_3\text{R}_4^-$  (R =  $t\text{Bu}$ , Ph)

Verbindung	A-B [Å]	B-C [Å]	A-C
$[\text{Cs}_6(\text{Sb}_2\text{Ph})_2] \cdot 11\text{NH}_3$	2.8198(7)	–	–
$\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4(18\text{-K-6})]\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$	2.7813(3)	2.7728(3)	3.9797(4)
$[\text{Li}(12\text{-K-4})_2][\text{Sb}_3\text{Ph}_4] \cdot \text{THF}$ <sup>[30]</sup>	2.761(1)	2.761(1)	3.864
$[\text{K}(\text{pmdeta})(t\text{Bu}_4\text{Sb}_3)]$ <sup>[85]</sup>	2.763(3)	2.767(1)	3.828
$[\text{K}(\text{pmdeta})(t\text{Bu}_3\text{Sb}_2)]$ <sup>[85]</sup>	2.761(1)	–	–

**Tabelle 19.** Sb-Sb Abstände innerhalb substituierter Polyantimonide verschiedener Verbindungen

Die  $\text{Sb}_3\text{R}_4^-$  Anionen weisen untereinander ähnliche und verglichen mit anderen Verbindungen, welche Sb-Sb Bindungen enthalten, wie etwa  $\text{Sb}_2\text{R}_4$  (R = Ph <sup>[86]</sup> (2.837(1) Å), R =  $\text{SiMe}_3$  <sup>[89]</sup> (2.867(1) Å)) und  $t\text{Bu}_4\text{Sb}_4$  (2.817(2) Å), deutlich kürzere Abstände zwischen den Antimonatomen auf. Die Autoren früherer Berichte schreiben diese Bindungsverkürzung einer möglichen  $p\pi$ - $d\pi$  Bindung bzw. der Beteiligung von s-Orbitalen an der Hybridisierung zu. Sicherlich ist auch die größere Distanz der organischen Reste voneinander verantwortlich für diese kürzeren Sb-Sb Abstände. Die Abstände zwischen den terminalen Antimonatomen (A-C) in den  $\text{Sb}_3\text{R}_4^-$  Anionen (R =  $t\text{Bu}$ , Ph) sind stets kürzer als die Summe der van der Waals Radien zweier Antimonatome (4.4 Å), was dazu veranlasst, auch zwischen diesen beiden Atomen schwache Wechselwirkungen zu formulieren.

## 3.4 Homoatomare Clusterionen des Zinns

### 3.4.1 Einführung

Die ausführlichen Arbeiten von *Kraus*, *Smyth* und *Zintl* [3-5, 7-10, 90] führten zu der Vorstellung, dass die Ammoniaklösungen der schweren Hauptgruppenelemente in Anwesenheit von Alkalimetall sowie die daraus gewonnenen kristallinen Produkte komplexe Polyanionen, sogenannte Zintl-Ionen  $E_n^{x-}$  enthalten. Galt die Existenz von  $Tt_9^{4-}$  ( $Tt = \text{Tetrel}$ ) Ionen in Lösung durch potentiometrische Titration schon frühzeitig als gesichert, so konnten sie doch erst wesentlich später auch im Festkörper nachgewiesen werden [91-96]. Die  $Tt_4^{4-}$  Cluster waren dagegen lange Zeit ausschließlich als Bestandteil von Festphasen bekannt. In allen ATt-Verbindungen der Alkalimetalle mit den Elementen der vierten Hauptgruppe findet sich, obwohl innerhalb dieser Verbindungsklasse unterschiedliche Strukturtypen ausgebildet werden, das  $Tt_4^{4-}$  Tetraeder als anionische Komponente. Silicide und Germanide kristallisieren in überwiegendem Maße im KGe-Typ, die Stannide und Plumbide hingegen nahezu ausschließlich im NaPb-Typ [11, 97-100]. Einzig das  $\beta\text{-CsSn}$ , die Hochtemperaturmodifikation des  $\text{CsSn}$ , bildet den KGe-Typ aus [11]. Die strukturellen Abweichungen dieser beiden Strukturtypen zeigen sich in unterschiedlichen Abständen zwischen benachbarten Tetrelidanionen. Im NaPb-Typ sind diese Interclusterabstände kürzer als im KGe-Typ, gleichzeitig sind die Intraclusterabstände etwas aufgeweitet, weshalb wohl auch Wechselwirkungen zwischen den  $Tt_4^{4-}$ -Tetraedern angenommen werden müssen. In  $\text{CsSn}$  geht also die Phasenumwandlung von der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Form einher mit einem Wechsel vom NaPb- zum KGe-Typ, was im Wesentlichen mit einer Änderung der Anionenpackung verbunden ist.

Die charakterisierten Ammoniakate  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{Sn}_4 \cdot 13 \text{NH}_3$  und  $\text{K}_4\text{Sn}_4 \cdot 8\text{NH}_3$  [42], die alle durch direkte Reduktion von elementarem Zinn mit den entsprechenden Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak synthetisiert wurden, konnten erstmals zeigen, dass  $\text{Sn}_4^{4-}$  Ionen nicht nur ausschließlich in kompakten Festphasen existieren.

### 3.4.2 $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

#### *Darstellung*

$\text{SnPh}_4$  (0.340 g, 0.796 mmol) und ein fünffacher Überschuss an elementarem Cäsium (0.530 g, 3.99 mmol) wurden im Argongegenstrom in ein Schlenkgefäß eingewogen. Die Reaktionsmischung nahm noch während der Zugabe von ca. 30 ml Ammoniak eine rote Farbe an. Nach einer Lagerung von drei Monaten bei  $-38^\circ\text{C}$  zur Gewährleistung eines ungestörten Kristallwachstums, hatten sich rote, metallisch glänzende Plättchen gebildet, an denen erfolgreich eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte.

#### *Röntgenographische Charakterisierung*

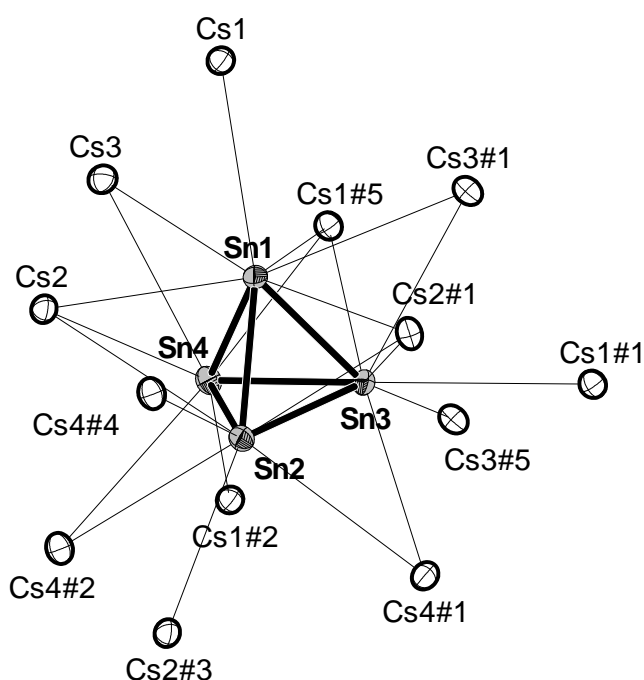
Die Indizierung der bei den Orientierungsaufnahmen erfassten Reflexe ergab eine monokline Metrik der Elementarzelle, anhand derer die Integration aller im Verlauf der röntgenographischen Messung gesammelten Reflexe erfolgte. Die Lösung der Struktur mittels *Direkter Methoden* erfolgte in der Raumgruppe  $P2_1/a$  und ergab die Lage von vier Zinn- und ebenso vielen Cäsiumatomen. Einer anschließenden Differenzfouriersynthese wurden zwei Stickstoffatomlagen entnommen. Alle Atome besetzen die allgemeine Lage  $4e$ . Nach einer numerischen Absorptionskorrektur des aufgenommenen Datensatzes mit dem Programmpaket X-Red und X-Shape<sup>[35, 36]</sup>, wurden die anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome zur Verfeinerung freigegeben. Eine Lokalisierung der Wasserstoffatome an den freien Ammoniakmolekülen gelang nicht. Die Daten der Strukturlösung, und -verfeinerung sind in Tabelle 20 aufgelistet.

Summenformel	$\text{Sn}_4\text{Cs}_4\text{N}_2\text{H}_6$
Molekulargewicht [[g/mol]	1040.542
Kristallgröße	0.2 x 0.05 x 0.2
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/a$
Zellparameter	
$a$ [Å]	13.669(2)
$b$ [Å]	9.627(1)
$c$ [Å]	13.852(2)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	107.59(2)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1737.6(4)
$Z$	4
Detektorabstand [mm]	60
$\varphi$ -Bereich [°]	0-360
$\varphi$ -Inkrement [°]	0.8
Belichtungszeit [min]	20
Dichte [mg/m <sup>3</sup> ]	3.977
Temperatur [K]	123(2)
Absorptionskorrektur	X-Red/X-Shape <sup>[35, 36]</sup>
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	13.905
F (000)	1760
$\theta$ - Bereich [°]	2.62 – 28.02
Gesamtzahl der Reflexe	23553
Zahl der unabhängigen Reflexe	4109
$R_{\text{int}}$	0.0855
Vollständigkeit gegenüber $\theta$ [%]	97.7
Parameter	91
Restraints	0
GooF	0.991
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$
Wellenlänge [Å]	0.71073
Monochromator	Graphit
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0313
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0797
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0416
$wR_2$ (alle Reflexe)	0.0822
Restelektronendichte [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	1.617/−1.541

**Tabelle 20:** Kristalldaten zur Strukturbestimmung von  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

## Strukturbeschreibung

Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten der Verbindung. Die anionischen Cluster in  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  sind isoelektronisch zu den  $\text{P}_4$ -Einheiten des weißen Phosphors. Abbildung 39 zeigt das anionische Strukturelement in seiner  $\text{Cs}^+$ -Koordinationsphäre. Dreizehn Kationen koordinieren über Ecken, Kanten und Flächen an den  $\text{Sn}_4^{4-}$  Cluster. Es werden Cs-Sn Abstände bis einschließlich 4.320(1) Å in die Betrachtung miteinbezogen. Die Abstände innerhalb des Zinntetraeders, sowie eine Auflistung aller Cs-Sn Abstände befinden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 39.



**Abbildung 39:**  $\text{Cs}^+$ -Koordinationsphäre des  $\text{Sn}_4^{4-}$  Clusters in  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

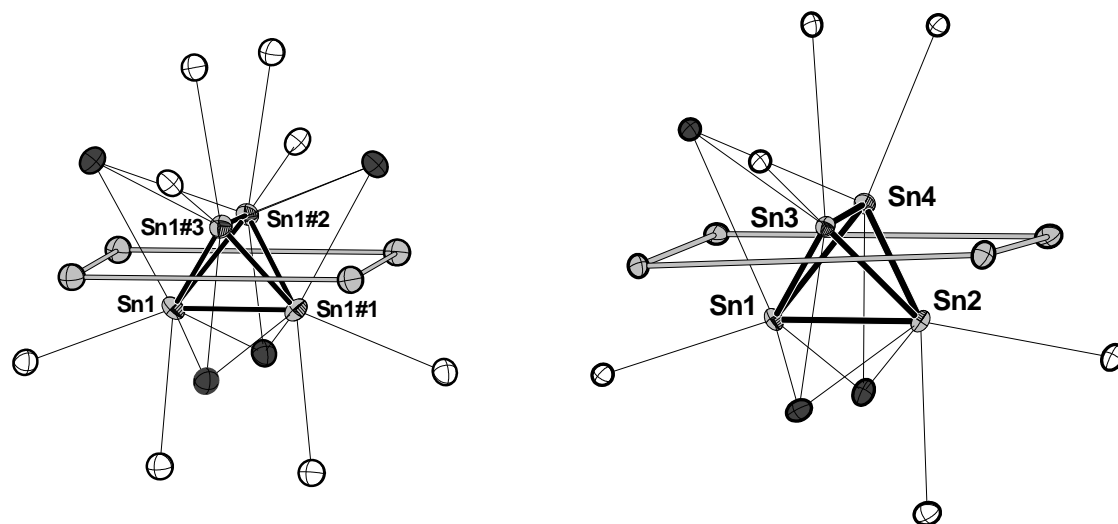
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

**Abstände [Å] innerhalb des  $\text{Sn}_4^{4-}$  Anions und seiner Koordinationsphäre:** Sn1 – Sn2 = 2.9633(8), Sn1 – Sn3 = 2.9521(7), Sn1 – Sn4 = 2.9525(7), Sn2 – Sn3 = 2.9449(1), Sn3 – Sn4 = 2.9578(8), Sn4 – Sn2 = 2.9308(8); Sn1 – Cs1 = 3.9378(7), Sn1 – Cs1#5 = 4.228(1), Sn1 – Cs2 = 3.907(1), Sn1 – Cs2#1 = 4.0205(9), Sn1 – Cs3 = 4.294(1), Sn1 – Cs3#1 = 4.168(1), Sn2 – Cs2 = 4.2445(8), Sn2 – Cs2#3 = 3.9812(9), Sn2 – Cs4#1 = 4.1168(8), Sn2 – Cs4#2 = 4.2970(8), Sn2 – Cs4#4 = 3.9759(9), Sn3 – Cs1#1 = 4.128(1), Sn3 – Cs1#5 = 3.9958(9), Sn3 – Cs2#1 = 4.0626(8), Sn3 – Cs3#1 = 3.9476(8), Sn3 – Cs3#5 = 4.0809(9), Sn3 – Cs4#1 = 4.0015(8), Sn4 – Cs1#2 = 3.8650(8), Sn4 – Cs1#5 = 3.942(1), Sn4 – Cs2 = 4.320(1), Sn4 – Cs3 = 4.1392(8), Sn4 – Cs4#2 = 4.090(1).

Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = 0.5+x, 0.5-y, z; #2 = x, 1+y, z; #3 = 1-x, 1-y, -z; #4 = 1-x, -y, -z; #5 = 1.5-x, 0.5+y, 1-z.

In Abbildung 40 sind die Koordinationsphären der  $\text{Sn}_4^{4-}$  Anionen in der binären Phase  $\alpha\text{-CsSn}^{[100]}$  und im hier beschriebenen Ammoniakat  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  vergleichend nebeneinander dargestellt. Verantwortlich für die geringere Koordinationszahl in letzterer Verbindung sind

die zusätzlichen Wechselwirkungen, die von den Cäsiumkationen zu den in der Kristallstruktur enthaltenen Ammoniakmolekülen ausgebildet werden. Abbildung 40 ermöglicht eine genaue Aussage darüber, welche Cs-Sn Kontakte im Zuge des Ammoniak einbaus aufgebrochen werden. Dazu wurden für die einzelnen Cäsiumkationen, in Abhängigkeit von der Art ihrer Verknüpfung, unterschiedliche Darstellungen gewählt.



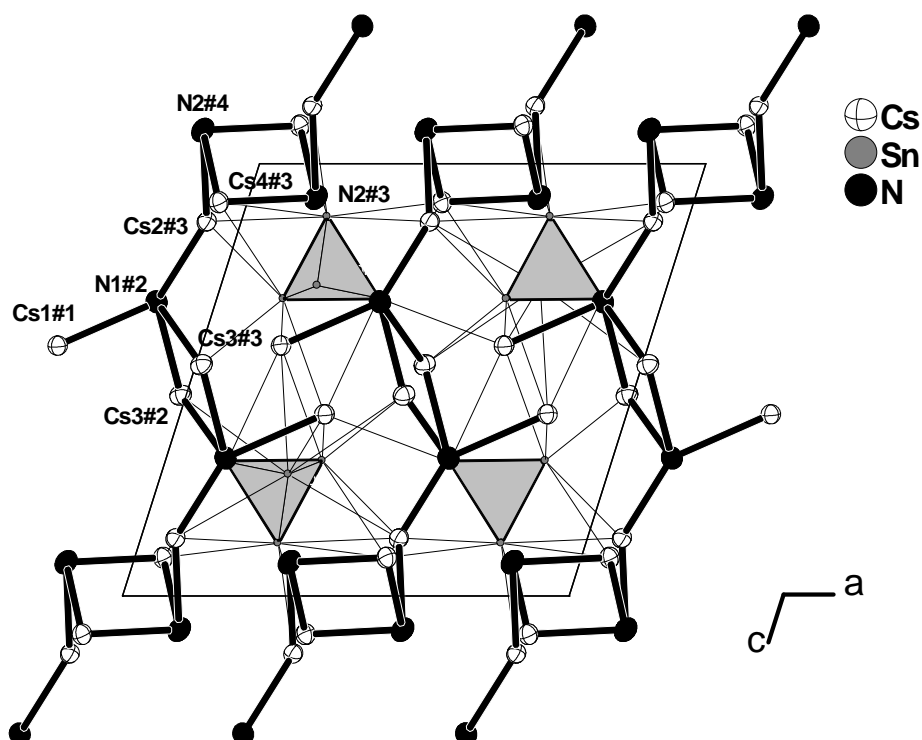
**Abbildung 40:** vergleichende Darstellung der  $\text{Cs}^+$ -Koordinationssphären in  $\alpha\text{-CsSn}$  (links) und  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  (rechts);  $\eta_3$ -,  $\eta_2$ -,  $\eta_1$ -artig koordinierende  $\text{Cs}^+$  Kationen sind dunkelgrau, hellgrau bzw. weiß dargestellt.

(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $-x, 0.5-y, z$ ; #2 =  $0.25-y, 0.25+x, 1.75-z$ ; #3 =  $-0.25+y, 0.25-x, 1.75-z$ .

In der festen Phase  $\alpha\text{-CsSn}$  existieren vier  $\eta_3$ -artig gebundene Kationen (dunkelgrau), die sich jeweils gegenüber den vier Dreiecksflächen des Tetraeders anordnen. In  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  geht eines dieser dreifach koordinierenden Alkalimetallkationen verloren. Beide betrachteten Koordinationssphären weisen vier  $\text{Cs}^+$  Ionen (hellgrau) auf, die jeweils über eine Kante an das Tetraeder koordinieren und die in  $\alpha\text{-CsSn}$ , auf Grund der hier vorliegenden höheren Symmetrie, die Gestalt eines Quadrats, in  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  die eines Rechtecks einnehmen. In beiden Verbindungen bilden die verbleibenden Kationen (weiß) der Koordinationssphäre nur noch einen Kontakt zu Zinnatomen aus, wobei vier davon ein Tetraeder um den  $\text{Sn}_4^{4-}$  Cluster ausbilden. In  $\alpha\text{-CsSn}$  verbleiben damit vier der insgesamt sechszehn Cäsiumionen, die sich paarweise ober- und unterhalb des Zinnclusters anordnen. Von letzteren fehlen im hier beschriebenen Ammoniakat zwei, was insgesamt zu einer um drei verminderten Koordinationszahl führt. Diese ionischen Kontakte führen zu einem ausgedehnten dreidimensionalen Netzwerk. Zusätzliche Stabilität erlangt die Struktur in  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  durch die Ausbildung von Ion-Dipol Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den

Ammoniakmolekülen. Hierbei ergeben sich kationische Stränge, die sich in alternierender Weise parallel zu den kristallographischen  $[011]$  und  $[01\bar{1}]$  Richtungen anordnen. Es werden Cs-N Abstände zwischen  $3.210(8) \text{ \AA}$  und  $3.986(8) \text{ \AA}$  berücksichtigt. Abbildung 41 zeigt die Verknüpfung beider Substrukturen zu einem Raumnetz über die Cäsiumkationen.



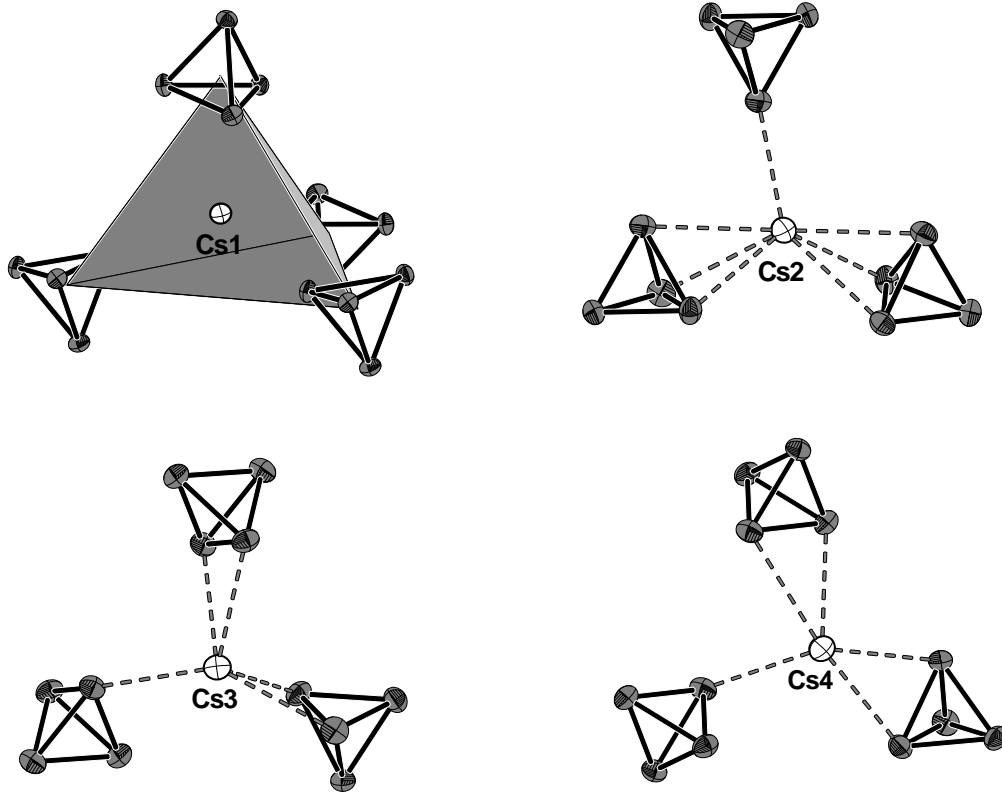
**Abbildung 41:** Strukturausschnitt der Verbindung  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ; die  $\text{Sn}_4^{4-}$  Clusterionen sind als Tetraeder dargestellt; die Cs-N Kontakte wurden aus Gründen der größeren Übersichtlichkeit mit dicken Linien hervorgehoben; Projektion auf die  $ac$ -Ebene.

(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

**Cs-N Abstände [ $\text{\AA}$ ]:**  $\text{N2\#4} - \text{Cs4\#3} = 3.582(8)$ ,  $\text{N2\#4} - \text{Cs2\#3} = 3.474(9)$ ,  $\text{N2\#3} - \text{Cs4\#3} = 3.305(8)$ ,  $\text{N1\#2} - \text{Cs2\#3} = 3.986(7)$ ,  $\text{N1\#2} - \text{Cs1\#1} = 3.311(7)$ ,  $\text{N1\#2} - \text{Cs3\#2} = 3.2102(8)$ ,  $\text{N1\#2} - \text{Cs3\#3} = 3.986(7)$ .

Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $-1+x, 1+y, z$ ; #2 =  $0.5-x, 0.5+y, 1-z$ ; #3 =  $-0.5+x, 1.5-y, z$ ; #4 =  $0.5-x, 1.5+y, -z$ .

Betrachtet man die Koordinationssphäre der vier Cäsiumkationen der asymmetrischen Einheit (Abbildung 42), so findet man das Cs1 Kation im Zentrum eines sogenannten Supertetraeders, welcher sich aus vier  $\text{Sn}_4^{4-}$  Tetraedern aufbaut. Bekannt ist eine solche Anordnung von allen binären Phasen, die im NaPb-Typ kristallisieren. Die Kationen Cs2, Cs3 und Cs4 umgeben sich hingegen nur mit drei Zinnclustern, die sich in Gestalt eines gleichseitigen Dreiecks um die jeweiligen Cäsiumionen positionieren. Die höhere Koordinationszahl für das Cs1 Kation geht einher mit einer gleichzeitigen Verringerung der Cs-N Kontakte. So findet man für Cs1 lediglich einen, für die drei anderen Cäsiumkationen aber zwei Kontakte zu Ammoniakmolekülen. Ersichtlich wird dies aus Abbildung 41.



**Abbildung 42:** Anordnung der  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Tetraeder um die vier kristallographisch unabhängigen  $\text{Cs}^+$  Kationen in  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$   
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

### 3.4.3 $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$

#### *Darstellung*

Zur Darstellung der binären Phase  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  wurden 1.27 g (10.7 mmol) Zinn und 0.260 g (6.65 mmol) Kalium in einer Duranglasampulle unter Argonatmosphäre abgeschmolzen. Das Gemenge wurde mit einer Aufheizrate von 10 °C pro Stunde auf 330 °C erhitzt, 72 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend mit einer Geschwindigkeit von 20 °C pro Stunde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. 0.150 g (0.122 mmol) dieser binären Verbindung wurden zusammen mit 0.258 g (0.976 mmol) 18-K-6 in der Argonatmosphäre eines Handschuhkastens in einen Schenkel (1) eines H-Rohres eingewogen. Im zweiten Schenkel (2) wurde  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  (0.047 g, 0.122 mmol) vorgelegt. Nachdem in beide Schenkel etwa 15 ml Ammoniak einkondensiert worden war, wurde 2-3 Stunden gewartet und anschließend ein Teil der Lösung aus Schenkel 1 in Schenkel 2 überführt. Nach drei Monaten wurde aus einer rot-braunen Reaktionsmischung ein geeignet erscheinender orange-brauner Kristall isoliert, an welchem eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde.

#### *Röntgenographische Untersuchung*

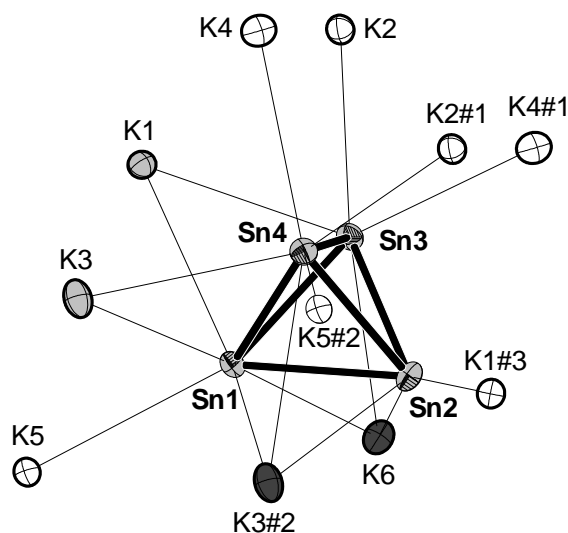
Die Strukturlösung der Verbindung gelang mittels *Direkter Methoden* in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  und ergab die Lagen von vier Zinn- und sechs Kaliumatomen. Anhand der Maxima einer sich anschließenden Differenzfouriersynthese konnten die Lagen von zwei Sauerstoff- und fünf Stickstoffatomen lokalisiert werden. Alle Atome der asymmetrischen Einheit besetzen die allgemeine Position  $4a$ . Nach einer numerischen Absorptionskorrektur des aufgenommenen Datensatzes mit dem Programmpaket X-Red und X-Shape<sup>[35, 36]</sup>, wurden die anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome zur Verfeinerung freigegeben. Die Wasserstoffatome an den Sauerstoffatomen sowie diejenigen an den Stickstoffatomen N1, N2 und N4 konnten vollständig der Differenzfouriersynthese entnommen und isotrop verfeinert werden. An den Stickstoffatomen N3 und N5 gelang keine Lokalisierung von Wasserstoffatomen. Die Daten der Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Summenformel	Sn <sub>4</sub> K <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>5</sub> H <sub>17</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	828.61
Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.15
Kristallfarbe	orange-braun
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	10.4372(9)
<i>b</i> [Å]	12.8259(8)
<i>c</i> [Å]	17.006(2)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	103.16(1)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2216.7(4)
<i>Z</i>	4
Detektorabstand [mm]	60
$\varphi$ -Bereich [°]	0-360
$\varphi$ -Inkrement [°]	1.0
Belichtungszeit [min]	12
Dichte [mg/m <sup>3</sup> ]	2.483
Temperatur [K]	123(2)
Absorptionskorrektur	X-Red/X-Shape <sup>[35, 36]</sup>
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.578
F (000)	1528
$\theta$ - Bereich [°]	2.63 - 28.00
Gesamtzahl der Reflexe	19063
Zahl der unabhängigen Reflexe	5242
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0255
Vollständigkeit gegenüber $\theta$ [%]	97.9
Parameter	198
Restraints	0
GooF	1.008
Röntgenquelle	MoK $\alpha$
Wellenlänge [Å]	0.71073
Monochromator	Graphit
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0221
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0548
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Reflexe)	0.0277
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0558
Restelektronendichte [e · Å <sup>-3</sup> ]	1.362/-0.658

**Tabelle 21.** Kristalldaten zur Strukturbestimmung von K<sub>6</sub>Sn<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> · 5NH<sub>3</sub>

## Strukturbeschreibung

Für einen Ladungsausgleich der sechs Kaliumkationen der asymmetrischen Einheit sorgen neben einem  $\text{Sn}_4^{4-}$  Cluster auch zwei Hydroxidionen. Die Formeleinheit der Verbindung, welche gleichzeitig die asymmetrische Einheit wiedergibt, ist viermal in der Elementarzelle enthalten. Abbildung 43 zeigt das  $\text{Sn}_4^{4-}$  Anion im Zentrum seiner Kaliumkoordinationssphäre. Es wurde hierbei eine zu Abbildung 40 (Abschnitt 3.4.2) analoge Darstellung gewählt. Von den insgesamt elf Kaliumionen koordinieren zwei (dunkelgrau) über Flächen, zwei weitere (hellgrau) über Kanten, die verbleibenden Kationen bilden jeweils nur einen Zinnkontakt aus. Die Abstände innerhalb des anionischen Tetraeders, sowie alle K-Sn Abstände finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 43.



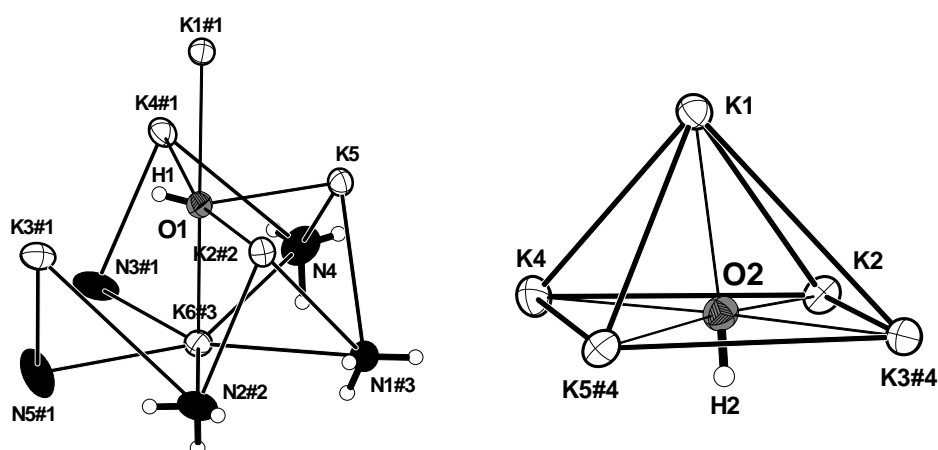
**Abbildung 43:**  $\text{K}^+$ -Koordinationsphäre des  $\text{Sn}_4^{4-}$  Clusters in  $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$   
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

**Abstände [Å] innerhalb des  $\text{Sn}_4^{4-}$  Anions und seiner Koordinationsphäre:** Sn1 – Sn2 = 2.9640(3), Sn1 – Sn3 = 2.9346(3), Sn1 – Sn4 = 2.9644(3), Sn2 – Sn3 = 2.9234(3), Sn2 – Sn4 = 2.9490(3), Sn3 – Sn4 = 2.9675(3); Sn1 – K1 = 3.7812(7), Sn1 – K3 = 3.8855(7), Sn1 – K3#2 = 3.8184(8), Sn1 – K5 = 3.7569(7), Sn1 – K6 = 3.8942(7), Sn2 – K1#3 = 3.5731(6), Sn2 – K3#2 = 3.8064(8), Sn2 – K6 = 3.7604(7), Sn3 – K1 = 3.5913(6), Sn3 – K2 = 3.7655(7), Sn3 – K4#1 = 3.7528(6), Sn3 – K6 = 3.8576(7), Sn4 – K2#1 = 3.8071(7), Sn4 – K3 = 3.8079(5), Sn4 – K3#2 = 3.9861(8), Sn4 – K4 = 3.7959(3), Sn4 – K5#2 = 3.9423(7).

Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $-x, -y, -z$ ; #2 =  $-x, 1-y, -z$ ; #3 =  $x, 0.5-y, -0.5+z$ .

Verglichen mit der binären Phase  $\text{KSn}^{[99]}$  zeigt das  $\text{Sn}_4^{4-}$  Anion in  $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$  eine um fünf verringerte Kaliumkoordinationszahl, was sowohl dem Einbau von Kristallammoniak in die Struktur, als auch der Anwesenheit einer zweiten anionischen Komponente zugeschrieben wird. Für beide kristallographisch unabhängigen Sauerstoffatome ergibt sich, betrachtet man Abstände innerhalb eines Bereiches von 2.622 Å bis 3.147 Å, eine etwas

verzerrte, quadratisch pyramidale Koordination durch die Kationen (Abbildung 44). Die Kaliumionen, mit Ausnahme von K1, bilden neben ionischen Kontakten Ion-Dipol Wechselwirkungen zu den Ammoniakmolekülen der Verbindung aus. Die Stickstoffatome N1, N2 und N4 zeigen dabei drei Kontakte zu den Kationen, N3 und N5 lediglich zwei. Das O1 Atom besetzt eine von den Alkalimetallkationen gebildete Oktaederlücke. Eine Ecke dieses Polyeders (K3#1) hat sich jedoch mit einem K-O Abstand von 3.445 Å so weit vom Sauerstoffatom entfernt, dass auch für O1 eine quadratisch pyramidale Koordination angenommen wird.



**Abbildung 44:** quadratisch pyramidale  $K^+$ -Koordination der Sauerstoffatome O1 und O2 in  $K_6Sn_4(OH)_2 \cdot 5NH_3$

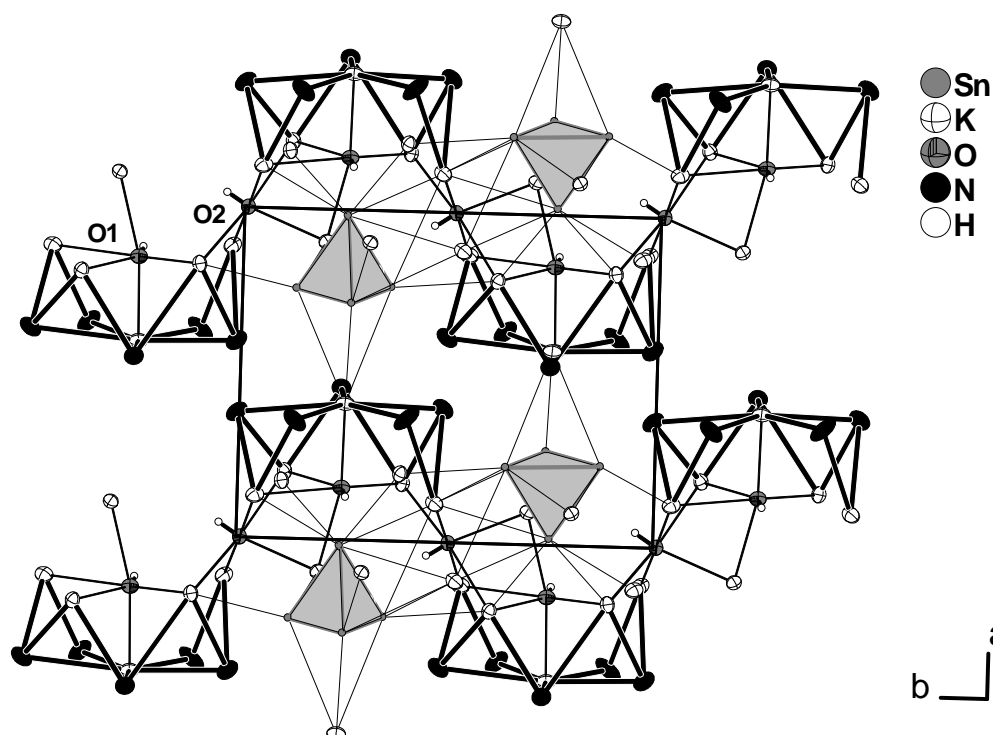
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

**Abstände [Å]:** O1 – H1 = 0.72(6), O1 – K1#1 = 2.709(2), O1 – K2#2 = 2.657(2), O1 – K4#1 = 3.147(2), O1 – K5 = 2.622(3), O1 – K6#3 = 2.659(2), O1 – K3#1 = 3.445(1), O2 – H2 = 0.80(5), O2 – K1 = 2.644(2), O2 – K2 = 2.660(2), O2 – K3#4 = 2.728(2), O2 – K4 = 2.734(2), O2 – K5#4 = 2.721(2), K4#1 – N3#1 = 2.934(4), N3#1 – K6#3 = 2.913(4), K6#3 – N5#1 = 2.953(4), N5#1 – K3#1 = 2.918(3), K3#1 – N2#2 = 3.794(4), N2#2 – K6#3 = 3.237(3), N2#2 – K2#2 = 2.924(3), K6#3 – N1#3 = 3.032(3), N1#3 – K2#2 = 3.525(4), N1#3 – K5 = 3.136(3), K5 – N4 = 2.930(4), N4 – K6#3 = 3.426(5), N4 – K4#1 = 3.175(4).

Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $-x, 0.5+y, 0.5-z$ , #2 =  $x, 1+y, z$ ; #3 =  $1-x, 0.5+y, 0.5-z$ , #4 =  $-x, -0.5+y, 0.5-z$ .

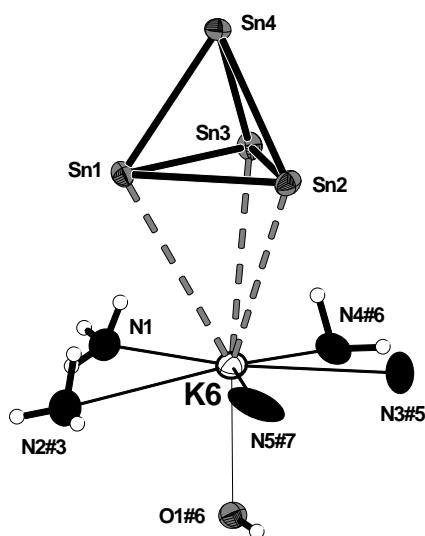
Diese Koordinationspolyeder sind entlang der kristallographischen  $b$ -Achse zu unendlichen Strängen verknüpft. Dazwischen finden die  $Sn_4^{4-}$  Anionen Platz, über die diese Stränge wiederum miteinander verbunden sind. Abbildung 45 illustriert das resultierende dreidimensionale Netzwerk. Von den sechs Kaliumkationen der asymmetrischen Einheit zeigt das K6 Atom die größte Anzahl an Wechselwirkungen zu Zinn-, Stickstoff- und Sauerstoffatomen (Abbildung 46). Es wird von fünf Ammoniakmolekülen, dem Sauerstoffatom eines Hydroxidions und einem Zinntetraeder in Form einer pentagonalen Bipyramide umgeben. Das  $Sn_4^{4-}$  Anion koordiniert über eine seiner Dreiecksflächen an das

K6 Atom. Alle dazugehörigen Abstände sind den Bildunterschriften zu Abbildung 43 und Abbildung 44 zu entnehmen.



**Abbildung 45:** Strukturausschnitt der Verbindung  $K_6Sn_4(OH)_2 \cdot 5NH_3$ ; die  $Sn_4^{4-}$  Clusterionen sind als Tetraeder dargestellt; die K-N Kontakte wurden aus Gründen der größeren Übersichtlichkeit mit dicken Linien hervorgehoben; Projektion auf die  $ab$ -Ebene.

(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)



**Abbildung 46:** Koordination des Kaliumkations K6 in  $K_6Sn_4(OH)_2 \cdot 5NH_3$

(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3 =  $1-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; #5 =  $1+x, y, z$ ; #6 =  $1-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; #7 =  $1+x, y, z$ .

### 3.4.4 Diskussion

Mit der Charakterisierung der zu  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  <sup>[42]</sup> isotypen Verbindung  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  und der Verbindung  $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$  konnte nun nochmals bestätigt werden, dass diese tetraedrischen Zintl-Ionen auch außerhalb eines kompakten Festkörperverbandes in Produkten, die aus Lösung gewonnen werden, existent sind. Bei der Synthese von  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  wurde, in Anlehnung an die anfänglichen Arbeiten von Zintl et al. <sup>[8-10, 90]</sup>, bei welchen aufgrund höherer Reaktionsgeschwindigkeiten Metallsalze anstelle der elementaren Metalle zum Einsatz kamen, Tetraphenylzinn als Edukt verwendet und mit Cäsium in flüssigem Ammoniak zur Reaktion gebracht. Als Zinnquelle bei der Darstellung von  $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$  dienten Triphenylzinnmonochlorid bzw.  $\text{K}_4\text{Sn}_9$ .

Die  $\text{Sn}_4^{4-}$  Ionen beider Verbindungen sind isoster und isostrukturell zu den  $\text{P}_4$ -Einheiten des weißen Phosphors und bilden erwartungsgemäß mit Winkeln, die um maximal  $1^\circ$  von den idealen  $60^\circ$  abweichen, ein nahezu perfektes Tetraeder. Ein direkter Vergleich des Ammoniakats  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  mit der binären Phase  $\alpha\text{-CsSn}$  <sup>[100]</sup> zeigt eine hohe strukturelle Verwandtschaft. Können bei diesen beiden Verbindungen noch deutliche Gemeinsamkeiten bezüglich der Kationen-Koordinationsphäre der  $\text{Sn}_4^{4-}$  Anionen ausgemacht werden, so unterscheidet sich in  $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$  diese erste Koordinationsphäre der Anionen in zunehmendem Maße von derjenigen in  $\text{KSn}$  <sup>[99]</sup>. Die Verringerung der Koordinationszahl von sechzehn im NaPb-Typ auf dreizehn in  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , erklärt sich mit dem Einbau von Kristallammoniak in die Struktur. In  $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$  ist die größere Menge an freien Ammoniakmolekülen, sowie die Anwesenheit einer zweiten anionischen Komponente verantwortlich für eine nochmals verringerte Koordinationszahl von elf. Auch die Interclusterabstände reflektieren die strukturellen Gegebenheiten der Verbindungen. Tabelle 22 gibt einen Überblick über die mittleren Intraclusterabstände, sowie die minimalsten Interclusterabstände in einigen binären Festkörperphasen und den Ammoniakaten  $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ ,  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  und  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ . Die stetige Zunahme der Interclusterabstände in der Reihe von  $\text{KSn}$  zu  $\alpha\text{-CsSn}$  erklärt sich mit der Zunahme des Kationenradius. Beim Übergang der  $\alpha$ -Form des  $\text{CsSn}$  in die  $\beta$ -Form kommt es, wie bereits weiter oben erwähnt, im Zuge einer Umwandlung vom NaPb- zum KGe-Typ zu einer enormen Aufweitung der Interclusterabstände und zu einer Verringerung der Intraclusterabstände. Ein Blick auf die entsprechenden Abstände in den Verbindungen  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  und  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  zeigt, dass die Aufnahme von Ammoniakmolekülen in die Kristallstruktur neben einer verringerten Kationen-Koordinationszahl auch mit einem

deutlichen Anstieg der Interclusterabstände verbunden ist. In  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  liegt dieser minimalste Interclusterabstand zwischen den Werten für  $\alpha\text{-CsSn}$  und  $\beta\text{-CsSn}$ . In der Verbindung  $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$  wurde für den kürzesten Abstand zwischen benachbarten Clustern der Wert 5.553 Å gemessen.

	Intraclusterabstände [Å]	Interclusterabstände [Å]
$\text{KSn}^{[99]}$	2.98	4.33
$\text{RbSn}^{[100]}$	2.943	4.55
$\alpha\text{-CsSn}$ (NaPb-Typ) <sup>[100]</sup>	2.941	4.80
$\beta\text{-CsSn}$ (KGe-Typ) <sup>[101]</sup>	2.923	5.55
$\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$	2.950	5.553
$\text{Rb}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3^{[42]}$	2.924	4.932
$\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	2.950	5.256

**Tabelle 22.** mittlere Intraclusterabstände und die minimalsten Interclusterabstände

## 3.5 Ein Heptaantimonid $\text{Sb}_7^{3-}$

### 3.5.1 Einführung

Auch das  $\text{Sb}_7^{3-}$  Anion zählt zu jenen homoatomaren Clusterionen, die bereits Anfang des letzten Jahrhunderts von *Zintl* und Mitarbeitern <sup>[8-10, 90]</sup> in den Lösungen von Alkalimetallen mit einem Überschuss an elementarem Antimon auf elektrochemischem Wege postuliert wurden. Erst viele Jahr später wird über die Existenz des  $\text{Sb}_7^{3-}$  Anions in der Verbindung  $(\text{Na}_3 \cdot 4\text{en})\text{Sb}_7$  <sup>[102]</sup> berichtet. Mit der Verwendung von chelatisierenden Liganden konnte schließlich die Löslichkeit von Alkalimetallantimonlegierungen in Ammoniak und Ethylendiamin erhöht werden, was die Isolierung und röntgenographische Charakterisierung der Verbindungen  $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7$  <sup>[103]</sup> und  $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 2\text{en}$  <sup>[13]</sup> ermöglichte. Das Auftreten von Heptaantimonidkäfigen im Festkörper konnte mit den Verbindungen  $\text{Rb}_3\text{Sb}_7$  <sup>[104]</sup> und  $\text{Cs}_3\text{Sb}_7$  <sup>[87]</sup>, die bislang einzigen strukturell charakterisierten Festphasen, verifiziert werden. Auch bekannt sind die  $\text{Sb}_7^{3-}$  Zintl Ionen als Zersetzungsprodukte heterometallischer Käfige wie beispielsweise  $[\{\text{Sb}(\text{PCy})_3\}_2\text{Li}_6 \cdot (\text{Me}_2\text{NH})_6]$  <sup>[105]</sup>. Mit  $[\text{K}(18\text{K}6)]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$ ,  $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$  und  $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$  konnte dieses Clusterion schließlich auch in Ammoniakaten etabliert werden <sup>[74]</sup>.

### 3.5.2 $\{[\text{Cs}(\text{18-K-6})]_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$

#### *Darstellung*

$\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  (0.009 g, 0.026 mmol), Kalium (0.005 g, 0.128 mmol) und 18-K-6 (0.035 g, 0.132 mmol) wurden in der Argonatmosphäre eines Handschuhkastens in einen Schenkel (1) eines H-Rohrs eingewogen. Im zweiten Schenkel (2) wurde die binäre Festkörperphase  $\text{Cs}_3\text{Sb}_7$ <sup>[74]</sup> (0.098 g, 0.078 mmol) vorgelegt. Anschließend wurden in Schenkel 1 des H-Rohrs etwa 30 ml Ammoniak einkondensiert, woraufhin man zunächst eine blaue Reaktionsmischung erhielt, die sich jedoch binnen weniger Stunden rot färbte. Diese rote Lösung überführte man nach weiteren drei Stunden vollständig in Schenkel 2. Nach vier Monaten konnten aus der mittlerweile braunen Reaktionsmischung schwarze, säulenartige Kristalle isoliert und strukturell analysiert werden.

#### *Röntgenographische Charakterisierung*

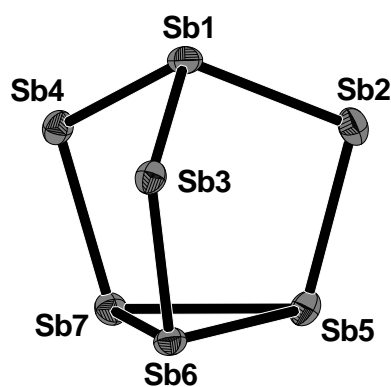
Die Indizierung der bei den Orientierungsaufnahmen erfassten Reflexe ergab eine monokline Elementarzelle, anhand derer die Integration aller im Verlauf der röntgenographischen Messung gesammelten Reflexe erfolgte. Die Lösung der Struktur gelang mittels *Direkter Methoden* in der Raumgruppe  $P2_1/n$  und ergab sieben Antimon- und drei Cäsiumatomlagen. Die sich anschließenden Differenzfouriersynthesen komplettierten die asymmetrische Einheit mit der Lokalisierung von 36 leichteren Kohlenstoffatomen, 18 Sauerstoffatomen und fünf Stickstoffatomen. Das Stickstoffatom N5 besetzt dabei die spezielle Lage  $2a$  und befindet sich somit auf einem Inversionszentrum. Alle übrigen Atome der asymmetrischen Einheit besetzen die allgemeine Lage  $4e$ . Nachdem der aufgenommene Datensatz einer empirischen Absorptionskorrektur (DELrefABS)<sup>[37]</sup> unterworfen worden war, wurden die aufgefundenen Atome schließlich anisotrop verfeinert. Mittels eines geeigneten Reitermodells wurden die an den Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome geometrisch konstruiert. Bei den freien Ammoniakmolekülen konnten die Wasserstoffatome der Stickstoffatome N1, N2, N3 und N4 vollständig durch Differenzfouriersynthese aufgefunden und isotrop verfeinert werden. Die Daten der Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 23 aufgelistet.

Summenformel	Sb <sub>14</sub> Cs <sub>6</sub> N <sub>9</sub> C <sub>72</sub> O <sub>36</sub> H <sub>171</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	4241.287
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.3 x 0.1 x 0.1
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	15.520(2)
<i>b</i> [Å]	17.253(2)
<i>c</i> [Å]	25.752(4)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	91.46(2)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	6893.3(2)
<i>Z</i>	2
Detektorabstand [mm]	60
$\varphi$ -Bereich [°]	0-360
$\varphi$ -Inkrement [°]	0.5
Belichtungszeit [min]	6
Dichte [mg/m <sup>3</sup> ]	2.035
Temperatur [K]	123(2)
Absorptionskorrektur	DELrefABS <sup>[37]</sup>
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4.318
<i>F</i> (000)	3976
$\theta$ - Bereich [°]	2.35-28.06
Gesamtzahl der Reflexe	82645
Zahl der unabhängigen Reflexe	16531
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0359
Vollständigkeit gegenüber $\theta$ [%]	98.8
Parameter	697
Restraints	0
GooF	1.043
Röntgenquelle	MoK $\alpha$
Wellenlänge [Å]	0.71073
Monochromator	Graphit
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0257
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0695
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Reflexe)	0.0317
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0714
Restelektronendichte [e · Å <sup>-3</sup> ]	1.431/ -0.924

**Tabelle 23.** Kristalldaten zur Strukturbestimmung von {[Cs(18-K-6)]<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub>}<sub>2</sub> · 9NH<sub>3</sub>

## Strukturbeschreibung

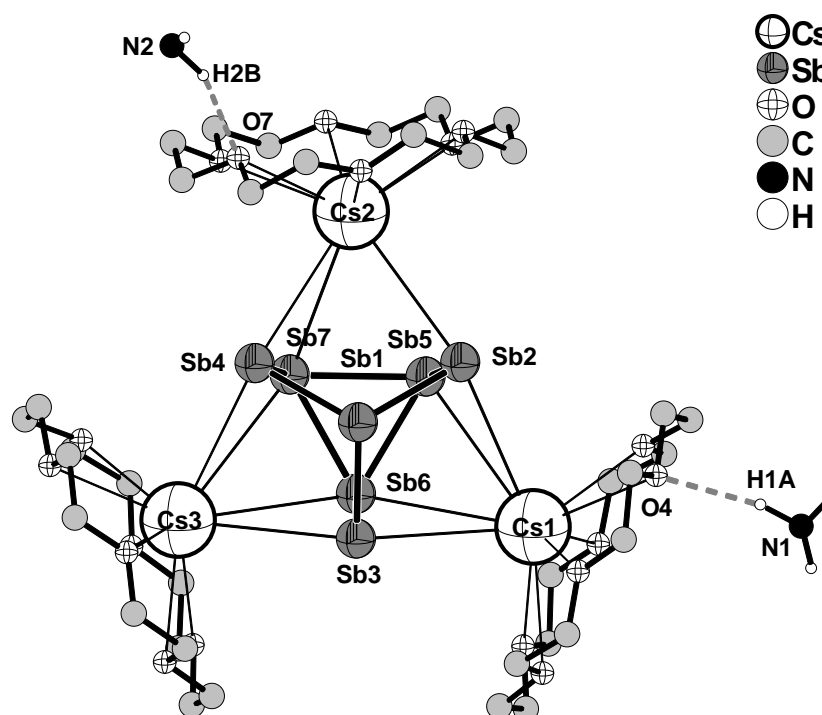
Die Elementarzelle beinhaltet zwei Formeleinheiten der Verbindung. Den anionischen Strukturteil bildet ein Heptaantimonidkäfig  $\text{Sb}_7^{3-}$  (Abbildung 47), der wie auch die Käfige der Heptaphosphide und Heptaarsenide, einen nortricyclananalogen Aufbau zeigt. Die im Zusammenhang mit diesen Clusterionen gültige Terminologie wurde bereits in Abschnitt 3.2.2.1 eingeführt. Es werden vier Bindungen A, B und C, sowie vier Arten von Bindungswinkeln  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , und  $\delta$  unterschieden. Die gemittelten Werte betragen  $2.910 \text{ \AA}$  für  $A_m$ ,  $2.760 \text{ \AA}$  für  $B_m$ ,  $2.811 \text{ \AA}$  für  $C_m$ ,  $105.3^\circ$  für  $\beta_m$ ,  $98.5^\circ$  für  $\gamma_m$  und  $101.9^\circ$  für  $\delta_m$ . Für die Höhe H ergibt sich ein Wert von  $3.871(1) \text{ \AA}$ , für den Quotienten  $Q = H/A_m$  wurde der Wert 1.33 berechnet. Eine detaillierte Auflistung aller Einzelwerte der Bindungslängen und -winkel findet sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 47.



**Abbildung 47:** Heptaantimonidanion  $\text{Sb}_7^{3-}$  in  $\{[\text{Cs}(18\text{-K-}6)]_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$   
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

**Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] im  $\text{Sb}_7^{3-}$ :**  $\text{Sb1} - \text{Sb2} = 2.8104(5)$ ,  $\text{Sb1} - \text{Sb3} = 2.8101(5)$ ,  $\text{Sb1} - \text{Sb4} = 2.8114(5)$ ,  $\text{Sb2} - \text{Sb5} = 2.7629(4)$ ,  $\text{Sb3} - \text{Sb6} = 2.7550(4)$ ,  $\text{Sb4} - \text{Sb7} = 2.7626(4)$ ,  $\text{Sb5} - \text{Sb6} = 2.9128(7)$ ,  $\text{Sb6} - \text{Sb7} = 2.9119(5)$ ,  $\text{Sb5} - \text{Sb7} = 2.9067(6)$ ;  $\text{Sb5} - \text{Sb6} - \text{Sb7} = 59.87(1)$ ,  $\text{Sb6} - \text{Sb7} - \text{Sb5} = 60.08(2)$ ,  $\text{Sb7} - \text{Sb5} - \text{Sb6} = 60.05(1)$ ,  $\text{Sb2} - \text{Sb5} - \text{Sb7} = 105.72(1)$ ,  $\text{Sb2} - \text{Sb5} - \text{Sb6} = 105.15(1)$ ,  $\text{Sb3} - \text{Sb6} - \text{Sb5} = 105.66(1)$ ,  $\text{Sb3} - \text{Sb6} - \text{Sb7} = 106.221(9)$ ,  $\text{Sb4} - \text{Sb7} - \text{Sb5} = 105.54(1)$ ,  $\text{Sb4} - \text{Sb7} - \text{Sb6} = 103.43(1)$ ,  $\text{Sb1} - \text{Sb2} - \text{Sb5} = 98.33(1)$ ,  $\text{Sb1} - \text{Sb3} - \text{Sb6} = 98.12(1)$ ,  $\text{Sb1} - \text{Sb4} - \text{Sb7} = 99.04(1)$ ,  $\text{Sb2} - \text{Sb1} - \text{Sb3} = 102.34(2)$ ,  $\text{Sb3} - \text{Sb1} - \text{Sb4} = 100.56(2)$ ,  $\text{Sb2} - \text{Sb1} - \text{Sb4} = 102.88(2)$ .

Der Ladungsausgleich in dieser Verbindung erfolgt über drei symmetrieunabhängige Cäsiumkationen, die ionische Kontakte zu den  $\text{Sb}_7^{3-}$  Käfigen ausbilden und gleichzeitig eine vollständige Absättigung ihrer Koordinationssphäre durch koordinative Wechselwirkungen mit Kronenethermolekülen zu erlangen suchen. Wie in Abbildung 48 veranschaulicht, bilden sich dabei neutrale  $[\text{Cs}(18\text{-K-}6)]_3\text{Sb}_7$ -Komplexe aus. Es werden Cs-Sn Abstände zwischen  $3.8799(8) \text{ \AA}$  und  $4.2213(8) \text{ \AA}$  berücksichtigt. Die Kationen Cs1 und Cs3 sind jeweils in  $\eta_4$ -artiger, Cs2 in  $\eta_3$ -artiger Koordination an den Käfig gebunden.



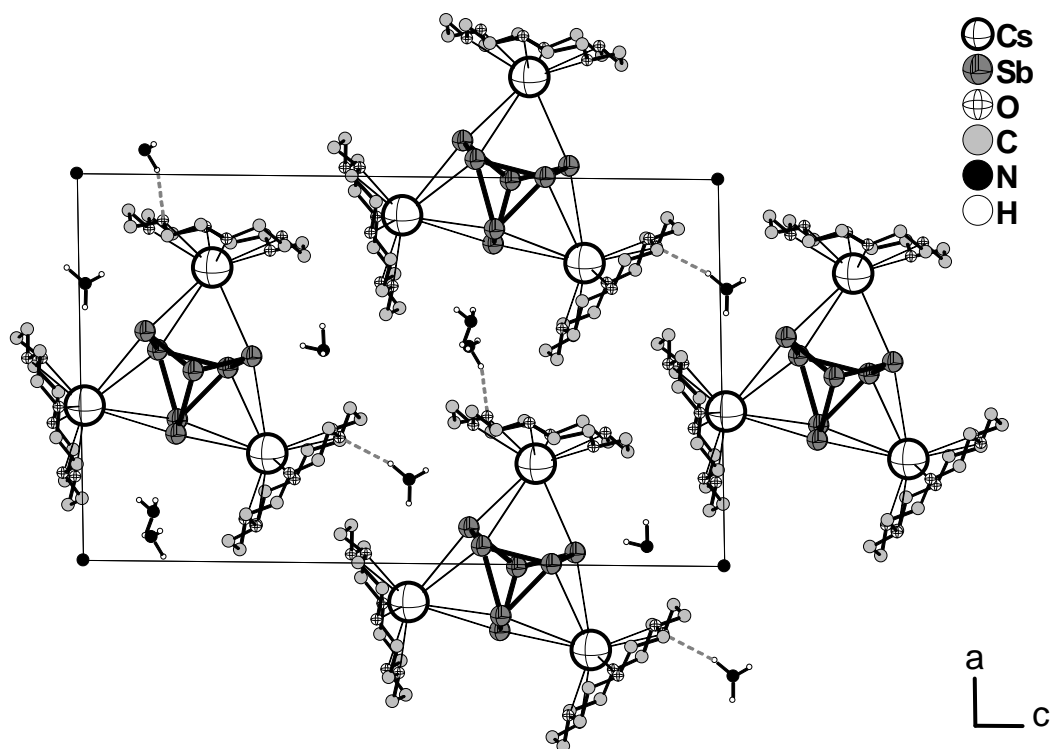
**Abbildung 48:**  $[\text{Cs}(18\text{-K-}6)]_3\text{Sb}_7$ -Komplex mit N-H  $\cdots$  O Wasserstoffbrückenbindungen  
in  $\{[\text{Cs}(18\text{-K-}6)]_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$

**Cs-Sb Abstände [Å]:** Cs1 – Sb2 = 4.0387(6), Cs1 – Sb5 = 4.1754(7), Cs1 – Sb3 = 3.9493(7), Cs1 – Sb6 = 4.1189(7), Cs2 – Sb2 = 4.0162(7), Cs2 – Sb4 = 3.8799(8), Cs2 – Sb7 = 4.2213(8), Cs3 – Sb3 = 3.9600(7), Cs3 – Sb4 = 3.9080(8), Cs3 – Sb6 = 4.1349(6), Cs3 – Sb7 = 4.1775(7).

Die Abstände zwischen den Cäsiumkationen und den formal negativ geladenen zweibindigen Antimonatomen sind mit Werten zwischen 3.8799(8) Å und 4.0387(6) Å kürzer als diejenigen zwischen den Kationen und den Atomen der Basisfläche (4.1189(7) Å - 4.2213(8) Å). Die Cäsiumkationen sind um 1.341(2) Å (Cs1), 1.342(1) Å (Cs2) und 1.268(1) Å (Cs3) aus der Kronenetherebene in Richtung des Anions ausgelenkt. Die dazugehörigen Cs-O Abstände liegen im Bereich von 3.036(3) Å bis 3.289(3) Å. Zwei Ammoniakmoleküle sind an der Ausbildung von N-H $\cdots$ O Brücken beteiligt. Diese elektrostatischen Wechselwirkungen wurden nach den Kriterien  $d(\text{H}\cdots\text{A}) < r(\text{A}) + 2.400 \text{ \AA}$  und  $(\text{DHA}) > 110^\circ$  vom Programm SHELXL aufgefunden. Tabelle 24 enthält alle Angaben über die Abstände und Winkel dieser Wasserstoffbrücken. Abbildung 49 zeigt einen Strukturausschnitt der Verbindung mit Projektion auf die *ac*-Ebene.

D-H...A	d (H...A) [Å]	d (D...A) [Å]	DHA [°]
N1-H1A-O4	2.355(3)	3.329(5)	167.0(2)
N2-H2B-O7	2.225(2)	3.165(5)	157.0(3)

**Tabelle 24.** Wasserstoffbrückenbindungen in  $\{[\text{Cs}(18\text{-K-6})]_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$



**Abbildung 49:** Strukturausschnitt von  $\{[\text{Cs}(18\text{-K-6})]_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$ ; Projektion auf die  $ac$ -Ebene

### 3.5.3 Diskussion

Mit der Verbindung  $\{[\text{Cs}(18\text{-K-6})]_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$  konnte der von T. Hanauer begonnene homologen Reihe der Alkalimetallheptaantimonid-Ammoniakate ein weiteres Glied hinzugefügt werden. Tabelle 25 enthält mit den gemittelten Kenngrößen die Information der Käfigabmessungen für die existierenden Ammoniakate und für die Festphasen  $\text{Rb}_3\text{Sb}_7$  und  $\text{Cs}_3\text{Sb}_7$ . Der Nortricyclankäfig setzt sich aus drei durch gemeinsame Kanten miteinander verknüpften Fünfringen sowie einer basalen Dreiecksfläche zusammen. Alle  $\text{Sb}_7^{3-}$  Käfige der in der Tabelle genannten Verbindungen zeigen bezüglich ihrer geometrischen Daten die charakteristische Größenabfolge  $A > C > B$  und  $\delta > \gamma$ . Die deutlich längeren Abstände zwischen den Atomen der Dreiecksfläche erklären sich mit der im Dreiring vorliegenden höheren Ringspannung (vgl. Abschnitt 3.2.2.3) <sup>[65]</sup>. Die Werte der Höhe H und der normierten

Höhe  $Q$  ( $Q = H/A_m$ ) korrelieren mit der Bindungssituation innerhalb der Struktur. Der Quotient  $Q$  ist ein Maß für den anionischen Charakter der  $Pn_7^{3-}$  Ionen, macht diese untereinander vergleichbar und gibt an, ob die Elektronendichte an den Käfigen verbleibt, oder etwa ein Elektronentransfer in Richtung kovalent gebundener Substituenten erfolgt. Bei unsubstituierten  $Pn_7^{3-}$  Clusterionen sind Abweichungen bei den Werten für  $Q$  dem Einfluss der Kationen zuzuschreiben. So zeigt sich in den Festkörperphasen  $M_3P_7$  [67] und  $M_3As_7$  [66, 70-73] ( $M = Li-Cs$ ) ein zunehmend ionischer Charakter in verringerten Werten für  $H$  und  $Q$ .

	$A_m$	$B_m$	$C_m$	$\delta_m$	$\gamma_m$	$\beta_m$	$H$	$Q$
$[K(18K6)]_3Sb_7 \cdot 4NH_3$ [74]	2.886	2.753	2.790	101.6	98.9	105.1	3.8684(4)	1.34
$[Rb(2,2,2-crypt)]_3Sb_7 \cdot 5NH_3$ [74]	2.897	2.748	2.7902	101.6	99.0	105.1	3.8655(9)	1.33
$\{[Cs(18-K-6)]_3Sb_7\}_2 \cdot 9NH_3$	2.910	2.760	2.811	101.9	98.5	105.3	3.871(1)	1.33
$[Na(2,2,2-crypt)]_2NaSb_7 \cdot 3NH_3$ [74]	2.899	2.752	2.801	101.8	98.5	105.3	3.8786(5)	1.34
$Rb_3Sb_7$ [104]	2.835- 2.919	2.719- 2.815	2.740- 2.817	100.1- 108.2	95.5- 100.0	103.3- 106.6	3.797- 3.855	1.31- 1.35
$Cs_3Sb_7$ [87]	2.856- 2.908	2.728- 2.775	2.766- 2.798	98.2- 106.0	97.4- 100.0	102- 107.9	3.842- 3.890	1.33- 1.34

**Tabelle 25.** Kenngrößen von  $Sb_7^{3-}$  Anionen einiger Verbindungen

$\{[Cs(18-K-6)]_3Sb_7\}_2 \cdot 9NH_3$  fügt sich mit den dazugehörigen Kenndaten sinnvoll in die Reihe der bereits charakterisierten Alkalimetallheptaantimonid-Ammoniakate ein. Der gegenüber der Verbindung  $[K(18K6)]_3Sb_7 \cdot 4NH_3$  geringere Wert für  $Q$  erklärt sich mit dem stärker polaren Charakter des Cäsiums. In  $[Na(2,2,2-crypt)]_2NaSb_7 \cdot 3NH_3$  sind zwei Natriumkationen von Kryptandmolekülen vollständig eingeschlossen, so dass sie für eine Ladungsübertragung von Seiten des  $Sb_7^{3-}$  Anions nicht zur Verfügung stehen. Nur ein Natriumkation bildet daher in dieser Verbindung Wechselwirkungen zu dem Heptaantimonidkäfig aus, was sich im ermittelten Wert für  $Q$  widerspiegelt.

## 3.6 Ein Triphenylmonostannid

### 3.6.1 $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$

#### *Darstellung*

$\text{Sn}_2\text{Ph}_6$  (0.150 g, 0.258 mmol) wurde zusammen mit elementarem Lithium (0.010 g, 1.44 mmol) und 18-K-6 (0.344 g, 1.30 mmol) in einem Schlenkgefäß vorgelegt. Nach der Zugabe von etwa 30 ml Ammoniak färbte sich die Reaktionsmischung blau. Binnen mehrerer Wochen hatte sich die Lösung über einem weißen Niederschlag völlig entfärbt. Nach einigen Monaten konnten zahlreiche farblose Kristalle inmitten eines weißen, pulverigen Rückstandes ausgemacht werden und erfolgreich einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden.

#### *Röntgenographische Charakterisierung*

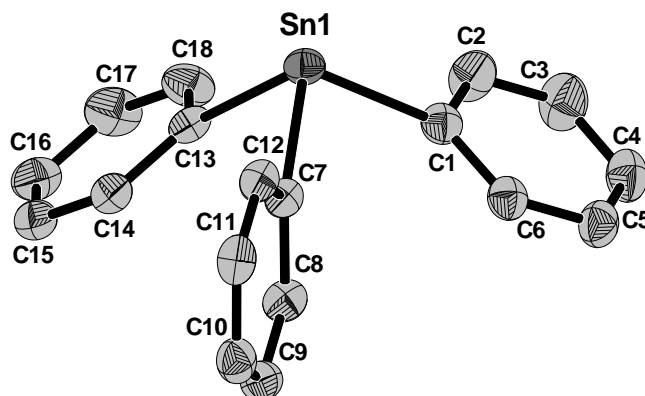
Die Strukturlösung mit Hilfe *Direkter Methoden* erfolgte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  und ergab eine Zinnlage. Im Zuge anschließender Verfeinerungszyklen konnte die asymmetrische Einheit mit 30 Kohlenstoff-, sechs Sauerstoff-, sechs Stickstoffatomen sowie einem Lithiumatom vervollständigt werden. Nachdem der aufgenommene Datensatz einer empirischen Absorptionskorrektur (DELrefABS) <sup>[37]</sup> unterworfen worden war, wurden die aufgefundenen Atome schließlich anisotrop verfeinert. Mittels geeigneter Reitermodelle wurden die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen wie auch diejenigen an den Stickstoffatomen N1, N2, N3 und N4 geometrisch konstruiert. Die Lokalisierung der Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen N5 und N6 gelang hingegen nicht. Alle Atome besetzen die allgemeine Lage  $4e$ . Die Daten der Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 26 aufgelistet.

Summenformel	SnLiN <sub>6</sub> C <sub>30</sub> O <sub>6</sub> H <sub>57</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	723.473
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.2 x 0.2 x 0.2
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	14.000(3)
<i>b</i> [Å]	22.927(5)
<i>c</i> [Å]	12.702(3)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	107.07(3)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3897.5(1)
Z	4
Detektorabstand [mm]	60
$\varphi$ -Bereich [°]	0-360
$\varphi$ -Inkrement [°]	0.6
Belichtungszeit [min]	10
Dichte [mg/m <sup>3</sup> ]	1.199
Temperatur [K]	123(2)
Absorptionskorrektur	DELrefABS <sup>[37]</sup>
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.696
F (000)	1468
$\theta$ - Bereich [°]	2.34-27.99
Gesamtzahl der Reflexe	49615
Zahl der unabhängigen Reflexe	9344
$R_{\text{int}}$	0.0590
Vollständigkeit gegenüber $\theta$ [%]	99.5
Parameter	428
Restraints	0
GooF	0.907
Röntgenquelle	MoK $\alpha$
Wellenlänge [Å]	0.71073
Monochromator	Graphit
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0283
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0630
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0448
$wR_2$ (alle Reflexe)	0.0657
Restelektronendichte [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	0.417/-0.667

**Tabelle 26.** Kristalldaten zur Strukturbestimmung von  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$

## Strukturbeschreibung

Bestandteile der asymmetrischen Einheit sind ein  $\text{SnPh}_3^-$  Ion (Abbildung 50) als anionische Baueinheit, ein kationischer Tetraamminlithiumkomplex sowie ein Kronenethermolekül und zwei Moleküle Kristallammoniak. Die Formeleinheit der Verbindung ist insgesamt viermal in der Elementarzelle enthalten. Relevante Abstände und Winkel zur näheren Charakterisierung des Anions sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 50 aufgelistet.



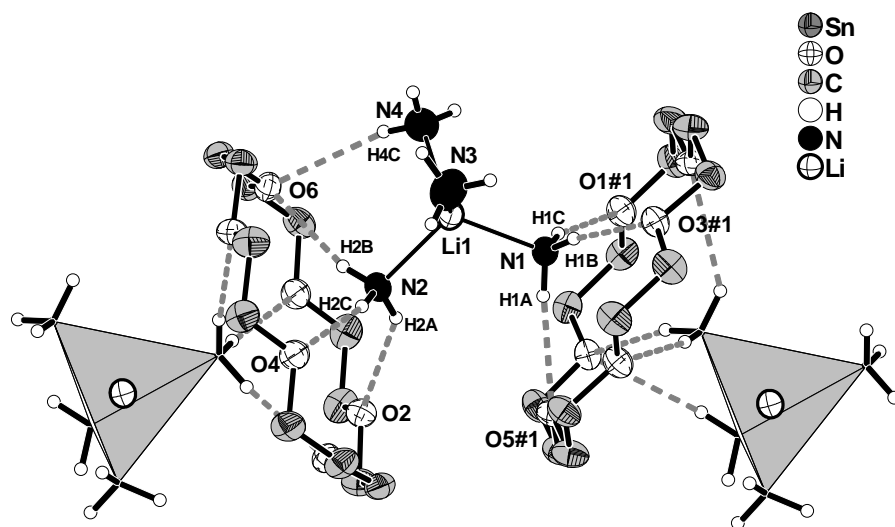
**Abbildung 50:**  $\text{SnPh}_3^-$  Anion in  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$   
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

**Abstände [Å] und Winkel [°] innerhalb des Anions:**  $\text{Sn1} - \text{C1} = 2.231(2)$ ,  $\text{Sn1} - \text{C7} = 2.226(2)$ ,  $\text{Sn1} - \text{C13} = 2.239(2)$ ,  $\text{C1} - \text{C2} = 1.408(3)$ ,  $\text{C2} - \text{C3} = 1.406(3)$ ,  $\text{C3} - \text{C4} = 1.383(4)$ ,  $\text{C4} - \text{C5} = 1.385(3)$ ,  $\text{C5} - \text{C6} = 1.400(3)$ ,  $\text{C6} - \text{C1} = 1.397(3)$ ,  $\text{C7} - \text{C8} = 1.409(3)$ ,  $\text{C8} - \text{C9} = 1.391(3)$ ,  $\text{C9} - \text{C10} = 1.397(3)$ ,  $\text{C10} - \text{C11} = 1.391(3)$ ,  $\text{C11} - \text{C12} = 1.395(3)$ ,  $\text{C12} - \text{C7} = 1.410(3)$ ,  $\text{C13} - \text{C14} = 1.404(3)$ ,  $\text{C14} - \text{C15} = 1.400(3)$ ,  $\text{C15} - \text{C16} = 1.384(3)$ ,  $\text{C16} - \text{C17} = 1.387(4)$ ,  $\text{C17} - \text{C18} = 1.401(3)$ ,  $\text{C18} - \text{C13} = 1.403(3)$ ;  $\text{C13} - \text{Sn1} - \text{C7} = 93.56(8)$ ,  $\text{C7} - \text{Sn1} - \text{C1} = 97.95(8)$ ,  $\text{C1} - \text{Sn1} - \text{C13} = 96.64(7)$ .

Im Gegensatz zum isoelektronischen  $\text{CPh}_3^-$ , in welchem das Zentralatom planar umgeben ist, zeigt das  $\text{SnPh}_3^-$  Anion mit einer Winkelsumme von  $288.15^\circ$  einen trigonal pyramidalen Aufbau. Die deutliche Abweichung der C-Sn-C Winkel ( $93.56(8)^\circ$ ,  $97.95(8)^\circ$ ,  $96.64(7)^\circ$ ) von den für tetraedrische Konformation idealen  $109.5^\circ$  spricht für einen hohen p-Orbital Anteil der Sn-C Bindungen und gleichzeitig für einen hohen s-Orbital Charakter des freien Elektronenpaares. Identische Beobachtungen wurden bei den Verbindungen  $[\text{K}(18\text{-K-6})]\text{SnPh}_3$  <sup>[55]</sup>,  $[\text{Li}(\text{PMDETA})]\text{SnPh}_3$  <sup>[106]</sup> (PMDETA = Pentamethyldiethylentriamin) und  $[\text{Ba}(18\text{-K-6})(\text{HMPA})_2][\text{SnPh}_3]_3$  <sup>[54]</sup> (HMPA = Hexamethylphosphoramid) gemacht.

Die Tetraamminlithiumkomplexe sind mit Kronenethermolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen zu unendlichen kationischen Strängen, parallel zur kristallographischen *c*-Achse, verknüpft (Abbildung 51). Verifiziert wurden diese Wasserstoffbrückenbindungen mit dem

Platon Programm für Windows <sup>[37]</sup>. Sämtliche, diesbezüglich relevante Abstände und Winkel sind Tabelle 27 zu entnehmen.



**Abbildung 51:** Ausschnitt eines  $\infty$ [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(18-K-6)<sup>+</sup>]-Strangs in {[Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](18-K-6)}SnPh<sub>3</sub> · 2NH<sub>3</sub> entlang der kristallographischen *c*-Achse

(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

**Li-N Abstände [Å]:** Li1 – N1 = 2.035(4), Li1 – N2 = 2.066(4), Li1 – N3 = 2.111(4), Li1 – N4 = 2.094(4).

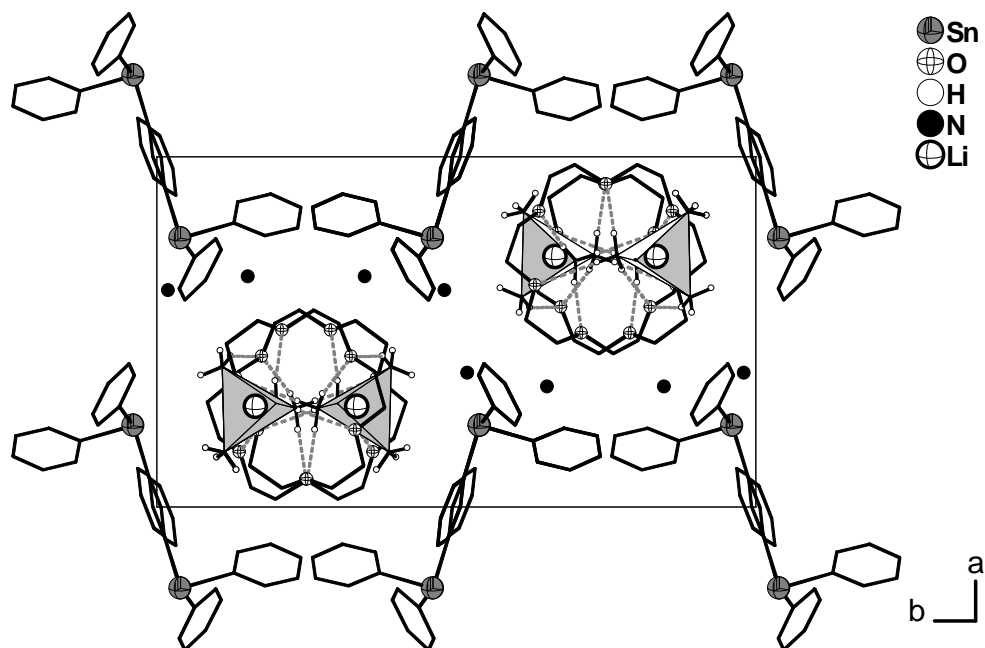
Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = *x*, 1.5–*y*, –0.5+*z*.

D-H...A	D(H...A) [Å]	D(D...A) [Å]	DHA [°]
N2-H2A-O2	2.59	3.326(2)	140.5
N2-H2B-O6	2.35	3.211(2)	164.4
N2-H2C-O4	2.34	3.207(2)	165.0
N4-H4C-O6	2.55	3.371(3)	152.9
N1-H1A-O5#1	2.31	3.196(2)	174.1
N1-H1B-O3#1	2.27	3.157(2)	172.3
N1-H1C-O1#1	2.33	3.188(2)	162.9

**Tabelle 27.** N-H...O Wasserstoffbrückenbindungen in {[Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](18-K-6)}SnPh<sub>3</sub> · 2NH<sub>3</sub>

Symmetrieoperation: #1 = *x*, 1.5–*y*, –0.5+*z*.

Abbildung 52 zeigt anhand eines Strukturausschnitts der Verbindung die Orientierung der ionischen Strukturteile zueinander. Mit einem minimalen Sn-Li Abstand von 5.341(9) Å liegen die Ionen separiert voneinander vor.



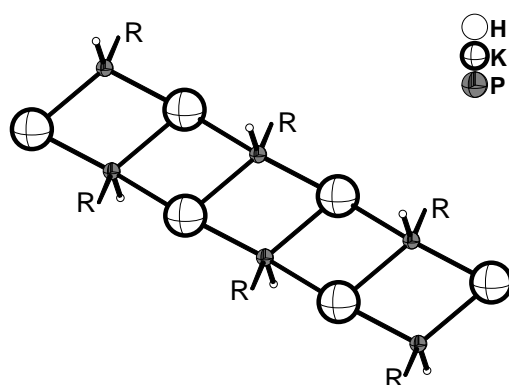
**Abbildung 52:** Strukturausschnitt von  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ; aus Gründen der besseren Überschaubarkeit ohne Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen; Projektion auf die *ab*-Ebene.

## 3.7 Primäre und sekundäre Pniktide

### 3.7.1 Ein primäres Alkalimetallphosphid

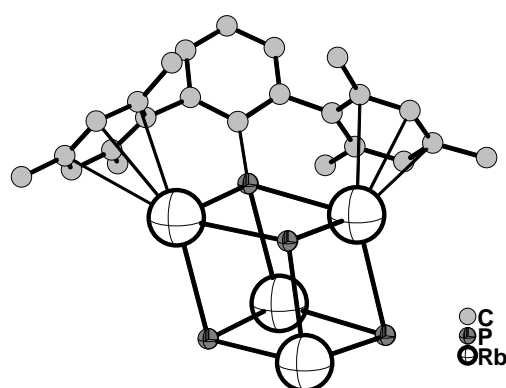
#### 3.7.1.1 Einführung

Einen Grund für das vor etwa 20 Jahren verstärkt einsetzende Interesse an den Alkalimetallsalzen organosubstituierter Phosphane findet man in deren Verwendung als Schlüsselreagentien für die Synthese phosphorhaltiger Liganden. Die meisten Ergebnisse konnten dabei bislang für die Lithiumderivate mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{LiP(H)R}$  oder  $\text{LiPR}_2$  verzeichnet werden <sup>[107]</sup>. Sie weisen eine außerordentlich große strukturelle Vielfalt auf. Für die höheren Alkalimetalle nimmt die Anzahl der charakterisierten Phosphide deutlich ab. Wenige Verbindungen im Bereich der Alkalimetallphosphide, insbesondere jene, in denen das Alkalimetall durch komplexierende Liganden abgeschirmt ist, zeigen ionischen Charakter,  $[\text{Li}(12\text{-K-4})_2]\text{PPH}_2$  <sup>[30]</sup>,  $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]\text{P}(\text{SiH}_3)_2$  <sup>[107]</sup> (tmeda = 1,2-Bis(dimethylamino)ethan). In überwiegendem Maße bilden sich im Festkörper jedoch molekulare Strukturen in Form von Oligomeren oder Polymeren aus, deren Zustandekommen auf der Ausbildung von Alkalimetall-Phosphor Wechselwirkungen basiert. Polymere, eindimensionale Leiterstrukturen (Abbildung 53) herrschen dabei vor und sind meist dann zu beobachten, wenn die Koordinationssphäre des Alkalimetalls nur unzureichend mit komplexierenden Reagentien oder Lösungsmittelmolekülen abgesättigt ist <sup>[108]</sup>.



**Abbildung 53:** Polymere Leiterstruktur in  $[\text{M}(\text{P}(\text{H})^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)]_x$   
( $\text{M} = \text{K-Cs}$ ,  $\text{R} = 2,4,6^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ )

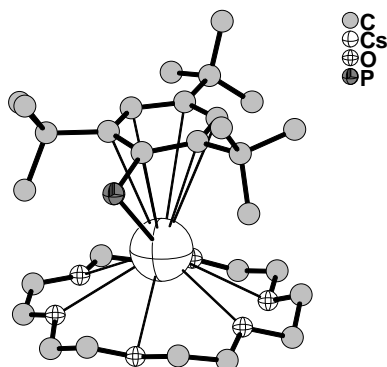
Auch die am Phosphoratom gebundenen Liganden nehmen, in Abhängigkeit ihrer elektronischen Eigenschaft und ihrer Raumbeanspruchung, Einfluss auf den Grad der Oligo- oder Polymerisierung. So konnten *Rabe* et al. durch Austausch des 2,4,6-Tris(tertbutyl)phenylphosphans gegen das 2,6-Dimesitylphenylphosphan als Reaktionspartner für die Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium die Dimensionalität erheblich einschränken und Verbindungen mit neuartigen molekularen Spezies gewinnen <sup>[109, 110]</sup>. In  $[\text{RbP}(\text{H})\text{Dmp}]_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  <sup>[110]</sup> (Dmp = 2,6-Dimesitylphenyl) bildet etwa ein Heterocubankäfig (Abbildung 54) das zentrale Strukturmotiv.



**Abbildung 54:**  $[\text{RbP}(\text{H})\text{Dmp}]_4$  Heterocubankäfig in  $[\text{RbP}(\text{H})\text{Dmp}]_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  (Dmp = 2,6-Dimesitylphenyl); aus Gründen der besseren Überschaubarkeit wurde nur einer der vier Dmp-Liganden dargestellt; die an den P-Atomen gebundenen H-Atome konnten nicht lokalisiert werden.

Die Vervollständigung der Koordinationssphäre der Alkalimetallatome erfolgt über Wechselwirkungen mit dem  $\pi$ -Elektronensystem der Mesitylringe an der Ligandenperipherie. Dieses Tetramer konnte ein weiteres Mal in der Verbindung  $[(\eta_6\text{-C}_7\text{H}_8)\text{CsP}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_4$  <sup>[111]</sup> beobachtet werden. Der Mangel an aromatischen Systemen als Bestandteil der Phosphorliganden wird dort durch den Einbau von Toluolmolekülen, welche sich vis a vis der Cäsiumatome anordnen, ausgeglichen. Auch durch die Zugabe von Kronenethern kann die Bildung solcher, verglichen mit polymeren Strukturen wesentlich seltener auftretenden, niederdimensionalen Einheiten erreicht werden. In  $[\text{Cs}(18\text{-K-6})\text{P}(\text{H})^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2] \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$  <sup>[112]</sup> wurde durch sandwichartige Einbindung des Cäsiumkations ein neutraler, monomerer Komplex (Abbildung 55) generiert. *Bertrand* et al. <sup>[113]</sup> beschrieben als eine weitere Möglichkeit für die Minimierung der Alkalimetall-Phosphor Wechselwirkungen die Einführung elektronenziehender Substituenten an die Phenylringe, um auf diese Weise die Elektronendichte am Phosphoratom und damit dessen Nucleophilie zu reduzieren. So gelang

ihnen nicht nur die Synthese des monomeren Komplexes  $[\text{K}(18\text{-K-6})\text{P}(\text{H})(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]$ , sondern auch erstmals in der Verbindung  $[\text{K}(15\text{-K-5})_2]\text{P}(\text{H})(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$  die vollständige Unterdrückung jeglicher Metall-Phosphor Kontakte bei einem primären Phosphid.



**Abbildung 55:** monomerer  $[\text{Cs}(18\text{-K-6})\text{P}(\text{H})^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2]$ -Komplex in  $[\text{Cs}(18\text{-K-6})\text{P}(\text{H})^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2] \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ ; das am P-Atom gebundene Wasserstoffatom konnte nicht lokalisiert werden.

### 3.7.1.2 [K(18-K-6)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]P(H)Ph

#### *Darstellung*

PhPCl<sub>2</sub> (0.091 g, 0.510 mmol), Kalium (0.107 g, 2.74 mmol) und 18-K-6 (0.676 g, 2.56 mmol) wurden im Argongegenstrom einer Schutzgasanlage in einem zuvor mehrfach ausgeheizten Schlenkgefäß vorgelegt. Die Reaktionsmischung verfärbte sich noch während der Zugabe von etwa 30 ml Ammoniak grün. Im Verlauf von zwei Monaten waren gelbe Kristalle gewachsen, von denen ein geeignet erscheinendes Exemplar röntgenographisch vermessen wurde.

#### *Röntgenographische Charakterisierung*

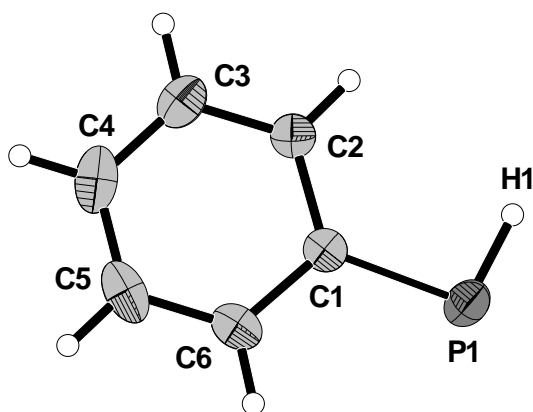
Die Strukturlösung gelang mittels *Direkter Methoden* in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  und ergab eine Kalium-, sowie eine Phosphoratomlage. Die Komplettierung der asymmetrischen Einheit erfolgte im Verlauf anschließender Verfeinerungszyklen, wobei den Maxima der Differenzfouriersynthesen 12 Kohlenstoff-, sechs Sauerstoff-, sowie zwei Stickstoffatomlagen zugewiesen werden konnten. Alle Atome besetzen die allgemeine Lage  $4e$ . Im Anschluss an eine empirische Absorptionskorrektur des aufgenommenen Datensatzes mit dem Programm Platon (DELrefABS) <sup>[37]</sup> wurden die anisotropen Auslenkungsparameter aller ermittelten Atome zur Verfeinerung freigegeben. Die Wasserstoffatome aller Kohlenstoff- und Stickstoffatome wurden unter Zuhilfenahme geeigneter Reitermodelle (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die Position des am Phosphoratom gebundenen Wasserstoffatoms konnte der Differenzfouriersynthese entnommen werden. Die Daten der Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 28 aufgelistet.

Summenformel	PKN <sub>2</sub> C <sub>18</sub> O <sub>6</sub> H <sub>36</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	446.568
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.2 x 0.1 x 0.1
Kristallfarbe	gelb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	10.4843(8)
<i>b</i> [Å]	18.355(1)
<i>c</i> [Å]	12.928(1)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	103.351(9)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2420.6(3)
<i>Z</i>	4
Detektorabstand [mm]	60
$\varphi$ -Bereich [°]	0-360
$\varphi$ -Inkrement [°]	0.7
Belichtungszeit [min]	2
Dichte [mg/m <sup>3</sup> ]	1.225
Temperatur [K]	123(2)
Absorptionskorrektur	DELrefABS <sup>[37]</sup>
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.318
<i>F</i> (000)	960
$\theta$ - Bereich [°]	2.28-28.01
Gesamtzahl der Reflexe	14916
Zahl der unabhängigen Reflexe	5747
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0326
Vollständigkeit gegenüber $\theta$ [%]	98.2
Parameter	273
Restraints	0
GooF	0.910
Röntgenquelle	MoK $\alpha$
Wellenlänge [Å]	0.71073
Monochromator	Graphit
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0368
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0875
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Reflexe)	0.0530
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0918
Restelektronendichte [e · Å <sup>-3</sup> ]	0.455/-0.254

Tabelle 28. Kristalldaten zur Strukturbestimmung von [K(18-K-6)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]P(H)Ph

## Strukturbeschreibung

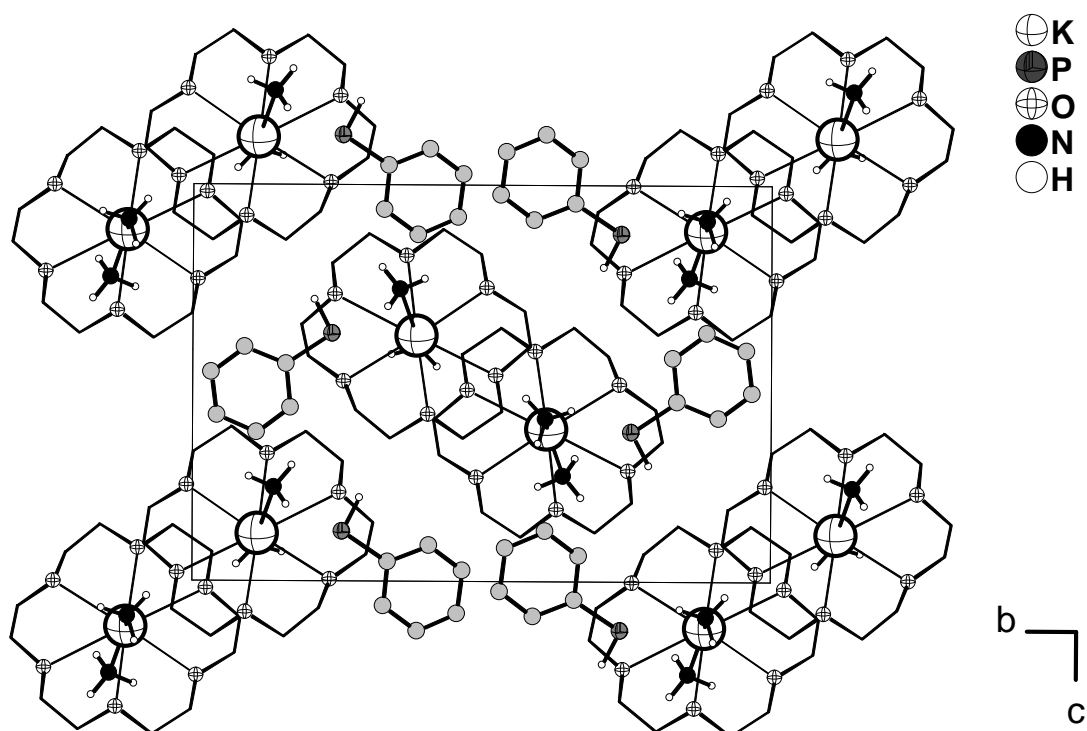
Die Summenformel der Verbindung gibt die asymmetrische Einheit wieder, welche insgesamt viermal in der Elementarzelle enthalten ist. Das in Abbildung 56 gezeigte, phenylierte Phosphid bildet den anionischen Strukturteil der Verbindung. Sämtliche Abstände und Winkel innerhalb des  $\text{P(H)Ph}^-$  Anions befinden sich in der dazugehörigen Bildunterschrift.



**Abbildung 56:**  $\text{P(H)Ph}^-$  Anion in  $[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]\text{P(H)Ph}$   
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

**Abstände [Å] und Winkel [°] innerhalb des Anions:**  $\text{P1} - \text{C1} = 1.813(2)$ ,  $\text{P1} - \text{H1} = 1.211(2)$ ,  $\text{C1} - \text{C2} = 1.420(2)$ ,  $\text{C2} - \text{C3} = 1.390(2)$ ,  $\text{C3} - \text{C4} = 1.401(3)$ ,  $\text{C4} - \text{C5} = 1.390(3)$ ,  $\text{C5} - \text{C6} = 1.396(3)$ ,  $\text{C6} - \text{C1} = 1.422(2)$ ,  $\text{H1} - \text{P1} - \text{C1} = 97.86(1)$ ,  $\text{P1} - \text{C1} - \text{C2} = 115.5(2)$ ,  $\text{P1} - \text{C1} - \text{C6} = 119.3(1)$ ,  $\text{C1} - \text{C2} - \text{C3} = 122.1(2)$ ,  $\text{C2} - \text{C3} - \text{C4} = 121.0(2)$ ,  $\text{C3} - \text{C4} - \text{C5} = 118.5(2)$ ,  $\text{C4} - \text{C5} - \text{C6} = 120.8(2)$ ,  $\text{C5} - \text{C6} - \text{C1} = 122.2(2)$ .

Mit einem Diederwinkel ( $\text{H1-P1-C1-C2}$ ) von  $3.88^\circ$  liegt eine annähernd planare Konformation vor. Die Abstände zwischen dem *ipso*-Kohlenstoffatom und seinen beiden Nachbarn sind gegenüber den übrigen C-C Abständen innerhalb des Phenylrings etwas verlängert. Das kationische Gegengewicht zum  $\text{P(H)Ph}^-$  Anion bildet ein im Zentrum eines Kronenethermoleküls eingebundenes Kaliumkation. Die verbleibende freie Koordinationssphäre des Kations wird von zwei Ammoniakmolekülen eingenommen, zu welchen Ion-Dipol Wechselwirkungen ausgebildet werden. Die K-N Abstände betragen  $2.842(1)$  Å und  $2.879(1)$  Å. Abbildung 57 zeigt anhand eines Strukturausschnitts von  $[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]\text{P(H)Ph}$  die Orientierung der Ionen zueinander. Mit einem minimalen K-P Abstand von  $5.809(1)$  Å treten in dieser Verbindung keine direkten Wechselwirkungen zwischen den Alkalimetallkationen und den P-Zentren auf.

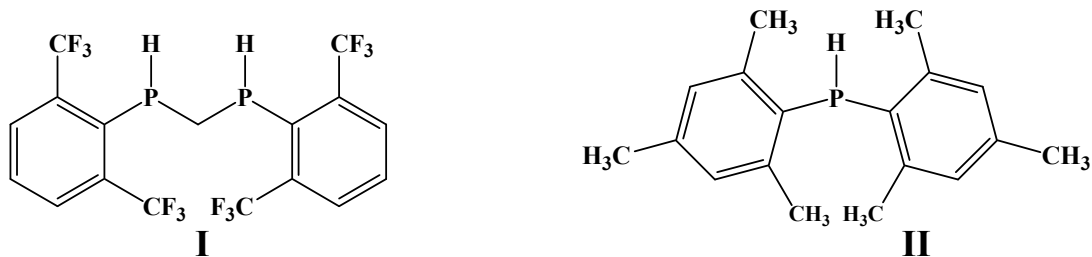


**Abbildung 57:** Strukturausschnitt von  $[K(18-K-6)(NH_3)_2]P(H)Ph$ ; auf die Darstellung der Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen wurde aus Gründen der besseren Übersicht verzichtet; Projektion auf die *bc*-Ebene.

### 3.7.1.3 Diskussion

Die auf so mannigfaltigen Wegen angestrebte Einschränkung bzw. vollständige Unterdrückung der Phosphor-Alkalimetall Kontakte in Alkalimetallphosphiden konnte im Ammoniakat  $[K(18-K-6)(NH_3)_2]P(H)Ph$  ohne größere Anstrengungen erreicht werden. Weder die Anwesenheit von Phosphorliganden mit einem enormen sterischen Anspruch, noch die elektronenziehende Wirkung eines  $-CF_3$  Rests, welcher nach *Bertrand et al.* <sup>[113]</sup> der Grund für die Generierung separierter Ionen in  $[K(15-K-5)_2]P(H)(CF_3)_2C_6H_3$  ist, waren offensichtlich für die Synthese von  $[K(18-K-6)(NH_3)_2]P(H)Ph$  essentiell. Die Kaliumkationen zeigen gegenüber den Ammoniakmolekülen eine größere Präferenz und verzichten auf die Ausbildung attraktiver ionischer Wechselwirkungen zu den Anionen.

Der innerhalb des Anions gemessene P-C Abstand beträgt  $1.813(2)$  Å und ist damit signifikant kürzer als die entsprechenden Abstände in den unten gezeigten Molekülen I und II, in welchen die Werte  $1.869$  Å und  $1.854$  Å ermittelt wurden. Desweiteren sind innerhalb des aromatischen Ringsystems die Abstände zwischen dem *ipso*-C-Atom und seinen beiden



Nachbaratomen etwas länger als die übrigen C-C Abstände. Diese beiden Auffälligkeiten bezüglich bestimmter Bindungslängen wurden auch in den Verbindungen  $[\text{K}(18\text{-K-6})\text{P}(\text{H})(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]$  und  $[\text{K}(15\text{-K-5})_2]\text{P}(\text{H})(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$  beobachtet. Der Interpretation der Autoren zu Folge beweist dies eine Delokalisierung der negativen Ladung über das aromatische Ringsystem.

## 3.7.2 Sekundäre Bismutide

### 3.7.2.1 $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]\text{BiPh}_2$

#### *Darstellung*

$\text{K}_4\text{Sn}_9$  (siehe Abschnitt 3.2.1.2) (0.100 g, 0.082 mmol),  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  (0.029 g, 0.082 mmol),  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  (0.036 g, 0.082 mmol) und 2,2,2-crypt (0.031 g, 0.082 mmol) wurden als Edukte in einem zuvor ausgeheizten Schlenkgefäß vorgelegt. Die nach der Zugabe von etwa 30 ml Ammoniak braune Reaktionsmischung wurde für mehrere Monate bei  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, bevor rote, metallisch glänzende Kristalle in ihr ausgemacht werden konnten.

#### *Röntgenstrukturanalyse*

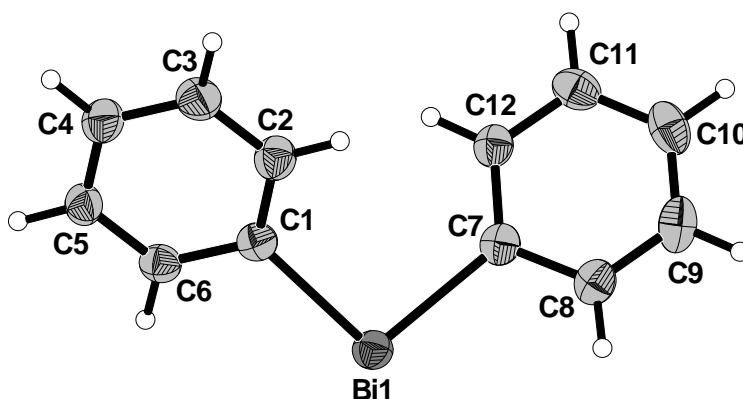
Die Strukturlösung der Verbindung gelang mittels *Direkter Methoden* in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  und ergab eine Bismut-, sowie eine Kaliumlage. Die asymmetrische Einheit konnte in den anschließenden Verfeinerungszyklen mit 24 Kohlenstoff-, sechs Sauerstoff-, und zwei Stickstoffatomlagen komplettiert werden. Alle aufgefundenen Atome besetzen die allgemeine Lage  $4e$ . Nach einer empirischen Absorptionskorrektur des aufgenommenen Datensatzes mit dem Programm Platon (DELrefABS) <sup>[37]</sup> wurden die Auslenkungsparameter zur anisotropen Verfeinerung freigegeben. Alle Wasserstoffatome, welche ausschließlich an Kohlenstoffatomen gebunden sind, wurden mittels geeigneter Reitermodelle (HFIX) geometrisch konstruiert. Die Daten der Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 29 aufgereiht.

Summenformel	BiKC <sub>30</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> H <sub>46</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	778.786
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.2 x 0.1 x 0.1
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	13.115(1)
<i>b</i> [Å]	14.064(1)
<i>c</i> [Å]	18.394(1)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	95.79(1)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3375.5(4)
Z	4
Detektorabstand [mm]	60
$\varphi$ -Bereich [°]	0-360
$\varphi$ -Inkrement [°]	0.8
Belichtungszeit [min]	10
Dichte [mg/m <sup>3</sup> ]	1.234
Temperatur [K]	123(2)
Absorptionskorrektur	DELrefABS <sup>[37]</sup>
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.370
F (000)	1242
$\theta$ - Bereich [°]	2.23-27.99
Gesamtzahl der Reflexe	56323
Zahl der unabhängigen Reflexe	8025
$R_{\text{int}}$	0.0676
Vollständigkeit gegenüber $\theta$ [%]	98.5
Parameter	389
Restraints	0
GooF	0.950
Röntgenquelle	MoK $\alpha$
Wellenlänge [Å]	0.71073
Monochromator	Graphit
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0353
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0801
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0556
$wR_2$ (alle Reflexe)	0.0851
Restelektronendichte [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	2.202/-0.575

**Tabelle 29.** Kristalldaten zur Strukturbestimmung von [K(2,2,2-crypt)]BiPh<sub>2</sub>

## Strukturbeschreibung

Neben dem in Abbildung 58 gezeigten, einfach negativ geladenen, sekundären Bismutid enthält die asymmetrische Einheit ein Kaliumkation, eingeschlossen in einem Kryptandmolekül. Die Elementarzelle beinhaltet vier Formeleinheiten der Verbindung. Eine detaillierte Auflistung der wichtigsten Abstände und Winkel innerhalb des mononuklearen  $\text{BiPh}_2^-$  Anions ist in der Bildunterschrift zu Abbildung 58 gegeben.



**Abbildung 58:**  $\text{BiPh}_2^-$  Anion in  $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]\text{BiPh}_2$   
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

**Abstände [Å] und Winkel [°] innerhalb des Anions:**  $\text{Bi1} - \text{C1} = 2.283(4)$ ,  $\text{Bi1} - \text{C7} = 2.280(5)$ ,  $\text{C1} - \text{C2} = 1.408(7)$ ,  $\text{C2} - \text{C3} = 1.397(7)$ ,  $\text{C3} - \text{C4} = 1.386(8)$ ,  $\text{C4} - \text{C5} = 1.396(8)$ ,  $\text{C5} - \text{C6} = 1.397(6)$ ,  $\text{C6} - \text{C1} = 1.394(7)$ ,  $\text{C7} - \text{C8} = 1.414(7)$ ,  $\text{C8} - \text{C9} = 1.395(8)$ ,  $\text{C9} - \text{C10} = 1.384(9)$ ,  $\text{C10} - \text{C11} = 1.391(8)$ ,  $\text{C11} - \text{C12} = 1.397(8)$ ,  $\text{C12} - \text{C7} = 1.404(7)$ ;  $\text{C1} - \text{Bi1} - \text{C7} = 97.99(17)$ .

Die beiden durch die Phenylsubstituenten aufgespannten Ebenen sind um  $46.4(4)^\circ$  gegeneinander verkippt. Durch die vollständige Ummantelung der Alkalimetallkationen von 2,2,2-Crypt werden Kontakte zwischen den Ionen gänzlich unterdrückt. Die dazugehörigen K-O Abstände liegen im Bereich zwischen  $2.763(3) \text{ \AA}$  und  $2.881(3) \text{ \AA}$ , die K-N Abstände nehmen die Werte  $3.056(4) \text{ \AA}$  und  $3.076(4) \text{ \AA}$  an.

### 3.7.2.2 [Rb(18-K-6)]BiPh<sub>2</sub> · 2NH<sub>3</sub> <sup>[114]</sup>

#### *Darstellung*

Rb<sub>4</sub>P<sub>6</sub> <sup>[114]</sup> (0.100 g, 0.189 mmol), 18-K-6 (0.100 g, 0.378 mmol) und BiPh<sub>3</sub> (0.250 g, 0.568 mmol) wurden als Edukte in ein Schlenkgefäß gegeben. Während der Zugabe von etwa 30 ml Ammoniak färbte sich die Reaktionsmischung braun. Nach einigen Wochen konnten in der mittlerweile orangefarbenen Reaktionsmischung rote Kristalle ausgemacht werden, von denen an einem geeignet erscheinenden Exemplar eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde.

#### *Röntgenographische Charakterisierung*

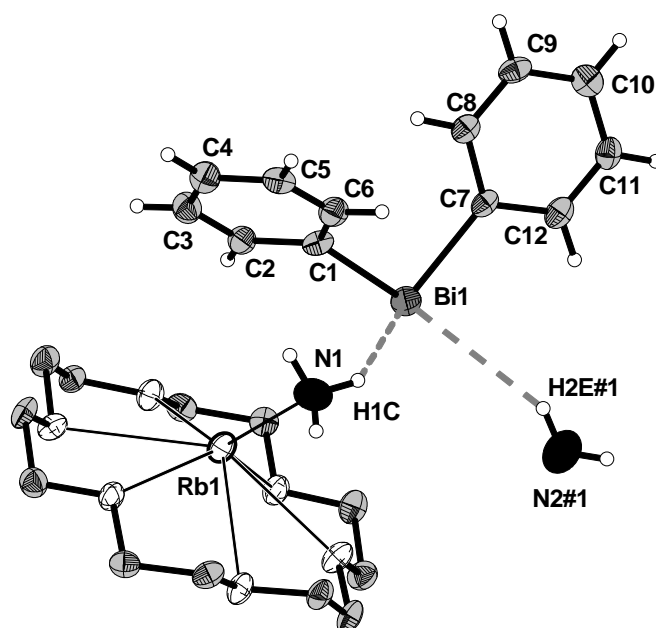
Die bei den Orientierungsaufnahmen detektierten Reflexe ergaben eine monokline Metrik der Elementarzelle. Die Lösung der Struktur gelang mittels *Direkter Methoden* in der Raumgruppe  $P2_1/n$  und ergab eine Bismut- sowie eine Rubidiumlage. Einer sich anschließenden Differenzfouriersynthese konnten weiterhin die Lagen von 24 Kohlenstoff-, sechs Sauerstoff- und zwei Stickstoffatomen entnommen werden. Alle im Strukturmodell enthaltenen Atome besetzen die allgemeine Lage  $4e$ . Nach einer empirischen Absorptionskorrektur des aufgenommenen Datensatzes mit dem Programm Platon (DELrefABS) <sup>[37]</sup> wurden die Auslenkungsparameter aller lokalisierten Atome zur anisotropen Verfeinerung freigegeben. Die Wasserstoffatome am Stickstoffatom N1 wurden geometrisch konstruiert, diejenigen am Atom N2 konnten der Differenzfouriersynthese entnommen werden. N2, wie auch die an es gebundenen Wasserstoffatome wurden, aufgrund ihrer Nähe zu einem Inversionszentrum der Raumgruppe  $P2_1/n$ , jeweils nur zur Hälfte besetzt. Die Daten der Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 30 aufgelistet.

Summenformel	BiRbC <sub>24</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> H <sub>40</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	747.042
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.1 x 0.1 x 0.1
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	14.1760(10)
<i>b</i> [Å]	8.8068(5)
<i>c</i> [Å]	22.8910(10)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	97.575(9)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2832.9(3)
<i>Z</i>	4
Detektorabstand [mm]	70
$\varphi$ -Bereich [°]	0-360
$\varphi$ -Inkrement [°]	0.9
Belichtungszeit [min]	12
Dichte [mg/m <sup>3</sup> ]	1.752
Temperatur [K]	123(2)
Absorptionskorrektur	DELrefABS <sup>[37]</sup>
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	7.969
<i>F</i> (000)	1464
$\theta$ - Bereich [°]	2.48-26.00
Gesamtzahl der Reflexe	19698
Zahl der unabhängigen Reflexe	5515
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0644
Vollständigkeit gegenüber $\theta$ [%]	99.2
Parameter	331
Restraints	0
GooF	0.929
Röntgenquelle	MoK $\alpha$
Wellenlänge [Å]	0.71073
Monochromator	Graphit
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0397
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0932
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Reflexe)	0.0573
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0975
Restelektronendichte [e · Å <sup>-3</sup> ]	0.998/-1.182

**Tabelle 30.** Kristalldaten zur Strukturbestimmung von [Rb(18-K-6)]BiPh<sub>2</sub> · 2NH<sub>3</sub>

## Strukturbeschreibung

Wie auch in  $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]\text{BiPh}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  (Abschnitt 3.7.2.1) bildet ein  $\text{BiPh}_2^-$  Ion die anionische Komponente der Verbindung. Die asymmetrische Einheit, welche gleichzeitig die Summenformel der Verbindung wiedergibt, enthält zudem ein Rubidiumkation, ein Kronenethermolekül, sowie zwei Ammoniakmoleküle. Die zwischen den einzelnen Strukturteilen auftretenden Wechselwirkungen sind in Abbildung 59 veranschaulicht. Sämtliche Abstände und Winkel innerhalb des Anions befinden sich in der dazugehörigen Bildunterschrift.



**Abbildung 59:** Darstellung der zentralen Einheit in der Struktur von  $[\text{Rb}(18\text{-K-6})]\text{BiPh}_2 \cdot 2\text{NH}_3$   
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

**Abstände [Å] und Winkel [°] innerhalb des Anions:**  $\text{Bi1} - \text{C1} = 2.272(7)$ ,  $\text{Bi1} - \text{C7} = 2.246(6)$ ,  $\text{C1} - \text{C2} = 1.424(9)$ ,  $\text{C2} - \text{C3} = 1.39(1)$ ,  $\text{C3} - \text{C4} = 1.39(1)$ ,  $\text{C4} - \text{C5} = 1.396(9)$ ,  $\text{C5} - \text{C6} = 1.38(1)$ ,  $\text{C6} - \text{C1} = 1.42(1)$ ,  $\text{C7} - \text{C8} = 1.424(9)$ ,  $\text{C8} - \text{C9} = 1.381(9)$ ,  $\text{C9} - \text{C10} = 1.40(1)$ ,  $\text{C10} - \text{C11} = 1.39(1)$ ,  $\text{C11} - \text{C12} = 1.39(1)$ ,  $\text{C12} - \text{C7} = 1.432(9)$ ;  $\text{C1} - \text{Bi1} - \text{C7} = 94.6(2)$ .

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $1-x$ ,  $1-y$ ,  $-z$ .

Die am Bismutatatom kovalent gebundenen Phenylsubstituenten sind um  $52.7(5)^\circ$  gegeneinander verkippt. Über Rb-O Kontakte im Bereich von  $2.915(5) \text{ \AA}$  bis  $3.132(5) \text{ \AA}$  ist das Rubidiumkation von dem Kronenethermolekül, aus dessen Zentrum es um  $1.024(2) \text{ \AA}$  herausgehoben ist, flankiert. Über die freie Seite koordiniert ein Ammoniakmolekül mit einem Rb-N Abstand von  $3.097(6) \text{ \AA}$  an das Kation. Zwischen dem  $\text{BiPh}_2^-$  Anion und beiden

Ammoniakmolekülen werden Wasserstoffbrückenbindungen angenommen. Die diesbezüglich relevanten Größen sind in Tabelle 31 zusammengestellt.

D-H...A	d (H...A) [Å]	d (D...A) [Å]	DHA [°]
N1-H1C-Bi1	3.53	4.117(7)	126.3
N2#1-H2E#1-Bi1	3.14(1)	3.90(2)	144.9(2)

**Tabelle 31.** Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{Rb}(18\text{-K-6})\text{BiPh}_2 \cdot 2\text{NH}_3]$ ;  $W(\text{H}) = 1.2 \text{ \AA}$ ,  $W(\text{Bi}) = 2.4 \text{ \AA}$   
Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = 1-x, 1-y, -z.

### 3.7.2.3 Diskussion

Die Synthese mononuklearer Diphenylbismutide gelang ausgehend von Triphenylbismutin durch Reduktion mit Alkalimetallen. Da die Bi-C Bindung als relativ schwach einzustufen ist ( $200 \text{ kJ/mol}$  ( $\text{BiPh}_3$ )<sup>[31]</sup>), ist ihre Spaltung im Verlauf der vorliegenden Reaktionen nicht ungewöhnlich. Bekannt sind Organobismutide vor allem als Liganden in Übergangsmetallkomplexen, wie beispielsweise  $\text{Ph}_2\text{BiMn}(\text{CO})_5$ ,  $(\text{Ph}_2\text{Bi})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  oder  $[\text{PhBiFe}(\text{CO})_4]_2$ <sup>[115]</sup>. Da das Bismut in Übergangsmetallkomplexen zumeist dreifach koordiniert ist, schien es, als würde das zweite, sogenannte inerte Elektronenpaar nur in seltenen Fällen für die Ausbildung koordinativer Wechselwirkungen zur Verfügung gestellt. Mit Verbindungen wie  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ph}_2\text{Bi}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$  oder  $[\text{PPN}][\text{Ph}_2\text{Bi}\{\text{Mo}(\text{CO})_5\}_2]$ <sup>[116]</sup> in denen das Bi-Atom verzerrt tetraedrisch koordiniert ist, konnte jedoch gezeigt werden, dass dieses inerte Elektronenpaar unter geeigneten Reaktionsbedingungen durchaus basisch wirken kann.

Möglicherweise zeigt sich in der Verbindung  $[\text{Rb}(18\text{-K-6})\text{BiPh}_2 \cdot 2\text{NH}_3]$  dieser Effekt des inerten Elektronenpaares an der deutlich schwächeren, N1-H1C...Bi1 Wasserstoffbrücke, bei der lediglich eine Bindungsverkürzung von zwei Prozent gegenüber der Summe der van der Waals Radien beobachtet werden kann. Die stärkere der beiden Wasserstoffbrückenbindungen zeigt hingegen eine Bindungsverkürzung von elf Prozent.

### 3.7.3 Ein sekundäres Antimonid

#### 3.7.3.1 [K(18-K-6)]SbPh<sub>2</sub><sup>[20]</sup>

##### *Darstellung*

K<sub>3</sub>As<sub>7</sub><sup>[74]</sup> (0.050 g, 0.078 mmol), 18-K-6 (0.062 g, 0.234 mmol), elementares Kalium (0.018g, 0.468 mmol) und SbPh<sub>3</sub> (0.083 g, 0.234 mmol) wurden in einem Handschuhkasten in ein Schlenkgefäß eingewogen. Während der Zugabe von etwa 30 ml Ammoniak nahm die Reaktionsmischung eine braune Farbe an. Nach relativ kurzer Zeit konnten rote Kristalle ausgemacht werden, von denen an einem geeignet erscheinenden Exemplar eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde.

Die in diesem Abschnitt beschriebene Verbindung [K(18-K-6)]SbPh<sub>2</sub> ist ein relativ häufig beobachtetes Nebenprodukt<sup>[74]</sup>, welches immer dann zu entstehen scheint, wenn SbPh<sub>3</sub> mit kaliumhaltigen Reduktionsmitteln wie elementarem Kalium selbst oder auch K<sub>3</sub>As<sub>7</sub> umgesetzt wird.

##### *Röntgenographische Charakterisierung*

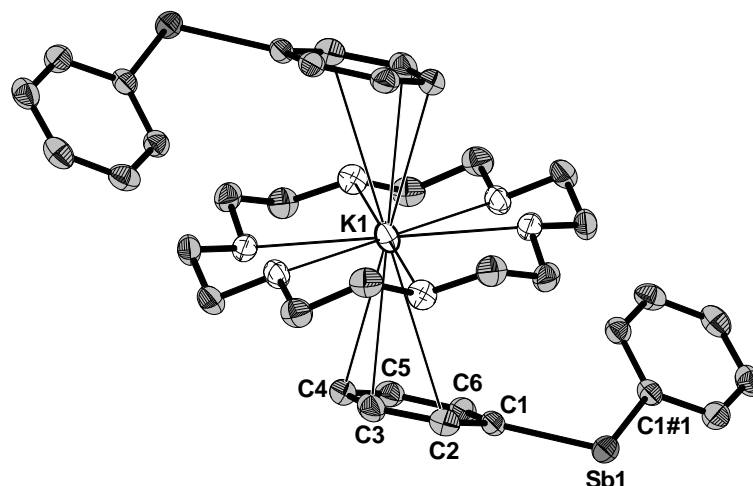
Die Lösung der Struktur erfolgte in der Raumgruppe *C2/c* und lieferte die Lage eines Antimon-, sowie eines Kaliumatoms. Im Zuge weiterer Verfeinerungszyklen wurde die asymmetrische Einheit um zwölf Kohlenstoff- und drei Sauerstoffatome ergänzt. Das Antimonatom Sb1 besetzt die spezielle Lage *4e*, K1 hat die spezielle Lage *4d* inne. Alle übrigen Atome befinden sich auf der allgemeinen Lage *8f*. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur des aufgenommenen Datensatzes mit dem Programm Platon (DELrefABS)<sup>[37]</sup> wurden die Auslenkungsparameter zur anisotropen Verfeinerung freigegeben. Alle Wasserstoffatome, welche ausschließlich an Kohlenstoffatomen gebunden sind, wurden mittels geeigneter Reitermodelle (HFIX) geometrisch konstruiert. Die Daten der Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 32 aufgereiht.

Summenformel	SbKC <sub>24</sub> O <sub>6</sub> H <sub>34</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	579.39
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.2 x 0.15 x 0.3
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	19.650(2)
<i>b</i> [Å]	9.3123(5)
<i>c</i> [Å]	15.7552(9)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	115.294(5)
$\gamma$ [°]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2606.6(3)
Z	4
Detektorabstand [mm]	70
$\varphi$ -Bereich [°]	0-180
$\varphi$ -Inkrement [°]	0.6
Belichtungszeit [min]	3.5
Dichte [mg/m <sup>3</sup> ]	1.476
Temperatur [K]	123(2)
Absorptionskorrektur	DELrefABS <sup>[37]</sup>
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.253
F (000)	1184
$\theta$ - Bereich [°]	2.60 to 25.94
Gesamtzahl der Reflexe	4602
Zahl der unabhängigen Reflexe	2282
$R_{\text{int}}$	0.0484
Vollständigkeit gegenüber $\theta$ [%]	89.2
Parameter	158
Restraints	0
GooF	1.022
Röntgenquelle	MoK $\alpha$
Wellenlänge [Å]	0.71073
Monochromator	Graphit
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0312
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0816
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0342
$wR_2$ (alle Reflexe)	0.0826
Restelektronendichte [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	0.447/-0.498

**Tabelle 32.** Kristalldaten zur Strukturbestimmung von [K(18-K-6)]SbPh<sub>2</sub>

## Strukturbeschreibung

Bestandteile der asymmetrischen Einheit sind ein SbPh-Fragment, ein Kaliumkation, sowie ein halbes Kronenethermolekül. Durch Anwendung der entsprechenden Symmetrioperationen generieren sich aus diesen Fragmenten die in Abbildung 60 gezeigten Strukturelemente. Die Formeleinheit der Verbindung ist viermal in der Elementarzelle enthalten. Relevante Abstände innerhalb des Anions sind der Bildunterschrift zu Abbildung 60 zu entnehmen.



**Abbildung 60:** Wechselwirkungen zwischen  $K^+$  und dem  $\pi$ -Elektronensystem der Phenylsubstituenten in  $[K(18-K-6)]SbPh_2$

(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

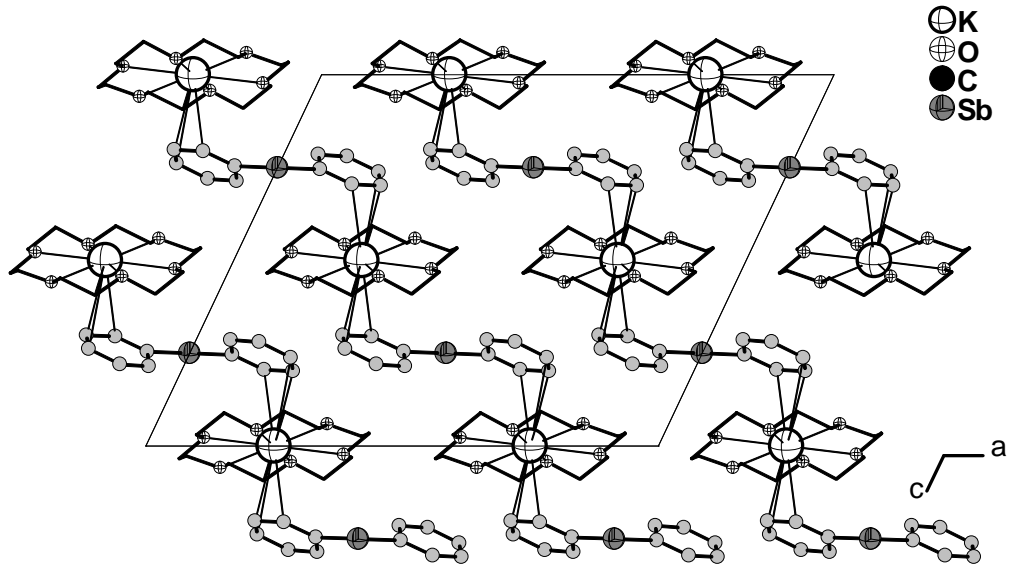
**Abstände [Å]:** Sb1 – C1 = 2.167(3), C1 – C2 = 1.408(4), C2 – C3 = 1.396(4), C3 – C4 = 1.397(4), C4 – C5 = 1.400(5), C5 – C6 = 1.396(4), C6 – C1 = 1.419(3); K1 – C2 = 3.602(3), K1 – C3 = 3.203(3), K1 – C4 = 3.454(2); Winkel [°]: C1 – Sb1 – C1#1 = 97.28(1).

Symmetrioperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $-x, y, 0.5-z$ .

Die beiden durch die Phenylsubstituenten aufgespannten Ebenen sind um  $17.4(1)^\circ$  gegeneinander verkippt. Die Verknüpfung der Ionen untereinander erfolgt nicht über direkte K-Sb Kontakte, der kürzeste K-Sb Abstand beträgt  $5.724 \text{ \AA}$ . Es bilden sich stattdessen Wechselwirkungen zwischen den  $K^+$  Ionen und dem  $\pi$ -Elektronensystem der Liganden aus. K1 ist in  $\eta_3$ -artiger Weise an die Phenylringe zweier symmetrieäquivalenter Anionen koordiniert. In der Struktur führt dies zur Ausbildung unendlicher, zig-zag förmiger Ketten, parallel zur kristallographischen [101] Richtung (Abbildung 61). Die K-C Abstände liegen im Bereich von  $3.203(3) \text{ \AA}$  bis  $3.602(3) \text{ \AA}$ .

Diese mononukleare Antimonspezies wurde erstmals bei der Reaktion von Diphenylstiban mit n-Buthyllithium, welche zu der Verbindung  $[Li(12-K-4)_2]SbPh_2 \cdot 1/3 \text{ THF}$  <sup>[30]</sup> führte,

erhalten. Ein Vergleich beider Anionen hinsichtlich ihrer Abmessungen zeigt keine nennenswerten Abweichungen.



**Abbildung 61:** Strukturausschnitt von  $[K(18-K-6)]SbPh_2$

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Einführung kovalent gebundener organischer Gruppen erwies sich als wirksame Methode um kettenförmige oder cyclische Anionen in Ammoniakaten zu etablieren. Im Bereich der substituierten *catena*-Polystannide konnten die Anionen  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$ ,  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$ , und  $\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}^{2-}$  charakterisiert werden, welche alle durch Reduktion von Diphenylzinnchlorid mit Alkali- oder Erdalkalimetallen erhalten wurden. Die Bildung dieser mehrkernigen Anionen basiert offensichtlich auf der Abspaltung der beiden Chlorsubstituenten des Edukts und der Verknüpfung der intermediär entstehenden  $\text{SnPh}_2$ -Fragmente. Bei jedem der drei Anionen liegt die energetisch bevorzugte *all trans* - Konformation vor. Die Sn-Sn Bindungslängen korrelieren mit der Ladungsverteilung innerhalb der anionischen Moleküle. So befindet sich der längste Abstand stets zwischen den terminalen, formal negativ geladenen Zinnatomen und ihren jeweiligen Nachbarn. Als Gegenionen für derartige Anionen konnten nur voluminöse Kationenkomplexe ausgemacht werden, zu welchen von Seiten der Anionen keine direkten ionischen Wechselwirkungen ausgebildet werden. Der Kontakt zwischen den Ionen erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen, in den Strukturen ergeben sich unendliche Stränge oder Schichten.

Die Reduktion von Dianisylzinnchlorid  $(\text{PhOMe})_2\text{SnCl}_2$  mit Cäsium führte zu der Verbindung  $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$ . Mit dem anisylsubstituierten Heptastannid  $\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6^{4-}$  konnte erstmals der im Bereich der Pniktide wohlbekannte Nortricyclankäfig auch für ein Element der vierten Hauptgruppe beobachtet werden. Essentiell für die Stabilität des Heptastannidkäfigs scheinen die an den äquatorialen Atomen kovalent gebundenen Anisylsubstituenten zu sein. Es bleibt zu überprüfen, ob neben dem Methoxysubstituenten auch mit anderen elektronenschiebenden oder auch elektronenziehenden Resten an den Phenylringen neuartige Polyanionen erhalten werden können.

Die Synthese der im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Polystannide basiert auf der Verwendung mononuklearer Edukte mit geeigneten Abgangsgruppen. Im Verlauf einer modifizierten Wurtz-Kupplung kommt es zur Knüpfung neuer Zinn-Zinn Bindungen, wobei durch Verwendung von flüssigem Ammoniak als Reaktionsmedium milde Reaktionsbedingungen gewährleistet werden. Eine alternative Herangehensweise könnte in der reduktiven Bindungsspaltung organosubstituierter Polystannane bestehen. Zu solchen lichtempfindlichen  $\sigma$ -Polymeren existieren mehrere Zugangsmöglichkeiten. Die Wurtz-Kupplung, welche die Reaktion von Dialkylzinn-dihalogeniden mit Alkalimetallen in

organischen Lösungsmitteln beschreibt, eignet sich nur bedingt für die Synthese substituierter Polystannane, da bei den vorliegenden Reaktionstemperaturen aufgrund der schwachen Sn-Sn Bindung nur geringe Molekulargewichte zu erwarten sind. Durch metallkatalysierte, dehydrierende Kupplung von Dialkyl(aryl)-stannanen oder durch Reduktion von Dialkylzinnchloriden mit Samariumdiodid konnten substituierte Polymere mit hohen Molekulargewichten und in guten Ausbeuten erhalten werden <sup>[24-26]</sup>. Möglicherweise gelingt durch Spaltung entsprechend substituierter Polystannane auch die Synthese alkylierter Polystannide.

Die durch Reduktion von Triphenylstiban erhaltenen phenylierten Polyantimonide  $\text{Sb}_2\text{Ph}^{3-}$  und  $\text{Sb}_3\text{Ph}_4^-$  zeigen, dass derselbe Ansatz auch bei Ausweitung auf die Elemente der Gruppe 15 erfolgreich ist. Die Strukturvielfalt bleibt jedoch noch weit hinter derjenigen der substituierten Polystannide zurück. Möglicherweise kann auch hier durch die Einführung funktioneller Gruppen an die Phenylringe Einfluss auf die entstehenden Polyanionen genommen werden.

Mit den Verbindungen  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  und  $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$  konnte die Existenz der  $\text{Sn}_4^{4-}$  Clusterionen, welche lange Zeit ausschließlich als Bestandteil von Festphasen bekannt waren, in Ammoniakaten erneut bestätigt werden. Die zu  $\text{P}_4$  isostrukturellen  $\text{Sn}_4^{4-}$  Ionen stehen im Einklang mit der von E. Zintl ursprünglich aufgestellten Regel, nach welcher die elektronegativere Komponente nach erfolgtem Elektronenübertrag Teilstrukturen ausbildet, die den Elementmodifikationen der Elemente mit gleicher Valenzelektronenzahl entsprechen. Durch die strukturelle Beteiligung der Solvensmoleküle kommt es in  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  zum Bruch einiger Sn-Cs Kontakte. Dennoch zeigt ein Vergleich mit der binären Phase  $\alpha\text{-CsSn}$  einen hohen Verwandtschaftsgrad. In  $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$  sind die strukturellen Unterschiede zu  $\text{KSn}$  als Folge des erhöhten Ammoniakgehaltes sowie der Anwesenheit einer zweiten anionischen Komponente erheblicher.

Das trigonal pyramidale  $\text{SnPh}_3^-$  Ion, welches durch reduktive Spaltung von Hexaphenyldistannan gewonnen wurde, bildet den anionischen Strukturteil der Verbindung  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ . Es wird vermutet, dass sich dieses Anion auch bei der Reaktion von Triphenylzinnmonochlorid mit Alkalimetallen bildet. Es gestaltet sich jedoch schwierig, die in aller Regel farblosen Kristalle zwischen den zahlreichen, ebenfalls farblosen Alkalimetallhalogeniden auszumachen.

In  $[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]\text{P}(\text{H})\text{Ph}^-$  existiert mit dem  $\text{P}(\text{H})\text{Ph}^-$  Anion ein primäres Phosphid, welches keinerlei Wechselwirkungen zum Alkalimetall der Verbindung ausbildet. Entgegen den in der Literatur beschriebenen Beobachtungen waren dazu weder stark

elektronenziehende Reste an den Phenylringen noch sterisch anspruchsvolle Reste am Phosphoratom oder die Verwendung von Kryptanden zur vollständigen Abschirmung der Alkalimetallkationen notwendig.

Die sekundären Pniktide  $\text{SbPh}_2^-$  und  $\text{BiPh}^-$  werden aufgrund der mit steigender Ordnungszahl zunehmend schwachen E-C Bindung (E = Tetrel) häufig bei der Umsetzung von Triphenylstiban und Triphenylbismutin mit Alkalimetallen erhalten.

## 5 Anhang

### 5.1 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter

#### 5.1.1 [K(18-K-6)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub>

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	5698(1)	4143(1)	9182(1)	22(1)
K(1)	2359(1)	2599(1)	5182(1)	27(1)
C(1)	4317(5)	2931(5)	9681(4)	23(1)
C(2)	4617(6)	1814(5)	9233(4)	24(1)
C(3)	3738(6)	1132(6)	9428(4)	29(2)
C(4)	2480(6)	1516(6)	10074(4)	29(2)
C(5)	2146(6)	2605(6)	10534(4)	33(2)
C(6)	3051(5)	3294(5)	10348(4)	23(1)
C(7)	7067(5)	3008(5)	10174(4)	20(1)
C(8)	7531(6)	1787(6)	10132(4)	28(1)
C(9)	8485(6)	1103(6)	10677(4)	32(2)
C(10)	8969(6)	1660(6)	11277(4)	29(1)
C(11)	8532(6)	2908(6)	11317(4)	29(2)
C(12)	7583(5)	3582(5)	10775(4)	24(1)
C(13)	1463(7)	904(6)	3447(4)	37(2)
C(14)	186(6)	1548(6)	4079(4)	38(2)
C(15)	-936(6)	2329(6)	5846(5)	38(2)
C(16)	-787(7)	2314(6)	7013(5)	41(2)
C(17)	309(7)	3015(6)	8026(4)	42(2)
C(18)	1161(7)	3840(7)	7888(4)	41(2)
C(19)	3302(7)	4081(7)	7045(5)	45(2)
C(20)	4585(7)	3460(7)	6371(4)	42(2)
C(21)	5695(6)	2761(6)	4582(4)	37(2)
C(22)	5534(6)	2695(6)	3442(4)	32(2)
C(23)	4496(6)	1867(6)	2478(4)	32(2)
C(24)	3633(7)	1057(6)	2635(4)	36(2)
O(1)	2367(4)	1611(4)	3277(3)	31(1)
O(2)	4690(4)	1937(4)	3559(2)	29(1)
O(3)	2391(4)	3358(4)	7188(3)	35(1)
O(4)	4501(4)	3365(4)	5271(3)	34(1)
O(5)	221(4)	1637(4)	5198(3)	34(1)
O(6)	132(4)	2983(4)	6942(3)	30(1)
N(1)	1763(5)	4426(5)	3437(3)	34(1)
N(2)	3109(6)	547(5)	6657(4)	48(2)

**Tabelle 33.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ )  
von [K(18-K-6)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub>

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	22(1)	22(1)	22(1)	-3(1)	-5(1)	-6(1)
K(1)	28(1)	29(1)	22(1)	-4(1)	-5(1)	-6(1)
C(1)	23(3)	25(3)	24(2)	-1(2)	-10(2)	-10(3)
C(2)	26(4)	21(3)	27(2)	-5(2)	-8(2)	-5(3)
C(3)	35(4)	26(4)	30(3)	-8(2)	-10(3)	-9(4)
C(4)	32(4)	28(4)	38(3)	2(3)	-15(3)	-22(4)
C(5)	20(4)	38(4)	37(3)	-3(3)	-6(3)	-4(4)
C(6)	24(3)	24(3)	22(2)	-3(2)	-6(2)	-8(3)

C(7)	20(3)	17(3)	22(2)	1(2)	-3(2)	-8(3)
C(8)	23(4)	38(4)	26(2)	-2(2)	-5(2)	-12(3)
C(9)	31(4)	27(4)	33(3)	-4(2)	-9(3)	-2(3)
C(10)	18(3)	34(4)	37(3)	-1(3)	-11(2)	-7(3)
C(11)	23(4)	37(4)	28(3)	-4(2)	-8(2)	-9(4)
C(12)	23(3)	26(3)	22(2)	-5(2)	-2(2)	-6(3)
C(13)	52(5)	36(4)	31(3)	-7(3)	-7(3)	-26(4)
C(14)	38(4)	46(5)	34(3)	3(3)	-14(3)	-19(4)
C(15)	29(4)	31(4)	50(3)	-1(3)	-1(3)	-11(4)
C(16)	35(4)	31(4)	44(3)	-9(3)	4(3)	-2(4)
C(17)	50(5)	47(5)	24(3)	-4(3)	-4(3)	-12(4)
C(18)	56(5)	45(4)	22(3)	-7(3)	-11(3)	-8(4)
C(19)	59(5)	53(5)	32(3)	-8(3)	-21(3)	-15(5)
C(20)	47(5)	55(5)	32(3)	-6(3)	-18(3)	-17(4)
C(21)	32(4)	47(5)	37(3)	2(3)	-13(3)	-17(4)
C(22)	30(4)	37(4)	30(3)	3(2)	-3(2)	-20(4)
C(23)	32(4)	38(4)	18(2)	-9(2)	-5(2)	7(4)
C(24)	49(5)	32(4)	31(3)	-7(3)	-17(3)	-7(4)
O(1)	38(3)	29(2)	27(2)	-8(2)	-7(2)	-6(2)
O(2)	29(2)	38(3)	17(2)	-2(2)	-6(2)	-5(2)
O(3)	42(3)	35(3)	27(2)	-10(2)	-10(2)	-4(3)
O(4)	35(3)	45(3)	27(2)	-4(2)	-14(2)	-12(3)
O(5)	30(3)	45(3)	29(2)	-7(2)	-7(2)	-8(3)
O(6)	31(3)	29(3)	23(2)	-3(2)	3(2)	-8(2)
N(1)	37(3)	33(3)	32(2)	4(2)	-8(2)	-15(3)
N(2)	51(4)	36(4)	48(3)	0(2)	-14(3)	1(3)

**Tabelle 34.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $[\text{K}(\text{18-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2 \text{Sn}_2\text{Ph}_4$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2357	4856	3202	51
H(1B)	1001	4905	3703	51
H(1C)	1745	4086	2861	51
H(2A)	2571	67	6796	72
H(2B)	3092	778	7303	72
H(2C)	3899	152	6335	72
H(2)	5444	1536	8791	29
H(3)	3982	402	9126	35
H(4)	1881	1059	10195	35
H(5)	1315	2876	10969	39
H(6)	2809	4009	10672	28
H(8)	7212	1395	9734	34
H(9)	8780	281	10627	38
H(10)	9576	1217	11650	35
H(11)	8869	3296	11703	34
H(12)	7297	4407	10813	29
H(13A)	1726	136	3869	44
H(13B)	1423	752	2723	44
H(14A)	-43	2346	3693	45
H(14B)	-453	1114	4119	45
H(15A)	-1651	1988	5900	46
H(15B)	-1099	3149	5487	46
H(16A)	-1605	2666	7510	49
H(16B)	-508	1491	7325	49
H(17A)	691	2214	8321	50
H(17B)	-511	3297	8555	50
H(18A)	805	4626	7547	49
H(18B)	1231	3930	8621	49
H(19A)	3355	4192	7778	54
H(19B)	3026	4866	6657	54
H(20A)	5215	3915	6305	50

H(20B)	4850	2665	6748	50
H(21A)	5961	1956	4940	44
H(21B)	6349	3195	4493	44
H(22A)	5190	3495	3117	39
H(22B)	6360	2379	2937	39
H(23A)	5312	1565	1953	38
H(23B)	4125	2662	2164	38
H(24A)	3603	912	1905	43
H(24B)	3949	291	3033	43

**Tabelle 35.** Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von  $[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2 \text{Sn}_2\text{Ph}_4$

### 5.1.2 $[\text{Na}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2 \text{Sn}_2\text{Ph}_4$

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	5677(1)	4151(1)	9163(1)	18(1)
Na(1)	2563(1)	2727(1)	5298(1)	37(1)
O(1)	2502(2)	1526(2)	3365(2)	34(1)
O(2)	4735(2)	1900(2)	3693(2)	31(1)
O(3)	2274(2)	3585(2)	7111(2)	40(1)
O(4)	4444(2)	3450(2)	5289(2)	39(1)
O(5)	305(2)	1589(2)	5213(2)	36(1)
O(6)	134(2)	3093(2)	6847(2)	32(1)
N(1)	1925(2)	1925(2)	3698(2)	34(1)
N(2)	2895(3)	672(2)	6304(3)	71(1)
C(1)	4282(2)	3005(2)	9699(2)	21(1)
C(2)	4573(2)	1904(2)	9259(2)	25(1)
C(3)	3672(2)	1243(2)	9474(2)	30(1)
C(4)	2418(2)	1686(2)	10123(2)	32(1)
C(5)	2088(2)	2772(2)	10579(2)	30(1)
C(6)	3012(2)	3410(2)	10378(2)	24(1)
C(7)	7095(2)	2895(2)	10181(2)	20(1)
C(8)	7563(2)	1618(2)	10165(2)	24(1)
C(9)	8497(2)	859(2)	10754(2)	29(1)
C(10)	9020(2)	1352(2)	11373(2)	30(1)
C(11)	8596(2)	2610(2)	11396(2)	27(1)
C(12)	7648(2)	3360(2)	10812(2)	23(1)
C(13)	1633(3)	826(3)	3489(3)	46(1)
C(14)	303(3)	1524(3)	4069(3)	45(1)
C(15)	-874(2)	2358(2)	5810(3)	41(1)
C(16)	-756(2)	2408(2)	6979(3)	41(1)
C(17)	224(3)	3232(3)	7958(3)	46(1)
C(18)	1014(3)	4089(3)	7775(3)	48(1)
C(19)	3135(3)	4310(3)	6983(3)	53(1)
C(20)	4460(3)	3632(3)	6405(3)	52(1)
C(21)	5669(2)	2748(3)	4700(3)	44(1)
C(22)	5593(2)	2629(3)	3535(3)	40(1)
C(23)	4613(2)	1789(2)	2587(2)	36(1)
C(24)	3788(3)	967(2)	2749(2)	40(1)

**Tabelle 36.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von  $[\text{Na}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2 \text{Sn}_2\text{Ph}_4$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	18(1)	18(1)	19(1)	-3(1)	-4(1)	-6(1)
Na(1)	41(1)	29(1)	33(1)	2(1)	-11(1)	-3(1)
O(1)	45(1)	29(1)	29(1)	-9(1)	-5(1)	-13(1)
O(2)	27(1)	37(1)	21(1)	3(1)	-2(1)	-6(1)
O(3)	59(1)	34(1)	30(1)	-8(1)	-15(1)	-10(1)
O(4)	43(1)	46(1)	35(1)	3(1)	-20(1)	-19(1)
O(5)	34(1)	38(1)	35(1)	-4(1)	-11(1)	-8(1)
O(6)	33(1)	30(1)	24(1)	-2(1)	2(1)	-4(1)
C(1)	22(1)	22(1)	19(1)	0(1)	-8(1)	-9(1)
C(2)	27(1)	24(1)	24(1)	-4(1)	-7(1)	-7(1)
C(3)	39(1)	25(1)	31(2)	-4(1)	-14(1)	-14(1)
C(4)	34(1)	36(1)	35(2)	2(1)	-12(1)	-22(1)
C(5)	22(1)	34(1)	33(2)	-2(1)	-6(1)	-11(1)
C(6)	26(1)	23(1)	22(1)	-1(1)	-7(1)	-8(1)
C(7)	18(1)	22(1)	17(1)	-1(1)	-2(1)	-6(1)
C(8)	20(1)	23(1)	28(1)	-5(1)	-3(1)	-7(1)
C(9)	22(1)	21(1)	38(2)	-4(1)	-6(1)	-1(1)
C(10)	18(1)	31(1)	34(2)	0(1)	-8(1)	-2(1)
C(11)	21(1)	35(1)	26(1)	-5(1)	-6(1)	-10(1)
C(12)	23(1)	23(1)	22(1)	-3(1)	-4(1)	-8(1)
C(13)	81(2)	43(1)	28(2)	-5(1)	-12(1)	-37(1)
C(14)	56(2)	56(2)	38(2)	5(1)	-21(1)	-34(1)
C(15)	24(1)	34(1)	63(2)	-3(1)	-9(1)	-9(1)
C(16)	31(1)	29(1)	44(2)	-1(1)	10(1)	-5(1)
C(17)	54(2)	48(2)	19(2)	-3(1)	2(1)	-4(1)
C(18)	69(2)	42(1)	27(2)	-14(1)	-13(1)	2(1)
C(19)	82(2)	49(2)	47(2)	-13(1)	-32(2)	-23(2)
C(20)	66(2)	61(2)	48(2)	-3(2)	-35(2)	-27(2)
C(21)	32(1)	54(2)	48(2)	13(1)	-18(1)	-21(1)
C(22)	25(1)	48(2)	34(2)	12(1)	-3(1)	-12(1)
C(23)	35(1)	38(1)	20(1)	-4(1)	2(1)	0(1)
C(24)	53(2)	32(1)	25(2)	-11(1)	-4(1)	-1(1)
N(1)	34(1)	27(1)	37(1)	-4(1)	-9(1)	-3(1)
N(2)	44(1)	45(1)	71(2)	22(1)	14(1)	10(1)

**Tabelle 37.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $[\text{Na}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2 \text{Sn}_2\text{Ph}_4$

	x	y	z	U(eq)
H(2)	5417	1596	8798	30
H(3)	3916	494	9176	35
H(4)	1796	1254	10255	38
H(5)	1236	3081	11026	35
H(6)	2774	4137	10710	28
H(8)	7232	1261	9741	29
H(9)	8778	1	10733	35
H(10)	9656	837	11771	35
H(11)	8947	2962	11807	32
H(12)	7367	4216	10843	27
H(13A)	1901	17	3965	55
H(13B)	1640	689	2717	55
H(14A)	65	2360	3631	54
H(14B)	-334	1100	4093	54
H(15A)	-1601	2024	5892	50
H(15B)	-1051	3194	5361	50
H(16A)	-1610	2805	7455	49
H(16B)	-442	1566	7380	49
H(17A)	630	2425	8367	55
H(17B)	-651	3562	8443	55
H(18A)	612	4895	7361	58

H(18B)	1060	4214	8534	58
H(19A)	3125	4452	7754	64
H(19B)	2855	5116	6508	64
H(20A)	5073	4109	6313	62
H(20B)	4742	2830	6885	62
H(21A)	5911	1924	5159	53
H(21B)	6338	3160	4609	53
H(22A)	5269	3451	3104	48
H(22B)	6462	2232	3081	48
H(23A)	5479	1450	2093	43
H(23B)	4222	2610	2189	43
H(24A)	3776	828	1983	47
H(24B)	4144	162	3192	47

**Tabelle 38.** Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von  $[\text{Na}(18\text{-K-}6)(\text{NH}_3)_2]_2 \text{Sn}_2\text{Ph}_4$

### 5.1.3 $\{[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{Sn}_3\text{Ph}_6]\}_2 \cdot 7\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	3506(1)	2362(1)	3256(1)	25(1)
Sn(2)	4531(1)	2592(1)	1551(1)	23(1)
Sn(3)	3986(1)	2742(1)	-1063(1)	27(1)
Sn(4)	2900(1)	-55(1)	10260(1)	25(1)
Sn(5)	2340(1)	84(1)	7637(1)	21(1)
Sn(6)	3356(1)	286(1)	5892(1)	25(1)
Ca(1)	7930(2)	2506(1)	8133(2)	26(1)
Ca(2)	8932(1)	133(1)	1057(2)	26(1)
C(1)	2163(8)	1952(2)	2028(8)	25(2)
C(2)	2690(8)	1679(2)	1595(8)	28(2)
C(3)	1934(8)	1403(2)	916(9)	33(2)
C(4)	598(9)	1385(2)	621(10)	39(2)
C(5)	63(9)	1645(2)	1064(10)	39(2)
C(6)	847(8)	1917(2)	1756(9)	31(2)
C(7)	1970(7)	2758(2)	2848(8)	25(1)
C(8)	1035(9)	2727(2)	3310(10)	40(2)
C(9)	139(8)	2968(2)	3180(9)	35(2)
C(10)	114(9)	3271(2)	2573(10)	37(2)
C(11)	1012(9)	3320(2)	2082(10)	38(2)
C(12)	1944(8)	3072(2)	2254(8)	26(2)
C(13)	6242(7)	2252(2)	2125(8)	25(2)
C(14)	6145(8)	1931(2)	1569(8)	28(2)
C(15)	7218(9)	1716(2)	2014(10)	39(2)
C(16)	8457(9)	1810(2)	3033(10)	38(2)
C(17)	8595(8)	2128(2)	3574(10)	35(2)
C(18)	7507(8)	2346(2)	3106(8)	27(2)
C(19)	5600(7)	3050(2)	2593(9)	30(2)
C(20)	6327(10)	3255(2)	2170(12)	46(2)
C(21)	6947(9)	3551(2)	2811(13)	49(3)
C(22)	6856(9)	3656(2)	3904(12)	50(3)
C(23)	6154(11)	3467(2)	4329(11)	47(2)
C(24)	5533(10)	3166(2)	3700(9)	38(2)
C(25)	2861(7)	2280(2)	-2054(9)	31(2)
C(26)	2550(8)	2230(2)	-3388(9)	34(2)
C(27)	1967(9)	1929(2)	-4024(8)	34(2)
C(28)	1668(9)	1670(2)	-3380(10)	40(2)
C(29)	1971(9)	1715(2)	-2096(10)	37(2)
C(30)	2552(8)	2017(2)	-1444(9)	31(2)

C(31)	2273(8)	3092(2)	-1678(10)	34(2)
C(32)	1260(9)	3105(2)	-2951(11)	42(2)
C(33)	193(10)	3332(3)	-3391(11)	49(3)
C(34)	136(11)	3553(2)	-2531(12)	49(3)
C(35)	1136(11)	3558(2)	-1215(12)	47(3)
C(36)	2191(10)	3326(2)	-812(12)	43(2)
C(37)	4603(8)	-408(2)	10933(9)	28(2)
C(38)	4705(8)	-661(2)	10121(9)	32(2)
C(39)	5732(9)	-897(2)	10613(11)	39(2)
C(40)	6667(9)	-898(2)	11926(10)	38(2)
C(41)	6611(9)	-654(2)	12762(9)	39(2)
C(42)	5589(8)	-411(2)	12273(8)	34(2)
C(43)	4032(7)	409(2)	11239(8)	27(2)
C(44)	4360(8)	662(2)	10618(9)	32(2)
C(45)	4984(9)	961(2)	11275(11)	43(2)
C(46)	5273(10)	1009(2)	12551(11)	47(3)
C(47)	4964(9)	761(2)	13192(10)	40(2)
C(48)	4338(8)	471(2)	12548(9)	33(2)
C(49)	1186(7)	-370(2)	6646(8)	25(2)
C(50)	1108(8)	-484(2)	5479(8)	28(2)
C(51)	357(9)	-773(2)	4836(10)	38(2)
C(52)	-269(8)	-959(2)	5359(9)	35(2)
C(53)	-215(8)	-852(2)	6521(11)	40(2)
C(54)	519(9)	-560(2)	7163(10)	34(2)
C(55)	625(7)	429(2)	7065(8)	23(2)
C(56)	-632(7)	331(2)	6104(8)	26(2)
C(57)	-1723(8)	546(2)	5646(9)	33(2)
C(58)	-1573(8)	868(2)	6178(10)	39(2)
C(59)	-330(9)	970(2)	7165(10)	36(2)
C(60)	754(8)	753(2)	7571(10)	33(2)
C(61)	4860(7)	-122(2)	6363(9)	30(2)
C(62)	5824(8)	-98(2)	5970(8)	30(2)
C(63)	6752(9)	-357(2)	6167(10)	37(2)
C(64)	6664(8)	-662(2)	6757(10)	38(2)
C(65)	5692(8)	-694(2)	7107(9)	35(2)
C(66)	4807(8)	-433(2)	6941(10)	34(2)
C(67)	4688(8)	696(2)	7108(9)	32(2)
C(68)	6043(8)	727(2)	7434(10)	37(2)
C(69)	6821(9)	1002(2)	8116(10)	39(2)
C(70)	6281(9)	1259(2)	8539(9)	37(2)
C(71)	4965(10)	1241(2)	8209(10)	39(2)
C(72)	4185(8)	966(2)	7498(10)	33(2)
N(1)	5771(7)	2832(2)	6771(7)	33(2)
N(2)	8478(8)	3114(2)	8908(8)	40(2)
N(3)	8198(10)	2629(3)	6173(9)	53(2)
N(4)	5910(8)	2097(2)	7317(9)	41(2)
N(5)	10472(6)	2540(2)	9410(8)	35(2)
N(6)	8776(8)	1935(2)	7785(9)	42(2)
N(7)	7823(8)	2474(2)	10236(8)	44(2)
N(8)	9078(8)	175(2)	-1038(8)	41(2)
N(9)	11119(7)	-184(2)	2427(7)	32(2)
N(10)	8453(8)	-485(2)	329(9)	41(2)
N(11)	6385(6)	96(2)	-294(7)	35(2)
N(12)	8615(8)	34(2)	3042(8)	46(2)
N(13)	8054(8)	712(2)	1326(9)	44(2)
N(14)	10938(7)	550(2)	1876(9)	39(2)
N(15)	13503(11)	-810(3)	3543(11)	62(3)
N(16)	10193(11)	918(2)	4155(9)	56(2)
N(17)	6076(10)	3538(2)	8605(12)	61(3)
N(18)	6571(11)	1741(2)	4992(9)	60(3)

N(19)	3612(12)	3532(3)	5539(12)	74(3)
N(20)	10999(9)	-897(2)	502(12)	62(3)
N(21)	12729(13)	1267(3)	4328(13)	81(3)

**Tabelle 39.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ )  
von  $\{[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{Sn}_3\text{Ph}_6]\}_2 \cdot 7\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	23(1)	25(1)	25(1)	1(1)	10(1)	0(1)
Sn(2)	21(1)	23(1)	25(1)	-1(1)	10(1)	-1(1)
Sn(3)	25(1)	30(1)	27(1)	1(1)	13(1)	-2(1)
Sn(4)	23(1)	28(1)	23(1)	1(1)	11(1)	-1(1)
Sn(5)	20(1)	22(1)	21(1)	-1(1)	9(1)	-1(1)
Sn(6)	23(1)	28(1)	23(1)	1(1)	10(1)	-1(1)
Ca(1)	26(1)	28(1)	25(1)	0(1)	12(1)	1(1)
Ca(2)	24(1)	30(1)	22(1)	-1(1)	10(1)	0(1)
C(1)	29(4)	20(3)	18(4)	-3(3)	4(3)	-2(3)
C(2)	31(4)	26(3)	24(4)	6(3)	10(3)	5(3)
C(3)	34(4)	29(4)	32(5)	2(3)	11(4)	0(3)
C(4)	34(4)	39(4)	37(5)	-8(4)	11(4)	-7(3)
C(5)	29(4)	41(4)	41(6)	-4(4)	12(4)	-8(3)
C(6)	35(4)	34(4)	27(5)	-1(3)	16(4)	0(3)
C(7)	22(3)	28(3)	18(4)	2(3)	4(3)	2(3)
C(8)	41(5)	34(4)	61(7)	8(4)	37(5)	4(3)
C(9)	29(4)	45(4)	29(5)	-6(4)	13(4)	-4(3)
C(10)	36(4)	30(4)	45(6)	-11(4)	20(4)	2(3)
C(11)	35(4)	30(4)	43(6)	-8(4)	13(4)	0(3)
C(12)	30(4)	27(3)	21(4)	1(3)	12(3)	-1(3)
C(13)	22(3)	28(3)	25(4)	0(3)	11(3)	-3(3)
C(14)	30(4)	28(3)	28(4)	-9(3)	15(3)	-8(3)
C(15)	38(5)	34(4)	52(6)	-9(4)	26(5)	-2(3)
C(16)	30(4)	36(4)	50(6)	9(4)	22(4)	11(3)
C(17)	25(4)	40(4)	38(5)	5(4)	13(4)	3(3)
C(18)	31(4)	29(3)	25(4)	-3(3)	16(3)	-2(3)
C(19)	21(4)	25(3)	33(5)	0(3)	4(3)	2(3)
C(20)	38(5)	42(5)	63(7)	-16(5)	29(5)	-14(4)
C(21)	33(4)	32(4)	84(9)	-6(5)	28(5)	-12(3)
C(22)	33(4)	29(4)	69(8)	-19(4)	8(5)	-6(3)
C(23)	58(6)	36(4)	38(6)	-5(4)	16(5)	-2(4)
C(24)	51(5)	28(4)	31(5)	0(3)	17(4)	-1(3)
C(25)	21(4)	32(4)	34(5)	2(3)	9(4)	5(3)
C(26)	25(4)	45(4)	25(4)	-4(3)	6(3)	5(3)
C(27)	36(4)	41(4)	15(4)	-3(3)	4(4)	8(3)
C(28)	32(4)	37(4)	41(6)	-4(4)	9(4)	4(3)
C(29)	35(4)	31(4)	45(6)	1(4)	20(4)	1(3)
C(30)	26(4)	32(4)	27(5)	0(3)	7(3)	6(3)
C(31)	29(4)	32(4)	44(5)	13(4)	19(4)	1(3)
C(32)	40(5)	40(4)	46(6)	9(4)	22(4)	2(3)
C(33)	44(5)	55(5)	40(6)	28(5)	15(5)	9(4)
C(34)	52(6)	43(5)	69(8)	26(5)	44(6)	14(4)
C(35)	59(6)	30(4)	72(8)	14(4)	47(6)	6(4)
C(36)	50(5)	28(4)	63(7)	17(4)	37(5)	4(3)
C(37)	29(4)	26(3)	36(5)	-2(3)	21(4)	0(3)
C(38)	36(4)	29(4)	34(5)	1(3)	18(4)	0(3)
C(39)	50(5)	28(4)	54(6)	2(4)	37(5)	4(3)
C(40)	37(4)	36(4)	43(6)	6(4)	20(4)	6(3)
C(41)	34(4)	50(5)	26(5)	3(4)	7(4)	16(4)
C(42)	32(4)	46(4)	13(4)	-1(3)	2(3)	11(3)
C(43)	22(4)	25(3)	28(4)	0(3)	7(3)	7(3)
C(44)	28(4)	32(4)	37(5)	3(3)	16(4)	2(3)
C(45)	36(5)	35(4)	58(7)	-7(4)	23(5)	-4(3)
C(46)	38(5)	38(4)	55(7)	-17(4)	15(5)	1(4)

C(47)	30(4)	48(5)	33(5)	-12(4)	7(4)	12(4)
C(48)	31(4)	39(4)	29(5)	-1(3)	13(4)	5(3)
C(49)	23(3)	23(3)	23(4)	-3(3)	7(3)	1(2)
C(50)	34(4)	26(3)	18(4)	-5(3)	7(3)	-6(3)
C(51)	35(4)	33(4)	33(5)	-14(3)	4(4)	-5(3)
C(52)	27(4)	23(3)	39(5)	-7(3)	4(4)	4(3)
C(53)	31(4)	25(3)	70(7)	-6(4)	28(5)	-5(3)
C(54)	40(4)	25(3)	47(6)	4(3)	29(4)	0(3)
C(55)	26(4)	26(3)	24(4)	7(3)	17(3)	2(3)
C(56)	21(3)	25(3)	30(4)	3(3)	11(3)	1(3)
C(57)	18(4)	41(4)	33(5)	6(3)	7(3)	3(3)
C(58)	26(4)	38(4)	51(6)	10(4)	17(4)	8(3)
C(59)	41(5)	26(3)	44(6)	-3(3)	22(4)	2(3)
C(60)	24(4)	33(4)	44(6)	-5(3)	17(4)	-3(3)
C(61)	21(3)	28(3)	36(5)	-1(3)	9(3)	0(3)
C(62)	31(4)	36(4)	18(4)	-16(3)	9(3)	-10(3)
C(63)	34(4)	44(4)	43(6)	-12(4)	25(4)	-3(3)
C(64)	31(4)	38(4)	37(5)	-6(4)	11(4)	8(3)
C(65)	30(4)	36(4)	31(5)	3(3)	8(4)	2(3)
C(66)	33(4)	28(4)	48(6)	-3(3)	24(4)	-3(3)
C(67)	27(4)	34(4)	37(5)	0(3)	16(4)	-3(3)
C(68)	23(4)	34(4)	45(6)	-5(4)	9(4)	-2(3)
C(69)	29(4)	41(4)	43(6)	-7(4)	14(4)	-10(3)
C(70)	41(5)	32(4)	32(5)	4(3)	12(4)	-7(3)
C(71)	49(5)	28(4)	39(5)	-8(3)	21(4)	-6(3)
C(72)	27(4)	28(4)	46(6)	-6(3)	18(4)	-5(3)
N(1)	43(4)	32(3)	23(4)	7(3)	15(3)	2(3)
N(2)	32(4)	34(3)	43(5)	-5(3)	8(3)	-1(3)
N(3)	65(6)	73(6)	36(5)	-12(4)	36(4)	-5(5)
N(4)	37(4)	38(4)	46(5)	-2(3)	18(4)	-6(3)
N(5)	27(3)	37(4)	38(4)	-6(3)	12(3)	-2(3)
N(6)	39(4)	41(4)	40(5)	-5(3)	14(4)	7(3)
N(7)	40(4)	58(5)	38(5)	19(4)	21(4)	4(3)
N(8)	38(4)	55(5)	35(4)	-10(3)	21(4)	-2(3)
N(9)	32(3)	35(3)	27(4)	3(3)	12(3)	2(3)
N(10)	35(4)	36(4)	45(5)	-2(3)	13(4)	-6(3)
N(11)	26(3)	42(4)	34(4)	-4(3)	12(3)	-2(3)
N(12)	49(4)	59(5)	30(4)	10(4)	18(4)	6(4)
N(13)	33(4)	44(4)	49(5)	-3(4)	14(4)	3(3)
N(14)	36(4)	32(3)	47(5)	-1(3)	19(4)	-1(3)
N(15)	63(6)	61(5)	51(6)	19(5)	18(5)	9(4)
N(16)	76(6)	49(5)	32(5)	-13(4)	17(5)	-7(4)
N(17)	59(6)	45(5)	87(8)	-16(5)	41(6)	-4(4)
N(18)	75(7)	50(5)	35(5)	-7(4)	10(5)	18(4)
N(19)	69(7)	81(7)	61(7)	-7(6)	20(6)	26(6)
N(20)	48(5)	44(4)	100(9)	3(5)	40(5)	-5(4)
N(21)	97(9)	74(7)	74(8)	3(6)	41(7)	11(6)

**Tabelle 40.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $\{[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{Sn}_3\text{Ph}_6]\}_2 \cdot 7\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5949	3020	6466	49
H(1B)	5399	2884	7267	49
H(1C)	5215	2704	6108	49
H(2A)	8776	3221	8428	60
H(2B)	9100	3116	9740	60
H(2C)	7751	3216	8828	60
H(3A)	7748	2815	5786	80
H(3B)	7887	2456	5620	80
H(3C)	9054	2659	6413	80
H(4A)	5487	2094	6450	61

H(4B)	5359	2167	7607	61
H(4C)	6195	1890	7615	61
H(5A)	10773	2655	8949	53
H(5B)	10810	2332	9556	53
H(5C)	10714	2643	10167	53
H(6A)	8230	1859	6989	63
H(6B)	8804	1788	8374	63
H(6C)	9586	1960	7870	63
H(7A)	8568	2557	10880	67
H(7B)	7728	2260	10407	67
H(7C)	7134	2594	10165	67
H(8A)	9885	113	-890	62
H(8B)	8924	387	-1325	62
H(8C)	8476	40	-1634	62
H(9A)	10949	-402	2461	48
H(9B)	11520	-100	3230	48
H(9C)	11646	-161	2065	48
H(10A)	7875	-493	-517	62
H(10B)	8114	-589	780	62
H(10C)	9204	-586	470	62
H(11A)	6064	296	-660	52
H(11B)	6043	40	224	52
H(11C)	6169	-59	-913	52
H(12A)	7758	53	2818	69
H(12B)	9079	186	3651	69
H(12C)	8895	-173	3352	69
H(13A)	8104	860	775	66
H(13B)	8543	785	2140	66
H(13C)	7213	692	1157	66
H(14A)	11490	483	1582	58
H(14B)	11364	552	2743	58
H(14C)	10643	757	1582	58
H(2)	3574	1689	1778	34
H(3)	2312	1231	659	40
H(4)	72	1205	142	47
H(5)	-817	1634	890	47
H(6)	476	2083	2050	38
H(8)	1035	2527	3732	48
H(9)	-458	2930	3498	41
H(10)	-488	3439	2491	44
H(11)	984	3518	1641	46
H(12)	2566	3114	1971	31
H(14)	5338	1862	885	34
H(15)	7119	1504	1631	47
H(16)	9172	1661	3340	45
H(17)	9410	2197	4246	42
H(18)	7624	2561	3458	33
H(20)	6394	3190	1436	55
H(21)	7426	3679	2508	59
H(22)	7271	3854	4335	60
H(23)	6080	3538	5053	56
H(24)	5066	3041	4023	45
H(26)	2738	2398	-3823	40
H(27)	1773	1900	-4889	41
H(28)	1272	1471	-3815	48
H(29)	1789	1544	-1657	44
H(30)	2736	2043	-582	37
H(32)	1288	2954	-3549	50
H(33)	-462	3331	-4258	58
H(34)	-573	3702	-2810	58
H(35)	1099	3712	-629	57
H(36)	2852	3328	53	51
H(38)	4076	-669	9245	39
H(39)	5792	-1055	10055	47
H(40)	7330	-1061	12247	46

H(41)	7244	-651	13638	47
H(42)	5556	-249	12835	41
H(44)	4163	634	9753	38
H(45)	5202	1127	10844	51
H(46)	5675	1208	12979	56
H(47)	5181	790	14063	48
H(48)	4107	311	12986	40
H(50)	1558	-367	5116	34
H(51)	291	-837	4040	46
H(52)	-727	-1154	4948	42
H(53)	-662	-972	6878	48
H(54)	557	-493	7945	40
H(56)	-746	114	5758	31
H(57)	-2545	476	4991	39
H(58)	-2295	1014	5879	47
H(59)	-228	1182	7548	43
H(60)	1585	827	8198	39
H(62)	5863	99	5554	36
H(63)	7405	-327	5916	45
H(64)	7260	-837	6902	45
H(65)	5615	-897	7469	42
H(66)	4171	-463	7215	41
H(68)	6430	556	7182	44
H(69)	7701	1014	8289	46
H(70)	6803	1438	9033	45
H(71)	4581	1413	8460	46
H(72)	3290	965	7277	40

**Tabelle 41.** Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von  $\{[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{Sn}_3\text{Ph}_6]\}_2 \cdot 7\text{NH}_3$

### 5.1.4 $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8][\text{Sn}_3\text{Ph}_6] \cdot 4\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	1111(1)	10536(1)	2292(1)	25(1)
Sn(2)	2624(1)	9704(1)	2711(1)	25(1)
Sn(3)	4107(1)	9037(1)	2155(1)	33(1)
Sr(1)	7686(1)	9777(1)	2452(1)	30(1)
C(1)	764(10)	9451(11)	1576(7)	29(3)
C(2)	519(10)	8579(10)	1785(7)	29(3)
C(3)	211(10)	7910(11)	1370(8)	33(3)
C(4)	131(11)	8099(12)	716(9)	37(4)
C(5)	365(11)	8958(12)	490(8)	36(4)
C(6)	667(10)	9617(11)	931(8)	31(3)
C(7)	1584(10)	11494(11)	1547(7)	30(3)
C(8)	2398(11)	11523(12)	1343(8)	36(4)
C(9)	2655(12)	12096(14)	869(10)	47(5)
C(10)	2092(12)	12691(12)	549(10)	43(4)
C(11)	1281(12)	12690(12)	752(9)	39(4)
C(12)	1045(11)	12090(11)	1255(8)	33(3)
C(13)	2230(10)	8574(10)	3337(7)	28(3)
C(14)	2754(12)	7857(12)	3522(9)	39(4)
C(15)	2515(13)	7165(13)	3947(10)	48(5)
C(16)	1767(12)	7171(12)	4204(8)	39(4)
C(17)	1218(11)	7868(12)	4032(8)	36(4)
C(18)	1446(10)	8549(11)	3610(8)	32(3)
C(19)	3108(10)	10593(11)	3479(8)	31(3)
C(20)	3212(11)	10286(13)	4124(8)	38(4)
C(21)	3571(11)	10860(17)	4610(9)	48(5)
C(22)	3831(13)	11739(15)	4447(10)	52(5)

C(23)	3740(13)	12030(14)	3826(12)	55(6)
C(24)	3408(11)	11489(11)	3343(9)	36(4)
C(25)	3542(11)	8191(11)	1386(8)	36(4)
C(26)	4035(12)	7641(13)	987(10)	46(5)
C(27)	3727(13)	7044(14)	530(10)	46(5)
C(28)	2899(14)	6932(14)	442(10)	49(5)
C(29)	2382(14)	7449(14)	817(10)	50(5)
C(30)	2706(11)	8081(12)	1289(8)	35(4)
C(31)	4403(9)	10284(12)	1561(8)	31(3)
C(32)	4471(11)	10252(12)	903(9)	37(4)
C(33)	4770(12)	11026(14)	564(9)	43(4)
C(34)	5026(12)	11800(13)	878(10)	45(4)
C(35)	4968(11)	11846(13)	1527(11)	43(4)
C(36)	4662(10)	11101(13)	1880(9)	38(4)
N(1)	6516(10)	11055(12)	2702(8)	47(4)
N(2)	6623(10)	9735(13)	1388(8)	48(4)
N(3)	8648(10)	9988(13)	1381(8)	48(4)
N(4)	8474(9)	11435(10)	2593(8)	37(3)
N(5)	9154(9)	9372(12)	3060(8)	45(4)
N(6)	7505(11)	9881(12)	3776(7)	46(4)
N(7)	6485(10)	8582(10)	2828(8)	43(4)
N(8)	8150(11)	8030(12)	2088(9)	53(5)
N(9)	1134(11)	10999(12)	4197(8)	47(4)
N(10)	9189(14)	10524(14)	4548(10)	55(5)
N(11)	2564(15)	9821(17)	42(11)	64(6)
N(12)	5319(12)	9794(17)	3809(10)	70(6)

**Tabelle 42.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ )  
von  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Sn}_3\text{Ph}_6 \cdot 4\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	25(1)	26(1)	25(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
Sn(2)	23(1)	28(1)	25(1)	3(1)	-2(1)	-2(1)
Sn(3)	24(1)	40(1)	33(1)	5(1)	-1(1)	1(1)
Sr(1)	23(1)	29(1)	38(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(1)	23(8)	36(8)	29(7)	-10(6)	2(6)	-5(6)
C(2)	33(9)	25(7)	27(7)	4(6)	-6(6)	6(6)
C(3)	28(9)	30(8)	43(9)	-2(7)	-4(7)	-2(6)
C(4)	42(10)	27(8)	42(9)	-11(7)	-1(8)	4(7)
C(5)	44(10)	40(9)	24(7)	-6(7)	-4(7)	7(8)
C(6)	23(8)	33(8)	36(8)	-1(7)	1(6)	4(6)
C(7)	34(9)	31(8)	25(7)	1(6)	2(6)	-2(6)
C(8)	31(9)	40(9)	39(9)	3(7)	-1(7)	7(7)
C(9)	33(11)	48(11)	62(13)	22(9)	10(9)	-4(8)
C(10)	45(11)	29(9)	55(11)	12(8)	0(9)	-11(8)
C(11)	41(11)	33(9)	44(10)	16(7)	-11(8)	1(7)
C(12)	34(9)	28(8)	36(8)	-1(6)	1(7)	-2(6)
C(13)	33(9)	24(7)	28(7)	-5(6)	-3(6)	-4(6)
C(14)	43(11)	32(9)	42(9)	2(7)	4(8)	0(7)
C(15)	51(13)	36(10)	58(12)	9(9)	3(9)	12(8)
C(16)	49(12)	33(9)	33(8)	0(7)	3(8)	-11(8)
C(17)	30(9)	44(9)	33(8)	-5(7)	4(7)	-14(7)
C(18)	27(9)	31(8)	37(8)	-3(7)	-6(6)	-4(6)
C(19)	25(8)	31(8)	38(8)	-6(7)	4(6)	-7(6)
C(20)	38(10)	43(10)	32(8)	10(7)	3(7)	1(7)
C(21)	23(9)	91(16)	31(9)	-8(9)	4(7)	-4(9)
C(22)	53(13)	51(12)	50(11)	-35(10)	-1(9)	-7(9)
C(23)	46(12)	33(10)	86(16)	-20(10)	-22(11)	-4(8)
C(24)	35(10)	29(8)	46(10)	1(7)	0(7)	3(7)
C(25)	43(10)	28(8)	37(9)	10(7)	7(7)	3(7)
C(26)	35(11)	43(10)	60(12)	-8(9)	11(9)	9(8)

C(27)	42(12)	50(11)	47(11)	5(9)	21(8)	2(9)
C(28)	70(15)	36(10)	42(10)	-3(8)	10(9)	-7(9)
C(29)	47(12)	46(11)	55(12)	-16(9)	-6(9)	-1(9)
C(30)	31(9)	41(9)	34(8)	-2(7)	3(7)	1(7)
C(31)	17(8)	41(9)	35(8)	-4(7)	-7(6)	5(6)
C(32)	39(10)	28(8)	44(9)	-3(7)	8(7)	5(7)
C(33)	40(11)	53(11)	35(9)	6(8)	5(7)	8(8)
C(34)	43(11)	34(9)	58(12)	13(8)	10(9)	0(8)
C(35)	22(9)	32(9)	75(14)	-3(9)	2(8)	2(7)
C(36)	22(9)	55(11)	37(9)	-9(8)	4(7)	-6(7)
N(1)	40(9)	47(9)	54(10)	-10(8)	4(7)	16(7)
N(2)	28(9)	62(11)	55(10)	4(8)	-7(7)	6(7)
N(3)	37(9)	58(10)	49(9)	9(8)	6(7)	4(8)
N(4)	33(8)	30(7)	48(8)	-5(6)	-6(6)	1(6)
N(5)	26(8)	56(10)	54(9)	20(8)	-1(7)	7(7)
N(6)	51(11)	46(9)	39(8)	-1(7)	3(7)	0(8)
N(7)	37(9)	25(7)	66(11)	3(7)	6(7)	9(6)
N(8)	41(10)	51(10)	67(11)	21(9)	12(8)	27(8)
N(9)	45(10)	55(10)	40(8)	-3(7)	-2(7)	11(8)
N(10)	60(13)	49(11)	56(11)	-5(9)	-8(10)	6(9)
N(11)	67(14)	77(15)	48(11)	-16(11)	6(10)	-14(12)
N(12)	43(11)	106(18)	60(12)	-26(12)	-14(9)	15(11)

**Tabelle 43.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Sn}_3\text{Ph}_6 \cdot 4\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6071	10772	2865	71
H(1B)	6375	11350	2330	71
H(1C)	6714	11468	2994	71
H(2A)	6299	9231	1412	73
H(2B)	6916	9712	1019	73
H(2C)	6309	10249	1385	73
H(3A)	8334	9939	1017	72
H(3B)	9039	9545	1380	72
H(3C)	8889	10550	1392	72
H(4A)	8253	11752	2925	56
H(4B)	8418	11765	2223	56
H(4C)	9012	11335	2677	56
H(5A)	9311	9853	3312	68
H(5B)	9539	9265	2759	68
H(5C)	9095	8863	3310	68
H(6A)	7894	10258	3947	68
H(6B)	7558	9312	3950	68
H(6C)	7003	10109	3865	68
H(7A)	6521	8494	3262	64
H(7B)	6548	8036	2623	64
H(7C)	5988	8821	2724	64
H(8A)	7889	7609	2333	79
H(8B)	8698	7967	2145	79
H(8C)	8017	7940	1665	79
H(10A)	9750(90)	10550(16)	4450(10)	50(7)
H(10B)	8830(17)	10200(20)	4860(13)	100(11)
H(10C)	8920(18)	11060(16)	4720(15)	100(11)
H(11A)	2870(90)	10160(10)	290(70)	20(4)
H(11B)	2240(10)	9680(15)	360(70)	60(7)
H(11C)	2260(10)	10290(10)	-70(12)	90(10)
H(12A)	5419	10150	4161	104
H(12B)	5206	9211	3937	104
H(12C)	4885	10024	3583	104
H(2)	566	8440	2231	34
H(3)	56	7327	1533	40

H(4)	-81	7650	427	45
H(5)	322	9098	43	43
H(6)	809	10205	771	37
H(8)	2784	11126	1544	44
H(9)	3212	12100	752	57
H(10)	2261	13078	208	52
H(11)	893	13087	554	47
H(12)	496	12100	1394	40
H(14)	3289	7841	3353	47
H(15)	2885	6686	4055	58
H(16)	1614	6707	4500	46
H(17)	687	7871	4206	43
H(18)	1066	9016	3499	38
H(20)	3040	9685	4235	45
H(21)	3631	10644	5040	58
H(22)	4068	12129	4765	62
H(23)	3914	12632	3721	66
H(24)	3379	11717	2914	44
H(26)	4610	7687	1037	55
H(27)	4091	6704	270	55
H(28)	2688	6511	133	59
H(29)	1809	7386	764	60
H(30)	2340	8432	1540	42
H(32)	4319	9713	674	44
H(33)	4792	11005	107	51
H(34)	5242	12300	643	54
H(35)	5136	12387	1746	51
H(36)	4628	11144	2336	45

**Tabelle 44.** Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ )  
von  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Sn}_3\text{Ph}_6 \cdot 4\text{NH}_3$

### 5.1.5 $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(18\text{-K-6})\}\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	5936(1)	168(1)	133(1)	22(1)
Sn(2)	6572(1)	1495(1)	485(1)	24(1)
Sn(3)	8326(1)	1997(1)	1073(1)	28(1)
C(1)	6478(3)	-537(2)	1028(2)	24(1)
C(2)	7269(3)	-388(3)	1500(2)	29(1)
C(3)	7644(3)	-867(3)	2040(3)	34(1)
C(4)	7222(4)	-1492(3)	2122(3)	40(1)
C(5)	6434(4)	-1647(3)	1660(3)	44(1)
C(6)	6060(4)	-1175(3)	1121(3)	35(1)
C(7)	6680(3)	-195(2)	-873(2)	26(1)
C(8)	6432(4)	-12(3)	-1662(3)	33(1)
C(9)	6921(4)	-269(3)	-2289(3)	41(1)
C(10)	7661(4)	-686(3)	-2144(3)	40(1)
C(11)	7922(4)	-864(3)	-1359(3)	38(1)
C(12)	7429(3)	-621(3)	-736(3)	31(1)
C(13)	5574(3)	1940(2)	1248(2)	26(1)
C(14)	5866(4)	2442(3)	1781(3)	39(1)
C(15)	5300(5)	2724(4)	2332(3)	50(2)
C(16)	4403(4)	2485(3)	2361(3)	45(1)
C(17)	4106(5)	1996(4)	1830(5)	60(2)
C(18)	4671(4)	1723(4)	1288(4)	53(2)
C(19)	6286(3)	2011(2)	-658(2)	26(1)

C(20)	6791(4)	1863(3)	-1310(3)	34(1)
C(21)	6656(4)	2217(3)	-2029(3)	40(1)
C(22)	6001(4)	2722(3)	-2108(3)	39(1)
C(23)	5483(4)	2877(3)	-1469(3)	36(1)
C(24)	5628(4)	2522(3)	-750(3)	32(1)
C(25)	8608(3)	1273(3)	2063(3)	30(1)
C(26)	9320(4)	804(3)	2079(3)	34(1)
C(27)	9522(4)	377(3)	2734(3)	39(1)
C(28)	9006(4)	413(3)	3391(3)	42(1)
C(29)	8288(4)	870(3)	3396(3)	44(1)
C(30)	8104(4)	1305(3)	2747(3)	40(1)
C(31)	9133(3)	1473(3)	187(3)	29(1)
C(32)	9940(4)	1781(3)	-27(3)	41(1)
C(33)	10516(4)	1477(3)	-567(3)	47(1)
C(34)	10278(4)	869(4)	-905(3)	48(2)
C(35)	9477(5)	548(4)	-708(5)	66(2)
C(36)	8923(4)	852(4)	-162(4)	53(2)
C(37)	11218(5)	3398(4)	-68(4)	51(2)
C(38)	10945(5)	3481(3)	-938(4)	51(2)
C(39)	10625(4)	4339(4)	-1911(3)	50(2)
C(40)	10682(4)	5086(4)	-2026(3)	52(2)
C(41)	9948(5)	3870(4)	1669(3)	57(2)
C(42)	10703(5)	3558(4)	1210(4)	55(2)
O(1)	10006(3)	4582(3)	1603(2)	46(1)
O(2)	10485(3)	3631(2)	384(2)	48(1)
O(3)	10934(3)	4188(2)	-1110(2)	48(1)
N(1)	8913(3)	4711(3)	-221(2)	41(1)
N(2)	6525(4)	4576(3)	-844(3)	50(1)
N(3)	7254(4)	3880(3)	763(3)	46(1)
N(4)	8147(4)	3290(3)	-872(3)	49(1)
N(5)	4955(5)	3902(5)	543(5)	77(2)
N(6)	8476(8)	878(6)	-2899(11)	104(4)
Li(1)	7733(7)	4184(5)	-332(5)	38(2)

**Tabelle 45.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(18\text{-K-6})\}\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	25(1)	23(1)	18(1)	0(1)	3(1)	1(1)
Sn(2)	26(1)	24(1)	21(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
Sn(3)	28(1)	28(1)	28(1)	-3(1)	3(1)	-2(1)
C(1)	30(2)	25(2)	19(2)	1(2)	5(2)	3(2)
C(2)	30(2)	34(3)	23(2)	-2(2)	6(2)	0(2)
C(3)	28(2)	51(3)	23(2)	1(2)	-1(2)	-1(2)
C(4)	45(3)	42(3)	33(2)	14(2)	-6(2)	5(2)
C(5)	53(3)	32(3)	45(3)	12(2)	-12(2)	-8(3)
C(6)	38(3)	32(3)	35(2)	4(2)	-8(2)	-7(2)
C(7)	30(2)	27(2)	21(2)	-2(2)	6(2)	-7(2)
C(8)	36(3)	41(3)	22(2)	1(2)	3(2)	2(2)
C(9)	48(3)	55(4)	19(2)	-2(2)	5(2)	-3(3)
C(10)	46(3)	46(3)	30(2)	-6(2)	16(2)	-2(3)
C(11)	34(3)	40(3)	40(2)	-4(2)	13(2)	3(2)
C(12)	33(2)	32(3)	29(2)	-1(2)	6(2)	-1(2)
C(13)	28(2)	26(2)	23(2)	2(2)	4(2)	2(2)
C(14)	34(3)	46(3)	37(2)	-17(2)	5(2)	-4(2)
C(15)	56(4)	55(4)	39(3)	-18(3)	4(2)	1(3)
C(16)	54(3)	40(3)	45(3)	5(2)	26(3)	7(3)
C(17)	51(4)	45(4)	89(5)	-17(3)	37(4)	-12(3)
C(18)	40(3)	47(4)	73(4)	-24(3)	20(3)	-16(3)

C(19)	30(2)	25(2)	24(2)	1(2)	3(2)	-4(2)
C(20)	35(3)	38(3)	29(2)	0(2)	4(2)	6(2)
C(21)	47(3)	47(3)	25(2)	-1(2)	5(2)	2(3)
C(22)	54(3)	36(3)	27(2)	8(2)	-3(2)	-8(3)
C(23)	43(3)	26(2)	39(2)	7(2)	-2(2)	5(2)
C(24)	39(3)	28(2)	30(2)	4(2)	5(2)	0(2)
C(25)	27(2)	34(3)	28(2)	-6(2)	-1(2)	-6(2)
C(26)	34(2)	37(3)	30(2)	-8(2)	1(2)	1(2)
C(27)	39(3)	36(3)	41(3)	-7(2)	-8(2)	3(2)
C(28)	50(3)	41(3)	34(2)	7(2)	-5(2)	-5(3)
C(29)	43(3)	57(4)	33(2)	4(2)	6(2)	-4(3)
C(30)	37(3)	49(3)	34(2)	5(2)	3(2)	6(3)
C(31)	29(2)	32(3)	27(2)	2(2)	3(2)	2(2)
C(32)	39(3)	44(3)	42(3)	-7(2)	13(2)	-11(3)
C(33)	43(3)	56(4)	44(3)	3(2)	19(2)	-3(3)
C(34)	42(3)	63(4)	42(3)	-13(3)	19(2)	2(3)
C(35)	52(4)	65(5)	85(5)	-42(4)	28(4)	-18(4)
C(36)	44(3)	52(4)	66(4)	-26(3)	24(3)	-12(3)
C(37)	45(3)	50(4)	60(4)	1(3)	9(3)	-13(3)
C(38)	50(4)	48(4)	56(3)	-14(3)	15(3)	-13(3)
C(39)	47(3)	74(5)	29(2)	-14(3)	8(2)	-7(3)
C(40)	40(3)	90(5)	26(2)	9(3)	8(2)	-9(3)
C(41)	71(4)	68(5)	33(3)	11(3)	0(3)	-19(4)
C(42)	67(4)	56(4)	41(3)	12(3)	-5(3)	-7(3)
O(1)	45(2)	65(3)	31(2)	2(2)	9(2)	-14(2)
O(2)	51(2)	54(3)	39(2)	6(2)	7(2)	-8(2)
O(3)	49(2)	63(3)	31(2)	-6(2)	6(2)	-7(2)
N(1)	45(3)	51(3)	27(2)	-4(2)	2(2)	-16(2)
N(2)	46(3)	64(4)	38(2)	8(2)	3(2)	3(3)
N(3)	47(3)	54(3)	36(2)	5(2)	5(2)	-2(2)
N(4)	52(3)	43(3)	52(3)	-8(2)	13(2)	-5(2)
N(5)	59(4)	80(5)	92(5)	-36(4)	6(4)	3(4)
N(6)	71(7)	72(7)	173(1)	-40(8)	34(9)	-9(6)
Li(1)	44(5)	38(5)	34(4)	0(3)	6(4)	-4(4)

**Tabelle 46.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(18\text{-K-6})\}\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	9035	4892	-698	62
H(1B)	9377	4430	-54	62
H(1C)	8860	5049	138	62
H(2A)	6120	4641	-464	74
H(2B)	6284	4282	-1214	74
H(2C)	6640	4979	-1080	74
H(3A)	7479	3463	892	69
H(3B)	6633	3864	726	69
H(3C)	7444	4181	1145	69
H(4A)	8406	3392	-1333	73
H(4B)	7653	3019	-976	73
H(4C)	8562	3072	-542	73
H(5A)	4570(14)	3450(70)	540(120)	300(90)
H(5B)	4860(19)	3950(15)	-100(70)	290(130)
H(5C)	4790(15)	4190(10)	1070(90)	190(100)
H(6A)	8300(60)	1120(4)	-3300(40)	40(20)
H(6C)	8100(80)	850(70)	-2570(60)	120(50)
H(6B)	8910(50)	900(50)	-2670(50)	70(30)
H(2)	7554	40	1455	35
H(3)	8188	-765	2350	41
H(4)	7472	-1812	2493	48
H(5)	6150	-2075	1711	53

H(6)	5517	-1283	812	42
H(8)	5932	286	-1771	40
H(9)	6736	-151	-2819	49
H(10)	7992	-852	-2569	48
H(11)	8434	-1151	-1251	45
H(12)	7609	-748	-208	38
H(14)	6476	2601	1771	47
H(15)	5520	3071	2681	60
H(16)	4010	2657	2739	55
H(17)	3493	1840	1835	72
H(18)	4441	1382	936	63
H(20)	7238	1515	-1267	41
H(21)	7015	2110	-2461	48
H(22)	5906	2960	-2594	47
H(23)	5032	3222	-1517	44
H(24)	5270	2632	-318	38
H(26)	9682	771	1634	41
H(27)	10013	65	2724	47
H(28)	9143	129	3835	50
H(29)	7919	889	3839	53
H(30)	7628	1629	2771	48
H(32)	10106	2208	196	49
H(33)	11066	1695	-694	56
H(34)	10659	666	-1273	58
H(35)	9307	126	-941	79
H(37A)	11349	2917	53	62
H(37B)	11778	3664	70	62
H(38A)	11387	3246	-1263	61
H(38B)	10332	3284	-1060	61
H(39A)	9987	4184	-2013	60
H(39B)	11013	4104	-2284	60
H(40A)	11293	5250	-1832	62
H(40B)	10597	5195	-2597	62
H(41A)	9344	3712	1450	69
H(41B)	10019	3734	2233	69
H(42A)	11291	3786	1355	66
H(42B)	10768	3073	1346	66

**Tabelle 47.** Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(18\text{-K-6})\}\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$

### 5.1.6 $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	10000	8953(1)	8831(1)	28(1)
Sn(2)	10963(1)	9133(1)	7815(1)	30(1)
Sn(3)	10754(1)	10393(1)	6788(1)	33(1)
Sn(4)	10000	11818(1)	7505(1)	53(1)
Sn(5)	10000	10927(1)	8714(1)	48(1)
Cs(1)	10000	7783(1)	10594(1)	37(1)
Cs(2)	10000	7976(1)	6078(1)	40(1)
Cs(3)	7768(1)	11610(1)	7768(1)	48(1)
C(1)	12013(5)	9344(7)	8203(4)	41(2)
C(2)	12107(6)	9773(9)	8778(5)	60(3)
C(3)	12775(8)	9996(14)	8993(6)	98(7)
C(4)	13348(8)	9772(17)	8649(7)	116(8)
C(5)	13275(7)	9309(14)	8076(7)	90(6)
C(6)	12604(5)	9122(7)	7858(5)	48(2)
C(7)	14620(10)	9317(1)	8522(10)	40(4)

C(8)	14014(9)	10974(17)	9342(11)	48(5)
C(9)	11177(4)	7790(6)	7355(4)	30(2)
C(10)	11557(4)	7733(6)	6797(4)	34(2)
C(11)	11673(5)	6918(7)	6473(5)	41(2)
C(12)	11363(5)	6099(6)	6686(4)	41(2)
C(13)	10957(5)	6125(6)	7243(5)	44(2)
C(14)	10877(5)	6951(7)	7572(5)	42(2)
C(15)	11855(9)	5200(7)	5855(6)	71(4)
C(16)	9153(7)	11492(7)	9283(5)	58(3)
C(17)	8774(9)	12248(8)	9069(5)	71(4)
C(18)	8165(9)	12576(7)	9366(5)	73(5)
C(19)	7924(8)	12139(8)	9910(6)	64(4)
C(20)	8306(8)	11386(9)	10150(5)	64(4)
C(21)	8889(7)	11060(8)	9849(5)	59(3)
C(22)	6973(7)	13167(9)	10018(9)	86(5)
O(1)	14001(5)	9971(17)	8866(5)	176(9)
O(2)	11421(4)	5239(4)	6401(3)	53(2)
O(3)	7346(5)	12370(6)	10232(4)	68(3)
N(1)	10000	5879(9)	11386(7)	53(3)
N(2)	8454(6)	12969(8)	6537(11)	134(8)
N(3)	10000	6207(16)	5158(9)	103(7)
N(4)	9099(10)	6615(13)	9537(9)	54(5)

**Tabelle 48.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von  $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	31(1)	26(1)	26(1)	4(1)	0	0
Sn(2)	24(1)	34(1)	31(1)	7(1)	-1(1)	0(1)
Sn(3)	34(1)	34(1)	30(1)	7(1)	-3(1)	-7(1)
Sn(4)	110(1)	23(1)	26(1)	1(1)	0	0
Sn(5)	95(1)	25(1)	23(1)	0(1)	0	0
Cs(1)	43(1)	36(1)	30(1)	-2(1)	0	0
Cs(2)	38(1)	37(1)	44(1)	-2(1)	0	0
Cs(3)	42(1)	63(1)	40(1)	2(1)	-1(1)	23(1)
C(1)	21(4)	61(6)	41(5)	12(4)	-10(4)	-7(4)
C(2)	50(7)	91(9)	39(5)	18(6)	-10(5)	-32(6)
C(3)	72(10)	186(18)	36(6)	39(8)	-22(7)	-77(12)
C(4)	46(8)	230(20)	74(10)	76(13)	-30(8)	-57(11)
C(5)	33(7)	171(17)	66(8)	59(10)	-15(6)	-25(8)
C(6)	41(5)	60(6)	43(5)	26(5)	-6(5)	-4(5)
C(7)	30(10)	39(9)	52(12)	-18(8)	-10(8)	5(8)
C(8)	8(8)	80(15)	57(12)	-28(12)	-2(8)	-9(9)
C(9)	18(4)	33(4)	38(4)	7(3)	-8(3)	3(3)
C(10)	26(4)	38(4)	38(4)	8(4)	3(4)	-3(3)
C(11)	29(5)	47(5)	46(5)	11(4)	-2(4)	-2(4)
C(12)	51(6)	33(4)	40(5)	4(4)	-13(5)	-17(4)
C(13)	43(6)	29(4)	59(6)	11(4)	3(5)	-12(4)
C(14)	28(5)	55(6)	41(5)	21(4)	1(4)	-8(4)
C(15)	121(13)	29(5)	64(7)	-5(5)	19(8)	-3(6)
C(16)	100(10)	39(5)	35(5)	-1(4)	-15(6)	30(6)
C(17)	131(13)	40(6)	40(6)	-8(4)	-13(7)	43(7)
C(18)	144(14)	39(5)	37(5)	-14(5)	-30(7)	42(7)
C(19)	102(11)	43(6)	47(6)	-15(5)	-33(7)	23(7)
C(20)	90(10)	69(7)	33(5)	-18(5)	-17(6)	32(7)
C(21)	104(11)	48(6)	24(4)	-9(4)	-16(6)	27(6)
C(22)	41(8)	50(7)	166(1)	18(8)	-32(9)	-7(6)
O(1)	42(6)	440(30)	48(5)	-14(11)	-3(5)	-76(11)
O(2)	74(6)	33(4)	52(4)	-7(3)	4(4)	-16(3)
O(3)	87(8)	49(4)	69(5)	-22(4)	-35(5)	18(4)
N(1)	51(8)	47(7)	61(8)	4(6)	0	0

N(2)	48(7)	62(7)	290(2)	75(10)	-70(11)	-14(5)
N(3)	96(16)	125(17)	87(13)	-56(13)	0	0
N(4)	44(11)	44(9)	72(13)	-23(9)	-10(9)	-9(8)

**Tabelle 49.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	9573	5674	11423	79
H(1B)	10174	5979	11766	79
H(1C)	10253	5465	11187	79
H(3A)	9687	6283	4860	154
H(3B)	9903	5707	5379	154
H(3C)	10410	6147	4983	154
H(4A)	9251	6042	9519	80
H(4B)	9144	6878	9163	80
H(4C)	8660	6614	9646	80
H(7A)	14491	8684	8542	61
H(7B)	15045	9404	8738	61
H(7C)	14672	9496	8092	61
H(8A)	13663	11387	9205	73
H(8B)	14451	11267	9307	73
H(8C)	13934	10808	9771	73
H(15A)	11674	5592	5535	107
H(15B)	11874	4583	5702	107
H(15C)	12307	5400	5965	107
H(22A)	7290	13641	9906	128
H(22B)	6679	13382	10347	128
H(22C)	6702	13007	9659	128
H(2)	11729	9915	9024	72
H(3)	12826	10299	9374	118
H(5)	13656	9130	7846	108
H(6)	12553	8841	7470	58
H(10)	11743	8270	6635	41
H(11)	11952	6912	6119	49
H(13)	10745	5595	7387	53
H(14)	10624	6955	7941	50
H(17)	8929	12554	8714	85
H(18)	7930	13073	9200	88
H(20)	8161	11103	10517	76
H(21)	9116	10555	10013	70

**Tabelle 50.** Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von  $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$

### 5.1.7 $[\text{Cs}_6(\text{Sb}_2\text{Ph})_2] \cdot 11\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	6695(1)	5124(1)	2270(1)	16(1)
Sb(2)	7839(1)	2980(1)	1258(1)	16(1)
C(1)	7021(10)	3567(6)	3309(3)	21(1)
C(2)	7626(10)	1935(7)	3352(3)	21(1)
C(3)	6717(16)	4179(8)	3976(4)	51(2)
C(4)	7854(14)	960(8)	4016(4)	42(2)
C(5)	6990(30)	3217(11)	4644(5)	110(6)
C(6)	7560(30)	1598(11)	4656(4)	110(6)
Cs(1)	12482(1)	2665(1)	2776(1)	24(1)
Cs(2)	1869(1)	5840(1)	943(1)	19(1)
Cs(3)	4227(1)	9640(1)	1296(1)	26(1)

N(1)	14205(1)	-1121(6)	3215(3)	37(1)
N(2)	3406(9)	12664(5)	-88(3)	24(1)
N(3)	-117(10)	8601(6)	2051(3)	34(1)
N(4)	1018(11)	6251(7)	3579(4)	45(2)
N(5)	0	0	0	112(7)
N(6)	2210(30)	2676(17)	4669(7)	168(7)

**Tabelle 51.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von  $[\text{Cs}_6(\text{Sb}_2\text{Ph})_2] \cdot 11\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb(1)	16(1)	15(1)	17(1)	-2(1)	-1(1)	-4(1)
Sb(2)	17(1)	17(1)	15(1)	-3(1)	-1(1)	-5(1)
C(1)	21(4)	23(3)	17(2)	0(2)	-5(2)	-2(2)
C(2)	12(3)	25(3)	22(3)	-3(2)	0(2)	2(3)
C(3)	95(8)	29(3)	20(3)	-3(3)	-9(4)	4(4)
C(4)	63(6)	26(3)	27(3)	4(3)	-5(3)	2(3)
C(5)	232(3)	56(6)	21(4)	-15(4)	-25(6)	15(8)
C(6)	228(17)	50(5)	19(4)	11(4)	-6(6)	14(7)
Cs(1)	17(1)	21(1)	35(1)	-2(1)	-3(1)	6(1)
Cs(2)	18(1)	22(1)	18(1)	-2(1)	-2(1)	-6(1)
Cs(3)	29(1)	23(1)	27(1)	-5(1)	-2(1)	-7(1)
N(1)	50(4)	25(3)	38(3)	-4(2)	-5(3)	-10(3)
N(2)	24(3)	24(2)	23(2)	-7(2)	0(2)	-4(2)
N(3)	27(4)	27(3)	48(3)	-3(2)	0(3)	-7(3)
N(4)	44(4)	43(3)	54(4)	-21(3)	-7(3)	-11(3)
N(5)	154(15)	102(10)	117(11)	-92(9)	84(10)	-89(11)
N(6)	250(20)	129(11)	101(10)	47(8)	-20(11)	-45(13)

**Tabelle 52.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $[\text{Cs}_6(\text{Sb}_2\text{Ph})_2] \cdot 11\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	15279	-1333	3531	56
H(1B)	14749	-1560	2803	56
H(1C)	13061	-1513	3430	56
H(2A)	1970	13196	-63	35
H(2B)	3758	12298	-526	35
H(2C)	4272	13306	-46	35
H(3A)	892	8546	2375	51
H(3B)	-1385	8445	2300	51
H(3C)	-391	9552	1776	51
H(4A)	262	6324	3180	68
H(4B)	883	7215	3694	68
H(4C)	464	5665	3964	68
H(6A)	2099	1683	4807	252
H(6B)	1127	3195	4373	252
H(6C)	2083	3152	5074	252
H(4)	7886	1488	2911	25
H(6)	6317	5270	3970	62
H(7)	8210	-133	4028	51
H(9)	6797	3650	5088	132
H(12)	7737	939	5111	132

**Tabelle 53.** Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von  $[\text{Cs}_6(\text{Sb}_2\text{Ph})_2] \cdot 11\text{NH}_3$

5.1.8  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$ 

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	511(1)	-820(1)	-2413(1)	21(1)
Sb(2)	2505(1)	-1617(1)	-1586(1)	26(1)
Sb(3)	3914(1)	-528(1)	-1861(1)	26(1)
O(1)	4223(2)	-6581(1)	-709(1)	37(1)
O(2)	4327(2)	-4832(1)	-1162(1)	37(1)
O(3)	5731(2)	-3438(1)	-390(1)	32(1)
O(4)	-428(2)	-1964(1)	-5150(1)	32(1)
O(5)	945(2)	-1196(1)	-4047(1)	32(1)
O(6)	1814(2)	636(1)	-4002(1)	32(1)
C(1)	-440(2)	-2066(2)	-2752(1)	23(1)
C(2)	-980(2)	-2589(2)	-2501(1)	27(1)
C(3)	-1561(2)	-3392(2)	-2751(1)	31(1)
C(4)	-1608(2)	-3687(2)	-3254(1)	33(1)
C(5)	-1061(3)	-3184(2)	-3503(1)	33(1)
C(6)	-489(2)	-2378(2)	-3257(1)	29(1)
C(7)	-392(2)	-427(2)	-1929(1)	25(1)
C(8)	-88(3)	-748(2)	-1392(1)	37(1)
C(9)	-635(3)	-415(3)	-1081(1)	46(1)
C(10)	-1484(3)	244(2)	-1307(2)	43(1)
C(11)	-1790(3)	572(2)	-1836(2)	43(1)
C(12)	-1255(2)	238(2)	-2149(1)	34(1)
C(13)	5360(2)	-335(2)	-1027(1)	35(1)
C(14)	5186(3)	231(3)	-652(2)	69(1)
C(15)	6062(4)	423(3)	-118(2)	70(1)
C(16)	7146(3)	53(3)	66(2)	52(1)
C(17)	7332(3)	-497(2)	-290(1)	43(1)
C(18)	6454(3)	-699(2)	-826(1)	35(1)
C(19)	4776(2)	-1526(2)	-2145(1)	24(1)
C(20)	4293(2)	-2375(2)	-2348(1)	29(1)
C(21)	4829(3)	-2984(2)	-2562(1)	34(1)
C(22)	5865(3)	-2744(2)	-2566(1)	37(1)
C(23)	6355(2)	-1906(2)	-2362(1)	35(1)
C(24)	5814(2)	-1293(2)	-2160(1)	30(1)
C(25)	3672(3)	-7229(2)	-509(2)	42(1)
C(26)	3500(3)	-6319(2)	-1276(1)	44(1)
C(27)	4151(3)	-5661(2)	-1458(1)	44(1)
C(28)	5091(3)	-4236(2)	-1256(1)	40(1)
C(29)	5123(3)	-3339(2)	-985(1)	39(1)
C(30)	5621(3)	-2647(2)	-110(2)	42(1)
C(31)	-1580(3)	-2106(2)	-5577(1)	36(1)
C(32)	-220(3)	-2395(2)	-4635(1)	34(1)
C(33)	964(3)	-2129(2)	-4184(1)	33(1)
C(34)	2051(3)	-881(2)	-3640(1)	40(1)
C(35)	1972(3)	110(2)	-3525(1)	40(1)
C(36)	1764(3)	1584(2)	-3906(1)	38(1)
N(1)	-1007(2)	257(2)	-4753(1)	29(1)
N(2)	-3657(2)	432(2)	-4829(1)	30(1)
N(3)	-1931(2)	2326(2)	-4665(1)	33(1)
N(4)	-1504(3)	930(2)	-3605(1)	40(1)
N(5)	-6153(3)	-2751(3)	-4060(2)	64(1)
Li(1)	-2002(4)	962(3)	-4466(2)	29(1)

**Tabelle 54.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ )  
von  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb(1)	19(1)	22(1)	24(1)	2(1)	10(1)	0(1)
Sb(2)	19(1)	29(1)	31(1)	7(1)	12(1)	3(1)
Sb(3)	21(1)	22(1)	35(1)	2(1)	14(1)	2(1)
O(1)	35(1)	39(1)	35(1)	-10(1)	16(1)	-11(1)
O(2)	42(1)	39(1)	32(1)	-6(1)	20(1)	-6(1)
O(3)	34(1)	28(1)	33(1)	5(1)	14(1)	3(1)
O(4)	29(1)	36(1)	28(1)	0(1)	12(1)	-6(1)
O(5)	29(1)	32(1)	28(1)	1(1)	8(1)	2(1)
O(6)	34(1)	34(1)	23(1)	-2(1)	9(1)	-4(1)
C(1)	18(1)	22(1)	27(1)	3(1)	8(1)	2(1)
C(2)	22(1)	27(1)	33(1)	6(1)	14(1)	3(1)
C(3)	24(1)	24(1)	46(2)	9(1)	17(1)	2(1)
C(4)	24(1)	22(1)	43(2)	1(1)	8(1)	-1(1)
C(5)	35(2)	29(1)	32(1)	-2(1)	12(1)	-1(1)
C(6)	28(1)	30(1)	30(1)	0(1)	14(1)	-3(1)
C(7)	21(1)	25(1)	31(1)	-4(1)	13(1)	-3(1)
C(8)	36(2)	42(2)	38(2)	6(1)	22(1)	9(1)
C(9)	49(2)	61(2)	38(2)	1(2)	29(2)	4(2)
C(10)	40(2)	43(2)	59(2)	-17(2)	35(2)	-10(1)
C(11)	35(2)	39(2)	62(2)	-2(1)	29(2)	8(1)
C(12)	27(1)	38(1)	38(2)	4(1)	15(1)	7(1)
C(13)	27(1)	32(1)	43(2)	-12(1)	14(1)	-6(1)
C(14)	39(2)	79(3)	72(3)	-35(2)	12(2)	14(2)
C(15)	54(2)	80(3)	62(3)	-38(2)	13(2)	4(2)
C(16)	42(2)	55(2)	45(2)	-11(2)	8(2)	-10(2)
C(17)	37(2)	50(2)	34(2)	1(1)	9(1)	-6(1)
C(18)	37(2)	36(1)	30(1)	3(1)	13(1)	4(1)
C(19)	22(1)	30(1)	21(1)	4(1)	10(1)	4(1)
C(20)	27(1)	33(1)	27(1)	2(1)	13(1)	2(1)
C(21)	38(2)	34(1)	31(1)	-2(1)	16(1)	7(1)
C(22)	38(2)	49(2)	28(1)	8(1)	19(1)	18(1)
C(23)	28(1)	54(2)	29(1)	12(1)	17(1)	11(1)
C(24)	26(1)	39(1)	26(1)	8(1)	13(1)	3(1)
C(25)	43(2)	36(2)	51(2)	-14(1)	24(2)	-17(1)
C(26)	44(2)	48(2)	31(2)	-14(1)	10(1)	-12(2)
C(27)	59(2)	45(2)	32(2)	-10(1)	22(2)	-5(2)
C(28)	47(2)	47(2)	30(2)	8(1)	20(1)	0(1)
C(29)	41(2)	35(2)	36(2)	11(1)	13(1)	2(1)
C(30)	50(2)	24(1)	54(2)	0(1)	25(2)	-3(1)
C(31)	34(2)	33(1)	35(2)	-4(1)	10(1)	-11(1)
C(32)	38(2)	33(1)	32(1)	3(1)	17(1)	-4(1)
C(33)	36(1)	33(1)	30(1)	4(1)	15(1)	5(1)
C(34)	34(2)	43(2)	30(1)	6(1)	2(1)	-1(1)
C(35)	45(2)	44(2)	22(1)	-1(1)	8(1)	-9(1)
C(36)	41(2)	36(2)	27(1)	-9(1)	7(1)	-8(1)
N(1)	25(1)	33(1)	32(1)	-4(1)	15(1)	0(1)
N(2)	23(1)	32(1)	35(1)	-1(1)	13(1)	0(1)
N(3)	36(1)	34(1)	31(1)	-3(1)	16(1)	-1(1)
N(4)	49(2)	38(1)	27(1)	3(1)	14(1)	9(1)
N(5)	51(2)	86(3)	48(2)	8(2)	15(2)	7(2)
Li(1)	26(2)	35(2)	28(2)	-4(2)	13(2)	-2(2)

**Tabelle 55.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-579	-170	-4496	44
H(1B)	-524	649	-4807	44
H(1C)	-1478	-19	-5083	44
H(2A)	-4142	812	-5103	45
H(2B)	-3906	369	-4564	45

H(2C)	-3654	-121	-4980	45
H(3A)	-1202	2462	-4611	50
H(3B)	-2114	2684	-4441	50
H(3C)	-2447	2426	-5029	50
H(4A)	-832	609	-3425	59
H(4B)	-2071	660	-3547	59
H(4C)	-1391	1507	-3469	59
H(2)	-950	-2395	-2157	32
H(3)	-1926	-3737	-2577	37
H(4)	-2011	-4229	-3426	39
H(5)	-1077	-3389	-3842	40
H(6)	-127	-2035	-3434	35
H(8)	497	-1199	-1232	44
H(9)	-421	-644	-716	55
H(10)	-1855	469	-1098	51
H(11)	-2369	1028	-1990	51
H(12)	-1482	466	-2515	41
H(14)	4441	493	-768	82
H(15)	5907	814	122	84
H(16)	7748	177	430	62
H(17)	8081	-753	-171	52
H(18)	6618	-1101	-1057	42
H(20)	3591	-2546	-2343	35
H(21)	4485	-3558	-2704	41
H(22)	6233	-3154	-2707	44
H(23)	7067	-1745	-2360	42
H(25A)	3595	-7817	-702	51
H(25B)	2885	-7014	-594	51
H(26A)	2782	-6030	-1308	53
H(26B)	3278	-6861	-1521	53
H(27A)	4910	-5925	-1385	53
H(27B)	3704	-5547	-1865	53
H(28A)	4811	-4150	-1664	48
H(28B)	5880	-4500	-1096	48
H(29A)	5519	-2883	-1108	47
H(29B)	4322	-3126	-1097	47
H(30A)	4796	-2551	-203	50
H(30B)	5897	-2107	-233	50
H(31A)	-2141	-1899	-5446	44
H(31B)	-1711	-2762	-5666	44
H(32A)	-262	-3063	-4684	40
H(32B)	-822	-2208	-4526	40
H(33A)	1174	-2509	-3847	39
H(33B)	1553	-2226	-4317	39
H(34A)	2630	967	3781	48
H(34B)	2305	1234	3290	48
H(35A)	1311	209	3441	48
H(35B)	2692	302	3194	48
H(36A)	2497	1780	3585	45
H(36B)	1118	1708	3815	45

**Tabelle 56.** Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ )  
von  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$

5.1.9  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ 

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	7156(1)	2867(1)	2812(1)	22(1)
Sn(2)	6893(1)	5012(1)	1220(1)	23(1)
Sn(3)	8618(1)	5200(1)	3102(1)	21(1)
Sn(4)	6490(1)	5704(1)	3125(1)	24(1)
Cs(1)	6770(1)	-564(1)	4202(1)	25(1)
Cs(2)	4227(1)	2844(1)	1335(1)	26(1)
Cs(3)	5125(1)	2989(1)	4646(1)	27(1)
Cs(4)	4363(1)	-2190(1)	887(1)	27(1)
N(1)	6325(6)	4304(7)	6810(6)	31(2)
N(2)	6506(6)	-701(8)	780(6)	37(2)

Tabelle 57. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	20(1)	17(1)	30(1)	2(1)	7(1)	0(1)
Sn(2)	22(1)	28(1)	19(1)	3(1)	4(1)	0(1)
Sn(3)	17(1)	23(1)	22(1)	0(1)	4(1)	-3(1)
Sn(4)	23(1)	24(1)	27(1)	-2(1)	8(1)	5(1)
Cs(1)	24(1)	25(1)	24(1)	0(1)	7(1)	-2(1)
Cs(2)	22(1)	33(1)	23(1)	3(1)	5(1)	-3(1)
Cs(3)	28(1)	26(1)	26(1)	-1(1)	5(1)	-5(1)
Cs(4)	24(1)	30(1)	28(1)	-3(1)	8(1)	4(1)
N(1)	29(4)	33(3)	31(4)	-6(3)	11(3)	-2(3)
N(2)	28(4)	44(4)	35(4)	5(3)	3(4)	2(3)

Tabelle 58. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ 5.1.10  $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ 

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	2314(1)	3576(1)	999(1)	18(1)
Sn(2)	2832(1)	2619(1)	-485(1)	20(1)
Sn(3)	2416(1)	1302(1)	838(1)	20(1)
Sn(4)	181(1)	2484(1)	-157(1)	20(1)
K(1)	977(1)	1973(1)	2498(1)	21(1)
K(2)	1751(1)	-1049(1)	2010(1)	22(1)
K(3)	-1167(1)	4731(1)	877(1)	28(1)
K(4)	-1292(1)	420(1)	973(1)	26(1)
K(5)	2042(1)	6118(1)	2047(1)	22(1)
K(6)	5876(1)	2529(1)	1196(1)	25(1)
O(1)	1578(2)	7491(2)	3090(2)	23(1)
O(2)	-14(2)	82(2)	2542(1)	21(1)
N(1)	5403(3)	2432(3)	2889(2)	30(1)
N(2)	4038(4)	-120(3)	3102(2)	39(1)
N(3)	-3592(4)	1321(3)	-147(2)	45(1)
N(4)	3799(4)	4933(3)	3325(3)	41(1)
N(5)	-3717(4)	4010(4)	-52(2)	54(1)

Tabelle 59. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von  $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	21(1)	16(1)	18(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
Sn(2)	18(1)	27(1)	16(1)	2(1)	6(1)	2(1)
Sn(3)	24(1)	15(1)	20(1)	2(1)	5(1)	2(1)
Sn(4)	15(1)	22(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
K(1)	20(1)	22(1)	20(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
K(2)	27(1)	20(1)	20(1)	1(1)	6(1)	1(1)
K(3)	26(1)	30(1)	25(1)	-8(1)	-1(1)	5(1)
K(4)	24(1)	32(1)	21(1)	4(1)	0(1)	-2(1)
K(5)	26(1)	21(1)	22(1)	-3(1)	7(1)	-2(1)
K(6)	19(1)	35(1)	19(1)	0(1)	2(1)	1(1)
O(1)	21(1)	28(1)	20(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
O(2)	23(1)	19(1)	20(1)	0(1)	4(1)	0(1)
N(1)	30(2)	36(2)	24(1)	1(1)	7(1)	2(1)
N(2)	36(2)	42(2)	35(2)	5(2)	0(2)	-13(2)
N(3)	45(2)	50(2)	31(2)	-13(2)	-8(1)	24(2)
N(4)	35(2)	41(2)	47(2)	12(2)	12(2)	15(2)
N(5)	51(2)	62(3)	39(2)	21(2)	-13(2)	-37(2)

**Tabelle 60.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1310(60)	7590(40)	3410(40)	49(17)
H(2)	-410(50)	-400(40)	2630(30)	41(13)
H(1A)	5170(50)	2150(50)	3310(40)	57(15)
H(1B)	5610(70)	3090(70)	3000(50)	100(20)
H(1C)	4730(60)	2400(40)	2490(40)	51(15)
H(2A)	4030(60)	310(60)	2720(40)	80(20)
H(2B)	4930(60)	-300(50)	3390(40)	67(17)
H(2C)	3810(50)	210(50)	3450(40)	53(16)
H(4A)	4780(60)	5130(40)	3510(30)	55(14)
H(4B)	3840(80)	4510(70)	3030(60)	110(30)
H(4C)	3670(70)	4540(60)	3680(50)	80(20)

**Tabelle 61.** Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von  $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$

### 5.1.11 $\text{Cs}(\text{18-K-6})_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	79(1)	3830(1)	3232(1)	25(1)
Sb(2)	-311(1)	3000(1)	2317(1)	26(1)
Sb(3)	1722(1)	3262(1)	3515(1)	22(1)
Sb(4)	-932(1)	3082(1)	3972(1)	24(1)
Sb(5)	-8(1)	1523(1)	2693(1)	25(1)
Sb(6)	1340(1)	1703(1)	3491(1)	22(1)
Sb(7)	-455(1)	1568(1)	3782(1)	24(1)
Cs(1)	2204(1)	2532(1)	2098(1)	23(1)
Cs(2)	-2591(1)	2421(1)	2910(1)	27(1)

Cs(3)	1012(1)	2702(1)	4932(1)	23(1)
O(1)	3905(2)	1696(2)	2465(1)	31(1)
O(2)	2864(2)	914(2)	1681(1)	33(1)
O(3)	1560(2)	1694(2)	1081(1)	34(1)
O(4)	1764(2)	3348(2)	968(1)	31(1)
O(5)	2709(2)	4153(2)	1758(1)	29(1)
O(6)	4090(2)	3342(1)	2292(1)	26(1)
O(7)	-3804(2)	3453(2)	3661(1)	26(1)
O(8)	-3343(2)	4051(2)	2677(1)	26(1)
O(9)	-3407(2)	2964(2)	1816(1)	30(1)
O(10)	-3048(2)	1353(2)	2005(1)	31(1)
O(11)	-3650(2)	803(2)	3000(1)	33(1)
O(12)	-3581(2)	1818(2)	3881(1)	34(1)
O(13)	2844(2)	2000(2)	5104(1)	33(1)
O(14)	2751(2)	3658(2)	5293(1)	31(1)
O(15)	1055(2)	4354(2)	5338(1)	28(1)
O(16)	-209(2)	3376(1)	5817(1)	26(1)
O(17)	-218(2)	1718(2)	5586(1)	26(1)
O(18)	1464(2)	1056(1)	5434(1)	27(1)
C(1)	1848(3)	927(2)	965(2)	38(1)
C(2)	1297(3)	2121(3)	631(1)	37(1)
C(3)	1018(2)	2921(3)	796(2)	35(1)
C(4)	1544(3)	4114(2)	1135(2)	38(1)
C(5)	2365(3)	4534(2)	1306(2)	37(1)
C(6)	3474(2)	4520(2)	1959(1)	27(1)
C(7)	3781(2)	4091(2)	2442(1)	26(1)
C(8)	4472(2)	2928(2)	2724(1)	30(1)
C(9)	4697(2)	2115(2)	2552(2)	32(1)
C(10)	4054(2)	923(2)	2289(2)	36(1)
C(11)	3190(2)	557(2)	2145(2)	35(1)
C(12)	2114(2)	529(2)	1470(2)	36(1)
C(13)	-3694(2)	4219(2)	2166(1)	27(1)
C(14)	-3174(2)	3763(2)	1776(1)	28(1)
C(15)	-2920(3)	2487(2)	1473(2)	33(1)
C(16)	-3250(3)	1670(2)	1501(1)	32(1)
C(17)	-3452(2)	613(2)	2080(2)	31(1)
C(18)	-3245(3)	321(2)	2620(2)	35(1)
C(19)	-3460(3)	547(3)	3520(2)	45(1)
C(20)	-3930(3)	1047(3)	3895(2)	41(1)
C(21)	-4048(2)	2351(2)	4202(1)	32(1)
C(22)	-3635(2)	3144(2)	4173(1)	29(1)
C(23)	-3410(2)	4206(2)	3598(1)	27(1)
C(24)	-3698(2)	4528(2)	3074(1)	26(1)
C(25)	2526(2)	4397(2)	5067(2)	32(1)
C(26)	1846(2)	4782(2)	5389(2)	30(1)
C(27)	391(2)	4643(2)	5669(1)	28(1)
C(28)	-395(2)	4136(2)	5616(1)	28(1)
C(29)	-961(2)	2892(2)	5806(2)	31(1)
C(30)	-722(2)	2076(2)	5979(1)	31(1)
C(31)	4(2)	933(2)	5709(2)	29(1)
C(32)	668(2)	644(2)	5340(1)	28(1)
C(33)	2146(2)	767(2)	5125(2)	33(1)
C(34)	2959(2)	1212(2)	5263(2)	36(1)
C(35)	3577(2)	2477(2)	5215(2)	35(1)
C(36)	3408(2)	3276(2)	5000(2)	36(1)
N(1)	2846(3)	3677(2)	-110(2)	42(1)
N(2)	-5620(3)	4162(3)	3929(2)	70(1)
N(3)	-479(3)	1044(3)	1196(2)	63(1)

N(4)	3736(3)	1702(4)	3889(2)	71(2)
N(5)	-5000	5000	5000	164(7)

**Tabelle 62.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ )  
von  $\{[\text{Cs}(18\text{-K-6})]_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb(1)	29(1)	18(1)	28(1)	1(1)	3(1)	3(1)
Sb(2)	24(1)	35(1)	20(1)	4(1)	0(1)	3(1)
Sb(3)	22(1)	23(1)	22(1)	-3(1)	1(1)	-4(1)
Sb(4)	20(1)	28(1)	22(1)	-3(1)	1(1)	2(1)
Sb(5)	27(1)	24(1)	23(1)	-7(1)	-1(1)	-3(1)
Sb(6)	23(1)	19(1)	25(1)	-1(1)	-2(1)	4(1)
Sb(7)	26(1)	22(1)	23(1)	2(1)	0(1)	-4(1)
Cs(1)	23(1)	23(1)	22(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
Cs(2)	24(1)	33(1)	24(1)	-5(1)	-3(1)	0(1)
Cs(3)	24(1)	24(1)	20(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
O(1)	26(1)	23(1)	44(2)	-6(1)	1(1)	1(1)
O(2)	31(1)	24(1)	44(2)	-5(1)	2(1)	-7(1)
O(3)	44(2)	30(1)	27(1)	-3(1)	1(1)	-6(1)
O(4)	31(1)	31(1)	31(1)	2(1)	-2(1)	-6(1)
O(5)	30(1)	23(1)	34(1)	5(1)	-3(1)	-4(1)
O(6)	28(1)	22(1)	27(1)	-3(1)	-1(1)	2(1)
O(7)	29(1)	27(1)	21(1)	-3(1)	-2(1)	0(1)
O(8)	30(1)	28(1)	20(1)	-3(1)	-1(1)	4(1)
O(9)	31(1)	34(1)	25(1)	-6(1)	3(1)	-5(1)
O(10)	31(1)	33(1)	28(1)	-5(1)	-5(1)	-2(1)
O(11)	41(1)	27(1)	30(1)	-1(1)	-2(1)	11(1)
O(12)	39(1)	33(2)	29(1)	1(1)	5(1)	4(1)
O(13)	24(1)	26(1)	49(2)	5(1)	1(1)	-1(1)
O(14)	30(1)	27(1)	36(1)	8(1)	1(1)	-2(1)
O(15)	30(1)	25(1)	28(1)	-3(1)	-2(1)	-4(1)
O(16)	28(1)	22(1)	28(1)	1(1)	0(1)	1(1)
O(17)	31(1)	24(1)	24(1)	2(1)	4(1)	0(1)
O(18)	27(1)	23(1)	30(1)	-3(1)	2(1)	-3(1)
C(1)	38(2)	29(2)	45(2)	-12(2)	3(2)	-9(2)
C(2)	40(2)	47(2)	23(2)	0(2)	-2(1)	-15(2)
C(3)	34(2)	45(2)	25(2)	3(2)	-5(1)	-9(2)
C(4)	38(2)	30(2)	46(2)	7(2)	-9(2)	2(2)
C(5)	43(2)	25(2)	44(2)	8(2)	-11(2)	-1(2)
C(6)	27(2)	21(2)	33(2)	-2(1)	3(1)	-2(1)
C(7)	26(2)	22(2)	29(2)	-5(1)	4(1)	-2(1)
C(8)	31(2)	28(2)	30(2)	1(1)	-6(1)	-3(1)
C(9)	22(2)	32(2)	41(2)	2(2)	-6(1)	1(1)
C(10)	30(2)	23(2)	56(2)	-5(2)	-3(2)	4(1)
C(11)	34(2)	20(2)	52(2)	2(2)	4(2)	-1(1)
C(12)	32(2)	24(2)	53(2)	-4(2)	3(2)	-8(2)
C(13)	27(2)	30(2)	24(2)	0(1)	-5(1)	-1(1)
C(14)	28(2)	34(2)	23(2)	-1(1)	-1(1)	-3(1)
C(15)	38(2)	36(2)	25(2)	-8(1)	2(1)	-4(2)
C(16)	39(2)	34(2)	24(2)	-8(1)	-2(1)	-5(2)
C(17)	29(2)	30(2)	34(2)	-10(2)	-3(1)	3(1)
C(18)	41(2)	29(2)	36(2)	-4(2)	-1(2)	13(2)
C(19)	62(3)	34(2)	38(2)	7(2)	-6(2)	11(2)
C(20)	58(3)	32(2)	34(2)	9(2)	5(2)	4(2)
C(21)	35(2)	38(2)	23(2)	1(1)	4(1)	5(2)
C(22)	31(2)	36(2)	21(2)	-1(1)	-2(1)	5(1)
C(23)	29(3)	30(3)	40(2)	-4(1)	-3(3)	-7(6)
C(24)	27(2)	27(2)	24(2)	-4(1)	1(1)	1(1)
C(25)	33(2)	28(2)	35(2)	10(2)	-4(1)	-8(2)
C(26)	36(2)	22(2)	33(2)	5(1)	-6(1)	-6(1)

C(27)	40(2)	22(2)	23(2)	0(1)	-2(1)	5(1)
C(28)	30(2)	28(2)	26(2)	2(1)	-1(1)	7(1)
C(29)	27(2)	33(2)	34(2)	-5(2)	5(1)	-1(1)
C(30)	36(2)	32(2)	27(2)	0(1)	8(1)	-7(2)
C(31)	30(2)	27(2)	31(2)	5(1)	-1(1)	-6(1)
C(32)	31(2)	22(2)	31(2)	-1(1)	-3(1)	-7(1)
C(33)	34(2)	25(2)	40(2)	-3(2)	7(2)	3(1)
C(34)	30(2)	27(2)	53(2)	4(2)	6(2)	6(1)
C(35)	24(2)	33(2)	49(2)	2(2)	0(2)	-3(1)
C(36)	29(2)	36(2)	43(2)	2(2)	6(2)	-7(2)
N(1)	54(2)	33(2)	41(2)	2(2)	7(2)	-4(2)
N(2)	73(3)	80(4)	57(3)	9(3)	27(2)	33(3)
N(3)	76(3)	59(3)	53(3)	-9(2)	2(2)	-22(2)
N(4)	34(2)	97(4)	83(4)	-14(3)	-1(2)	-7(2)
N(5)	184(1)	90(8)	211(1)	47(9)	-135(3)	-85(8)

**Tabelle 63.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $\{[\text{Cs}(18\text{-K-6})]_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2343	950	731	45
H(1B)	1378	632	789	45
H(2A)	813	1853	450	44
H(2B)	1781	2161	390	44
H(3A)	730	3191	501	41
H(3B)	605	2881	1081	41
H(4A)	1143	4085	1427	46
H(4B)	1255	4399	846	46
H(5A)	2788	4520	1025	45
H(5B)	2236	5082	1386	45
H(6A)	3351	5067	2045	32
H(6B)	3927	4510	1696	32
H(7A)	4250	4385	2620	31
H(7B)	3301	4033	2685	31
H(8A)	4062	2906	3012	36
H(8B)	4999	3200	2850	36
H(9A)	5028	2133	2229	38
H(9B)	5054	1854	2824	38
H(10A)	4348	618	2567	44
H(10B)	4428	931	1983	44
H(11A)	3262	-7	2090	42
H(11B)	2781	633	2430	42
H(12A)	1640	556	1718	44
H(12B)	2245	-24	1404	44
H(13A)	-3653	4782	2093	33
H(13B)	-4308	4065	2141	33
H(14A)	-3300	3954	1419	34
H(14B)	-2549	3828	1852	34
H(15A)	-2302	2501	1577	39
H(15B)	-2982	2683	1113	39
H(16A)	-3882	1664	1438	38
H(16B)	-2981	1350	1231	38
H(17A)	-3242	238	1821	37
H(17B)	-4084	664	2030	37
H(18A)	-3451	-219	2654	42
H(18B)	-2613	324	2682	42
H(19A)	-2831	579	3593	54
H(19B)	-3640	0	3560	54
H(20A)	-4551	1059	3799	50
H(20B)	-3864	833	4250	50
H(21A)	-4035	2167	4566	38
H(21B)	-4657	2381	4080	38
H(22A)	-3878	3491	4438	35

H(22B)	-3005	3102	4240	35
H(24A)	-4335	4527	3043	31
H(24B)	-3494	5069	3037	31
H(25A)	2304	4323	4707	39
H(25B)	3044	4731	5056	39
H(26A)	2040	4798	5758	36
H(26B)	1754	5322	5268	36
H(27A)	241	5182	5570	34
H(27B)	603	4645	6035	34
H(28A)	-875	4369	5809	34
H(28B)	-577	4098	5245	34
H(29A)	-1215	2878	5450	37
H(29B)	-1396	3109	6040	37
H(30A)	-387	2095	6311	38
H(30B)	-1252	1770	6034	38
H(31A)	-517	603	5683	35
H(31B)	237	903	6070	35
H(32A)	761	81	5392	34
H(32B)	463	728	4977	34
H(33A)	1997	834	4751	39
H(33B)	2235	207	5193	39
H(34A)	3076	1188	5642	44
H(34B)	3456	982	5085	44
H(35A)	4094	2253	5055	42
H(35B)	3684	2506	5595	42
H(36A)	3945	3585	5018	43
H(36B)	3218	3237	4631	43
AH1A	2440	3596	176	500
AH1B	3462	3526	-97	500
AH1C	2607	3310	-367	500
AH2A	-5766	4685	3789	500
AH2B	-5102	3978	3745	500
AH2C	-5560	3596	3945	500
AH3A	-1104	1149	1205	500
AH3B	-390	1607	1202	500
AH3C	-597	1326	1518	500
AH4A	3437	1317	4106	500
AH4B	3445	2210	3855	500
AH4C	4345	1657	4028	500

**Tabelle 64.** Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ )  
von  $\{[\text{Cs}(18\text{-K-6})]_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$

### 5.1.12 $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4(18\text{-K-6})]\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	2323(1)	4607(1)	7432(1)	28(1)
O(1)	5048(1)	7906(1)	8717(1)	35(1)
O(2)	3664(1)	8677(1)	7240(1)	32(1)
O(3)	1558(1)	8614(1)	7114(1)	33(1)
O(4)	782(1)	7490(1)	7401(1)	35(1)
O(5)	2188(1)	6688(1)	8837(1)	33(1)
O(6)	4293(1)	6752(1)	8954(1)	32(1)
C(1)	1885(1)	3715(1)	6765(2)	30(1)
C(2)	1288(2)	3649(1)	5667(2)	43(1)
C(3)	1063(2)	3099(1)	5164(2)	49(1)
C(4)	1443(2)	2599(1)	5748(2)	41(1)
C(5)	2032(2)	2649(1)	6830(2)	36(1)
C(6)	2245(1)	3198(1)	7326(2)	31(1)
C(7)	2869(1)	4373(1)	9210(2)	27(1)

C(8)	2338(1)	4018(1)	9751(2)	31(1)
C(9)	2649(2)	3930(1)	10884(2)	33(1)
C(10)	3527(2)	4190(1)	11533(2)	34(1)
C(11)	4082(1)	4534(1)	11025(2)	32(1)
C(12)	3756(1)	4624(1)	9889(2)	29(1)
C(13)	813(1)	4878(1)	7525(2)	28(1)
C(14)	604(2)	5048(1)	8496(2)	30(1)
C(15)	-330(2)	5267(1)	8496(2)	36(1)
C(16)	-1093(2)	5317(1)	7519(2)	40(1)
C(17)	-920(2)	5146(1)	6543(2)	47(1)
C(18)	19(2)	4930(1)	6554(2)	40(1)
C(19)	5248(2)	6967(1)	9578(2)	34(1)
C(20)	5623(2)	7381(1)	8865(2)	37(1)
C(21)	5324(2)	8313(1)	8012(2)	41(1)
C(22)	4654(2)	8839(1)	7863(2)	41(1)
C(23)	2990(2)	9159(1)	7041(2)	41(1)
C(24)	1961(2)	8956(1)	6405(2)	36(1)
C(25)	562(2)	8430(1)	6567(2)	40(1)
C(26)	223(2)	8020(1)	7301(2)	40(1)
C(27)	541(2)	7087(1)	8142(2)	40(1)
C(28)	1178(2)	6550(1)	8230(2)	42(1)
C(29)	2836(2)	6197(1)	8922(2)	38(1)
C(30)	3866(2)	6369(1)	9589(2)	37(1)
N(1)	2960(1)	6996(1)	4236(1)	31(1)
N(2)	2817(1)	7318(1)	6764(1)	33(1)
N(3)	1563(2)	6125(1)	5314(2)	57(1)
N(4)	4004(2)	6091(1)	6509(2)	58(1)
N(5)	3817(2)	4807(2)	4867(3)	87(1)
N(6)	3425(4)	3476(2)	4065(3)	122(2)
Li(1)	2853(3)	6654(2)	5676(3)	31(1)

**Tabelle 65.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ )

von  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	27(1)	28(1)	29(1)	1(1)	9(1)	-4(1)
O(1)	29(1)	40(1)	39(1)	2(1)	16(1)	2(1)
O(2)	31(1)	29(1)	38(1)	-2(1)	11(1)	-5(1)
O(3)	30(1)	37(1)	32(1)	5(1)	9(1)	3(1)
O(4)	30(1)	39(1)	40(1)	5(1)	16(1)	4(1)
O(5)	32(1)	27(1)	42(1)	2(1)	13(1)	1(1)
O(6)	30(1)	38(1)	29(1)	4(1)	10(1)	2(1)
C(1)	26(1)	32(1)	34(1)	-1(1)	10(1)	-2(1)
C(2)	50(1)	36(1)	38(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
C(3)	56(2)	45(1)	38(1)	-10(1)	1(1)	-1(1)
C(4)	38(1)	37(1)	50(1)	-11(1)	14(1)	-2(1)
C(5)	32(1)	31(1)	48(1)	-1(1)	15(1)	3(1)
C(6)	24(1)	33(1)	36(1)	-3(1)	9(1)	1(1)
C(7)	23(1)	26(1)	31(1)	1(1)	6(1)	0(1)
C(8)	23(1)	31(1)	37(1)	2(1)	5(1)	-3(1)
C(9)	32(1)	31(1)	37(1)	5(1)	13(1)	2(1)
C(10)	35(1)	35(1)	32(1)	1(1)	8(1)	8(1)
C(11)	26(1)	31(1)	36(1)	-6(1)	2(1)	2(1)
C(12)	22(1)	26(1)	38(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
C(13)	29(1)	23(1)	31(1)	5(1)	6(1)	-2(1)
C(14)	32(1)	27(1)	31(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
C(15)	38(1)	30(1)	42(1)	3(1)	18(1)	-1(1)
C(16)	31(1)	40(1)	51(1)	13(1)	14(1)	5(1)

C(17)	34(1)	62(2)	40(1)	15(1)	4(1)	10(1)
C(18)	36(1)	54(1)	28(1)	8(1)	7(1)	3(1)
C(19)	31(1)	38(1)	33(1)	-2(1)	9(1)	6(1)
C(20)	26(1)	43(1)	43(1)	-7(1)	12(1)	3(1)
C(21)	28(1)	51(1)	44(1)	5(1)	14(1)	-6(1)
C(22)	36(1)	41(1)	45(1)	2(1)	9(1)	-14(1)
C(23)	44(1)	27(1)	51(1)	0(1)	14(1)	-2(1)
C(24)	40(1)	30(1)	38(1)	6(1)	12(1)	4(1)
C(25)	27(1)	46(1)	46(1)	9(1)	7(1)	8(1)
C(26)	27(1)	45(1)	52(1)	6(1)	16(1)	8(1)
C(27)	31(1)	43(1)	50(1)	7(1)	18(1)	-2(1)
C(28)	36(1)	35(1)	57(2)	2(1)	15(1)	-7(1)
C(29)	43(1)	28(1)	49(1)	3(1)	24(1)	4(1)
C(30)	40(1)	35(1)	40(1)	10(1)	19(1)	10(1)
N(1)	32(1)	34(1)	29(1)	0(1)	12(1)	-1(1)
N(2)	35(1)	34(1)	32(1)	-2(1)	15(1)	1(1)
N(3)	57(1)	56(1)	52(1)	3(1)	9(1)	-20(1)
N(4)	62(1)	64(1)	39(1)	-1(1)	2(1)	27(1)
N(5)	67(2)	98(2)	88(2)	34(2)	9(2)	-2(2)
N(6)	211(4)	95(3)	55(2)	20(2)	28(2)	-4(3)
Li(1)	37(2)	31(2)	27(2)	2(1)	10(1)	-1(1)

**Tabelle 66.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2757	7365	4179	46
H(1B)	2578	6791	3674	46
H(1C)	3593	6980	4226	46
H(2A)	3016	7649	6529	49
H(2B)	3223	7230	7427	49
H(2C)	2197	7360	6804	49
H(3A)	1054	6331	5405	85
H(3B)	1676	5819	5764	85
H(3C)	1414	6002	4620	85
H(4A)	4449	6060	6135	86
H(4B)	3751	5740	6569	86
H(4C)	4302	6232	7178	86
H(2)	1033	3980	5259	52
H(3)	660	3071	4440	59
H(4)	1305	2234	5417	49
H(5)	2287	2316	7231	44
H(6)	2640	3220	8055	37
H(8)	1755	3837	9334	37
H(9)	2272	3696	11210	39
H(10)	3736	4135	12291	41
H(11)	4675	4704	11445	39
H(12)	4136	4858	9569	35
H(14)	1103	5015	9162	36
H(15)	-438	5379	9155	43
H(16)	-1714	5463	7517	48
H(17)	-1428	5176	5881	56
H(18)	119	4817	5891	48
H(19A)	5712	6645	9811	41
H(19B)	5192	7168	10229	41
H(20A)	6323	7468	9212	44
H(20B)	5561	7202	8155	44
H(21A)	5261	8133	7303	49
H(21B)	6015	8429	8331	49
H(22A)	4651	8988	8576	50
H(22B)	4901	9143	7481	50

H(23A)	3215	9457	6626	44
H(23B)	2974	9327	7736	49
H(24A)	1534	9290	6134	43
H(24B)	1995	8724	5778	43
H(25A)	541	8237	5882	48
H(25B)	121	8766	6398	48
H(26A)	327	8195	8021	48
H(26B)	-484	7939	6991	48
H(27A)	-160	6981	7873	48
H(27B)	660	7265	8861	48
H(28A)	927	6243	8601	51
H(28B)	1154	6414	7500	51
H(29A)	2841	6072	8194	45
H(29B)	2601	5874	9275	45

**Tabelle 67.** Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $\{\text{Li}(\text{NH}_3)_4\}(\text{18-K-6})\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$

### 5.1.13 [K(18-K-6)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]P(H)Ph

	x	y	z	U(eq)
K(1)	2691(1)	1130(1)	1178(1)	23(1)
P(1)	7626(1)	2590(1)	1245(1)	33(1)
O(1)	4423(1)	1302(1)	3199(1)	28(1)
O(2)	3003(1)	2539(1)	2224(1)	28(1)
O(3)	1673(1)	2387(1)	39(1)	28(1)
O(4)	988(1)	928(1)	-800(1)	25(1)
O(5)	2513(1)	-248(1)	192(1)	26(1)
O(6)	3660(1)	-91(1)	2397(1)	28(1)
C(1)	7863(1)	3384(1)	476(1)	25(1)
C(2)	8156(1)	4097(1)	893(1)	28(1)
C(3)	8375(2)	4675(1)	262(2)	36(1)
C(4)	8301(2)	4579(1)	-825(2)	41(1)
C(5)	7986(2)	3893(1)	-1264(1)	38(1)
C(6)	7772(1)	3309(1)	-633(1)	31(1)
C(7)	1331(1)	333(1)	-1395(1)	31(1)
C(8)	1454(1)	-347(1)	-724(1)	30(1)
C(9)	2584(2)	-836(1)	934(1)	31(1)
C(10)	3785(2)	-740(1)	1819(1)	32(1)
C(11)	4786(2)	16(1)	3254(1)	35(1)
C(12)	4592(2)	678(1)	3881(1)	35(1)
C(13)	4319(1)	1961(1)	3766(1)	33(1)
C(14)	4215(2)	2593(1)	3014(2)	34(1)
C(15)	2816(2)	3122(1)	1475(1)	35(1)
C(16)	1530(2)	3008(1)	675(1)	33(1)
C(17)	465(1)	2189(1)	-688(1)	29(1)
C(18)	742(1)	1591(1)	-1401(1)	29(1)
N(1)	5308(1)	1106(1)	913(1)	39(1)
N(2)	726(1)	1415(1)	2356(1)	36(1)

**Tabelle 68.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $[\text{K}(\text{18-K-6})(\text{NH}_3)_2]\text{P}(\text{H})\text{Ph}$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K(1)	24(1)	22(1)	22(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
P(1)	34(1)	27(1)	34(1)	3(1)	3(1)	-3(1)
O(1)	28(1)	36(1)	20(1)	-3(1)	4(1)	-4(1)
O(2)	28(1)	26(1)	31(1)	-4(1)	8(1)	-7(1)
O(3)	28(1)	25(1)	31(1)	-1(1)	8(1)	2(1)
O(4)	27(1)	28(1)	20(1)	0(1)	5(1)	1(1)
O(5)	27(1)	22(1)	29(1)	-3(1)	5(1)	-4(1)
O(6)	28(1)	27(1)	27(1)	4(1)	2(1)	2(1)
C(1)	18(1)	28(1)	26(1)	1(1)	2(1)	4(1)
C(2)	24(1)	30(1)	28(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(3)	30(1)	31(1)	45(1)	6(1)	5(1)	-2(1)
C(4)	28(1)	50(1)	46(1)	21(1)	10(1)	3(1)
C(5)	25(1)	63(1)	26(1)	8(1)	7(1)	11(1)
C(6)	23(1)	40(1)	28(1)	-4(1)	4(1)	7(1)
C(7)	29(1)	40(1)	22(1)	-9(1)	5(1)	0(1)
C(8)	27(1)	30(1)	32(1)	-13(1)	6(1)	-3(1)
C(9)	35(1)	20(1)	39(1)	-2(1)	12(1)	-3(1)
C(10)	33(1)	24(1)	40(1)	6(1)	9(1)	5(1)
C(11)	30(1)	41(1)	29(1)	11(1)	-3(1)	2(1)
C(12)	32(1)	48(1)	21(1)	6(1)	-1(1)	-6(1)
C(13)	25(1)	47(1)	24(1)	-13(1)	3(1)	-6(1)
C(14)	28(1)	35(1)	38(1)	-15(1)	8(1)	-11(1)
C(15)	50(1)	22(1)	37(1)	-4(1)	19(1)	-7(1)
C(16)	47(1)	22(1)	35(1)	4(1)	17(1)	5(1)
C(17)	25(1)	30(1)	31(1)	10(1)	6(1)	3(1)
C(18)	26(1)	37(1)	21(1)	8(1)	1(1)	-2(1)
N(1)	32(1)	46(1)	40(1)	-2(1)	13(1)	-7(1)
N(2)	31(1)	38(1)	38(1)	-11(1)	9(1)	-8(1)

**Tabelle 69.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]\text{P}(\text{H})\text{Ph}$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5373	776	403	58
H(1B)	5862	979	1538	58
H(1C)	5526	1556	714	58
H(2A)	14	1623	1919	53
H(2B)	1057	1722	2904	53
H(2C)	486	988	2617	53
H(1)	7716	2891	2092	54(6)
H(2)	8202	4180	1626	33
H(3)	8579	5142	572	43
H(4)	8462	4974	-1253	49
H(5)	7916	3820	-2003	45
H(6)	7558	2846	-955	37
H(7A)	2173	436	-1590	37
H(7B)	647	264	-2058	37
H(8A)	627	-436	-498	36
H(8B)	1629	-773	-1140	36
H(9A)	2630	-1307	570	37
H(9B)	1790	-838	1225	37
H(10A)	3888	-1166	2302	39
H(10B)	4572	-708	1522	39
H(11A)	5576	80	2966	42
H(11B)	4920	-417	3723	42
H(12A)	3809	613	4177	42
H(12B)	5363	748	4479	42
H(13A)	5100	2019	4358	39
H(13B)	3533	1941	4068	39
H(14A)	4240	3056	3410	41
H(14B)	4963	2588	2666	41
H(15A)	3546	3133	1108	42

H(15B)	2801	3592	1846	42
H(16A)	816	2923	1046	40
H(16B)	1309	3445	219	40
H(17A)	92	2617	-1119	34
H(17B)	-178	2019	-288	34
H(18A)	-18	1527	-2010	35
H(18B)	1516	1720	-1681	35

**Tabelle 70.** Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von  $[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]\text{P}(\text{H})\text{Ph}$

### 5.1.14 $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]\text{BiPh}_2$

	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	6854(1)	8444(1)	8321(1)	32(1)
K(1)	2985(1)	8662(1)	5443(1)	25(1)
O(1)	2144(3)	6915(2)	5722(2)	37(1)
O(2)	1109(3)	8125(3)	4636(2)	35(1)
O(3)	4064(3)	8908(2)	4193(2)	31(1)
O(4)	5058(3)	8005(2)	5478(2)	30(1)
O(5)	2941(3)	9315(2)	6924(2)	30(1)
O(6)	2356(3)	10526(2)	5703(2)	28(1)
C(1)	7280(4)	9109(3)	9443(2)	29(1)
C(2)	8230(4)	8999(4)	9863(3)	37(1)
C(3)	8400(4)	9397(4)	10561(3)	41(1)
C(4)	7641(4)	9907(4)	10862(3)	39(1)
C(5)	6690(4)	10009(3)	10455(3)	34(1)
C(6)	6522(4)	9615(3)	9756(2)	32(1)
C(7)	8455(4)	8399(3)	7941(2)	30(1)
C(8)	8661(4)	7695(3)	7427(2)	35(1)
C(9)	9587(5)	7671(4)	7115(3)	43(1)
C(10)	10337(4)	8348(4)	7295(3)	42(1)
C(11)	10153(4)	9047(4)	7800(3)	38(1)
C(12)	9232(4)	9071(3)	8121(2)	32(1)
C(13)	3696(4)	7881(3)	7434(2)	35(1)
C(14)	3753(4)	8954(3)	7438(2)	32(1)
C(15)	2833(4)	10322(3)	6989(2)	30(1)
C(16)	2014(4)	10662(3)	6412(2)	31(1)
C(17)	1734(4)	11055(3)	5154(3)	37(1)
C(18)	2126(4)	10894(4)	4414(3)	37(1)
C(19)	2703(4)	9793(4)	3539(2)	38(1)
C(20)	3848(4)	9738(4)	3756(2)	34(1)
C(21)	5145(4)	8724(4)	4308(3)	34(1)
C(22)	5341(4)	7839(4)	4753(2)	35(1)
C(23)	5363(4)	7221(4)	5947(3)	36(1)
C(24)	5039(4)	7407(4)	6709(3)	36(1)
C(25)	3481(5)	6489(3)	6657(3)	39(1)
C(26)	2337(5)	6478(4)	6422(3)	41(1)
C(27)	1135(5)	6731(4)	5382(3)	43(1)
C(28)	1047(5)	7117(4)	4618(3)	43(1)
C(29)	909(4)	8518(4)	3914(3)	40(1)
C(30)	1025(4)	9588(4)	3951(3)	42(1)
N(1)	3929(3)	7453(3)	6733(2)	30(1)
N(2)	2096(3)	9898(3)	4167(2)	32(1)

**Tabelle 71.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von  $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]\text{BiPh}_2$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(1)	33(1)	36(1)	29(1)	0(1)	3(1)	-3(1)
K(1)	25(1)	26(1)	24(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
O(1)	39(2)	33(2)	40(2)	2(1)	5(2)	-10(2)
O(2)	34(2)	43(2)	28(2)	-7(1)	0(1)	-7(2)
O(3)	27(2)	37(2)	30(2)	3(1)	8(1)	-3(1)
O(4)	32(2)	31(2)	29(2)	-2(1)	8(1)	6(1)
O(5)	30(2)	27(2)	31(1)	-5(1)	0(1)	3(1)
O(6)	31(2)	29(2)	25(1)	-1(1)	3(1)	7(1)
C(1)	32(3)	28(2)	27(2)	4(2)	3(2)	-3(2)
C(2)	39(3)	39(3)	32(2)	0(2)	2(2)	3(2)
C(3)	33(3)	59(3)	30(2)	-1(2)	-3(2)	2(2)
C(4)	44(3)	46(3)	27(2)	-2(2)	7(2)	-6(2)
C(5)	35(3)	34(2)	34(2)	-3(2)	11(2)	-3(2)
C(6)	31(3)	33(2)	31(2)	3(2)	3(2)	-4(2)
C(7)	35(2)	32(2)	22(2)	6(2)	1(2)	2(2)
C(8)	45(3)	32(2)	27(2)	4(2)	6(2)	-2(2)
C(9)	58(4)	38(3)	34(2)	2(2)	14(2)	11(2)
C(10)	37(3)	52(3)	37(2)	11(2)	10(2)	14(3)
C(11)	30(3)	44(3)	39(2)	8(2)	-2(2)	1(2)
C(12)	35(3)	35(2)	25(2)	2(2)	1(2)	4(2)
C(13)	43(3)	38(2)	23(2)	2(2)	3(2)	8(2)
C(14)	33(3)	40(2)	23(2)	-3(2)	-2(2)	6(2)
C(15)	38(3)	26(2)	28(2)	-2(2)	7(2)	-2(2)
C(16)	35(3)	26(2)	32(2)	-1(2)	10(2)	4(2)
C(17)	43(3)	30(2)	37(2)	4(2)	1(2)	8(2)
C(18)	42(3)	36(2)	34(2)	9(2)	1(2)	6(2)
C(19)	41(3)	50(3)	22(2)	8(2)	2(2)	1(2)
C(20)	40(3)	40(2)	22(2)	4(2)	6(2)	-4(2)
C(21)	27(3)	44(3)	32(2)	-1(2)	11(2)	-1(2)
C(22)	34(3)	41(3)	32(2)	-5(2)	8(2)	8(2)
C(23)	35(3)	35(2)	38(2)	1(2)	6(2)	12(2)
C(24)	41(3)	33(2)	32(2)	5(2)	2(2)	11(2)
C(25)	56(3)	20(2)	43(2)	7(2)	11(2)	3(2)
C(26)	59(4)	26(2)	40(2)	5(2)	18(2)	-5(2)
C(27)	41(3)	46(3)	42(3)	-6(2)	9(2)	-19(2)
C(28)	46(3)	49(3)	34(2)	-13(2)	2(2)	-21(3)
C(29)	29(3)	57(3)	31(2)	-7(2)	-5(2)	-3(2)
C(30)	33(3)	60(3)	31(2)	0(2)	-4(2)	8(2)
N(1)	38(2)	25(2)	26(2)	2(1)	4(2)	6(2)
N(2)	29(2)	40(2)	25(2)	3(2)	0(2)	3(2)

**Tabelle 72.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]\text{BiPh}_2$

	x	y	z	U(eq)
H(2)	8762	8649	9671	44
H(3)	9048	9317	10835	50
H(4)	7766	10181	11335	47
H(5)	6156	10346	10654	40
H(6)	5871	9695	9486	38
H(8)	8157	7226	7291	42
H(9)	9704	7185	6774	51
H(10)	10964	8335	7077	50
H(11)	10661	9515	7929	46
H(12)	9129	9552	8468	38
H(13A)	4186	7630	7833	42
H(13B)	2999	7685	7535	42
H(14A)	3675	9199	7934	39
H(14B)	4427	9165	7297	39
H(15A)	3492	10638	6925	36
H(15B)	2639	10483	7481	36
H(16A)	1372	10302	6448	37

H(16B)	1872	11345	6488	37
H(17A)	1764	11741	5276	44
H(17B)	1012	10844	5138	44
H(18A)	1712	11284	4046	45
H(18B)	2842	11123	4437	45
H(19A)	2559	10339	3205	45
H(19B)	2481	9208	3268	45
H(20A)	4218	9706	3313	41
H(20B)	4081	10313	4036	41
H(21A)	5497	9269	4566	41
H(21B)	5424	8649	3831	41
H(22A)	4933	7306	4523	42
H(22B)	6075	7666	4776	42
H(23A)	6116	7139	5976	43
H(23B)	5037	6629	5746	43
H(24A)	5319	6896	7041	43
H(24B)	5346	8015	6893	43
H(25A)	3610	6154	7131	47
H(25B)	3836	6131	6293	47
H(26A)	2084	5815	6398	49
H(26B)	1969	6827	6783	49
H(27A)	621	7038	5664	51
H(27B)	1002	6038	5371	51
H(28A)	1605	6857	4353	52
H(28B)	385	6919	4355	52
H(29A)	205	8351	3708	47
H(29B)	1396	8249	3591	47
H(30B)	577	9842	4308	50
H(30A)	791	9861	3467	50

**Tabelle 73.** Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von [K(2,2,2-crypt)]BiPh<sub>2</sub>

### 5.1.15 [Rb(18-K-6)]BiPh<sub>2</sub> · 2NH<sub>3</sub>

	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	6682(1)	2179(1)	1010(1)	34(1)
Rb(1)	4315(1)	617(1)	1858(1)	25(1)
O(1)	3027(3)	-1937(5)	2039(2)	26(1)
O(2)	2318(3)	387(5)	1220(2)	27(1)
O(3)	4584(3)	4063(5)	2174(2)	28(1)
O(4)	4240(3)	-938(5)	3052(2)	27(1)
O(5)	3404(3)	3092(5)	1150(2)	31(1)
O(6)	5328(3)	1735(5)	2969(2)	27(1)
C(1)	6883(4)	-262(8)	1325(3)	28(1)
C(2)	6834(4)	-676(8)	1921(3)	28(1)
C(3)	6910(5)	-2186(9)	2110(3)	33(1)
C(4)	7033(5)	-3345(8)	1718(3)	30(1)
C(5)	7064(4)	-2981(8)	1127(3)	29(1)
C(6)	7001(5)	-1490(9)	939(3)	30(1)
C(7)	8019(4)	2232(7)	582(2)	22(1)
C(8)	8780(4)	1172(8)	685(3)	25(1)
C(9)	9620(5)	1345(8)	448(3)	28(1)
C(10)	9772(5)	2594(8)	92(3)	30(2)
C(11)	9040(5)	3651(8)	-24(3)	27(1)
C(12)	8191(5)	3487(8)	212(3)	28(1)
C(13)	5533(5)	4108(8)	2490(3)	27(1)
C(14)	5544(4)	3306(8)	3071(3)	26(1)
C(15)	5351(5)	891(8)	3502(3)	29(1)

C(16)	5192(5)	-740(8)	3364(3)	31(2)
C(17)	4046(5)	-2501(7)	2927(3)	28(2)
C(18)	3055(5)	-2632(8)	2605(3)	29(1)
C(19)	2090(4)	-1944(8)	1718(3)	26(1)
C(20)	2121(5)	-1177(8)	1129(3)	27(1)
C(21)	2411(5)	1141(8)	673(3)	27(1)
C(22)	2519(5)	2813(9)	785(3)	31(1)
C(23)	3548(5)	4670(8)	1295(3)	30(1)
C(24)	4531(5)	4840(8)	1624(3)	31(2)
N(1)	4596(5)	-1086(9)	709(3)	45(2)
N(2)	4679(14)	4870(30)	59(9)	86(7)

**Tabelle 74.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ )  
von  $[\text{Rb}(18\text{-K-6})]\text{BiPh}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(1)	36(1)	31(1)	38(1)	5(1)	11(1)	9(1)
Rb(2)	28(1)	26(1)	20(1)	0(1)	-4(1)	-1(1)
O(1)	25(2)	32(3)	20(2)	4(2)	-2(2)	-2(2)
O(2)	37(2)	26(3)	18(2)	1(2)	-2(2)	2(2)
O(3)	28(2)	28(3)	25(2)	5(2)	-2(2)	-4(2)
O(4)	25(2)	27(3)	28(2)	2(2)	-3(2)	2(2)
O(5)	34(2)	28(3)	27(2)	1(2)	-8(2)	2(2)
O(6)	32(2)	28(3)	20(2)	0(2)	-2(2)	-2(2)
C(1)	23(3)	29(4)	31(3)	1(3)	-2(3)	5(3)
C(2)	25(3)	35(4)	22(3)	0(3)	1(2)	0(3)
C(3)	30(3)	36(4)	33(3)	4(3)	5(3)	-4(3)
C(4)	30(3)	28(4)	32(3)	0(3)	1(3)	-6(3)
C(5)	23(3)	33(4)	31(3)	-7(3)	3(2)	1(3)
C(6)	28(3)	36(4)	25(3)	-1(3)	0(3)	1(3)
C(7)	28(3)	21(3)	16(3)	-4(2)	-4(2)	3(3)
C(8)	28(3)	23(3)	22(3)	-3(2)	-1(2)	1(3)
C(9)	25(3)	30(4)	27(3)	-4(3)	-6(2)	5(3)
C(10)	29(3)	30(4)	30(3)	-7(3)	2(3)	-7(3)
C(11)	31(3)	29(4)	19(3)	0(3)	-3(2)	-7(3)
C(12)	35(4)	23(4)	25(3)	0(3)	-2(3)	1(3)
C(13)	29(3)	24(4)	27(3)	-2(3)	4(3)	0(3)
C(14)	22(3)	28(4)	28(3)	-6(3)	1(2)	-6(3)
C(15)	22(3)	39(4)	23(3)	7(3)	-2(2)	0(3)
C(16)	31(4)	37(4)	23(3)	1(3)	-4(3)	-2(3)
C(17)	39(4)	24(4)	18(3)	3(2)	-2(3)	6(3)
C(18)	28(3)	30(4)	29(3)	2(3)	5(3)	-3(3)
C(19)	21(3)	27(4)	30(3)	-3(3)	0(2)	-4(3)
C(20)	26(3)	27(4)	26(3)	-4(3)	-5(2)	1(3)
C(21)	28(3)	33(4)	18(3)	2(3)	-7(2)	-1(3)
C(22)	39(4)	34(4)	19(3)	7(3)	-5(3)	3(3)
C(23)	31(3)	24(4)	34(3)	3(3)	3(3)	2(3)
C(24)	39(4)	25(4)	28(3)	2(3)	2(3)	-1(3)
N(1)	32(3)	66(5)	34(3)	-7(3)	-1(3)	2(3)
N(2)	100(2)	102(3)	63(11)	34(10)	31(11)	55(16)

**Tabelle 75.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $[\text{Rb}(18\text{-K-6})]\text{BiPh}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(2)	6750	79	2193	33
H(3)	6877	-2416	2503	39
H(4)	7093	-4347	1846	36
H(5)	7129	-3751	857	35
H(6)	7037	-1282	544	36
H(8)	8709	330	921	30
H(9)	10096	618	527	34
H(10)	10343	2713	-61	36
H(11)	9120	4480	-265	32
H(12)	7719	4217	128	34
H(13A)	5733	5154	2557	32
H(13B)	5973	3617	2260	32
H(14A)	6167	3408	3301	31
H(14B)	5078	3761	3292	31
H(15A)	4861	1260	3724	34
H(15B)	5963	1025	3741	34
H(16A)	5659	-1097	3121	37
H(16B)	5263	-1328	3725	37
H(17A)	4098	-3078	3290	33
H(17B)	4501	-2904	2685	33
H(18A)	2877	-3693	2559	35
H(18B)	2608	-2132	2827	35
H(19A)	1655	-1407	1938	31
H(19B)	1867	-2980	1657	31
H(20A)	2611	-1639	930	33
H(20B)	1515	-1303	883	33
H(21A)	1852	950	390	32
H(21B)	2963	755	512	32
H(22A)	2506	3350	414	37
H(22B)	1995	3180	980	37
H(23A)	3078	5010	1538	36
H(23B)	3484	5277	939	36
H(24A)	4995	4420	1393	37
H(24B)	4676	5907	1692	37
H(1A)	4030	-1307	510	67
H(1B)	4918	-1940	799	67
H(1C)	4919	-499	489	67
H(2C)	4742	4668	443	130
H(2D)	4440	4066	-143	130
H(2E)	4289	5659	-19	130

**Tabelle 76.** Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ )  
von  $[\text{Rb}(18\text{-K-6})]\text{BiPh}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

### 5.1.16 $[\text{K}(18\text{-K-6})]\text{SbPh}_2$

	x	y	z	U(eq)
K(1)	2500	2500	0	26(1)
Sb(1)	0	5857(1)	2500	26(1)
O(1)	2975(1)	5380(2)	426(1)	30(1)
O(2)	1658(1)	4326(2)	589(1)	28(1)
O(3)	1058(1)	1696(2)	226(1)	29(1)
C(1)	-842(2)	4319(3)	2459(2)	24(1)
C(2)	-1605(2)	4725(3)	2052(2)	29(1)
C(3)	-2178(2)	3806(3)	2017(2)	32(1)
C(4)	-2009(2)	2417(3)	2382(2)	32(1)
C(5)	-1253(2)	1993(3)	2801(2)	30(1)

C(6)	-678(2)	2921(3)	2854(2)	25(1)
C(7)	-3776(2)	5504(3)	-894(2)	32(1)
C(8)	2614(2)	6120(3)	933(2)	32(1)
C(9)	1784(2)	5813(3)	474(2)	30(1)
C(10)	876(2)	4033(3)	264(2)	31(1)
C(11)	765(2)	2447(3)	339(2)	34(1)
C(12)	-890(2)	198(3)	301(2)	32(1)

**Tabelle 77.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von  $[\text{K}(18\text{-K-6})]\text{SbPh}_2$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K(1)	27(1)	24(1)	35(1)	4(1)	20(1)	4(1)
Sb(1)	26(1)	22(1)	27(1)	0	10(1)	0
O(1)	32(1)	28(1)	29(1)	4(1)	13(1)	3(1)
O(2)	27(1)	29(1)	28(1)	-2(1)	12(1)	-6(1)
O(3)	26(1)	31(1)	35(1)	-1(1)	18(1)	2(1)
C(1)	22(1)	31(1)	21(1)	-2(1)	11(1)	-2(1)
C(2)	31(2)	30(1)	26(1)	0(1)	12(1)	3(1)
C(3)	23(2)	49(1)	26(1)	-3(1)	11(1)	-1(1)
C(4)	31(2)	41(1)	28(1)	-8(1)	16(1)	-9(1)
C(5)	41(2)	27(1)	26(1)	-2(1)	17(1)	-3(1)
C(6)	26(2)	28(1)	24(1)	-1(1)	12(1)	1(1)
C(7)	32(2)	30(1)	33(1)	1(1)	11(1)	8(1)
C(8)	39(2)	25(1)	31(1)	5(1)	15(1)	0(1)
C(9)	36(2)	27(1)	28(1)	1(1)	14(1)	-8(1)
C(10)	25(2)	41(2)	30(1)	0(1)	14(1)	-7(1)
C(11)	29(2)	45(2)	33(1)	-6(1)	19(1)	-2(1)
C(12)	26(2)	35(1)	37(1)	-4(1)	13(1)	8(1)

**Tabelle 78.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $[\text{K}(18\text{-K-6})]\text{SbPh}_2$

	x	y	z	U(eq)
H(2)	1736	5660	1791	35
H(3)	2685	4127	1743	39
H(4)	2397	1777	2347	38
H(5)	1129	1053	3055	36
H(6)	170	2612	3160	30
H(7A)	3966	5030	1515	39
H(7B)	3922	6529	992	39
H(8A)	2700	7167	930	38
H(8B)	2831	5790	1594	38
H(9A)	1524	6414	762	36
H(9B)	1577	6050	203	36
H(10A)	603	4344	398	37
H(10B)	672	4571	646	37
H(11A)	1031	2137	1002	40
H(11B)	223	2232	119	40
H(12A)	338	55	590	39
H(12B)	1101	243	332	39

**Tabelle 79.** Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von  $[\text{K}(18\text{-K-6})]\text{SbPh}_2$

## 5.2 Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Gasreinigungsstrecke mit Schutzgas-/Vakuumanlage	7
<b>Abbildung 2:</b> Verwendete Reaktionsgefäße, links: Schlenkrohr, rechts: H-Rohr	8
<b>Abbildung 3:</b> Schematische Darstellung einer Ammoniakanlage	9
<b>Abbildung 4:</b> Schematische Darstellung der Einkristallpräparation	10
<b>Abbildung 5:</b> $cyclo-Sn_4Ph_4^{4-}$ in $Cs_6[Sn_4Ph_4](NH_2)_2 \cdot 8NH_3$	15
<b>Abbildung 6:</b> $Sn_2Ph_4^{2-}$ Anion in $[K(18-K-6)(NH_3)_2]_2Sn_2Ph_4$	18
<b>Abbildung 7:</b> Strukturausschnitt der Verbindung $[K(18-K-6)(NH_3)_2]_2Sn_2Ph_4$	20
<b>Abbildung 8:</b> $Sn_2Ph_4^{2-}$ Anion in $[Na(18-K-6)(NH_3)_2]_2Sn_2Ph_4$	24
<b>Abbildung 9:</b> Strukturausschnitt der Verbindung $[Na(18-K-6)(NH_3)_2]_2Sn_2Ph_4$	25
<b>Abbildung 10:</b> $Sn_3Ph_6^{2-}$ Anion in der Verbindung $\{[Ca(NH_3)_7][Sn_3Ph_6]\}_2 \cdot 7NH_3$	29
<b>Abbildung 11:</b> Wasserstoffbrückenbindungen zwischen $[Ca(1)(NH_3)_7]^{2+}$ Kationen und $Sn_3Ph_6^{2-}$ Anionen	31
<b>Abbildung 12:</b> Wasserstoffbrückenbindungen zwischen $[Ca(2)(NH_3)_7]^{2+}$ Kationen und $Sn_3Ph_6^{2-}$ Anionen	31
<b>Abbildung 13:</b> $[Ca(NH_3)_7]^{2+}$ Komplexe in $\{[Ca(NH_3)_7][Sn_3Ph_6]\}_2 \cdot 7NH_3$	33
<b>Abbildung 14:</b> $Sn_3Ph_6^{2-}$ Anion in $[Sr(NH_3)_8]Sn_3Ph_6 \cdot 4NH_3$	36
<b>Abbildung 15:</b> $[Sr(NH_3)_7]^{2+}$ Komplex in $[Sr(NH_3)_8]Sn_3Ph_6 \cdot 4NH_3$	37
<b>Abbildung 16:</b> Strukturausschnitt der Verbindung $[Sr(NH_3)_8]Sn_3Ph_6 \cdot 4NH_3$	38
<b>Abbildung 17:</b> Packungsprinzip von $[Sr(NH_3)_7]^{2+}$ Kationen und $Sn_3Ph_6^{2-}$ Anionen in $[Sr(NH_3)_8]Sn_3Ph_6 \cdot 4NH_3$	39
<b>Abbildung 18:</b> $Sn_6Ph_{12}^{2-}$ Anion in der Verbindung $\{[Li(NH_3)_4]_2(18-K-6)\}Sn_6Ph_{12} \cdot 4NH_3$	42
<b>Abbildung 19:</b> $\{[Li(NH_3)_4]_2(18-K-6)\}^{2+}$ -Komplex in $\{[Li(NH_3)_4]_2(18-K-6)\}Sn_6Ph_{12} \cdot 4NH_3$	43
<b>Abbildung 20:</b> Wasserstoffbrückenbindungen zwischen $\{[Li(NH_3)_4]_2(18-K-6)\}^{2+}$ Kationen und $Sn_6Ph_{12}^{2-}$ Anionen	44
<b>Abbildung 21:</b> Packungsprinzip von $\{[Li(NH_3)_4]_2(18-K-6)\}^{2+}$ Kationen und $Sn_6Ph_{12}^{2-}$ Anionen	45
<b>Abbildung 22:</b> Phenylsubstituierte <i>catena</i> -Polystannide: $Sn_2Ph_4^{2-}$ , $Sn_3Ph_6^{2-}$ , $Sn_6Ph_{12}^{2-}$	48
<b>Abbildung 23:</b> $Sn_4^{4-}$ , $Sn_5^{2-}$ , $Sn_9^{3-/4-}$	51
<b>Abbildung 24:</b> $[Sn_6(M(CO)_5)_6]^{2-}$ in $[Ph_4P]_2[Sn_6(M(CO)_5)_6]$	52
<b>Abbildung 25:</b> schematische Darstellung eines $Pn_7^{3-}$ Anions	52
<b>Abbildung 26:</b> $Sn_7(PhOMe)_6^{4-}$ Ion in der Verbindung $Cs_4Sn_7(PhOMe)_6 \cdot 6NH_3$	55
<b>Abbildung 27:</b> Koordinationssphäre des $Sn_7(PhOMe)_6^{4-}$ Ions in $Cs_4Sn_7(PhOMe)_6 \cdot 6NH_3$	56
<b>Abbildung 28:</b> Strukturausschnitt von $Cs_4Sn_7(PhOMe)_6 \cdot 6NH_3$	57
<b>Abbildung 29:</b> Strukturausschnitt der Verbindung $Cs_4Sn_7(PhOMe)_6 \cdot 6NH_3$	58
<b>Abbildung 30:</b> ELF des $Sn_7H_6^{4-}$ Anions mit $\eta(r) = 0.70$ (links) und $\eta(r) = 0.48$ (rechts)	61
<b>Abbildung 31:</b> Cäsiumkoordinationssphäre des $Sb_2Ph_3^{3-}$ Anions in $[Cs_6(Sb_2Ph)_2] \cdot 11NH_3$	65
<b>Abbildung 32:</b> Das unsubstituierte Sb2 Atom inmitten eines einfach überkappten trigonalen Prismas in $[Cs_6(Sb_2Ph)_2] \cdot 11NH_3$	66
<b>Abbildung 33:</b> Strukturausschnitt von $[Cs_6(Sb_2Ph)_2] \cdot 11NH_3$	67
<b>Abbildung 34:</b> $Sb_3Ph_4^-$ Ion in $\{[Li(NH_3)_4(18-K-6)]\}Sb_3Ph_4 \cdot NH_3$	70
<b>Abbildung 35:</b> Ausschnitt eines $^{\infty}1[Li(NH_3)_4(18-K-6)] \cdot NH_3^+$ -Strangs in $\{[Li(NH_3)_4(18-K-6)]\}Sb_3Ph_4 \cdot NH_3$ entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse	71
<b>Abbildung 36:</b> Strukturausschnitt von $\{[Li(NH_3)_4(18-K-6)]\}Sb_3Ph_4 \cdot NH_3$	72
<b>Abbildung 37:</b> Wasserstoffbrückenbindungen zwischen $Sb_3Ph_4^-$ Anionen und $[Li(NH_3)_4]^+$ Kationen in $\{[Li(NH_3)_4(18-K-6)]\}Sb_3Ph_4 \cdot NH_3$	73
<b>Abbildung 38:</b> phenylierte Polyantimonide $Sb_2Ph_3^{3-}$ und $Sb_3R_4^-$ (R = 'Bu, Ph)	74
<b>Abbildung 39:</b> $Cs^+$ -Koordinationssphäre des $Sn_4^{4-}$ Clusters in $Cs_4Sn_4 \cdot 2NH_3$	78
<b>Abbildung 40:</b> vergleichende Darstellung der $Cs^+$ -Koordinationssphären in $\alpha$ - $CsSn$ (links) und $Cs_4Sn_4 \cdot 2NH_3$ (rechts)	79
<b>Abbildung 41:</b> Strukturausschnitt der Verbindung $Cs_4Sn_4 \cdot 2NH_3$	80
<b>Abbildung 42:</b> Anordnung der $Sn_4^{4-}$ -Tetraeder um die vier kristallographisch unabhängigen $Cs^+$ Kationen in $Cs_4Sn_4 \cdot 2NH_3$	81
<b>Abbildung 43:</b> $K^+$ -Koordinationssphäre des $Sn_4^{4-}$ Clusters in $K_6Sn_4(OH)_2 \cdot 5NH_3$	84
<b>Abbildung 44:</b> quadratisch pyramidale $K^+$ -Koordination der Sauerstoffatome O1 und O2 in $K_6Sn_4(OH)_2 \cdot 5NH_3$	85
<b>Abbildung 45:</b> Strukturausschnitt der Verbindung $K_6Sn_4(OH)_2 \cdot 5NH_3$	86
<b>Abbildung 46:</b> Koordination des Kaliumkations K6 in $K_6Sn_4(OH)_2 \cdot 5NH_3$	86
<b>Abbildung 47:</b> Heptaantimonidanion $Sb_7^{3-}$ in $\{[Cs(18-K-6)]_3Sb_7\}_2 \cdot 9NH_3$	92
<b>Abbildung 48:</b> $[Cs(18-K-6)]_3Sb_7$ -Komplex mit N-H $\cdots$ O Wasserstoffbrückenbindungen	93
<b>Abbildung 49:</b> Strukturausschnitt von $\{[Cs(18-K-6)]_3Sb_7\}_2 \cdot 9NH_3$	94

<b>Abbildung 50:</b> $\text{SnPh}_3^-$ Anion in $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	98
<b>Abbildung 51:</b> Ausschnitt eines ${}_{\infty}^1[\text{Li}(\text{NH}_3)_4(18\text{-K-6})^+]$ -Strangs in $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ entlang der kristallographischen <i>c</i> -Achse .....	99
<b>Abbildung 52:</b> Strukturausschnitt von $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	100
<b>Abbildung 53:</b> Polymere Leiterstruktur in $[\text{M}(\text{P}(\text{H})\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)]_x$ .....	101
<b>Abbildung 54:</b> $[\text{RbP}(\text{H})\text{Dmp}]_4$ Heterocubankäfig in $[\text{RbP}(\text{H})\text{Dmp}]_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (Dmp = 2,6-Dimesitylphenyl) ....	102
<b>Abbildung 55:</b> monomerer $[\text{Cs}(18\text{-K-6})\text{P}(\text{H})\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2]$ -Komplex in $[\text{Cs}(18\text{-K-6})\text{P}(\text{H})\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2] \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ ..	103
<b>Abbildung 56:</b> $\text{P}(\text{H})\text{Ph}^-$ Anion in $[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ .....	106
<b>Abbildung 57:</b> Strukturausschnitt von $[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ .....	107
<b>Abbildung 58:</b> $\text{BiPh}_2^-$ Anion in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]\text{BiPh}_2$ .....	110
<b>Abbildung 59:</b> Darstellung der zentralen Einheit in der Struktur von $[\text{Rb}(18\text{-K-6})]\text{BiPh}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	113
<b>Abbildung 60:</b> Wechselwirkungen zwischen $\text{K}^+$ und dem $\pi$ -Elektronensystem der Phenylsubstituenten in $[\text{K}(18\text{-K-6})]\text{SbPh}_2$ .....	117
<b>Abbildung 61:</b> Strukturausschnitt von $[\text{K}(18\text{-K-6})]\text{SbPh}_2$ .....	118

## 5.3 Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1.</b> Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $[\text{K}(\text{18-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ .....	17
<b>Tabelle 2.</b> Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{K}(\text{18-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ .....	20
<b>Tabelle 3.</b> Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $[\text{Na}(\text{18-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ .....	23
<b>Tabelle 4.</b> Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Na}(\text{18-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ .....	26
<b>Tabelle 5.</b> Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $\{[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{Sn}_3\text{Ph}_6]\}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ .....	28
<b>Tabelle 6.</b> Wasserstoffbrückenbindungen in $\{[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{Sn}_3\text{Ph}_6]\}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ .....	32
<b>Tabelle 7.</b> Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Sn}_3\text{Ph}_6 \cdot 4\text{NH}_3$ .....	35
<b>Tabelle 8.</b> Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Sn}_3\text{Ph}_6 \cdot 4\text{NH}_3$ .....	38
<b>Tabelle 9.</b> Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{18-K-6})\}\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$ .....	41
<b>Tabelle 10.</b> Wasserstoffbrückenbindungen in $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{18-K-6})\}\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$ .....	44
<b>Tabelle 11.</b> Sn-Sn Abstände innerhalb der $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$ , $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$ oder $\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}^{2-}$ - Ionen verschiedener Verbindungen.....	49
<b>Tabelle 12.</b> Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$ .....	54
<b>Tabelle 13.</b> Kenndaten der $\text{As}_7^{3-}$ , $\text{Sb}_7^{3-}$ Anionen verschiedener Ammoniakate und des $\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6^{4-}$ Anions.....	59
<b>Tabelle 14.</b> Population in Elektronen und Varianz der ELF-Bassins von $\text{Sn}_7\text{H}_6^{4-}$ .....	61
<b>Tabelle 15.</b> Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $[\text{Cs}_6(\text{PhSb}_2)]_2 \cdot 11\text{NH}_3$ .....	64
<b>Tabelle 16.</b> Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4(\text{18-K-6})]\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$ .....	69
<b>Tabelle 17.</b> N-H...O, N-H...N Wasserstoffbrückenbindungen in $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4(\text{18-K-6})]\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$ .....	71
<b>Tabelle 18.</b> N-H...Sb Wasserstoffbrückenbindungen in $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4(\text{18-K-6})]\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$ .....	73
<b>Tabelle 19.</b> Sb-Sb Abstände innerhalb substituierter Polyantimonide verschiedener Verbindungen.....	74
<b>Tabelle 20.</b> Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	77
<b>Tabelle 21.</b> Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ .....	83
<b>Tabelle 22.</b> mittlere Intraclusterabstände und die minimalsten Interclusterabstände.....	88
<b>Tabelle 23.</b> Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $\{[\text{Cs}(\text{18-K-6})]_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$ .....	91
<b>Tabelle 24.</b> Wasserstoffbrückenbindungen in $\{[\text{Cs}(\text{18-K-6})]_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$ .....	94
<b>Tabelle 25.</b> Kenngrößen von $\text{Sb}_7^{3-}$ Anionen einiger Verbindungen.....	95
<b>Tabelle 26.</b> Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{18-K-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	97
<b>Tabelle 27.</b> N-H...O Wasserstoffbrückenbindungen in $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{18-K-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	99
<b>Tabelle 28.</b> Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $[\text{K}(\text{18-K-6})(\text{NH}_3)_2]\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ .....	105
<b>Tabelle 29.</b> Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]\text{BiPh}_2$ .....	109
<b>Tabelle 30.</b> Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $[\text{Rb}(\text{18-K-6})]\text{BiPh}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	112
<b>Tabelle 31.</b> Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Rb}(\text{18-K-6})]\text{BiPh}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	114
<b>Tabelle 32.</b> Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $[\text{K}(\text{18-K-6})]\text{SbPh}_2$ .....	116
<b>Tabelle 33.</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $[\text{K}(\text{18-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ .....	122
<b>Tabelle 34.</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von $[\text{K}(\text{18-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ .....	123
<b>Tabelle 35.</b> Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $[\text{K}(\text{18-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ .....	124
<b>Tabelle 36.</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $[\text{Na}(\text{18-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ .....	124
<b>Tabelle 37.</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von $[\text{Na}(\text{18-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ .....	125
<b>Tabelle 38.</b> Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $[\text{Na}(\text{18-K-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ .....	126
<b>Tabelle 39.</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $\{[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{Sn}_3\text{Ph}_6]\}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ .....	128
<b>Tabelle 40.</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von $\{[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{Sn}_3\text{Ph}_6]\}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ .....	129
<b>Tabelle 41.</b> Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $\{[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{Sn}_3\text{Ph}_6]\}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ .....	131
<b>Tabelle 42.</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Sn}_3\text{Ph}_6 \cdot 4\text{NH}_3$ .....	132
<b>Tabelle 43.</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Sn}_3\text{Ph}_6 \cdot 4\text{NH}_3$ .....	133
<b>Tabelle 44.</b> Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Sn}_3\text{Ph}_6 \cdot 4\text{NH}_3$ .....	134
<b>Tabelle 45.</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{18-K-6})\}\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$ .....	135
<b>Tabelle 46.</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{18-K-6})\}\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$ .....	136
<b>Tabelle 47.</b> Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{18-K-6})\}\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$ .....	137

<b>Tabelle 48.</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$ .....	138
<b>Tabelle 49.</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$ .....	139
<b>Tabelle 50.</b> Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$ .....	139
<b>Tabelle 51.</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $[\text{Cs}_6(\text{Sb}_2\text{Ph})_2] \cdot 11\text{NH}_3$ .....	140
<b>Tabelle 52.</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von $[\text{Cs}_6(\text{Sb}_2\text{Ph})_2] \cdot 11\text{NH}_3$ .....	140
<b>Tabelle 53.</b> Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $[\text{Cs}_6(\text{Sb}_2\text{Ph})_2] \cdot 11\text{NH}_3$ .....	140
<b>Tabelle 54.</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$ .....	141
<b>Tabelle 55.</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$ .....	142
<b>Tabelle 56.</b> Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{Sb}_3\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$ .....	143
<b>Tabelle 57.</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	144
<b>Tabelle 58.</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	144
<b>Tabelle 59.</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ .....	144
<b>Tabelle 60.</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ .....	145
<b>Tabelle 61.</b> Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ .....	145
<b>Tabelle 62.</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $\{[\text{Cs}(18\text{-K-6})]_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$ .....	147
<b>Tabelle 63.</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von $\{[\text{Cs}(18\text{-K-6})]_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$ .....	148
<b>Tabelle 64.</b> Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $\{[\text{Cs}(18\text{-K-6})]_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$ .....	149
<b>Tabelle 65.</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	150
<b>Tabelle 66.</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	151
<b>Tabelle 67.</b> Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	152
<b>Tabelle 68.</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ .....	152
<b>Tabelle 69.</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von $[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ .....	153
<b>Tabelle 70.</b> Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $[\text{K}(18\text{-K-6})(\text{NH}_3)_2]\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ .....	154
<b>Tabelle 71.</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]\text{BiPh}_2$ .....	154
<b>Tabelle 72.</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]\text{BiPh}_2$ .....	155
<b>Tabelle 73.</b> Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]\text{BiPh}_2$ .....	156
<b>Tabelle 74.</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $[\text{Rb}(18\text{-K-6})]\text{BiPh}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	157
<b>Tabelle 75.</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von $[\text{Rb}(18\text{-K-6})]\text{BiPh}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	157
<b>Tabelle 76.</b> Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $[\text{Rb}(18\text{-K-6})]\text{BiPh}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	158
<b>Tabelle 77.</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $[\text{K}(18\text{-K-6})]\text{SbPh}_2$ ..	159
<b>Tabelle 78.</b> Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von $[\text{K}(18\text{-K-6})]\text{SbPh}_2$ .....	159
<b>Tabelle 79.</b> Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$ ) von $[\text{K}(18\text{-K-6})]\text{SbPh}_2$ .....	159

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] A. C. Joannis, *C. R. Acad. Sci.* **1891**, 795.
- [2] A. C. Joannis, *C. R. Acad. Sci.* **1892**, 114.
- [3] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, 29, 1557.
- [4] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, 1216.
- [5] C. A. Kraus, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **1924**, 45, 175.
- [6] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 329.
- [7] F. H. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1299.
- [8] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. physik. Chem.* **1931**, 154, 1.
- [9] E. Zintl, A. Harder, *Z. physik. Chem.* **1931**, 154, 47.
- [10] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. physik. Chem.* **1932**, B16, 183.
- [11] E. Busmann, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1961**, 313, 90.
- [12] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [13] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorganic Chemistry* **1984**, 23, 770.
- [14] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angewandte Chemie, International Edition* **2003**, 42, 4030.
- [15] N. Korber, F. Richter, *Angewandte Chemie, International Edition in English* **1997**, 36, 1512.
- [16] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Angewandte Chemie, International Edition* **2005**, 44, 7200.
- [17] M. Reil, Dissertation, Universität Regensburg, 2003.
- [18] N. Korber, H. G. von Schnering, *Chemische Berichte* **1996**, 129, 155.
- [19] N. Korber, J. Daniels, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry* **1996**, 1653.
- [20] T. Hanauer, Dissertation, Universität Regensburg, 2007.
- [21] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99, 3313.
- [22] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorganic Chemistry* **1977**, 16, 903.
- [23] H. Puff, C. Bach, H. Reuter, W. Schuh, *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**, 277, 17.
- [24] T. Imori, T. D. Tilley, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, 1607.

- [25] T. Imori, V. Lu, H. Cai, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 9931.
- [26] K. Mochida, M. Hayakawa, T. Tsuchikawa, Y. Yokoyama, M. Wakasa, H. Hayashi, *Chemistry Letters* **1998**, 91.
- [27] H. J. Breunig, R. Rosler, *Chemical Society Reviews* **2000**, *29*, 403.
- [28] H. J. Breunig, I. Ghesner, M. E. Ghesner, E. Lork, *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, *677*, 15.
- [29] N. Scotti, U. Zachwieja, H. Jacobs, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1997**, *623*, 1503.
- [30] R. A. Bartlett, H. V. Rasika Dias, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 6921.
- [31] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 ed., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [32] D. Stalke, *Chemical Society Reviews* **1998**, *27*, 171.
- [33] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, University of Göttingen, 1997.
- [34] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen, 1997.
- [35] STOE & Cie GmbH *X-RED Data Reduction for STADI4 and IPDS*, STOE & Cie GmbH: Darmstadt, 1998.
- [36] STOE & Cie GmbH *X-Shape Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction*, STOE & Cie GmbH: Darmstadt, 1998.
- [37] A. L. Spek, *PLATON-A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, 2003.
- [38] K. Brandenburg, M. Berndt, *Diamond - Visual Crystal Structure Information System*, Crystal Impact GbR: Bonn, 1998.
- [39] L. Hackspill, *Helvetica Chimica Acta* **1911**, *11*, 446.
- [40] I. Wharf, M. G. Simard, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, *332*, 85.
- [41] B. N. Biddle, J. S. Gray, A. J. Crowe, *Applied Organometallic Chemistry* **1987**, *1*, 261.
- [42] A. Fleischmann, Dissertation, Universität Regensburg, **2002**
- [43] N. Korber, A. Fleischmann, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 383.
- [44] T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 347.

- [45] U. Frank, W. Müller, H. Schäfer, *Zeitschrift für Naturforschung, B: Chem. Sci* **1974**, 30, 6.
- [46] A. K. Ganguli, A. M. Guloy, E. A. Leon-Escamilla, J. D. Corbett, *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, 4349.
- [47] I. Todorov, C. Sevov Slavi, *Inorg Chem FIELD Full Journal Title:Inorganic chemistry* **2004**, 43, 6490.
- [48] K. Wiesler, C. Suchentrunk, N. Korber, *Helvetica Chimica Acta* **2006**, 89, 1158.
- [49] K. Wiesler, N. Korber, *Zeitschrift für Kristallographie* **2005**, 220, 188.
- [50] J.-T. Zhao, J. D. Corbett, *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, 5721.
- [51] J. Daniels, *Dissertation* **1998**, Universität Bonn.
- [52] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Chemistry--A European Journal* **2004**, 10, 3727.
- [53] F. Flacke, H. Jacobs, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* **1997**, 34, 495.
- [54] U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, 613, 139.
- [55] T. Birchall, J. A. Vetrone, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1988**, 877.
- [56] H. Preut, H. J. Haupt, F. Huber, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1973**, 396, 81.
- [57] K. Wade, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* **1976**, 18, 1.
- [58] F. Zürcher, R. Nesper, S. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2211.
- [59] B. Schiemenz, G. Huttner, *Angewandte Chemie* **1993**, 105, 295.
- [60] G. Renner, P. Kircher, G. Huttner, P. Rutsch, K. Heinze, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, 973.
- [61] S. Bobev, S. C. Sevov, *Angewandte Chemie, International Edition* **2000**, 39, 4108.
- [62] S. Bobev, S. C. Sevov, *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, 5361.
- [63] S. Bobev, S. C. Sevov, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 3359.
- [64] P. V. R. Schleyer, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80, 1700.
- [65] W. Höhle, H. G. von Schnering, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1978**, 440, 171.
- [66] M. Somer, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Zeitschrift für Naturforschung, B: Chemical Sciences* **1989**, 44, 296.

- [67] H. G. von Schnering, W. Höhle, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **1988**, 88, 243.
- [68] T. Hanauer, M. Grothe, M. Reil, N. Korber, *Helvetica Chimica Acta* **2005**, 88, 950.
- [69] I. Kovacs, G. Baum, G. Fritz, D. Fenske, N. Wiberg, H. Schuster, Karaghiosoff, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1993**, 619, 453.
- [70] W. Höhle, J. Buresch, J. Wolf, K. Peters, J. H. Chang, H. G. von Schnering, *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **2002**, 217, 489.
- [71] W. Höhle, J. Buresch, K. Peters, J. H. Chang, H. G. von Schnering, *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **2002**, 217, 487.
- [72] W. Höhle, J. Buresch, K. Peters, J. H. Chang, H. G. von Schnering, *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **2002**, 217, 485.
- [73] F. Emmerling, C. Röhr, *Zeitschrift für Naturforschung, B: Chemical Sciences* **2002**, 57, 963.
- [74] T. Hanauer, Dissertation **2007**, Universität Regensburg.
- [75] Dr. F. Kraus, *Lehrstuhl für Anorganische Chemie mit Schwerpunkt Neue Materialien, Technische Universität München*.
- [76] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *Journal of Chemical Physics* **1990**, 92, 5397.
- [77] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. Von Schnering, *Angewandte Chemie* **1991**, 103, 421.
- [78] B. Silvi, A. Savin, *Nature (London, United Kingdom)* **1994**, 371, 683.
- [79] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fassler, *Angewandte Chemie, International Edition in English* **1997**, 36, 1808.
- [80] T. F. Fässler, A. Savin, *Chemie in unserer Zeit* **1997**, 31, 110.
- [81] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Computers & Chemistry (Oxford)* **1999**, 23, 597.
- [82] H. J. Breunig, M. E. Ghesner, E. Lork, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2005**, 631, 851.
- [83] K. Issleib, A. Balszuweit, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1976**, 419, 87.
- [84] H. Althaus, H. J. Breunig, J. Probst, R. Rosler, E. Lork, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 585, 285.
- [85] H. J. Breunig, M. E. Ghesner, E. Lork, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 660, 167.
- [86] K. van Deuter, D. Rehder, *Crystal Struct. Commun.* **1980**, 9, 167.

- [87] C. Hirschle, C. Rohr, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2000**, 626, 1992.
- [88] B. Eisenmann, C. Gieck, U. Rossler, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1999**, 625, 1331.
- [89] G. Becker, H. Freudenblum, C. Witthauer, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1982**, 492, 37.
- [90] E. Zintl, H. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, 211, 113.
- [91] V. Queneau, S. C. Sevov, *Angewandte Chemie, International Edition in English* **1997**, 36, 1754.
- [92] V. Queneau, S. C. Sevov, *Inorganic Chemistry* **1998**, 37, 1358.
- [93] V. Queneau, E. Todorov, S. C. Sevov, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 3263.
- [94] E. Todorov, S. C. Sevov, *Inorganic Chemistry* **1998**, 37, 3889.
- [95] H. G. von Schnering, M. Baitinger, U. Bolle, W. Carrillo-Cabrera, J. Curda, Y. Grin, F. Heinemann, J. Llanos, K. Peters, A. Schmeding, M. Somer, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1997**, 623, 1037.
- [96] H. G. von Schnering, M. Somer, M. Kaupp, W. Carillo-Cabrera, M. Baitinger, A. Schmeding, Y. Grin, *Angewandte Chemie, International Edition* **1998**, 37, 2359.
- [97] J. Witte, H. G. von Schnering, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1964**, 327, 260.
- [98] R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, *Acta Cryst.* **1953**, 6, 197.
- [99] I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1964**, 328, 283.
- [100] M. Baitinger, Y. Grin, R. Kniep, H. G. Von Schnering, *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **1999**, 214, 457.
- [101] C. Hoch, C. Röher, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2002**, 628, 1541.
- [102] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Straehle, *Zeitschrift für Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie* **1976**, 31B, 522.
- [103] J. D. Corbett, D. G. Adolphson, D. J. Merryman, P. A. Edwards, F. J. Armatas, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, 97, 6267.
- [104] C. Hirschle, C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2000**, 17, 164.
- [105] M. A. Beswick, N. Choi, C. N. Harmer, A. D. Hopkins, M. McPartlin, D. S. Wright, *Science (Washington, D. C.)* **1998**, 281, 1500.

- [106] D. Reed, D. Stalke, D. S. Wright, *Angewandte Chemie* **1991**, *103*, 1539.
- [107] G. Becker, B. Eschbach, D. Kaeshammer, O. Mundt, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1994**, *620*, 29.
- [108] G. W. Rabe, H. Heise, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 4235.
- [109] G. W. Rabe, S. Kheradmandan, G. P. A. Yap, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 6541.
- [110] G. W. Rabe, S. Kheradmandan, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Angewandte Chemie, International Edition* **1998**, *37*, 1404.
- [111] M. Westerhausen, S. Weinrich, B. Schmid, S. Schneiderbauer, M. Suter, H. Noeth, H. Piotrowski, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2003**, *629*, 625.
- [112] G. W. Rabe, L. M. Liable-Sands, C. D. Incarvito, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 4342.
- [113] V. L. Rudzevich, H. Gornitzka, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, G. Pfister-Guillouzo, V. D. Romanenko, G. Bertrand, *Angewandte Chemie, International Edition* **2002**, *41*, 1193.
- [114] F. Kraus, *Dissertation, Universität Regensburg*, 2005.
- [115] J. M. Cassidy, K. H. Whitmire, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 2788.
- [116] R. E. Bachman, K. H. Whitmire, *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 1542.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Regensburg, im Oktober 2007

(Katharina Wiesler)