

Untersuchungen zum Lösungs-, Kristallisations- und  
Reaktionsverhalten homoatomarer Polyanionen von Silicium,  
Zinn, Phosphor und Arsen in direkten Reduktions- und  
Solvatationsexperimenten in flüssigem Ammoniak



Dissertation zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
Stefanie Joseph

Regensburg 2010

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juli 2007 bis Mai 2010 am Institut für Anorganische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät IV für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. N. Korber.

Promotionsgesuch eingereicht im April 2010

Tag der Promotion: 28.05.2010

Prüfungsausschuss:

|                    |                          |
|--------------------|--------------------------|
| Vorsitz:           | Prof. Dr. J. Wegener     |
| Erster Gutachter:  | Prof. Dr. N. Korber      |
| Zweiter Gutachter: | Prof. Dr. A. Pfitzner    |
| Dritter Prüfer:    | Prof. Dr. R. M. Gschwind |

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. N. Korber für die Ermöglichung der Untersuchungen zu dieser äußerst interessanten und hochaktuellen Thematik und seine ständige Diskussionsbereitschaft bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank

- Herrn Prof. Dr. A. Pfitzner für die Erstellung des Zweitgutachtens.
- Frau Prof. Dr. R. M. Gschwind, Herrn Prof. Dr. T. F. Fässler und Herrn Prof. Dr. L. Wesemann für die Ermöglichung einer Kooperation.
- den Kooperationspartnern Dr. Tobias Gärtner und Maria Neumeier vom Arbeitskreis Prof. Dr. R. M. Gschwind, Claudia Nickl vom Arbeitskreis Prof. Dr. L. Wesemann (Universität Tübingen) und Annette Spiekermann vom Arbeitskreis Prof. Dr. T. F. Fässler (TU München) für die angenehme Zusammenarbeit und interessante Diskussionen.
- Dr. Florian Kraus und Martin Meier für die Durchführung der theoretischen Berechnungen.
- Dr. Marc Schlosser für die Aufnahme der Raman-Spektren.
- Dr. Werner Kremer und Dr. Christian Gröger der NWF III für die Aufnahme der MAS-NMR-Spektren.
- den Mitarbeitern der NMR-Abteilung für die Aufnahme von Flüssig-NMR-Spektren.
- Dr. Martina Andratschke für die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen.
- Dr. Manfred Zabel und Sabine Stempfhuber für die eingeräumte Messzeit am IPDS und Unterstützung bei jeglicher Art von kristallographischen Problemen.
- den Subgroup-Kollegen Markus Hamberger, Oliver Härtl, Martin Meier und Fabian Mutzbauer und weiter den Kollegen Christian Güntner und Hubert Scheubeck für die angenehme Zusammenarbeit und die gemeinsam verbrachte Zeit.
- Agnes Kolodziejski vom Arbeitskreis Prof. Dr. W. Kunz für interessante und aufschlussreiche Diskussionen zu spezifischen Ioneneffekten.
- allen Angehörigen der NWF IV, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein großes Dankeschön gilt meiner Mutter und meinen beiden Schwestern Saskia und Anja.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinem zukünftigen Ehemann Tobi bedanken, der mir immer zur Seite steht.

*„Wissenschaft ist Irrtum auf den letzten Stand gebracht.“*

Linus Carl Pauling

# Inhaltsverzeichnis

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Einleitung</b> .....   | <b>8</b>  |
| <b>I. Allgemeiner Teil</b> .....  | <b>12</b> |
| <b>1 Arbeitstechniken</b> .....   | <b>12</b> |
| 1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen .....   | 12        |
| 1.2 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak.....  | 14        |
| <b>2 Analytische Methoden und verwendete Software</b> .....   | <b>15</b> |
| 2.1 Einkristallpräparation und deren Messung am IPDS (Imaging Plate Diffraction System) .....                                       | 15        |
| 2.2 Pulverdiffraktometrie .....   | 17        |
| 2.3 Raman-Spektroskopie.....  | 17        |
| 2.4 IR-Spektroskopie .....  | 17        |
| 2.5 NMR-Spektroskopie .....   | 18        |
| 2.5.1 NMR-Spektroskopie in Lösung.....  | 18        |
| 2.5.2 MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie.....   | 18        |
| <b>II. Spezieller Teil</b> .....  | <b>19</b> |
| <b>1 Edukte</b> .....   | <b>19</b> |
| <b>2 Eintopf-Reaktionen: Deprotonierung von tert-Butylalkohol und direkte Reduktion der Elemente Zinn, Phosphor und Arsen</b> ..... | <b>20</b> |
| 2.1 Einführung .....  | 20        |
| 2.2 Eintopf-Reaktionen – Allgemeine experimentelle Durchführung.....  | 22        |
| 2.2.1 Trocknen von tert-Butylalkohol.....   | 22        |
| 2.2.2 Eintopf-Reaktionen.....   | 22        |
| 2.3 Zinn / Lithium / tert-Butylalkohol .....  | 23        |
| 2.3.1 Durchführung.....   | 23        |
| 2.3.2 Röntgenographische Charakterisierung .....  | 23        |
| 2.3.3 Strukturbeschreibung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ .....                                   | 25        |
| 2.4 Zinn / Natrium / tert-Butylalkohol.....   | 30        |
| 2.4.1 Durchführung.....   | 30        |
| 2.4.2 Röntgenographische Charakterisierung .....  | 30        |
| 2.4.3 Strukturbeschreibung von $\text{Na}_4\text{Sn}_4 \cdot 11.5\text{NH}_3$ .....   | 32        |
| 2.5 Zinn / Kalium / tert-Butylalkohol .....   | 37        |
| 2.5.1 Durchführung.....   | 37        |
| 2.5.2 Röntgenographische Charakterisierung .....  | 38        |
| 2.5.3 Strukturbeschreibung von $\text{K}_{4.5}[\text{Sn}_4(\text{OH})_{0.5}] \cdot 1.75\text{NH}_3$ .....                           | 40        |
| 2.6 Zinn / Rubidium / tert-Butylalkohol .....   | 47        |
| 2.6.1 Durchführung.....   | 47        |
| 2.7 Zinn / Cäsium / tert-Butylalkohol.....  | 47        |
| 2.7.1 Durchführung.....   | 47        |
| 2.8 Phosphor / Lithium / tert-Butylalkohol .....  | 48        |
| 2.8.1 Durchführung.....   | 48        |
| 2.9 Phosphor / Natrium / tert-Butylalkohol .....  | 49        |
| 2.9.1 Durchführung.....   | 49        |
| 2.9.2 Röntgenographische Charakterisierung .....  | 49        |
| 2.9.3 Strukturbeschreibung von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{P}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ .....                                    | 51        |
| 2.9.4 NMR-Untersuchung und Interpretation .....   | 54        |

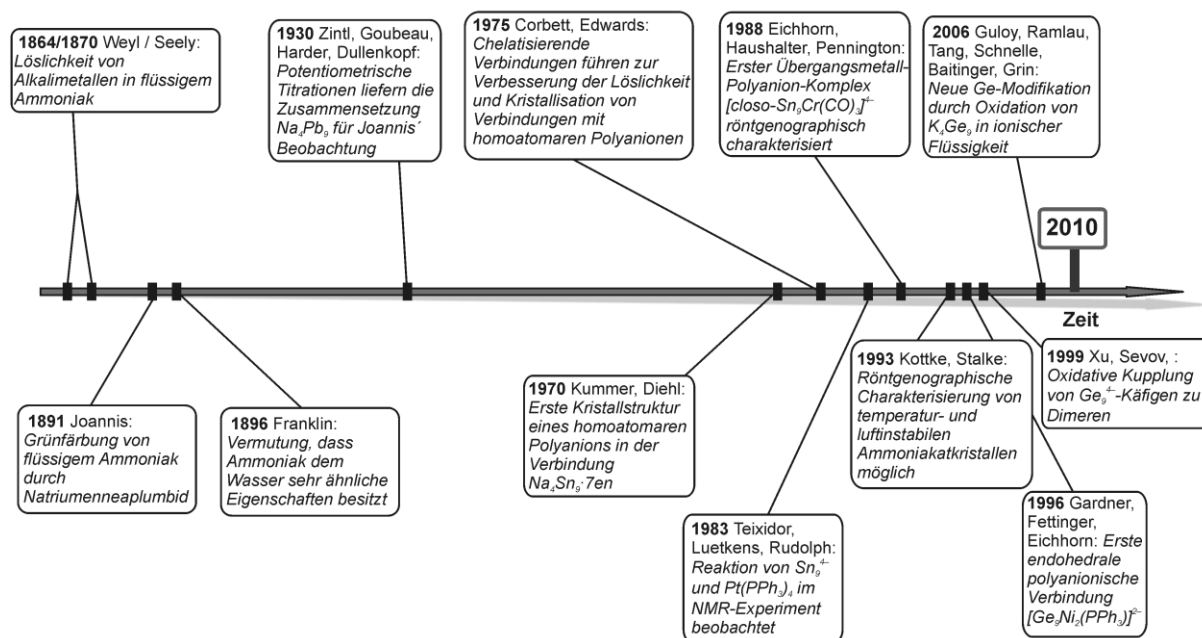
|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 2.10     | Phosphor / Kalium / tert-Butylalkohol.....  | 55        |
| 2.10.1   | Durchführung.....   | 55        |
| 2.10.2   | Röntgenographische Charakterisierung .....  | 55        |
| 2.10.3   | Strukturbeschreibung von $K_4[(P_7)(OH)] \cdot 11NH_3$ .....  | 57        |
| 2.11     | Phosphor / Cäsium / tert-Butylalkohol.....  | 59        |
| 2.11.1   | Durchführung.....   | 59        |
| 2.12     | Arsen / Lithium / tert-Butylalkohol .....   | 60        |
| 2.12.1   | Durchführung.....   | 60        |
| 2.12.2   | Röntgenographische Charakterisierung .....  | 60        |
| 2.12.3   | Strukturbeschreibung von $[Li(NH_3)_4]_3As_7 \cdot 2NH_3$ .....                                       | 62        |
| 2.13     | Arsen / Natrium / tert-Butylalkohol.....  | 64        |
| 2.13.1   | Durchführung.....   | 64        |
| 2.14     | Diskussion Eintopf-Reaktionen .....   | 65        |
| 2.14.1   | Spezifische Ioneneffekte.....   | 66        |
| 2.14.2   | Spezifische Ioneneffekte in flüssigem Ammoniak?.....  | 67        |
| <b>3</b> | <b>Untersuchungen zum Solvationsverhalten von Siliciden und Stanniden in flüssigem Ammoniak .....</b> | <b>69</b> |
| 3.1      | Einführung .....  | 69        |
| 3.1.1    | Festkörperverbindungen und darin enthaltene homoatomare Polyanionen .....                             | 70        |
| 3.1.2    | Solvate-Festkörper – eine Diskrepanz.....   | 72        |
| 3.2      | Verwendete binäre und ternäre Festkörperverbindungen: Darstellung und Charakterisierung .....         | 74        |
| 3.2.1    | $Rb_4Sn_4$ .....  | 74        |
| 3.2.1.1  | Darstellung .....   | 74        |
| 3.2.1.2  | Pulverdiffraktometrische Charakterisierung.....   | 74        |
| 3.2.2    | „ $Rb_{12}Sn_{17}$ “.....   | 75        |
| 3.2.2.1  | Darstellung .....   | 75        |
| 3.2.2.2  | Ramanspektroskopische Charakterisierung.....  | 75        |
| 3.2.3    | „ $K_6Cs_6Si_{17}$ “ und $Cs\{(Cs, K)_6(K(Si_4)_2)\}$ .....   | 76        |
| 3.2.3.1  | Darstellung .....   | 76        |
| 3.2.3.2  | Ramanspektroskopische Charakterisierung.....  | 77        |
| 3.2.3.3  | Röntgenographische Charakterisierung von $Cs\{(Cs, K)_6(K(Si_4)_2)\}$ .....                           | 77        |
| 3.2.3.4  | Strukturbeschreibung von $Cs\{(Cs, K)_6(K(Si_4)_2)\}$ .....   | 80        |
| 3.2.4    | „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “ .....  | 83        |
| 3.2.4.1  | Darstellung .....   | 83        |
| 3.2.4.2  | Pulverdiffraktometrische Charakterisierung.....   | 83        |
| 3.2.4.3  | MAS-NMR-Untersuchungen.....   | 85        |
| 3.2.4.4  | Ramanspektroskopische Charakterisierung.....  | 87        |
| 3.2.5    | Schlussfolgerung zu Charakterisierungsmethoden für Eduktverbindungen in Solvationsexperimenten.....   | 88        |
| 3.3      | Solvation von „ $Rb_{12}Sn_{17}$ “ und $Rb_4Sn_4$ .....   | 89        |
| 3.3.1    | $Rb_3[(Sn_9)(OH)] \cdot 13 \frac{2}{3}NH_3$ .....   | 89        |
| 3.3.1.1  | Durchführung .....  | 89        |
| 3.3.1.2  | Röntgenographische Charakterisierung .....  | 89        |
| 3.3.1.3  | Strukturbeschreibung .....  | 90        |
| 3.3.2    | $[(Rb@18\text{-Krone-6})(Rb@[2.2.2]\text{-crypt})Rb_2]Sn_9 \cdot 5NH_3$ .....                         | 95        |
| 3.3.2.1  | Durchführung .....  | 95        |
| 3.3.2.2  | Röntgenographische Charakterisierung .....  | 95        |
| 3.3.2.3  | Strukturbeschreibung .....  | 97        |
| 3.3.3    | $(Rb@[2.2.2]\text{-crypt})_2Sn_5$ .....   | 101       |
| 3.3.3.1  | Durchführung .....  | 101       |
| 3.3.3.2  | Röntgenographische Charakterisierung .....  | 101       |
| 3.3.3.3  | Strukturbeschreibung .....  | 103       |
| 3.4      | Solvation von „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “ .....  | 105       |
| 3.4.1    | Umsetzung von „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “ mit Lithium in flüssigem Ammoniak .....                            | 105       |
| 3.4.1.1  | Durchführung .....  | 105       |
| 3.4.1.2  | Charakterisierung.....  | 105       |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 3.4.2    | $(K@[2.2.2]-crypt)_2Si_5 \cdot 4NH_3$ .....  | 108        |
| 3.4.2.1  | Durchführung .....   | 108        |
| 3.4.2.2  | Röntgenographische Charakterisierung .....   | 108        |
| 3.4.2.3  | Strukturbeschreibung .....   | 110        |
| 3.4.3    | $Rb_4Si_9 \cdot 5NH_3$ .....   | 113        |
| 3.4.3.1  | Durchführung .....   | 113        |
| 3.4.3.2  | Röntgenographische Charakterisierung .....   | 113        |
| 3.4.3.3  | Strukturbeschreibung .....   | 116        |
| 3.5      | <i>NMR-Untersuchungen von Siliciden in flüssigem Ammoniak</i> .....                                | 121        |
| 3.5.1    | Einführung .....   | 121        |
| 3.5.2    | Probenpräparation.....   | 121        |
| 3.5.3    | $^1H$ -NMR-Messungen.....  | 122        |
| 3.5.4    | $^{29}Si$ -NMR-Messungen.....  | 123        |
| 3.5.5    | Schlussfolgerung und Interpretation zu NMR-Untersuchungen in Lösung an Siliciden .....             | 126        |
| 3.6      | <i>Umsetzungen von Siliciden mit Übergangsmetallkomplexen</i> .....                                | 127        |
| 3.6.1    | Einführung .....   | 127        |
| 3.6.2    | Durchgeführte Reaktionsansätze mit Siliciden.....  | 128        |
| 3.6.3    | Darstellung von $[Rb@18-Krone-6]_2[K@18-Krone-6]_2Rb_4[Ni(CO)_2]_2(\mu-Si_9)_2 \cdot 22NH_3$ ..... | 129        |
| 3.6.4    | Röntgenographische Charakterisierung .....   | 129        |
| 3.6.5    | Strukturbeschreibung .....   | 131        |
| 3.6.5.1  | Komplexanion .....   | 131        |
| 3.6.5.2  | Weitere Strukturbeschreibung .....   | 135        |
| 3.6.6    | Schwingungsspektroskopische Untersuchungen .....   | 138        |
| 3.6.6.1  | IR-spektroskopische Untersuchung .....   | 138        |
| 3.6.6.2  | Raman-spektroskopische Untersuchungen.....   | 139        |
| 3.7      | <i>Solvatation – Zusammenfassung und Diskussion</i> .....  | 141        |
| <b>4</b> | <b>Einsatz von tert-Butanolaten in Solvatationsexperimenten</b> .....                              | <b>146</b> |
| 4.1      | Umsetzung von $K_3P_7$ mit Kalium-tert-Butanolat.....  | 146        |
| 4.2      | Umsetzung von „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “ mit Kalium-tert-Butanolat.....                                  | 146        |
| 4.3      | Interpretation .....   | 146        |
|          | <b>Zusammenfassung</b> .....   | <b>147</b> |
|          | <b>Ausblick</b> .....  | <b>150</b> |
|          | <b>Anhang</b> .....  | <b>153</b> |
|          | <i>Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter</i> .....  | 153        |
|          | $[Li(NH_3)_4]_4Sn_4 \cdot 4NH_3$ .....   | 153        |
|          | $Na_4Sn_4 \cdot 11.5NH_3$ .....  | 154        |
|          | $K_{4.5}[Sn_4(OH)_{0.5}] \cdot 1.75NH_3$ .....   | 156        |
|          | $[Na(NH_3)_5]_2P_4 \cdot 3NH_3$ .....  | 158        |
|          | $K_4[P_7(OH)] \cdot 11NH_3$ .....  | 159        |
|          | $[Li(NH_3)_4]_3As_7 \cdot 2NH_3$ .....   | 160        |
|          | $Cs\{(Cs, K)_6K(Si_4)_2\}$ .....   | 161        |
|          | $Rb_5[(Sn_9)(OH)] \cdot 13 \frac{2}{3}NH_3$ .....  | 162        |
|          | $[(Rb@18-Krone-6)(Rb@[2.2.2]-crypt)Rb_2]Sn_9 \cdot 5NH_3$ .....                                    | 163        |
|          | $(Rb@[2.2.2]-crypt)_2Sn_5$ .....   | 165        |
|          | $(K@[2.2.2]-crypt)_2Si_5 \cdot 4NH_3$ .....  | 166        |
|          | $Rb_4Si_9 \cdot 5NH_3$ .....   | 168        |
|          | $[Rb@18-Krone-6]_2[K@18-Krone-6]_2Rb_4[Ni(CO)_2]_2(\mu-Si_9)_2 \cdot 22NH_3$ .....                 | 169        |
|          | $^{31}P$ -NMR-Spektren zu II.2.9.4.....  | 171        |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b> .....  | <b>172</b> |

## Einleitung

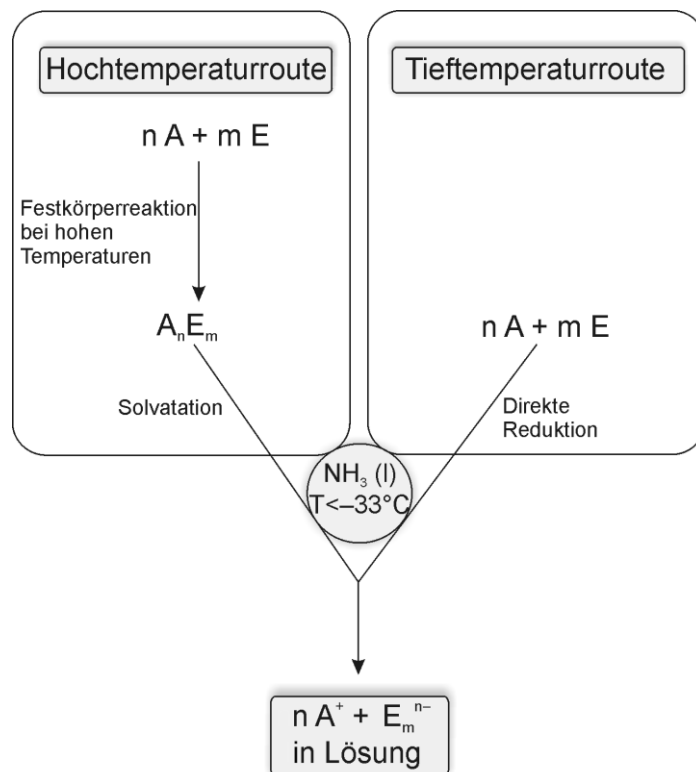
Die Löslichkeit von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak wurde erstmals von *Weyl* im Jahre 1864 beschrieben.<sup>[1]</sup> Sechs Jahre später konnte *Seely* zeigen, dass das zuvor gelöste Metall nach Entfernen des Ammoniaks unverändert zurückblieb, was die Stabilität der durch solvatisierte Elektronen blau gefärbten Metallammoniaklösungen demonstrierte.<sup>[2]</sup> Zwischen 1889 und 1906 führte *Joannis* in diesen Lösungen chemische Reaktionen durch und berichtete im Jahre 1891 bei der Umsetzung von Natrium mit Blei in flüssigem Ammoniak von einer Farbänderung der Lösung von blau nach grün.<sup>[3]</sup> Fünf Jahre später vermutete *Cady*, damals noch Student von *Franklin*, dass Ammoniak dem Wasser sehr ähnliche Eigenschaften aufweist.<sup>[4]</sup> Im Anschluss daran folgten detaillierte Untersuchungen von *Franklin*, *Cady* und *Kraus* zur Charakterisierung des Ammonosystems.<sup>[5, 6]</sup> Durch die Beobachtung von *Joannis* inspiriert, untersuchten *Zintl*, *Goubeau* und *Dullenkopf* in den 1930er Jahren mit potentiometrischen Titrations in flüssigem Ammoniak die Reduktion der Elemente der Gruppen 13 bis 16.<sup>[7, 8]</sup> Die von *Joannis* beobachtete Grünfärbung führten sie auf Natriumneoplumbid  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$  mit isolierten  $\text{Pb}_9^{4-}$ -Anionen zurück. Im Gegensatz zu den Reduktionsexperimenten mit Elementen der Gruppe 13 konnte eine wesentlich bessere Löslichkeit der polyanionischen Salze der Gruppen 14 und 15 in flüssigem Ammoniak notiert werden. Die erste Kristallstrukturanalyse eines homoatomaren Polyanions gelang 1970 *Kummer* und *Diehl*.<sup>[9]</sup> Fünf Jahre später konnten *Corbett* und *Edwards* die Verbesserung der Lösungs- und Kristallisationseigenschaften dieser Verbindungen bei Einsatz von [2.2.2]-Cryptand zeigen.<sup>[10, 11]</sup> Die erste chemische Umsetzung homoatomarer Polyanionen wurde von *Teikidor*, *Lutkens* und *Rudolph* 1983 in NMR-Experimenten bei der Umsetzung von Tetrakis(triphenylphosphin)-Platin-Komplexen mit Nonastanniden beobachtet.<sup>[12]</sup> Fünf Jahre später konnten *Eichhorn et al.* den ersten Komplex, in dem homoatomare Polyanionen als Liganden fungieren, in der Verbindung  $[\text{K}@[2.2.2]\text{-crypt}]_4[(\text{Sn}_9)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  röntgenographisch charakterisieren.<sup>[13]</sup> Für alle bis dahin durchgeführten Reaktionen wurde Ethylendiamin als Lösungsmittel verwendet, das dem flüssigen Ammoniak sehr verwandt ist, aber bei Standardbedingungen als Flüssigkeit vorliegt. Im Gegensatz dazu liegt Ammoniak unter Standardbedingungen gasförmig vor. Die in Ethylendiamin kristallisierten Verbindungen ließen sich dementsprechend bei Raumtemperatur charakterisieren. Im Jahre 1993 wurde von *Kottke* und *Stalke* die röntgenographische Charakterisierung von luft- und temperaturempfindlichen Verbindungen durch eine bestimmte Messanordnung verbessert.<sup>[14]</sup> die auch in abgeänderter Form in dieser Arbeit verwendet wird.<sup>[15]</sup> *Gardner*, *Fettingner* und *Eichhorn* beobachteten 1996 den ersten endohedralen Komplex, in dem sich ein Nickelatom

innerhalb eines Germaniumgerüsts befindet. Diese Reaktionsmöglichkeit war bis dahin völlig unbekannt, deshalb wurde das interstitielle Atom zunächst als Germaniumatom gedeutet.<sup>[16]</sup> Nachdem aber mehrere Verbindungen mit endohedralen Übergangsmetallatomen bekannt wurden, konnte dieses zuvor als Germanium bezeichnete Atom als Nickel identifiziert werden. Der Komplex  $[\text{Ge}_9\text{Ni}_2(\text{PPh}_3)]^{2-}$  stellt damit den ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse dar.<sup>[17]</sup> Eine weitere Reaktionsmöglichkeit zeigten 1999 Xu und Sevov, die homoatomare Nonagermanidanionen oxidativ zu Dimeren kuppeln konnten.<sup>[18]</sup> Aus dieser Möglichkeit der Reaktion von homoatomaren Polyanionen resultierte 2006 eine neue Germaniummodifikation durch Oxidation von Nonagermaniden in ionischen Flüssigkeiten.<sup>[19]</sup> In Abbildung 1 sind diese „Meilensteine“ der Chemie von homoatomaren Polyanionen der Gruppe 14 zeitabhängig gegeben. Für alle neuen Vertreter der Verbindungsklassen wurden in den darauffolgenden Jahren zahlreiche weitere Beispiele geliefert, die an dieser Stelle nicht gesondert diskutiert werden sollen. Vielmehr veranschaulichen die hier angeführten „Meilensteine“ eine vielseitige und faszinierende Chemie der homoatomaren Polyanionen, deren Potential Joannis, als er zum ersten Mal die grüne Farbe von Nonaplumbidanionen in Lösung erblickte, wohl noch nicht erahnen konnte.



**Abbildung 1.** „Meilensteine“ der Chemie homoatomarer Polyanionen, die Literaturstellen zu den betreffenden Ereignissen können dem laufenden Text entnommen werden.

Zur Generierung von homoatomaren Polyanionen in Lösung sind zwei Zugänge möglich. Über die Tieftemperaturroute wird das jeweilige Element mit den elektropositiven Alkali- oder Erdalkalimetallen in flüssigem Ammoniak reduziert. In der Hochtemperaturroute werden Festkörperverbindungen solvatisiert, in denen diese Polyanionen bereits vorgebildet in einem dichten Kation-Anion-Netzwerk vorliegen. Als Lösungsmittel für die Hochtemperaturroute bietet sich flüssiges Ammoniak an, das homoatomare Polyanionen am besten in Lösung zu stabilisieren vermag (Abbildung 2).



**Abbildung 2.** Zwei Zugänge, um homoatomare Polyanionen der Elemente der Gruppen 14 und 15 in Lösung zu erhalten; A: Alkalimetall, E: Element der Gruppe 14 oder 15.

Die Hochtemperaturroute ist im Falle der nicht über direkte Reduktion in Lösung zugänglichen Polyanionen, wie jene des Germaniums und Siliciums, von besonderer Bedeutung. Diese Anionen können als kleine Baueinheiten des Elements aufgefasst werden, die in Lösungsreaktionen zu neuen, bisher unbekanntem Strukturen umgesetzt werden können. Nonatetreidkäfige  $E_9^{4-}$  sind bezüglich Gruppe 14 die größten über Festkörperreaktion zugänglichen und gleichzeitig in geeigneten Lösungsmitteln lösliche, substituentenfreie, diskrete Elementbausteine. Im Falle des Germaniums konnten  $Ge_9^{4-}$ -Anionen jüngst anodisch auf Siliciumwafern abgeschieden werden und führten zu nanostrukturierten dünnen Schichten von Germanium. Diese stellen ein vielversprechendes Material für Anwendungen in Optoelektronik und Energiewandlung dar.<sup>[20]</sup>

Allen oben genannten Reaktionsmöglichkeiten mit diesen Elementbausteinen liegt eine gut etablierte Solvationschemie zugrunde, die im Falle des Siliciums jedoch bis 2004 völlig fehlte und seitdem noch nicht vollständig verstanden ist. Es besteht großes Interesse an Untersuchungen an diesem System, die zur Erweiterung des chemischen Verständnisses für das Element Silicium in negativen Oxidationszuständen führen können.

In dieser Arbeit wurden beide Zugänge zur Generierung homoatomaren Polyanionen untersucht. Zum einen wurden die Elemente Zinn, Phosphor und Arsen in Anwesenheit von *tert*-Butanolaten im Rahmen einer Eintopf-Reaktion direkt reduziert, zum andern wurde die Solvation von binären und ternären *Zintl*-Verbindungen des Siliciums und des Zinns untersucht. Im Rahmen der Solvationsversuche wurden Umsetzungen von Siliciden mit Übergangsmetallkomplexen durchgeführt. Durch den Einsatz von *tert*-Butanolaten bei Solvationsexperimenten wurden beide verfolgten Ansätze kombiniert.

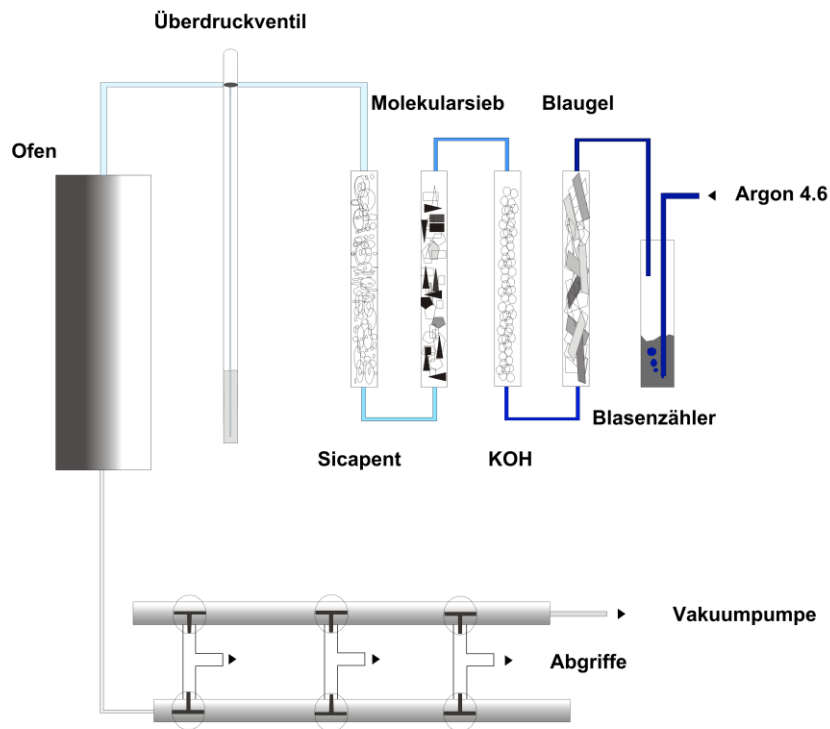
Eine Übersicht bis zum aktuellen Stand der Forschung ist in den Einführungen zu den jeweiligen Kapiteln gegeben.

# I. Allgemeiner Teil

## 1 Arbeitstechniken

### 1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen

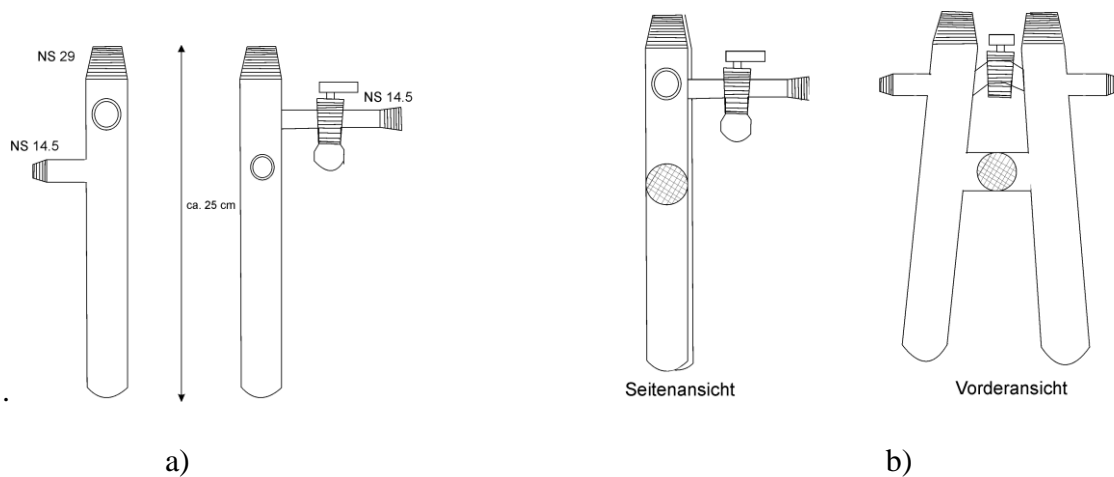
Alkalimetalle sind äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Ebenso handelt es sich bei den in dieser Arbeit verwendeten Festkörperphasen um luftinstabile und sehr feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen. Aufgrund dessen ist es wichtig unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft zu arbeiten. Um dies zu gewährleisten wurde das Abwiegen der Edukte in einem Handschuhkasten (Labmaster 130 G, Fa. M. Braun, Garching) unter Argonatmosphäre (Argon 4.8, Reinheit  $\geq 99.998\%$ , Fa. Linde) vorgenommen. Die Durchführung der Arbeiten außerhalb des Handschuhkastens erfolgten an einer ebenfalls mit Argon (Argon 4.6, Reinheit  $\geq 99.996\%$ , Fa. Linde) betriebenen, evakuierbaren Schutzgasanlage (Abbildung 3). Das hierbei verwendete Argon wurde über eine Gasreinigungsstrecke von Feuchtigkeit und Fremdgasen befreit. Dazu wurde es aufeinanderfolgend in Adsorptionstürmen über Blaugel, Kaliumhydroxidschuppen, Molekularsieb und Sicapent<sup>®</sup> (Phosphorpentoxid auf Trägermaterial, zusätzlich Feuchtigkeitsindikator) geleitet. Anschließend wurde das so vorgetrocknete Argon über einen 640 bis 750 °C heißen Titanschwamm geleitet, um Fremdgasspuren (z.B. N<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>) zu entfernen. Über die Abgriffe der Schutzgasanlage kann es für die hier beschriebenen Zwecke entnommen werden. Ein mit Paraffinöl befüllter Blasenähler diente dazu, den Argon-Strom zu kontrollieren. Das sich zwischen den Adsorptionstürmen und dem Ofen mit Titanschwamm befindliche Quecksilberüberdruckventil ermöglichte einen Druckausgleich im System.



**Abbildung 3.** Argon-Schutzgasanlage mit vorgeschalteten Trockentürmen und Ofen mit Titan-Schwamm.

Um das Arbeiten unter Inertbedingungen zu ermöglichen, wurden als Reaktionsgefäße Schlenkrohre verwendet, die über Schliffverbindungen an die Schutzgasanlage angeschlossen werden konnten (Abbildung 4).

Alle Hähne und Kolben wurden im Trockenschrank bei 100 °C bis zum Einsatz gelagert und nach kurzem Abkühlen mit Ramsay-Fett (weich, max. Arbeitstemperatur 30 °C, Leybold) gefettet. Im Anschluss daran wurden diese noch viermal am dynamischen Vakuum ausgeheizt und mit Argon gespült.



**Abbildung 4.** Verwendete Schlenkrohre; a) mit seitlichem Abgriff; b) H-Rohr mit Fritte (Porosität 3).

## 1.2 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak

Flüssiges Ammoniak diente als Lösungsmittel und Reaktionsmedium. Dieses wurde von der Firma Linde bezogen. Der Siedepunkt von Ammoniak unter Normaldruck liegt bei  $-33.42\text{ °C}$ . Um letzte Feuchtigkeitsspuren zu entfernen, wurde gasförmiges Ammoniak zunächst mittels einer Isopropanol/Trockeneis-Mischung bei  $-78\text{ °C}$  auf Natrium oder Kalium in eine Kühlfalle kondensiert. Die Reaktionsgefäße, in die Ammoniak einzukondensieren war, wurden ebenfalls mit einer Isopropanol/Trockeneis-Mischung vorgekühlt und evakuiert. Anschließend wurde unter stationärem Vakuum durch Entfernen der Kühlung des Ammoniakvorratsgefäßes dieser in das Reaktionsgefäß einkondensiert.

Druckschwankungen wurden an der Ammoniakanlage analog zur Schutzgasanlage durch ein Quecksilberüberdruckventil ausgeglichen (Abbildung 5).

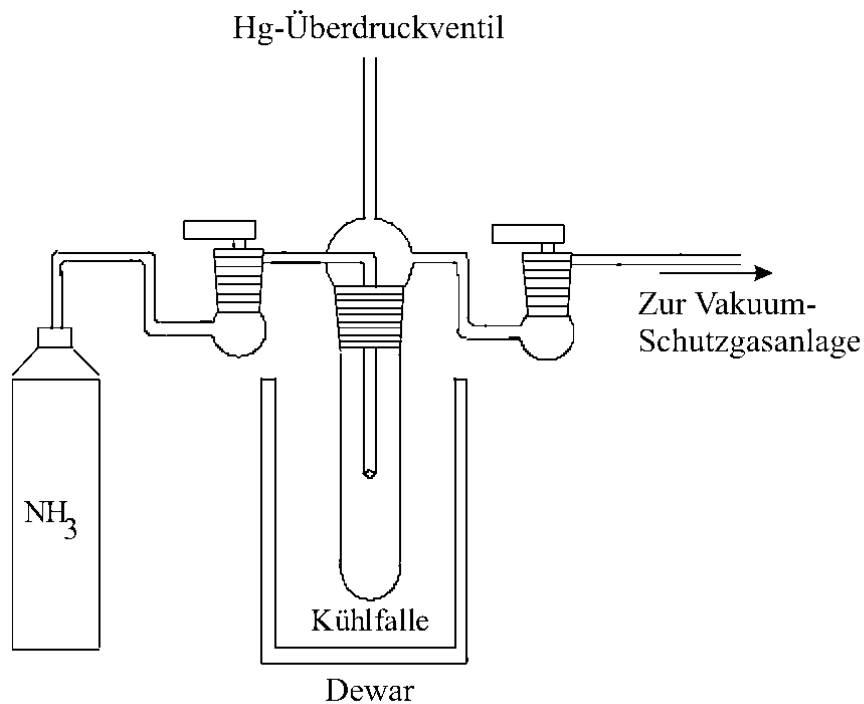


Abbildung 5. Ammoniakanlage

## 2 Analytische Methoden und verwendete Software

### 2.1 Einkristallpräparation und deren Messung am IPDS (Imaging Plate Diffraction System)

Da es sich bei Ammoniakaten um luft-, temperatur- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen handelt, wurde zur Einkristallpräparation die Methode von *Kottke* und *Stalke* in abgeänderter Form verwendet.<sup>[14, 15]</sup> Dies gewährleistete die Vermessung der Kristalle ohne deren Zersetzung. Anhand Abbildung 6 sei der Aufbau der Apparatur zur Einkristallisierung erklärt. Auf einem bis zum Rand mit flüssigem Stickstoff befüllten Dewar befand sich ein Objektträger mit einer mit Perfluorether (Ausimont, Galden HT 230) befüllten Vertiefung. Der Perfluorether wurde außerdem zusätzlich durch einen über eine Kupferspirale mit flüssigem Stickstoff vorgekühlten Stickstoffstrom gekühlt. Die gewünschte Viskosität des Perfluorethers ließ sich über die Temperatur mittels eines Druckminderers an der Stickstoffleitung einstellen. Dieser röntgenamorphe Perfluorether diente zum einen als Klebstoff zur Fixierung der Kristalle, zum anderen dem Schutz der Kristalle vor Hydrolyse und Oxidation.

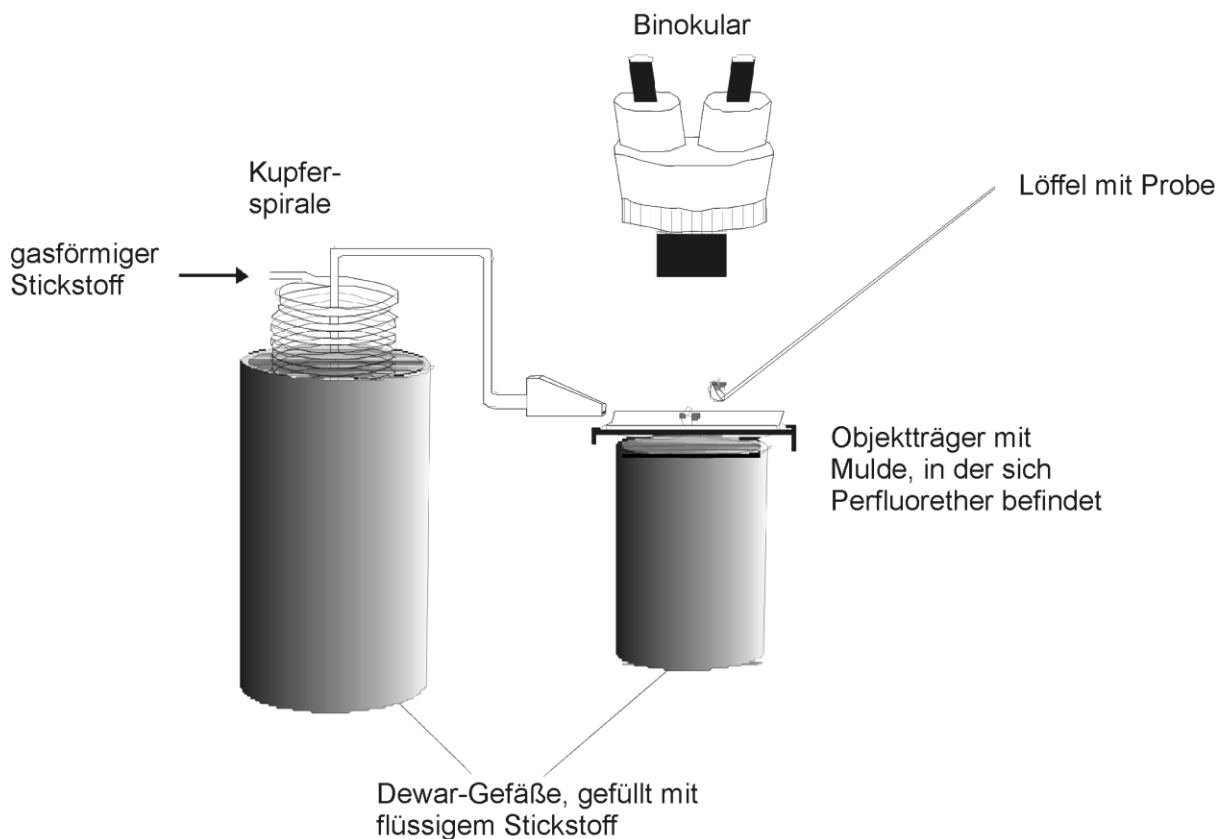


Abbildung 6. Einkristallpräparation.

Mit Hilfe eines langen Metalllöffels wurden Kristalle aus dem Reaktionsgefäß im Argon-Gegenstrom entnommen und möglichst schnell in den wie zuvor beschriebenen gekühlten Perfluorether (Ausimont, Galden HT 230) überführt. Unter genauer Betrachtung unter dem Mikroskop wurde ein geeignet erscheinender Kristall ausgewählt, isoliert und in einer Schlaufe eines Crystal Caps (Hampton Research) positioniert. Dann wurde dieser möglichst schnell unter Stickstoffkühlung in der zugehörigen Zange zum IPDS (Imaging Plate Diffraction System) der Firma STOE getragen und auf dem Goniometerkopf befestigt.

Im Anschluss daran konnten Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt werden. Die Röntgenstrahlung wurde mit einer Molybdänanode erzeugt und mit einem Graphiteinkristall monochromatisiert ( $\lambda(K_{\alpha})=0.71073 \text{ \AA}$ ). Während der Messung wurde der Kristall mit einem Kryosystem (Cryostream Controller 700, Firma Oxford) gekühlt. Die Detektion der Reflexe erfolgte mit Imaging-Plates.

Die so gesammelten Daten der Einkristalle wurden mit dem Softwarepaket des verwendeten STOE IPDS Geräts von STOE & Cie, Darmstadt bzw. der Nachfolge Software X-Area 1.35 integriert und reduziert. Die Strukturen der Verbindungen konnten mit direkten Methoden des Programms SHELXS-97 gelöst<sup>[21]</sup> und gegen  $F_0^2$  mittels des Programms SHELXL-97 verfeinert werden.<sup>[22]</sup> Die Absorptionskorrektur der erhaltenen Datensätze wurde, falls möglich, numerisch mit der in X-Area implementierten Software X-RED/X-SHAPE durchgeführt.<sup>[23]</sup> In den restlichen Fällen wurde die empirische Absorptionskorrektur mit dem Programmpaket PLATON (DELrefABS) angewendet. Die Richtigkeit der Raumgruppe wurde ebenfalls mit PLATON (ADDSYMM) überprüft, sowie ein Test auf Verzwillingung (TwinRotMat) durchgeführt. Falls Wasserstoffbrücken vorhanden waren wurden diese mit CALC-HBOND überprüft.<sup>[24]</sup> Zur graphischen Darstellung der Kristallstrukturen wurde das Programm DIAMOND verwendet.<sup>[25]</sup>

## 2.2 Pulverdiffraktometrie

Die in dieser Arbeit verwendeten Festkörper wurden zum Teil mittels Pulverdiffraktometrie auf Phasenreinheit überprüft. Dafür stand ein Gerät der Firma STOE & CIE GmbH, Darmstadt, Typ STADI P zur Verfügung. Die oxidations- und hydrolyseempfindlichen Proben wurden unter Argon (Glove-Box) in Markröhrchen mit 0.3-0.5 mm Durchmesser eingebracht, diese wurden abgeschmolzen und mittels Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung vermessen ( $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$ ). Da die zur Verfügung stehende Datenbank keine Pulverdaten zu den verwendeten Zintlphasen enthielt, wurden für die untersuchten Proben aus Einkristalldaten theoretische Pattern errechnet, mit denen das erhaltenen Reflexmuster verglichen wurde. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm WinXPOW.<sup>[26]</sup>

## 2.3 Raman-Spektroskopie

Zusätzlich zu den Pulveraufnahmen wurden die verwendeten Eduktphasen ramanspektroskopisch untersucht. Dazu stand ein Raman-Modul (FT-Transformation) gekoppelt an ein FTS 7000e Spektrometer der Firma Varian mit Nd:YAG-Laser (Anregungswellenlänge:  $\lambda=1064 \text{ nm}$ ) und mit flüssigem Stickstoff gekühltem Germanium-Detektor zur Verfügung. Die zu untersuchenden Proben wurden im Handschuhkasten in Schmelzpunktröhrchen mit 0.7-1mm Durchmessern eingebracht. Zur Darstellung der Spektren wurden die erhaltenen Daten als in Microsoft-Excel importiert und graphisch aufbereitet.<sup>[27]</sup>

## 2.4 IR-Spektroskopie

Für IR-spektroskopische Untersuchungen stand ein 800 FT-IR-Gerät der Firma Varian zur Verfügung. Die zu untersuchende Probe wurde an Luft möglichst schnell zu einem KBr-Pressling verarbeitet und dieser in den Strahlengang des Spektroskops gebracht. Zur graphischen Aufbereitung wurden die erhaltenen Daten als .txt-file in Microsoft-Excel importiert und dementsprechend verarbeitet.

## 2.5 NMR-Spektroskopie

### 2.5.1 NMR-Spektroskopie in Lösung

$^{31}\text{P}$ -Spektren wurden an einem Multikern Avance Bruker Spektrometer ( $^1\text{H}$ : 400 MHz) mit 85%iger Phosphorsäure als externem Standard aufgenommen. Für  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen wurde ein 300 MHz-Spektrometer mit Probenwechsler und TMS als internem Standard verwendet. Proben in flüssigem Ammoniak wurden an einem 600 MHz-Spektrometer mit temperierbarem Probenkopf vermessen. Zur Präparation der Proben siehe Kapitel II.3.5.

### 2.5.2 MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie

Für Festkörper-NMR-Untersuchungen wurde die zu untersuchende luft- und hydrolyseempfindliche Probe unter Argon (Glove-Box) in einen  $\text{ZrO}_2$ -Rotor (Durchmesser: 5mm) eingebracht und mit dem zugehörigen Deckel verschlossen. Es war darauf zu achten, dass sich kein Festkörpermateriale zwischen Deckel und Rotor befand, da dies zu Undichtigkeiten führen kann. Zudem musste der Rotor möglichst gleichmäßig befüllt werden (festklopfen), da sonst hohe spinning-Frequenzen nicht erreicht werden konnten. Die so präparierte Probe wurde in einem 400 MHz-MAS-NMR-Spektrometer untersucht. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mittels des Programmpaketes TOPSPIN 2.1 von Bruker.<sup>[28]</sup>

## II. Spezieller Teil

### 1 Edukte

Die verwendeten Elemente und Reagenzien sowie deren Bezugsquellen sind in Tabelle 1 gegeben.

**Tabelle 1:** Bezugsquellen der verwendeten Elemente und Reagenzien

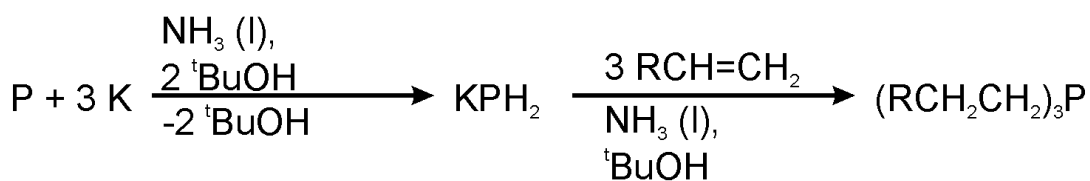
| Verwendetes Element/ Reagenz  | Bezugsquelle                                      |
|---|---|
| Lithium   | 99%, Chemmetal, Langelsheim                       |
| Natrium   | >98%, Merck, Darmstadt<br>durch Seigern gereinigt |
| Kalium  | >98%, Merck, Darmstadt<br>durch Seigern gereinigt |
| Rubidium, Cäsium  | Darstellung nach Hackspill <sup>[29]</sup>        |
| Silicium  | Pulver; 99%, 2N+; ABCR                            |
| <sup>29</sup> Silicium  | Pulver, >99%, CHEMGAS, Boulogne                   |
| Zinn  | Granalien, Sigma Aldrich, Taufkirchen             |
| Phosphor, rot   | electronic grade, Hoechst, Köln                   |
| Arsen   | 99%, Sigma Aldrich, Taufkirchen                   |
| <i>tert</i> -Butylalkohol   | Sigma Aldrich, Taufkirchen                        |
| Ni(CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 98%, Strem Chemicals, Kehl                        |
| Dibenzo-18-Krone-6<br>(2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-<br>hexaoxacyclooctadeca-2,11-dien) | Merck Eurolab GmbH                                |
| 18-Krone-6<br>(1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane)                                       | purum, ≥99.0%; Fluka                              |
| [2.2.2]-Cryptand<br>(4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]-<br>hexacosan         | Merck Eurolab GmbH                                |

## 2 Eintopf-Reaktionen: Deprotonierung von *tert*-Butylalkohol und direkte Reduktion der Elemente Zinn, Phosphor und Arsen

### 2.1 Einführung

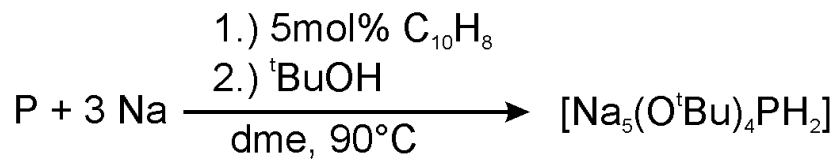
Die in diesem Kapitel verwendete Methode der direkten Reduktion der Elemente führte in der Vergangenheit am Arbeitskreis zur Charakterisierung einer Vielzahl von Ammoniakatstrukturen, die homoatomare Polyanionen enthalten. Dabei konnten den aus Festkörperstrukturen bekannten Anionen wie  $E_9^{4-}$  (E=Sn, Pb),<sup>[30]</sup>  $Sn_4^{4-}$ <sup>[31]</sup> oder  $E_7^{3-}$  (E=P, As, Sb)<sup>[32, 33]</sup> neue hinzugefügt werden, die ausschließlich über die Reduktion des jeweiligen Elements oder der jeweiligen Elementverbindung zugänglich sind. So konnte erstmals ein  $Sb_5^{5-}$ -Anion durch Reduktion von Antimon mit Lithium in flüssigem Ammoniak beschreiben werden.<sup>[34]</sup> Daneben führte die Umsetzung von Diphosphan mit Cäsium zum *cyclo*- $P_4^{2-}$ -Anion mit „Lone-pair-Aromatizität“.<sup>[35, 36]</sup>

Die direkte Reduktion der Elemente wurde und wird auch zur Generierung reaktiver Zwischenstufen verwendet, welche in weiteren Schritten zu derivatisierten Elementverbindungen umgesetzt werden können. In den 1990er Jahren konnten *Brandsma et al.* bei der Herstellung von alkyl- und arylsubstituierten Phosphinen und Arsinen zeigen, dass *tert*-Butanol als Protonierungsmittel die Bildung von Alkalimetalldihydrogenphosphiden und -arseniden als Zwischenstufe nahezu quantitativ verlaufen ließ. Reaktionsgleichung 1 zeigt eine der durchgeführten Synthesen von *Brandsma et al.*<sup>[37]</sup>



**Reaktionsgleichung 1.** Die von *Brandsma* durchgeführte Synthese von Alkylphosphinen hat Monophosphide als Zwischenstufe, hier mit Kalium gezeigt.

*Grützmacher et al.* konnten durch Modifizierung der Vorschrift von *Brandsma et al.* mit Dimethoxyethan (dme) als Lösungsmittel und durch zusätzlichen Einsatz von ca. 5 mol% Naphthalin eine stabile, lagerbare Zwischenstufe generieren, bei der *tert*-Butanolat als Ligand der Alkalimetalle fungierte (Reaktionsgleichung 2).<sup>[38]</sup>



**Reaktionsgleichung 2.** Von *Grützmacher et al.* modifizierte Synthese führte zur isolierbaren Zwischenstufe.

Diese Ergebnisse ließen vermuten, dass bei der von *Brandsma et al.* durchgeführten Synthese auch Zwischenstufen existierten, die *tert*-Butanolat als Ligand der Alkalimetalle vorwiesen. Der Einsatz von *tert*-Butylalkoholaten in der etablierten direkten Reduktionschemie der Elemente Zinn, Phosphor und Arsen sollte in einer Erweiterung der Koordinationschemie der Alkalimetalle und der darauf fußenden Änderung in der Strukturchemie der *Zintl*-Anionen resultieren.

## 2.2 Eintopf-Reaktionen – Allgemeine experimentelle Durchführung

### 2.2.1 Trocknen von *tert*-Butylalkohol

Der käuflich verfügbare *tert*-Butylalkohol wurde sechs Stunden über  $\text{CaH}_2$  refluxiert, anschließend unter Argon destilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

### 2.2.2 Eintopf-Reaktionen

In den viermal am dynamischen Vakuum ausgeheizten Schlenkgefäßen wurden die jeweiligen Elemente in der Glovebox vorgelegt, wobei sich die Stoffmenge an Alkalimetall aus der zur Deprotonierung des *tert*-Butylalkohols benötigten und der zur direkten Reduktion vorgesehenen Menge an Alkalimetall zusammensetzte. Nach dem Ausschleusen aus dem Handschuhkasten wurde die benötigte Menge an flüssigem *tert*-Butylalkohol mittels einer 2 mL-Spritze im Argon Gegenstrom zu dem auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Reaktionsansatz gegeben. Die intensive Kühlung war notwendig, um den Alkohol auszufrieren, bevor eine zu heftige Reaktion mit dem Alkalimetall eintrat. Anschließend wurden ca. 15 mL trockenes, flüssiges Ammoniak aufkondensiert, was stets eine sofortige Blaufärbung der Reaktionslösung und nach kurzer Zeit intensive Gasentwicklung zur Folge hatte. Die Schlenkgefäße wurden zur vollständigen Reaktion bei  $-37\text{ }^\circ\text{C}$  in einer Tiefkühltruhe gelagert. Nach 1-2 Tagen war die Blaufärbung verschwunden, die Gasentwicklung war abgeschlossen und die Lösungen waren im Falle des Phosphors gelb-orange, bei den Zinn- und Arsenansätzen tiefrot gefärbt.

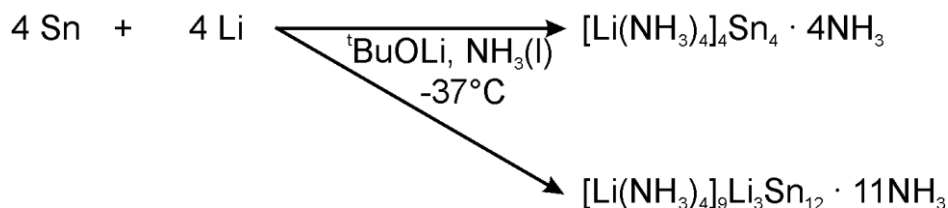
Da die Alkoholatbildung als Deprotonierungsreaktion als schneller ablaufend angenommen wird als die Reduktion der Elemente, werden die folgenden Reaktionsgleichungen als direkte Reduktionen bei Anwesenheit von *tert*-Butanolaten formuliert.

Die Konkurrenzreaktion zur Deprotonierung von *tert*-Butanol stellt die Hydroxidbildung durch Deprotonierung von Wasserspuren dar, die bei Verwendung von polaren, Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen wie dem *tert*-Butanol nicht vollständig auszuschließen sind.

## 2.3 Zinn / Lithium / *tert*-Butylalkohol

### 2.3.1 Durchführung

Gemäß der unter 2.2.2 beschriebenen Vorgehensweise wurden 0.3 g Sn (2.6 mmol), 0.0905 g Li (13.1 mmol) und 1 mL *t*BuOH (0.77 g, 10.4 mmol) umgesetzt. Der zur direkten Reduktion verfügbare Teil an Alkalimetall lässt sich mit 1:1 bezüglich des Zinns angeben. Somit lässt sich Reaktionsgleichung 3 erstellen.



**Reaktionsgleichung 3.** Direkte Reduktion von Zinn mit Lithium in Gegenwart von *t*BuOLi

Nach drei Monaten Lagerung bei  $-37^\circ\text{C}$  konnten Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_9\text{Li}_3\text{Sn}_{12} \cdot 11\text{NH}_3$ , die bereits am Arbeitskreis von A. Fleischmann als Nebenprodukt bei der Synthese von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_9 \cdot \text{NH}_3$  beschrieben wurden,<sup>[39]</sup> beobachtet werden. Zusätzlich zu diesen schwarzen unregelmäßig geformten Kristallen konnten schwarze Plättchen der neuen Phase  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  beobachtet werden, deren Struktur im Folgenden diskutiert wird.

### 2.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Zellbestimmung der erfassten Reflexe lieferte die monoklin *C*-zentrierte Zelle in der Raumgruppe *C2/c* bzw. die analoge innenzentrierte Aufstellung in der Raumgruppe *I2/a*. Aufgrund des großen  $\beta$ -Winkels von  $118.7^\circ$  in der *C*-zentrierten Zelle wurde die innenzentrierte Zellaufstellung gewählt. Die Absorptionskorrektur wurde mittels des Programmpaketes X-Red/X-Shape durchgeführt, mit Hilfe des Programmpaketes PLATON wurden zusätzliche Symmetrieelemente (ADDSYM) und Verzwilligung (TwinRotMat) ausgeschlossen. In der asymmetrischen Einheit wurden die Lagen von zwei Zinnatomen gefunden, die sich auf den allgemeinen Wyckoffpositionen *8f* befinden. In der darauffolgenden Fouriersynthese konnten zehn Stickstoffatome von Ammoniakmolekülen und zwei Lithiumlagen gefunden werden und im nächsten Schritt alle Atome anisotrop verfeinert werden. Acht der zehn Stickstoffatome bilden mit den beiden Lithiumatomen Lithiumtetramminkomplexe, die verbleibenden Stickstoffatome sind als Kristallammoniak aufzufassen. Die Positionen der Wasserstoffatome der Lithiumtetramminkomplexe wurden

mittels Ringfourieranalyse (HFIX 137) bestimmt, für die Kristallammoniakmoleküle wurden die im N–H-Abstand liegenden Maxima der Differenz-Fourierkarte Wasserstoffatomen zugeordnet und isotrop verfeinert. Tabelle 2 enthält die Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ .

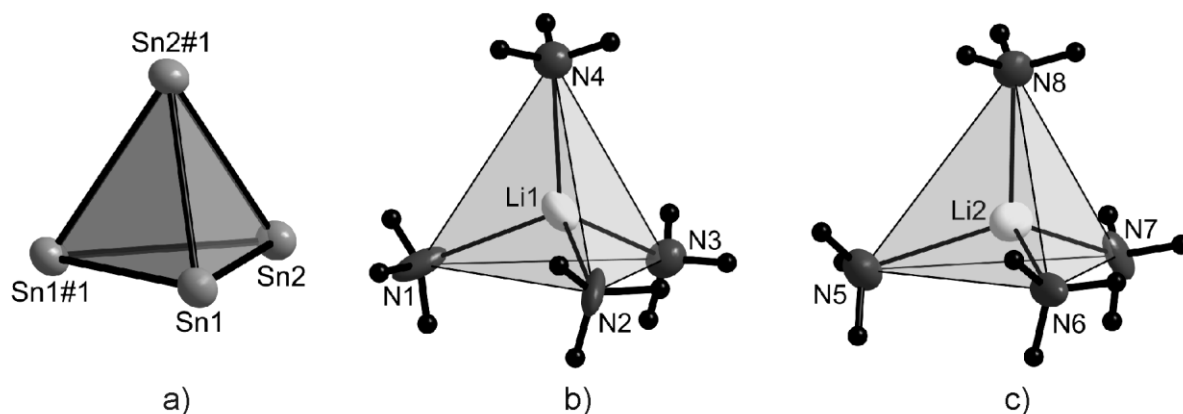
**Tabelle 2.** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ .

|   |  |
|---|--|
| Summenformel                                  | $\text{H}_{60}\text{Li}_4\text{N}_{20}\text{Sn}_4$ |
| Formelmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]           | 843.08   |
| Kristallfarbe, Kristallform                   | schwarz, Plättchen                                 |
| Kristallsystem                                | monoklin   |
| Raumgruppe                                    | $I2/a$ (Nr. 15)                                    |
| $Z$   | 4  |
| $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )                    | 2.88   |
| $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{mg m}^{-3}$ ]   | 1.625  |
| $a$ [ $\text{Å}$ ]                            | 16.272(3)  |
| $b$ [ $\text{Å}$ ]                            | 10.590(2)  |
| $c$ [ $\text{Å}$ ]                            | 20.699(4)  |
| $\beta$ [ $^\circ$ ]                          | 104.90(3)  |
| $V$ [ $\text{Å}^3$ ]                          | 3446(1)  |
| Röntgenquelle                                 | Mo-K $\alpha$ , graphitmonochromatisiert           |
| Wellenlänge [ $\text{Å}$ ]                    | 0.71073  |
| Detektorabstand [mm]                          | 70   |
| $\varphi$ -Inkrement [ $^\circ$ ]             | 1  |
| $T$ [K]                                       | 123  |
| F(000)  | 1648   |
| $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$              | 0.62, 0.70   |
| gemessene Reflexe                             | 22976  |
| unabhängige Reflexe                           | 3118   |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$                  | 1976   |
| $R_{\text{int}}$                              | 0.0965   |
| $\theta$ -Bereich [ $^\circ$ ] / Completeness | 2.04-25.45 / 0.975                                 |
| $R_1, wR_2$ (alle Reflexe)                    | 0.0751, 0.0874                                     |
| $R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )          | 0.0405, 0.0812                                     |
| Goof  | 0.893  |
| Parameter / Restraints                        | 153 / 0  |
| Restelektronendichte [ $\text{eÅ}^{-3}$ ]     | 1.609, 0.637                                       |

### 2.3.3 Strukturbeschreibung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4 \cdot 4\text{NH}_3$

Die  $C_2$ -Achse der Raumgruppe  $I2/a$  verdoppelt die asymmetrische Einheit, die zwei Zinnatome, zwei Lithiumkationen und zehn Ammoniakmoleküle enthält, und generiert somit eine Formeleinheit der Verbindung  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . Damit lässt sich eine Formeleinheit durch ein Tetrastannidtetraanion verstehen, dessen Ladung durch vier Lithiumtetramminkomplexe kompensiert wird. Zusätzlich sind vier Moleküle Kristallammoniak ohne Kationenkontakte vorhanden.

In Abbildung 7 sind die Anion (Abbildung 7a) und die kationische Baueinheit (Abbildung 7b,c) der Verbindung  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  gezeigt. Die zugehörigen Abstände und Winkel sind in Tabelle 3 gegeben.



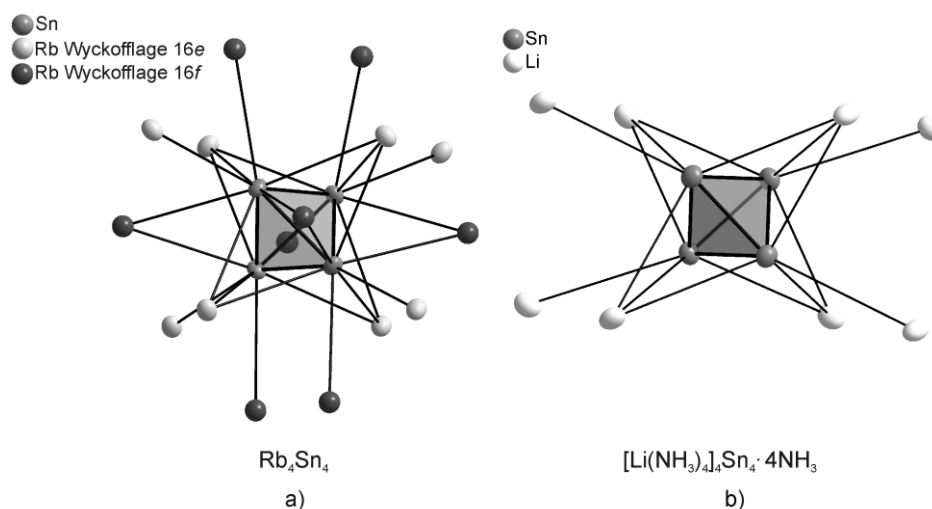
**Abbildung 7.** a) Tetrastannidtetraanion in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ; b)-c) Lithiumtetramminkomplexe in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ; Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1:  $0.5-x, y, -z$ ; (Nichtwasserstoffatom-Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt). Zugehörige Abstände und Winkel sind in Tabelle 3 gegeben.

Die Bindungslängen innerhalb des  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Anions liegen im zu erwartenden Bereich für Tetrastannidanionen. Zum Vergleich seien hier die Mittelwerte der Sn-Sn-Abstände von bekannten binären Festkörperverbindungen und Solvatstrukturen mit  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Anionen gegeben:  $\text{RbSn}$ : 2.943 Å,<sup>[40]</sup>  $\alpha\text{-CsSn}$ : 2.941 Å,<sup>[40]</sup>  $\beta\text{-CsSn}$ : 2.923 Å,<sup>[40]</sup>  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ : 2.925 Å<sup>[31]</sup>,  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ : 2.950 Å<sup>[31]</sup>. Die Bindungswinkel liegen nahe dem eines gleichseitigen Dreiecks von  $60^\circ$ .

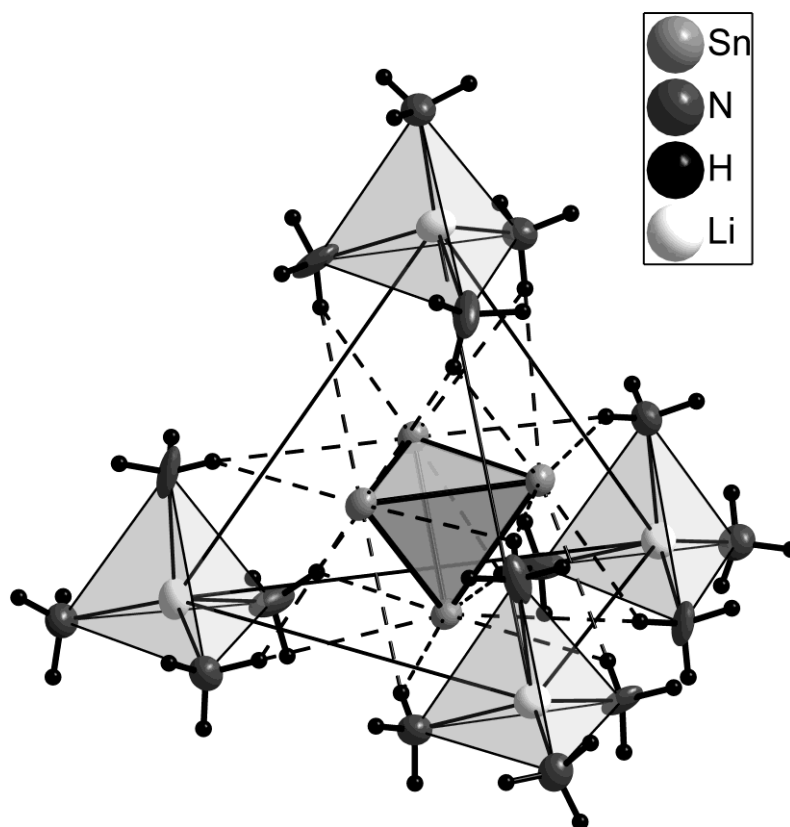
**Tabelle 3.** Abstände und Winkel innerhalb des  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Anions und der  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexe in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . Die Zuordnung der Atome kann Abbildung 7 entnommen werden.

| d(Atom1-Atom2) [Å] |           | $\alpha$ (Atom1-Atom2-Atom3) [°] |          |
|--------------------|-----------|----------------------------------|----------|
| Sn1-Sn2            | 2.9411(9) | Sn(2)#1-Sn(1)-Sn(1)#1            | 60.27(1) |
| Sn1-Sn1#1          | 2.930(1)  | Sn(2)#1-Sn(1)-Sn(2)              | 59.90(3) |
| Sn1-Sn2#1          | 2.9275(9) | Sn(1)#1-Sn(1)-Sn(2)              | 59.82(2) |
| Sn2-Sn1#1          | 2.9275(9) | Sn(1)#1-Sn(2)-Sn(2)#1            | 60.28(2) |
| Sn2-Sn2#1          | 2.929(1)  | Sn(1)#1-Sn(2)-Sn(1)              | 59.90(3) |
|                    |           | Sn(2)#1-Sn(2)-Sn(1)              | 59.82(2) |
| Li1-N1             | 2.10(1)   | N(3)-Li(1)-N(4)                  | 119.1(7) |
| Li1-N2             | 2.11(1)   | N(3)-Li(1)-N(1)                  | 108.0(8) |
| Li1-N3             | 2.07(1)   | N(4)-Li(1)-N(1)                  | 110.8(7) |
| Li1-N4             | 2.07(1)   | N(3)-Li(1)-N(2)                  | 104.8(7) |
|                    |           | N(4)-Li(1)-N(2)                  | 107.7(8) |
|                    |           | N(1)-Li(1)-N(2)                  | 105.4(7) |
| Li2-N5             | 2.08(1)   | N(8)-Li(2)-N(5)                  | 109.8(8) |
| Li2-N6             | 2.11(1)   | N(8)-Li(2)-N(6)                  | 103.5(7) |
| Li2-N7             | 2.11(1)   | N(5)-Li(2)-N(6)                  | 101.1(8) |
| Li2-N8             | 2.06(1)   | N(8)-Li(2)-N(7)                  | 110.2(8) |
|                    |           | N(5)-Li(2)-N(7)                  | 119.7(7) |
|                    |           | N(6)-Li(2)-N(7)                  | 111.1(7) |

Obwohl der kürzeste Kation-Anion-Abstand mit 4.54(1) Å weit außerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien liegt (Sn: 2.17 Å, Li: 1.82 Å), ist doch die Verwandtschaft der Verbindung  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  (Abbildung 8b) mit den binären Stannidphasen des NaPb-Typs<sup>[40-42]</sup> (Abbildung 8a) offensichtlich.

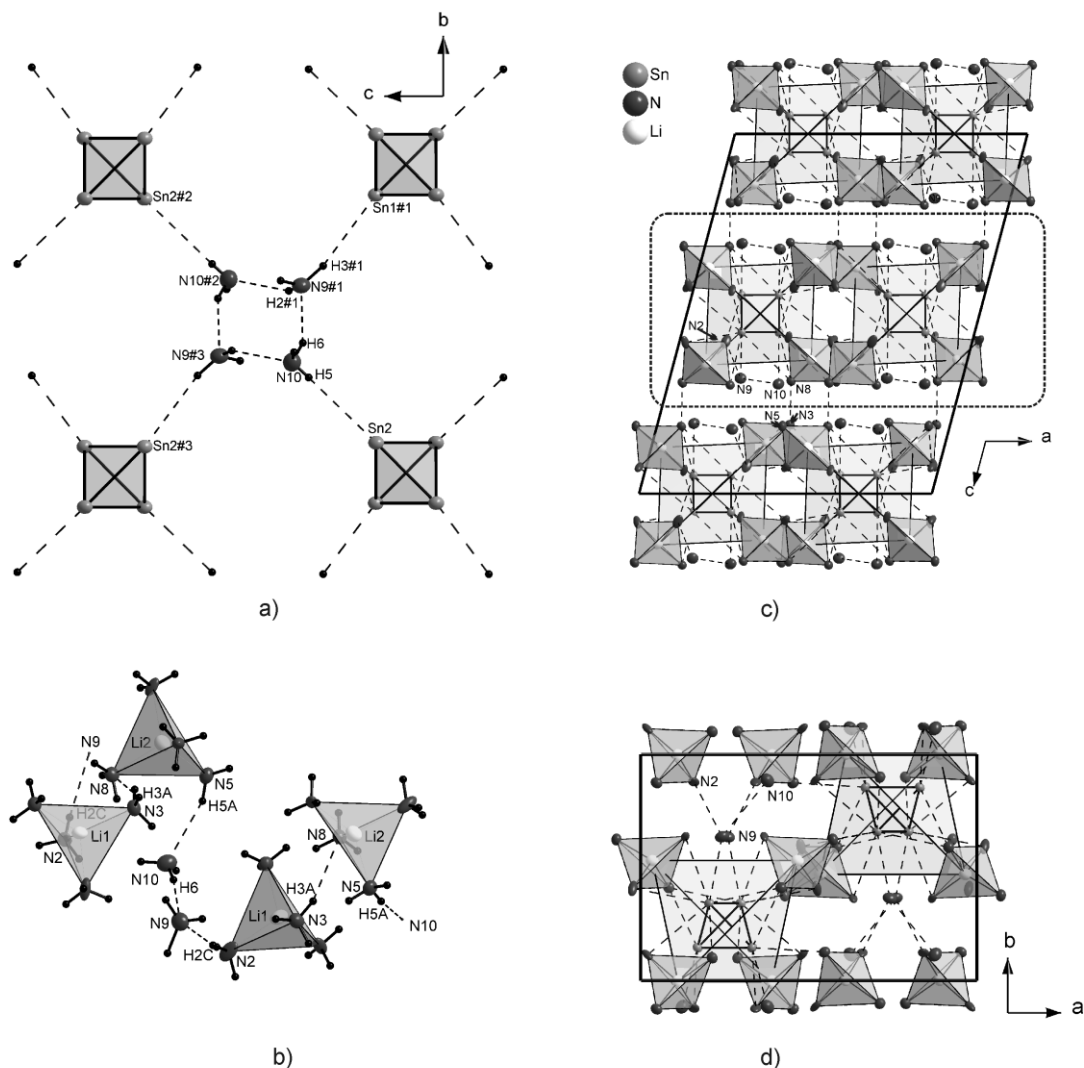
**Abbildung 8.** Strukturelle Verwandtschaft von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  (b) mit Stannidphasen der schwereren Homologen der Alkalimetalle (NaPb-Typ), hier am Beispiel  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4$  gezeigt (a).

In den Festkörperphasen besetzen die Alkalimetalle zwei kristallographisch unterschiedliche, spezielle Lagen (Wyckoff-Positionen  $16e$  und  $16f$  in der tetragonalen Raumgruppe  $I4_1/acd$ ). Die Lithiumkationen der hier vorliegenden Verbindung besetzen ausschließlich Positionen analog zur Wyckoff-Lage  $16e$  in  $Rb_4Sn_4$ . Diese Lithiumkationen werden ihrerseits jeweils von vier Molekülen Ammoniak verzerrt tetraedrisch koordiniert. Ein Vergleich der Bindungslängen der  $Sn_4^{4-}$ -Tetraeder ( $2.9275(9) \text{ \AA} - 2.9411(9) \text{ \AA}$ ) mit den Kantenlängen der  $Li(NH_3)_4^+$ -Tetraeder ( $3.27(3) \text{ \AA} - 3.63(6) \text{ \AA}$ ) zeigt eine ähnliche Größenordnung für die anionische und die kationische Komponente an. Dies resultiert in der Ausbildung von  $[Li(NH_3)_4]_4Sn_4$ -Supertetraedern, die eine elektroneutrale Einheit der Verbindung darstellen und in denen jeweils eine Dreiecksfläche eines Lithiumtetramminkomplexes gestaffelt zu einer Dreiecksfläche des Tetrastannidanions angeordnet ist. Zwischen den Ammoniakmolekülen des Komplexes und dem Anion sind eine Vielzahl von Ion-Dipol-Wechselwirkungen zu finden (Kriterium: Sn-H-Abstand kleiner als Summe der van-der-Waals-Radien von Wasserstoff und Zinn (H:  $1.09 \text{ \AA}$ , Sn:  $2.17 \text{ \AA}$ ) (Abbildung 9).



**Abbildung 9.**  $[Li(NH_3)_4]_4Sn_4$ -Supertetraeder, die die elektroneutrale Einheit der Verbindung repräsentieren und zahlreiche Ion-Dipol-Wechselwirkungen aufweisen.

Zusätzlich zu den Ion-Dipol-Wechselwirkungen innerhalb der Supertetraeder bildet jedes Zinnatom des  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Anions weitere Ion-Dipol-Wechselwirkungen mit Wasserstoffatomen der Kristallammoniakmoleküle aus (Abbildung 10a). Eine Verkürzung der  $\text{H}\cdots\text{Sn}$  Abstände von 5% ( $\text{Sn}2\cdots\text{H}5$ ) bzw. 9.7% ( $\text{Sn}1\cdots\text{H}3$ ) bezüglich der Summe der van-der-Waals-Radien (3.26 Å) und die  $\text{N-H}\cdots\text{Sn}$ -Winkel nahe  $180^\circ$  ( $\text{N}10\text{-H}5\cdots\text{Sn}2$ :  $171.3(6)$ ,  $\text{N}9\text{-H}3\cdots\text{Sn}1$ :  $168.3(8)$ ) zeigen starke Wechselwirkungen an. Neben den Ion-Dipol-Wechselwirkungen liegen als weitere intermolekulare Wechselwirkungen  $\text{N-H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen vor. Die beiden kristallographisch unabhängigen Lithiumtetramminkomplexe unterschiedlicher Supertetraeder werden über die Wasserstoffbrückenbindung  $\text{N}3\text{-H}3\text{A}\cdots\text{N}8$  miteinander verknüpft (Abbildung 10b). Zusätzlich verbindet Kristallammoniak  $\text{N}(9)\text{H}_3$  über eine gegabelte Wasserstoffbrücke  $\text{N}2\text{-H}2\text{C}\cdots\text{N}9$  und  $\text{N}10\text{-H}6\cdots\text{N}9$   $[\text{Li}(1)(\text{NH}_3)_4]^+$  mit Kristallammoniak  $\text{N}(10)\text{H}_3$ , das seinerseits über  $\text{N}5\text{-H}5\text{A}\cdots\text{N}10$  mit  $[\text{Li}(2)(\text{NH}_3)_4]^+$  in Wechselwirkung steht (Abbildung 10a). Das Abstand-Winkelkriterium für Wasserstoffbrückenbindungen ( $d(\text{H}\cdots\text{N}) < \Sigma(r_{\text{vdW}}(\text{N},\text{H})) = 1.09 \text{ \AA} + 1.55 \text{ \AA} = 2.64 \text{ \AA}$ ;  $\alpha(\text{DHA})$  nahe  $180^\circ$ ) wurde durch das Programmpaket PLATON (CALC HBOND) überprüft. Relevante Abstände und Winkel zur Charakterisierung der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 4 gegeben. Insgesamt lässt sich die Verbindung  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  als dreidimensionales Netzwerk von elektroneutralen  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4$ -Supertetraedern und Kristallammoniakmolekülen beschreiben, wobei als intermolekulare Wechselwirkungen ausschließlich Ion-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen (Abbildung 10c und 10d).



**Abbildung 10.** a) Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Tetrastannidtetraanionen und Kristallammoniakmolekülen; Sn-H-Abstände [Å]: Sn2-H5: 3.2(1), Sn1#1-H3#1: 3.04(1); N-H-Sn-Winkel [°]: N10-H5-Sn2: 171.3(6), N9#1-H3#1-Sn1#1: 168.3(8); Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1:  $x, 1+y, z$ ; #2:  $0.5-x, 1.5-y, 0.5-z$ ; #3:  $0.5-x, 0.5-y, 0.5-z$ ; b) Verknüpfung der Lithiumtetramminkomplexe über Wasserstoffbrückenbindungen zu zweidimensionalen Strängen (Abstände und Winkel s. Tabelle 4), aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde hier auf die Bezeichnung der durch Symmetrieoperationen erzeugten äquivalenten Atome verzichtet; c) dreidimensionales Netzwerk aus  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4$ -Supertetraedern und Kristallammoniakmolekülen über Ion-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen; d) Blick entlang der  $c$ -Achse einer Schicht (in c) ist der Ausschnitt markiert); alle Ellipsoide (außer Wasserstoff) sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

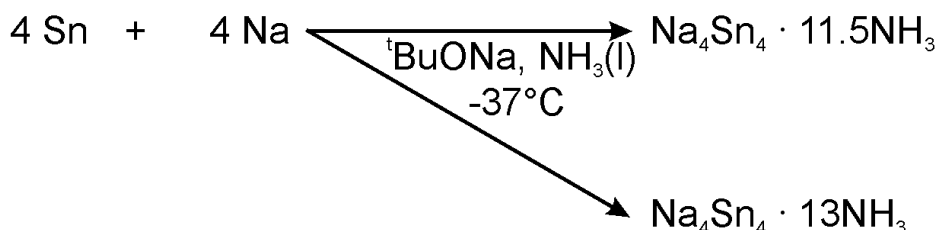
**Tabelle 4.** Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . Die Nummerierung der Atome kann Abbildung 10b entnommen werden.

| D-H...A      | $d(\text{H}\cdots\text{A})$ [Å] | $d(\text{D}\cdots\text{A})$ [Å] | $\alpha(\text{DHA})$ [°] |
|--------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| N2-H2C...N9  | 2.48                            | 3.375                           | 169                      |
| N3-H3A...N8  | 2.52                            | 3.322                           | 147                      |
| N5-H5A...N10 | 2.59                            | 3.452                           | 159                      |
| N10-H6...N9  | 2.61                            | 3.391                           | 162                      |

## 2.4 Zinn / Natrium / *tert*-Butylalkohol

### 2.4.1 Durchführung

0.95 g Sn (8.0 mmol), 0.4 g Na (17.4 mmol) und 1 mL <sup>t</sup>BuOH (0.77 g, 10.4 mmol) wurden in der unter 2.2.2 beschriebenen Vorgehensweise umgesetzt. Der zur Reduktion von Zinn zur Verfügung stehende Anteil an Alkalimetall lässt sich zu 7/8 (Na:Sn) angeben, so dass ein geringer Überschuss an Alkalimetall vorlag. Es lässt sich Reaktionsgleichung 4 aufstellen.



**Reaktionsgleichung 4.** Direkte Reduktion von Zinn mit Natrium in Anwesenheit von <sup>t</sup>BuONa.

Nach 5 Monaten Lagerung bei  $-37^\circ\text{C}$  konnten schwarze, hexagonale Plättchen der Verbindung  $\text{Na}_4\text{Sn}_4 \cdot 13\text{NH}_3$  isoliert werden, die bereits von A. Fleischmann röntgenographisch charakterisiert worden war.<sup>[39]</sup> Zusätzlich konnten rote, sehr temperaturempfindliche Kristalle isoliert werden und einer röntgenographischen Charakterisierung unterzogen werden.

### 2.4.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Indizierung der erfassten Reflexe lieferte eine monokline oder orthorhombische Zelle. Der schlechtere interne R-Wert für die orthorhombische Symmetrie ( $R_{\text{int}}=0.163$ ) verglichen mit dem für die monokline Symmetrie ( $R_{\text{int}}=0.101$ ) und der  $\beta$ -Winkel nahe  $90^\circ$  ließ eine pseudo-meroderische Verzwilligung vermuten. Nach Integration und Absorptionskorrektur mittels X-Red/XShape gelang die Strukturlösung in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die anschließende Verfeinerung lieferte Werte von  $wR_2=0.35$  und  $R_1=0.132$ . In der asymmetrischen Einheit wurden acht Zinnatome, acht Natriumatome und 23 Stickstoffatome gefunden. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle mit Kontakt zu Natriumatomen wurden konstruiert (HFIX 137). Sechs der Stickstoffatome wiesen keine Kationenkontakte auf (N2, N4, N6, N14, N17, N18), davon konnten für drei Ammoniakmoleküle (N2, N6, N17) die Wasserstoffatome direkt als Maxima aus den Fourierkarten entnommen werden, für die verbleibenden drei Ammoniakmoleküle (N4, N14, N18) wurden die Wasserstoffatome in geometrisch sinnvollen Positionen konstruiert (Annahme, dass freies Elektronenpaar des N-

Atoms in Richtung des nächsten Kations zeigt). Die Überprüfung der Raumgruppe auf höhere Symmetrie (PLATON, ADDSYMM) lieferte Pseudosymmetrie der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$ , bei der genauen Überprüfung (ADDSYMM-XCT) wurde aber die gewählte Raumgruppe als die richtige bestätigt. Die bereits vermutete pseudo-meroedrische Verzwilligung wurde durch PLATON (TwinRotMat) bestätigt und konnte durch Anwendung der Zwillingsmatrix  $1\ 0\ 0\ 0\ -1\ 0\ 0\ 0\ -1$  aufgelöst werden. Dabei verfeinerte der BASF-Parameter zu 0.328, die Endwerte der Verfeinerung sind Tabelle 5 zu entnehmen.

**Tabelle 5.** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $\text{Na}_4\text{Sn}_4 \cdot 11.5\text{NH}_3$

|  |  |
|--|--|
| Summenformel                                     | $\text{H}_{34.5}\text{Na}_4\text{N}_{11.5}\text{Sn}_4$ |
| Formelmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]              | 762.6  |
| Kristallfarbe, Kristallform                      | rot, quaderförmig                                      |
| Kristallsystem                                   | monoklin   |
| Raumgruppe                                       | $P2_1/c$ (Nr. 14)                                      |
| $Z$  | 8  |
| $\mu(\text{mm}^{-1})$                            | 3.95   |
| $\rho_{\text{calc}} [\text{mg/m}^3]$             | 1.996  |
| $a$ [Å]  | 13.100(3)  |
| $b$ [Å]  | 31.393(6)  |
| $c$ [Å]  | 12.367(3)  |
| $\beta$ [°]                                      | 90.32(3)   |
| $V$ [Å <sup>3</sup> ]                            | 5085(1)  |
| Röntgenquelle                                    | Mo-K $\alpha$ , graphitmonochromatisiert               |
| Wellenlänge [Å]                                  | 0.71073  |
| Detektorabstand [mm]                             | 70   |
| $\varphi$ -Inkrement[°]                          | 0.7  |
| $T$ [K]  | 123  |
| F(000)   | 2872   |
| $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$                 | 0.409, 0.575   |
| gemessene Reflexe                                | 72507  |
| unabhängige Reflexe                              | 9390   |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$                     | 5861   |
| $R_{\text{int}}$                                 | 0.101  |
| $\theta$ -Bereich [°]/ Completeness              | 1.95-25.9 / 0.991                                      |
| $R_1, wR_2$ (alle Reflexe)                       | 0.062, 0.108   |
| $R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )             | 0.039, 0.099   |
| GooF   | 0.8  |
| Parameter / Restraints                           | 374 / 0  |
| Restelektronendichte [ $\text{e}\text{Å}^{-3}$ ] | 1.895, -1.187  |

### 2.4.3 Strukturbeschreibung von $\text{Na}_4\text{Sn}_4 \cdot 11.5\text{NH}_3$

Die asymmetrische Einheit von  $\text{Na}_4\text{Sn}_4 \cdot 11.5\text{NH}_3$  enthält zwei kristallographisch unabhängige  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Anionen, deren Ladung durch acht Natriumkationen kompensiert wird. Zusätzlich sind 23 Moleküle Ammoniak in der Struktur enthalten. Um ein schnelles Verstehen der kationischen und anionischen Komponenten aus der Summenformel zu gewährleisten, wurde die halbe asymmetrische Einheit als Formeleinheit gewählt. Diese ist insgesamt achtmal in der Elementarzelle zu finden. Die Bindungslängen und -winkel der beiden Stannidanionen liegen im zu erwartenden Bereich für tetraedrische  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Anionen (Tabelle 6, Tabelle 7). Jedes Stannidanion wird von jeweils fünf Natriumkationen koordiniert, wobei zwei der Kationen (Na1, Na2) die Zinntetraeder über abwechselnde Koordination der Dreiecksflächen Sn1-Sn3-Sn4 bzw. Sn5-Sn7-Sn8 und der Kanten Sn2-Sn3 bzw. Sn6-Sn8 zu einem eindimensionalen Strang verknüpfen (Abbildung 11a, Na-Sn-Abstände siehe (Tabelle 6). Die übrigen Na-Sn-Abstände sind mit 3.226(7) Å (Na8-Sn5) – 3.605(7) Å (Na6-Sn6) teilweise etwas kürzer als die der binären Stannidphase  $\text{Na}_4\text{Sn}_4$  (Na-Sn: 3.539(2) Å, 3.682(1) Å).<sup>[41, 42]</sup> Dies lässt sich mit der niedrigeren Koordinationszahl des  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Anions in der hier vorliegenden Verbindung ( $\text{KoZ}(\text{Sn}_4^{4-})_{\text{Na}_4\text{Sn}_4 \cdot 11.5\text{NH}_3} = 5$ ) im Vergleich mit der Koordinationszahl der Anionen in der Festkörperphase ( $\text{KoZ}(\text{Sn}_4^{4-})_{\text{Na}_4\text{Sn}_4} = 16$ ) erklären, da die hohe Ladung des Anions durch weniger direkte Kationenkontakte schlechter kompensiert werden kann. Dies führt zur beobachteten Verkürzung der Na-Sn-Abstände. Die Koordinationssphäre der Natriumkationen wird durch Ammoniakmoleküle abgesättigt (Na-N-Abstände siehe Tabelle 8), sodass die komplette Umgebung der Natriumkationen mit den üblichen Koordinationszahlen  $\text{KoZ} = 5$  (Na1, Na2, Na4, Na5, Na7, Na8) und  $\text{KoZ} = 6$  (Na3, Na6) beschrieben werden kann (Abbildung 11b).

**Tabelle 6.** Bindungslängen der Tetrastannidtetraanionen und strangbildenden Na-Sn-Abstände in  $\text{Na}_4\text{Sn}_4 \cdot 11.5\text{NH}_3$ . Die Nummerierung der Atome kann Abbildung 11b entnommen werden.

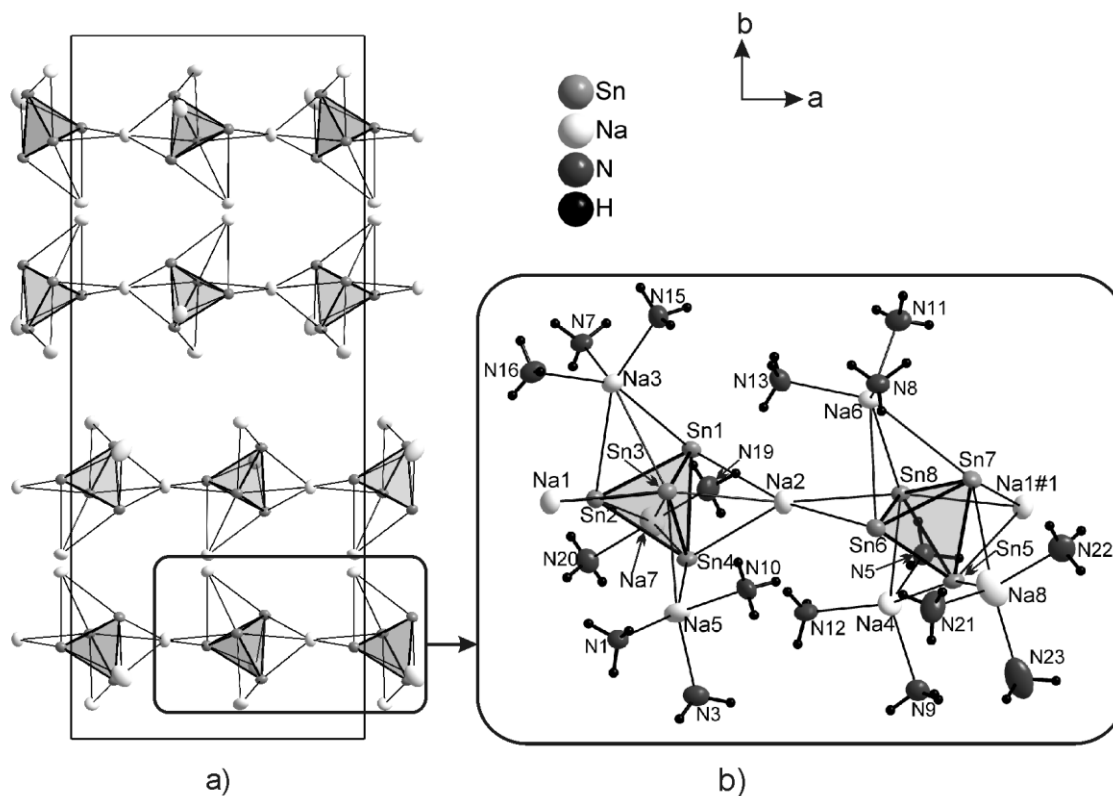
| Atom-Atom | d(Sn-Sn) [Å] | Atom-Atom | d(Na-Sn) [Å] |
|-----------|--------------|-----------|--------------|
| Sn1-Sn2   | 2.922(1)     | Na1-Sn2   | 3.324(5)     |
| Sn1-Sn3   | 2.924(1)     | Na1-Sn3   | 3.271(6)     |
| Sn1-Sn4   | 2.971(1)     | Na1-Sn5   | 3.303(6)     |
| Sn2-Sn3   | 2.968(1)     | Na1-Sn7   | 3.324(5)     |
| Sn2-Sn4   | 2.941(1)     | Na1-Sn8   | 3.303(6)     |
| Sn3-Sn4   | 2.948(1)     | Na2-Sn1   | 3.337(5)     |
| Sn5-Sn6   | 2.924(1)     | Na2-Sn3   | 3.319(6)     |
| Sn5-Sn7   | 2.970(1)     | Na2-Sn4   | 3.311(5)     |
| Sn5-Sn8   | 2.948(1)     | Na2-Sn6   | 3.330(5)     |
| Sn6-Sn7   | 2.906(1)     | Na2-Sn8   | 3.269(6)     |
| Sn6-Sn8   | 2.968(3)     |           |              |
| Sn7-Sn8   | 2.944(1)     |           |              |

**Tabelle 7.** Bindungswinkel der Tetrastannidtetraanionen in  $\text{Na}_4\text{Sn}_4 \cdot 11.5\text{NH}_3$ . Die Nummerierung der Atome kann Abbildung 11b entnommen werden.

|                   | Sn-Sn-Sn-Winkel [°] |                   | Sn-Sn-Sn-Winkel [°] |
|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| Sn(2)-Sn(1)-Sn(3) | 61.04(4)            | Sn(6)-Sn(7)-Sn(8) | 60.98(4)            |
| Sn(2)-Sn(1)-Sn(4) | 59.88(3)            | Sn(6)-Sn(7)-Sn(5) | 59.68(3)            |
| Sn(3)-Sn(1)-Sn(4) | 60.00(3)            | Sn(8)-Sn(7)-Sn(5) | 59.80(3)            |
| Sn(2)-Sn(4)-Sn(3) | 60.54(3)            | Sn(6)-Sn(5)-Sn(8) | 60.73(3)            |
| Sn(2)-Sn(4)-Sn(1) | 59.21(3)            | Sn(6)-Sn(5)-Sn(7) | 59.07(3)            |
| Sn(3)-Sn(4)-Sn(1) | 59.21(3)            | Sn(8)-Sn(5)-Sn(7) | 59.67(3)            |
| Sn(1)-Sn(2)-Sn(4) | 60.90(3)            | Sn(7)-Sn(6)-Sn(5) | 61.25(4)            |
| Sn(1)-Sn(3)-Sn(2) | 59.43(3)            | Sn(7)-Sn(8)-Sn(5) | 60.53(3)            |
| Sn(4)-Sn(3)-Sn(2) | 59.62(3)            | Sn(7)-Sn(8)-Sn(6) | 58.87(3)            |
| Sn(1)-Sn(3)-Sn(4) | 60.78(3)            | Sn(5)-Sn(8)-Sn(6) | 59.23(3)            |
| Sn(1)-Sn(2)-Sn(3) | 59.54(4)            | Sn(7)-Sn(6)-Sn(8) | 60.15(4)            |
| Sn(4)-Sn(2)-Sn(3) | 59.85(4)            | Sn(5)-Sn(6)-Sn(8) | 60.04(4)            |

**Tabelle 8.** Natrium-Stickstoffabstände in  $\text{Na}_4\text{Sn}_4 \cdot 11.5\text{NH}_3$ . Die Nummerierung der Atome kann Abbildung 11b entnommen werden.

| Atom-Atom   | d(Na-N) [Å] | Atom-Atom   | d(Na-N) [Å] |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Na(3)-N(7)  | 2.44(1)     | Na(6)-N(11) | 2.45(1)     |
| Na(3)-N(15) | 2.45(1)     | Na(6)-N(13) | 2.47(1)     |
| Na(3)-N(16) | 2.46(1)     | Na(6)-N(8)  | 2.47(1)     |
| Na(4)-N(9)  | 2.44(1)     | Na(7)-N(19) | 2.41(1)     |
| Na(4)-N(12) | 2.45(1)     | Na(7)-N(20) | 2.44(1)     |
| Na(4)-N(5)  | 2.52(1)     | Na(8)-N(21) | 2.41(1)     |
| Na(5)-N(3)  | 2.42(1)     | Na(8)-N(22) | 2.42(1)     |
| Na(5)-N(1)  | 2.43(1)     | Na(8)-N(23) | 2.55(3)     |
| Na(5)-N(10) | 2.55(1)     |             |             |



**Abbildung 11.** a) eindimensionale  $\frac{1}{\infty} [\text{NaSn}_4]^{3-}$ -Stränge entlang der kristallographischen  $a$ -Achse; b) Absättigung der Koordinationssphäre der Natriumkationen ergibt elektroneneutrale, eindimensionale  $\frac{1}{\infty} \{[(\text{Sn}_4)\text{Na}]_2\}[(\text{Na}(\text{NH}_3)_3)_5(\text{Na}(\text{NH}_3)_2)]$ -Stränge; Symmetrieeoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1:  $1+x, y, z$ ; alle Ellipsoide (außer die der Wasserstoffatome) sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt

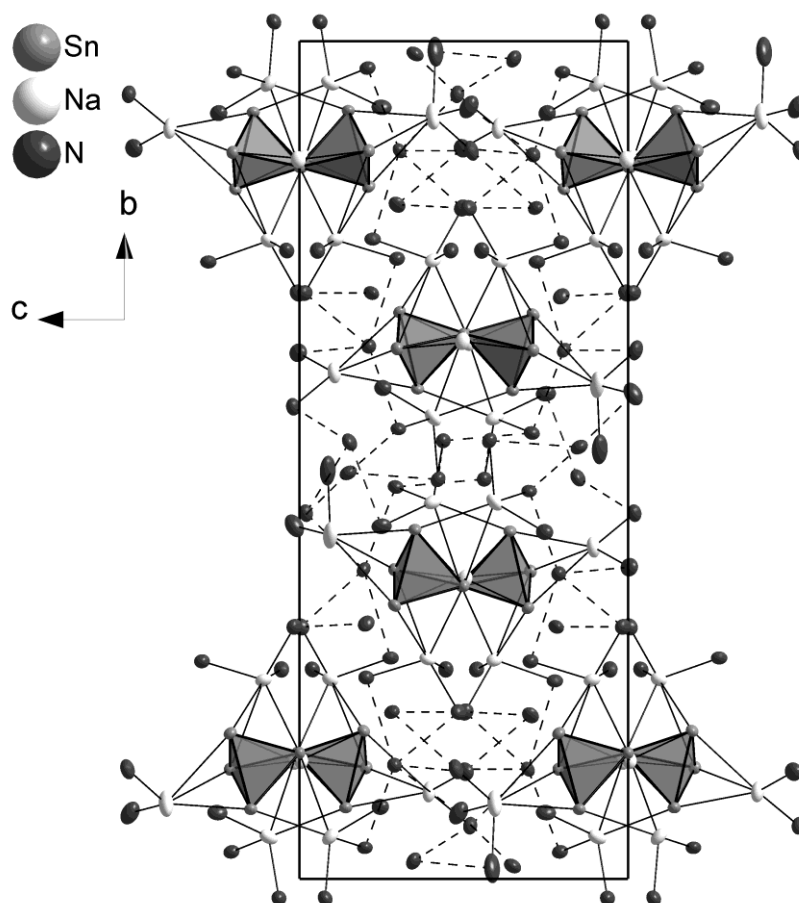
Insgesamt lässt sich die elektroneneutrale Einheit der Verbindung  $\text{Na}_4\text{Sn}_4 \cdot 11.5\text{NH}_3$  mit eindimensionalen Strängen der Zusammensetzung  $\frac{1}{\infty} \{[(\text{Sn}_4)\text{Na}]_2\}[(\text{Na}(\text{NH}_3)_3)_5(\text{Na}(\text{NH}_3)_2)]$



**Tabelle 9.** Donor-Akzeptor-Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{Na}_4\text{Sn}_4 \cdot 11.5\text{NH}_3$ . Die Nummerierung der Atome kann Abbildung 12 entnommen werden.

| D...A     | d(D...A) [Å] | D...A       | d(D...A) [Å] |
|-----------|--------------|-------------|--------------|
| N3...N1   | 3.495(3)     | N20...N4    | 3.263(3)     |
| N4...N22  | 3.394(5)     | N20...N17   | 3.254(4)     |
| N6...N8   | 3.373(2)     | N20...N17#1 | 3.422(3)     |
| N17...N10 | 3.399(2)     | N21...N6    | 3.246(3)     |
| N11...N6  | 3.368(3)     | N22...N14   | 3.414(3)     |
| N14...N22 | 3.414(3)     | N22...N4    | 3.394(5)     |
| N15...N2  | 3.261(5)     | N23...N18   | 3.468(4)     |
| N19...N2  | 3.328(3)     |             |              |

Insgesamt kann die Struktur von  $\{[(\text{Sn}_4)\text{Na}]_2\}[(\text{Na}(\text{NH}_3)_3)_5(\text{Na}(\text{NH}_3)_2)] \cdot 6\text{NH}_3$  (kurz:  $\text{Na}_4\text{Sn}_4 \cdot 11.5\text{NH}_3$ ) als Natrium-Stannid-Stränge verstanden werden, die über Ammoniak-Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind (Abbildung 13).

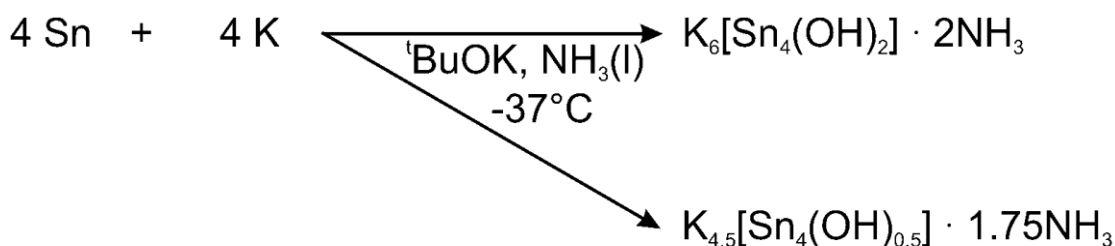


**Abbildung 13.** Elementarzelle von  $\text{Na}_4\text{Sn}_4 \cdot 11.5\text{NH}_3$  mit Blick entlang der a-Achse zeigt die dreidimensionale Anordnung der  $\{[(\text{Sn}_4)\text{Na}]_2\}[(\text{Na}(\text{NH}_3)_3)_5(\text{Na}(\text{NH}_3)_2)]$ -Stränge, die über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen; alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

## 2.5 Zinn / Kalium / *tert*-Butylalkohol

### 2.5.1 Durchführung

Es wurden 0.475 g (4.0 mmol) Sn, 0.340 g (8.7 mmol) Kalium und 0.5 mL (0.385 g, 5.2 mmol) nach der unter 2.2.2 beschriebenen Vorgehensweise umgesetzt. Der zur Reduktion von Zinn zur Verfügung stehende Anteil an Alkalimetall lässt sich zu 7/8 (K:Sn) angeben, so dass ein geringer Überschuss an Kalium vorlag. Es lässt sich Reaktionsgleichung 5 aufstellen.



**Reaktionsgleichung 5.** Umsetzung von Zinn mit Kalium in Gegenwart von <sup>t</sup>BuOK.

Nach 2 Monaten Lagerung bei  $-37^\circ\text{C}$  konnten braun-orangene Kristalle beobachtet werden, deren Zusammensetzung sich als  $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$  ergab und die bereits von Dr. K. Wiesler durch die Umsetzung von  $\text{K}_4\text{Sn}_9$ , 18-Krone-6 und  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  gewonnen und beschrieben werden konnten.<sup>[45]</sup> Daneben lagen quaderförmige, dunkelrote, metallisch schimmernde Kristalle vor, von denen an einem geeignet erscheinenden Kristall eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde.

### 2.5.2 Röntgenographische Charakterisierung

Nach Integration und Absorptionkorrektur gelang die Strukturlösung der Verbindung in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Werte verfeinerten zu  $wR_2 = 18.45$  und  $R_1=12.21$ , die Restelektronendichte betrug  $4.4 / -1.55 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Diese Tatsachen, der schlechte  $R_{int}$ -Wert für die orthorhombische Symmetrie ( $R_{int}=0.332$ ) und der  $\beta$ -Winkel nahe  $90^\circ$  ließen eine Verzwillingung vermuten, die sich nach Überprüfung mit PLATON (TwinRotMat) bestätigte, nachdem zusätzliche Symmetrie ausgeschlossen worden war (ADDSYMM). Durch Anwendung der Matrix  $(1 \ 0 \ 0 \ 0 \ -1 \ 0 \ 0 \ 0 \ -1)$  konnte das Vorliegen einer zweiten Domäne zu 8.8% berücksichtigt werden. Die Werte der Verfeinerung verbesserten sich auf  $wR_2=0.154$  und  $R_1=0.088$ , die Restelektronendichte von  $3.86 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  liegt  $1.35 \text{ \AA}$  von Sn2 entfernt. Tabelle 10 enthält die Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von  $\text{K}_{4.5}[\text{Sn}_4(\text{OH})_{0.5}] \cdot 1.75\text{NH}_3$ . Die verhältnismäßig schlechten Werte der Verfeinerung werden der Annahme zugeordnet, dass der Kristall schon teilweise zerstört war, was auch das metallische Schimmern der Kristalle bereits im sehr kalten Perfluorether andeutete. Bei vollständiger Erwärmung verschwand die Rotfärbung der Kristalle komplett und ging in eine graue, metallisch schimmernde Färbung über. Die Wasserstoffatome der Hydroxidionen wurden als Maxima der Differenzfouriersynthese entnommen, die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden in geometrisch sinnvollen Positionen konstruiert (Annahme, dass freies Elektronenpaar in Richtung des nächsten Kations zeigt. Wenn sich mehrere Kationen in ähnlichem Abstand befanden, wurde ein Dummy-Atom generiert, an das das betreffende Stickstoffatom gebunden wurde, um die Ringfourierberechnungen mittels HFIX zu ermöglichen).

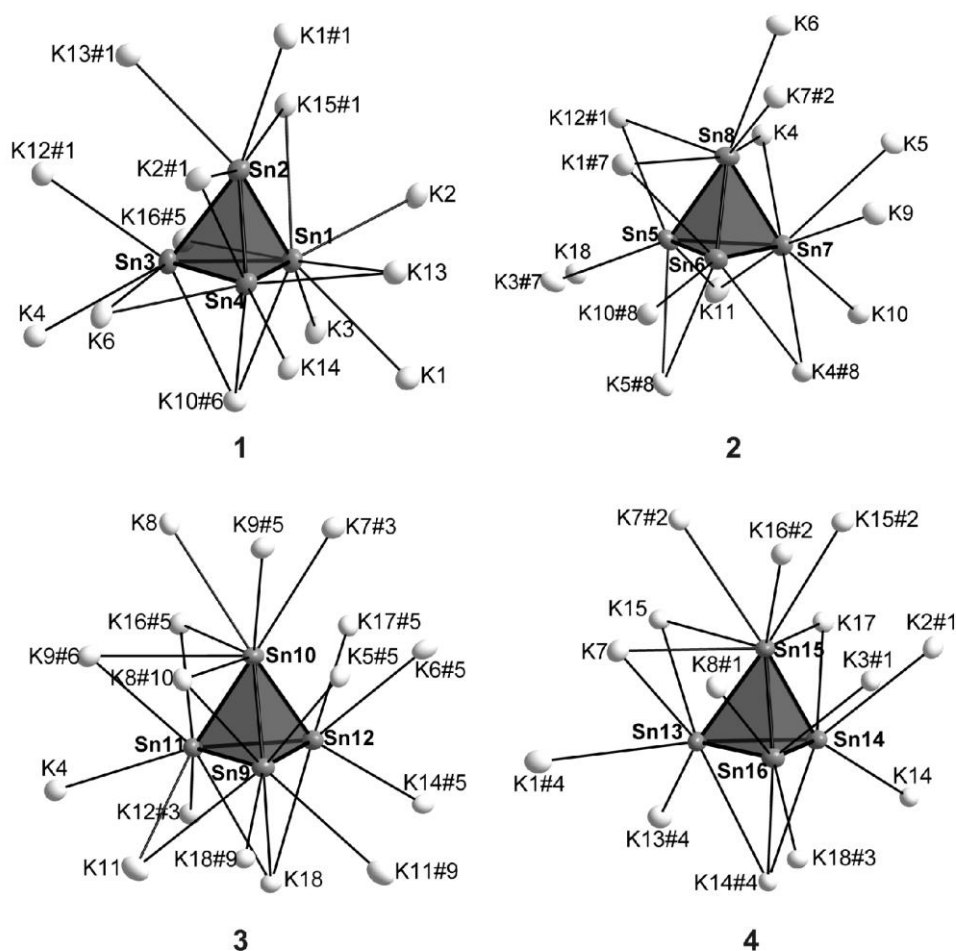
**Tabelle 10.** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $K_{4.5}[Sn_4(OH)_{0.5}] \cdot 1.75NH_3$ .

|  |  |
|--|--|
| Summenformel                                       | $H_{5.75}K_{4.5}N_{1.75}O_{0.5}Sn_4$     |
| Formelmasse [ $g\text{mol}^{-1}$ ]                 | 689.075                                  |
| Kristallfarbe, Kristallform                        | dunkelrot, quaderförmig                  |
| Kristallsystem                                     | monoklin                                 |
| Raumgruppe   | $P2_1/c$ (Nr. 14)                        |
| $Z$  | 16                                       |
| $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )                         | 7.8125                                   |
| $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]    | 3.137                                    |
| $a$ [ $\text{\AA}$ ]                               | 16.7753)                                 |
| $b$ [ $\text{\AA}$ ]                               | 13.712(3)                                |
| $c$ [ $\text{\AA}$ ]                               | 26.038(5)                                |
| $\beta$ [ $^\circ$ ]                               | 90.92(3)                                 |
| $V$ [ $\text{\AA}^3$ ]                             | 5988(2)                                  |
| Röntgenquelle                                      | Mo-K $\alpha$ , graphitmonochromatisiert |
| Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]                       | 0.71073                                  |
| Detektorabstand [mm]                               | 70                                       |
| $\varphi$ -Inkrement [ $^\circ$ ]                  | 0.9                                      |
| $T$ [K]  | 123                                      |
| F(000)   | 5064                                     |
| $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$                   | 0.0235, 0.0569                           |
| gemessene Reflexe                                  | 27272                                    |
| unabhängige Reflexe                                | 10460                                    |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$                       | 5134                                     |
| $R_{\text{int}}$                                   | 0.0704                                   |
| $\theta$ -Bereich [ $^\circ$ ]/ Completeness       | 1.92-25.48 / 0.94                        |
| $R_1, wR_2$ (alle Reflexe)                         | 0.1036, 0.1541                           |
| $R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )               | 0.0592, 0.1399                           |
| Goof   | 0.843                                    |
| Parameter / Restraints                             | 421 / 0                                  |
| Restelektronendichte [ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ] | 3.862. -1.237                            |

### 2.5.3 Strukturbeschreibung von $K_{4.5}[Sn_4(OH)_{0.5}] \cdot 1.75NH_3$

Die asymmetrische Einheit der Verbindung enthält 16 Zinnatome, 17 Kaliumatome, zwei Hydroxidionen und sieben Moleküle Ammoniak. Um auf die Summenformel der Verbindung zu kommen wurde, die asymmetrische Einheit durch vier geteilt.

Die anionische Komponente der Verbindung besteht aus Tetrastannidtetraanionen und Hydroxidionen. Die Abstände innerhalb der Tetrastannidanionen liegen mit  $2.885(3) \text{ \AA}$  (Sn7-Sn8) –  $2.946(3) \text{ \AA}$  (Sn13-Sn15) innerhalb des Bereiches, der für tetraedrisch gebaute Stannidanionen zu erwarten ist (Tabelle 11-Tabelle 14). Drei der vier kristallographisch unabhängigen  $Sn_4^{4-}$ -Anionen (Sn1-2-3-4 (1), Sn5-6-7-8 (2), Sn13-14-15-16 (4)) werden von 14 Kaliumkationen koordiniert, das vierte Anion (Sn9-10-11-12 (3)) weist mit 16 Kaliumkontakten die gleiche Koordinationszahl wie Tetrastannidanionen in binären Festkörperphasen des NaPb-Typs auf.<sup>[47]</sup>



**Abbildung 14.** Vier kristallographisch unabhängige Tetrastannidtetraanionen in  $K_{4.5}[Sn_4(OH)_{0.5}] \cdot 1.75NH_3$  und deren Kationenkoordination. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1:  $-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; #2:  $-x, 2-y, -z$ ; #3:  $-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; #4:  $-x, 1-y, -z$ ; #5:  $x, 1.5-y, 0.5+z$ ; #6:  $1-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; #7:  $x, 1+y, z$ ; #8:  $1-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; #9:  $1-x, 2-y, 1-x$ ; #10:  $1-x, 1-y, 1-z$ ; alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

**Tabelle 11.** Bindungslängen und Atomabstände von  $\text{Sn}_4^{4+}$  (1) in  $\text{K}_{4,5}[\text{Sn}_4(\text{OH})_{0,5}] \cdot 1,75\text{NH}_3$ . Die Zuordnung der Atome kann Abbildung 14 entnommen werden.

| Atom-Atom     | d(Atom-Atom) [Å] | Atom-Atom     | d(Atom-Atom) [Å] |
|---------------|------------------|---------------|------------------|
| Sn(1)-Sn(2)   | 2.912(2)         | Sn(2)-K(1)#1  | 3.579(6)         |
| Sn(1)-Sn(3)   | 2.940(2)         | Sn(2)-K(15)#1 | 3.600(6)         |
| Sn(1)-Sn(4)   | 2.960(2)         | Sn(2)-K(13)#1 | 3.743(5)         |
| Sn(2)-Sn(4)   | 2.906(2)         | Sn(2)-K(2)#1  | 3.828(6)         |
| Sn(2)-Sn(3)   | 2.909(3)         | Sn(3)-K(12)#1 | 3.620(5)         |
| Sn(3)-Sn(4)   | 2.905(2)         | Sn(3)-K(16)#5 | 3.629(6)         |
| Sn(1)-K(10)#6 | 3.547(6)         | Sn(3)-K(4)    | 3.629(6)         |
| Sn(1)-K(2)    | 3.690(6)         | Sn(3)-K(10)#6 | 3.635(5)         |
| Sn(1)-K(3)    | 3.710(6)         | Sn(3)-K(6)    | 4.009(6)         |
| Sn(1)-K(1)    | 3.872(5)         | Sn(4)-K(13)   | 3.514(6)         |
| Sn(1)-K(13)   | 3.887(6)         | Sn(4)-K(14)   | 3.599(5)         |
| Sn(1)-K(15)#1 | 3.941(6)         | Sn(4)-K(6)    | 3.698(6)         |
| Sn(1)-K(16)#5 | 4.000(6)         | Sn(4)-K(2)#1  | 3.731(6)         |
|               |                  | Sn(4)-K(10)#6 | 3.806(6)         |

**Tabelle 12.** Bindungslängen und Atomabstände von  $\text{Sn}_4^{4+}$  (2) in  $\text{K}_{4,5}[\text{Sn}_4(\text{OH})_{0,5}] \cdot 1,75\text{NH}_3$ . Die Zuordnung der Atome kann Abbildung 14 entnommen werden.

| Atom-Atom     | d(Atom-Atom) [Å] | Atom-Atom     | d(Atom-Atom) [Å] |
|---------------|------------------|---------------|------------------|
| Sn(5)-Sn(8)   | 2.920(2)         | Sn(6)-K(1)#7  | 3.697(6)         |
| Sn(5)-Sn(6)   | 2.912(2)         | Sn(6)-K(5)#8  | 3.836(6)         |
| Sn(6)-Sn(8)   | 2.933(2)         | Sn(7)-K(10)   | 3.520(6)         |
| Sn(7)-Sn(5)   | 2.916(3)         | Sn(7)-K(9)    | 3.582(6)         |
| Sn(7)-Sn(6)   | 2.932(2)         | Sn(7)-K(4)    | 3.840(5)         |
| Sn(7)-Sn(8)   | 2.885(3)         | Sn(7)-K(5)    | 3.907(5)         |
| Sn(5)-K(18)   | 3.597(5)         | Sn(7)-K(4)#8  | 3.917(5)         |
| Sn(5)-K(12)#1 | 3.628(6)         | Sn(7)-K(11)   | 3.991(6)         |
| Sn(5)-K(11)   | 3.692(7)         | Sn(8)-K(12)#1 | 3.967(5)         |
| Sn(5)-K(3)#7  | 3.767(6)         | Sn(8)-K(7)#2  | 3.585(6)         |
| Sn(5)-K(5)#8  | 3.824(6)         | Sn(8)-K(6)    | 3.615(6)         |
| Sn(6)-K(10)#8 | 3.585(5)         | Sn(8)-K(4)    | 3.791(5)         |
| Sn(6)-K(4)#8  | 3.651(6)         | Sn(8)-K(1)#7  | 3.836(6)         |

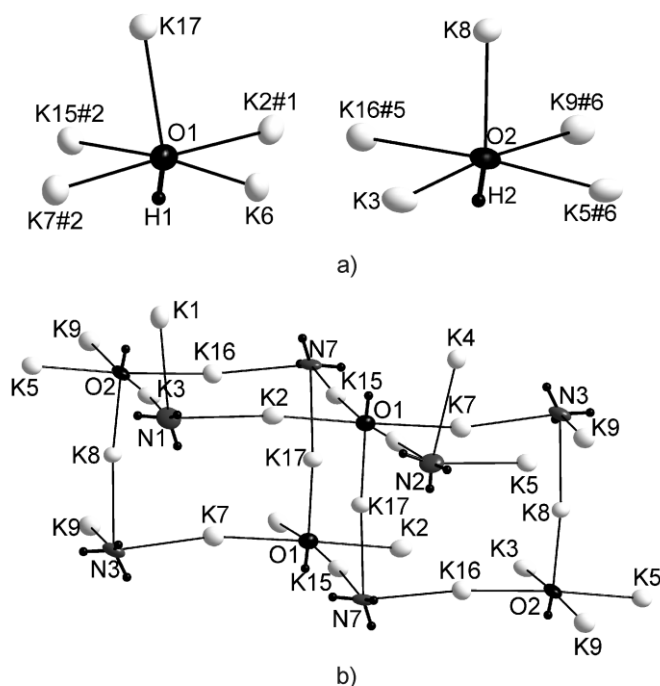
**Tabelle 13.** Bindungslängen und Atomabstände von  $\text{Sn}_4^{4+}$  (3) in  $\text{K}_{4,5}[\text{Sn}_4(\text{OH})_{0,5}] \cdot 1,75\text{NH}_3$ . Die Zuordnung der Atome kann Abbildung 14 entnommen werden.

| Atom-Atom      | d(Atom-Atom) [Å] | Atom-Atom      | d(Atom-Atom) [Å] |
|----------------|------------------|----------------|------------------|
| Sn(9)-Sn(12)   | 2.923(3)         | Sn(10)-K(8)    | 3.844(5)         |
| Sn(10)-Sn(12)  | 2.927(2)         | Sn(10)-K(8)#10 | 3.844(6)         |
| Sn(10)-Sn(9)   | 2.936(2)         | Sn(10)-K(9)#5  | 4.014(6)         |
| Sn(10)-Sn(11)  | 2.957(2)         | Sn(10)-K(5)#2  | 4.083(6)         |
| Sn(11)-Sn(12)  | 2.923(2)         | Sn(11)-K(9)#6  | 3.648(6)         |
| Sn(11)-Sn(9)   | 2.936(3)         | Sn(11)-K(11)   | 3.674(6)         |
| Sn(9)-K(18)#9  | 3.632(6)         | Sn(11)-K(16)#5 | 3.684(6)         |
| Sn(9)-K(18)    | 3.638(5)         | Sn(11)-K(12)#3 | 3.773(6)         |
| Sn(9)-K(8)#10  | 3.718(6)         | Sn(11)-K(18)   | 3.811(5)         |
| Sn(9)-K(5)#5   | 3.773(6)         | Sn(11)-K(4)    | 3.854(6)         |
| Sn(9)-K(11)#9  | 4.036(7)         | Sn(12)-K(18)   | 3.643(5)         |
| Sn(9)-K(11)    | 4.040(6)         | Sn(12)-K(14)#5 | 3.646(6)         |
| Sn(10)-K(7)#8  | 3.811(6)         | Sn(12)-K(6)#5  | 3.694(6)         |
| Sn(10)-K(9)#2  | 3.867(6)         | Sn(12)-K(17)#5 | 3.702(6)         |
| Sn(10)-K(16)#2 | 3.880(6)         |                |                  |

**Tabelle 14.** Bindungslängen und Atomabstände von  $\text{Sn}_4^{4+}$  (4) in  $\text{K}_{4,5}[\text{Sn}_4(\text{OH})_{0,5}] \cdot 1,75\text{NH}_3$ . Die Zuordnung der Atome kann Abbildung 14 entnommen werden.

| Atom-Atom      | d(Atom-Atom) [Å] | Atom-Atom      | d(Atom-Atom) [Å] |
|----------------|------------------|----------------|------------------|
| Sn(14)-Sn(16)  | 2.897(3)         | Sn(14)-K(14)   | 3.663(6)         |
| Sn(14)-Sn(13)  | 2.922(3)         | Sn(15)-K(15)#2 | 3.681(6)         |
| Sn(15)-Sn(14)  | 2.916(2)         | Sn(15)-K(7)    | 3.728(6)         |
| Sn(15)-Sn(16)  | 2.920(2)         | Sn(15)-K(17)#2 | 3.748(5)         |
| Sn(15)-Sn(13)  | 2.964(2)         | Sn(15)-K(16)#2 | 3.828(6)         |
| Sn(16)-Sn(13)  | 2.904(2)         | Sn(15)-K(15)   | 3.931(6)         |
| Sn(13)-K(13)#4 | 3.580(6)         | Sn(15)-K(17)   | 3.959(6)         |
| Sn(13)-K(7)    | 3.586(6)         | Sn(15)-K(2)#2  | 4.124(6)         |
| Sn(13)-K(15)   | 3.628(6)         | Sn(15)-K(3)#2  | 4.142(6)         |
| Sn(13)-K(14)#4 | 3.789(5)         | Sn(16)-K(18)#3 | 3.444(5)         |
| Sn(13)-K(1)#4  | 3.928(7)         | Sn(16)-K(3)#1  | 3.591(6)         |
| Sn(14)-K(17)   | 3.594(6)         | Sn(16)-K(8)#1  | 3.733(6)         |
| Sn(14)-K(14)#4 | 3.650(5)         | Sn(16)-K(14)#4 | 3.753(5)         |
| Sn(14)-K(2)#1  | 3.662(6)         |                |                  |

Die Kalium-Zinn-Abstände liegen zwischen 3.520(6)Å (Sn7-K10) und 4.142(6)Å (Sn15-K3#2) und sind damit über einen größeren Bereich verteilt als in der binären Phase  $K_4Sn_4$  (3.682(1)-3.850(2)Å) (detaillierte Abstände sind in Tabelle 11 bis Tabelle 14 gegeben, die Nummerierung der Atome ist Abbildung 14 zu entnehmen). Die beobachteten Koordinationszahlen stehen im Einklang mit der bei der hydroxidreicheren Verbindung  $K_6[Sn_4(OH)_2] \cdot 2NH_3$  beobachteten, in der das  $Sn_4^{4-}$ -Anion von 11 Kationen koordiniert wird. Die Reduktion der Zahl der koordinierenden Kationen im Vergleich zur binären Phase wird auf den Einbau von Kristallammoniak und die Anwesenheit der zweiten anionischen Komponente zurückgeführt.<sup>[45]</sup> Bei der hier vorliegenden Verbindung ist die Koordinationszahl weniger stark reduziert, da weniger Kristallammoniak und auch weniger Hydroxidionen pro Stannidanion vorhanden sind. Die beiden kristallographisch unabhängigen Hydroxidionen werden verzerrt quadratisch pyramidal von Kaliumkationen koordiniert (Abbildung 15a). Neben den ionischen Kontakten bilden die Kationen zusätzlich Ion-Dipol-Wechselwirkungen zu Ammoniakmolekülen aus. Dies resultiert in einer homocuban-analogen Anordnung, bei der Ammoniak und Hydroxidationen abwechselnd die Ecken des Würfels besetzen, dabei bleibt eine Ecke unbesetzt. Die Hydroxidationen ermöglichen die Ausbildung von Strängen entlang der kristallographischen *a*-Achse (Abbildung 15b).

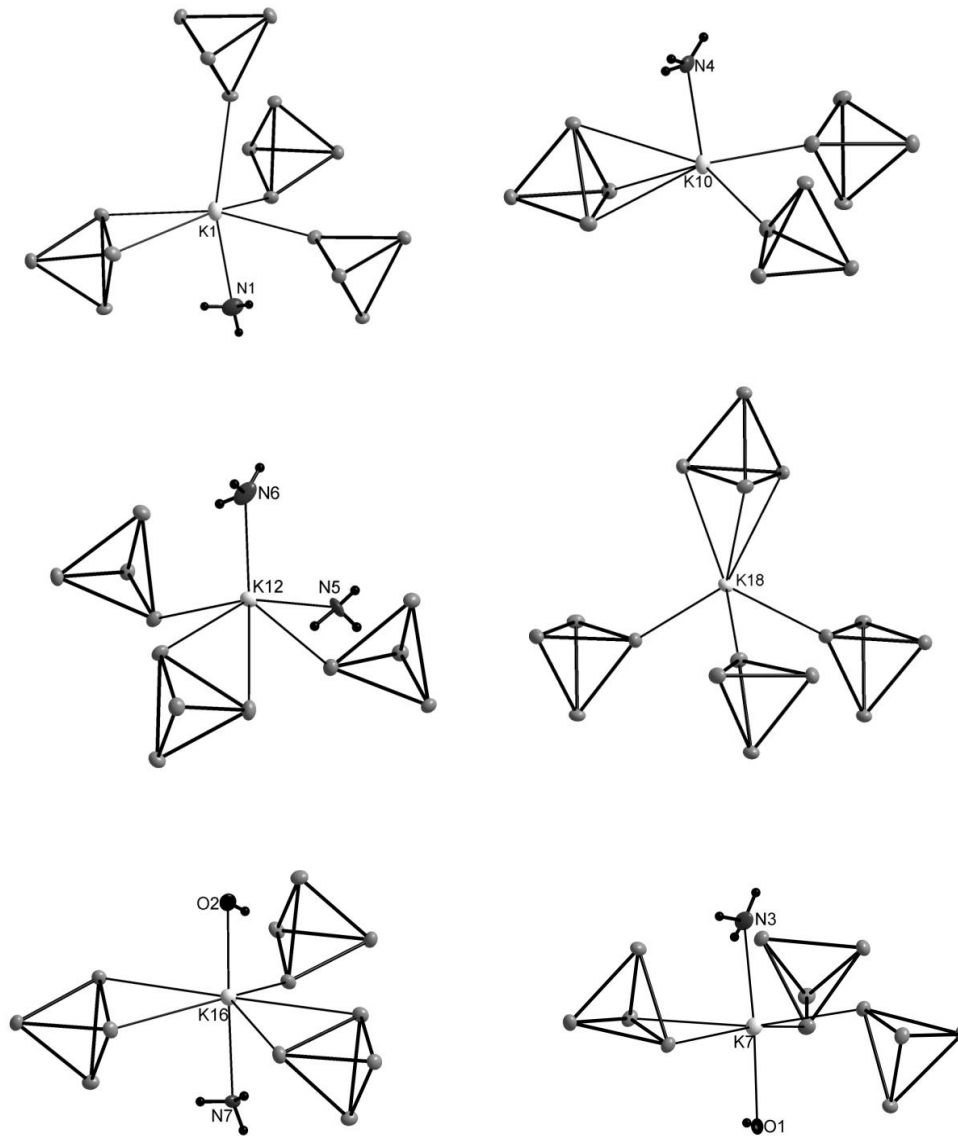


**Abbildung 15.**

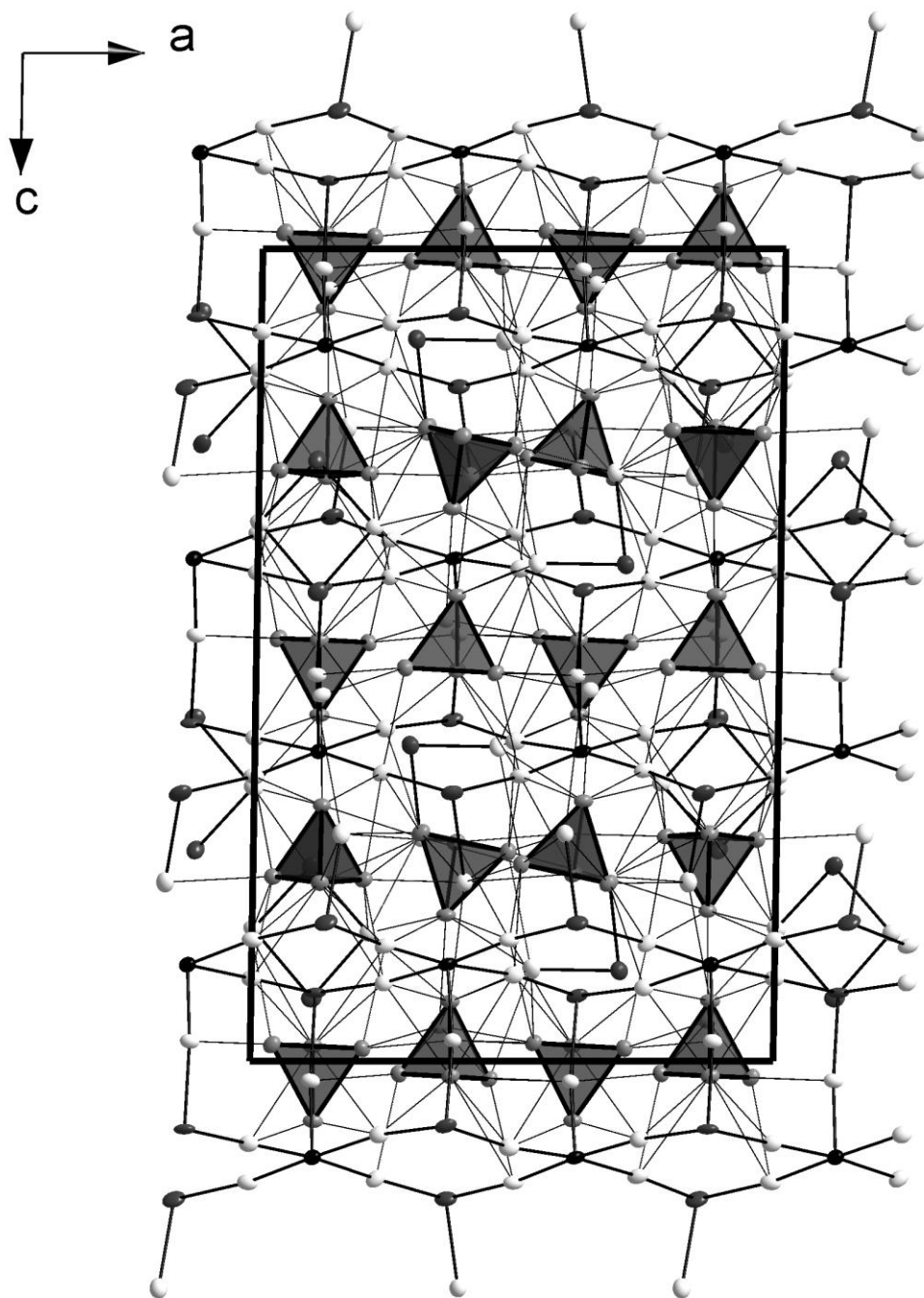
a) verzerrt quadratisch pyramidale Koordination der zwei kristallographisch unabhängigen Hydroxidionen; K-O-Abstände [Å]: K2#1-O1: 2.835(1), K6-O1: 2.712(1), K7#2-O1: 2.890(1), K15#2-O1: 2.742(1), K17-O1: 2.534(1), K5#6-O2: 2.732(1), K16#5-O2: 2.766(1), K9#6-O2: 2.814(1), K8-O2: 2.534(1), K3-O2: 2.749(1); Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1:  $-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; #2:  $-x, 2-y, -z$ ; #5:  $x, 1.5-y, 0.5+z$ ; #6:  $1-x, -0.5+y, 0.5-z$ ;

b) Ausbildung von Strängen entlang der kristallographischen *a*-Achse, auf die Bezeichnung der symmetrieäquivalenten Atome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet; alle Ellipsoide (außer Wasserstoffatome) sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Die Koordinationssphäre der Kaliumkationen wird durch Tetrastannidanionen abgesättigt. Dabei treten für die 18 kristallographisch unabhängigen Kaliumkationen fünf verschiedene Koordinationsformen auf, die in Abbildung 16 dargestellt sind (die nicht gezeigten variieren nur durch unterschiedliche Anknüpfung der Tetraeder über Kanten oder Ecken). Analog zu K1 wird auch K4 durch vier Tetrastannidanionen und ein Ammoniakmolekül koordiniert. K10 und K11 werden von drei Tetrastannidanionen und ebenfalls einem Ammoniak koordiniert. Im Fall von K12 und K13 kommt noch ein Ammoniak hinzu, K14 und K18 werden ausschließlich durch Tetrastannidanionen koordiniert. Die häufigste Kaliumkoordination, die auch gleichzeitig die Ausbildung der Stränge ermöglicht, ist für K16 (mit O2) und K7 (mit O1) gezeigt (gilt mit O1 oder O2 auch für K2, 3, 5, 6, 8, 9, 15, 17). Dabei wird das Kation von drei  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Anionen in äquatorialer Position koordiniert, ein Ammoniakmolekül und ein Hydroxidion ordnen sich dazu axial an. Die Kalium-Stickstoff-Abstände variieren zwischen  $2.84(2)\text{Å}$  und  $3.21(2)\text{Å}$ . Dies entspricht den für Kaliumtetrastannid-Hydroxid bekannten Größenordnungen. Insgesamt lässt sich die Struktur von  $\text{K}_{4.5}[\text{Sn}_4(\text{OH})_{0.5}] \cdot 1.75\text{NH}_3$  am besten als Stränge von Ammoniak, Hydroxidionen und Kaliumkationen beschreiben, die untereinander über Tetrastannidtetraanionen verknüpft werden (Abbildung 17).



**Abbildung 16.** Repräsentative Kationenkoordinationen in  $K_{4.5}[Sn_4(OH)_{0.5}] \cdot 1.75NH_3$ ; alle Ellipsoide (außer Wasserstoffatome) sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.



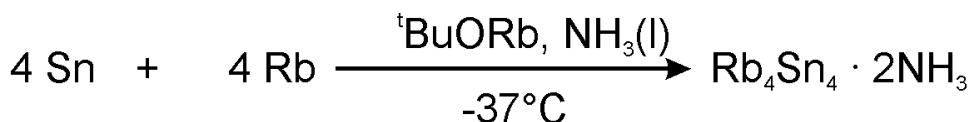
**Abbildung 17.** Elementarzellenansicht entlang  $b$ -Achse von  $K_{4.5}[Sn_4(OH)_{0.5}] \cdot 1.75NH_3$  zeigt die Verknüpfung der Stränge entlang der  $a$ -Achse über  $Sn_4^{4-}$ -Anionen; alle Ellipsoide (außer Wasserstoffatome) sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

## 2.6 Zinn / Rubidium / *tert*-Butylalkohol

### 2.6.1 Durchführung

Es wurden 0.3 g (2.5 mmol) Sn, 0.660 g (7.7 mmol) Rubidium und 0.5 mL (0.385 g, 5.2 mmol) in der unter 2.2.2 beschriebenen Vorgehensweise umgesetzt. Der zur Reduktion von Zinn zur Verfügung stehende Anteil an Alkalimetall lässt sich mit 1/1 (Rb:Sn) angeben.

Nach wenigen Wochen konnte eine Vielzahl schwarzer Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  isoliert werden, es wurde kein elementares Zinn mehr beobachtet, was einen quantitativen Umsatz vermuten lässt. Die Struktur von  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  ist bereits bekannt,<sup>[31]</sup> die Verbindung ist auch über direkte Reduktion eines Überschusses an Zinn ohne den Einsatz von *tert*-Butylalkohol zugänglich. Hier lässt sich Reaktionsgleichung 6 formulieren.

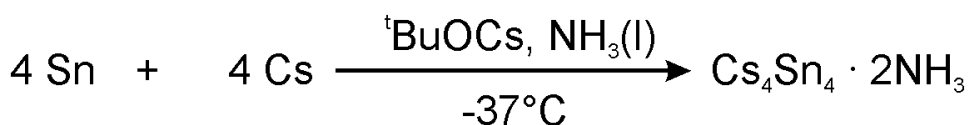


**Reaktionsgleichung 6.** Direkte Reduktion von Zinn mit Rubidium in Gegenwart von  $\text{}^t\text{BuORb}$ .

## 2.7 Zinn / Cäsium / *tert*-Butylalkohol

### 2.7.1 Durchführung

Die Umsetzung von 0.2 g Zinn (1.6 mmol), 0.910 g Cäsium (6.8 mmol) und 0.5 mL *tert*-Butylalkohol (0.385 g, 5.2 mmol) nach der unter 2.2.2 beschriebenen Vorgehensweise lieferte nach wenigen Wochen eine große Anzahl von metallisch schimmernden, nadelförmigen Kristallen, deren Zusammensetzung sich als  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  herausstellte. Die Struktur der Verbindung ist bereits bekannt und konnte an Kristallen aus der Umsetzung von Tetraphenylstannan mit einem fünffachen Überschuss an Cäsium bestimmt werden.<sup>[31]</sup> Die hier durchgeführte Reaktion lässt eine quantitative Umsetzung vermuten, da kein elementares Zinn beobachtet wurde. Es lässt sich Reaktionsgleichung 7 formulieren.



**Reaktionsgleichung 7.** Direkte Reduktion von Zinn mit Cäsium in Gegenwart von  $\text{}^t\text{BuOCs}$ .

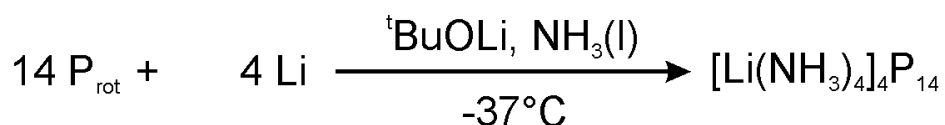
## 2.8 Phosphor / Lithium / *tert*-Butylalkohol

### 2.8.1 Durchführung

Bei der Umsetzung von 0.5 g rotem Phosphor (16 mmol), 0.12 g Lithium (17 mmol) und 1 mL *t*BuOH (0.77 g, 10.4 mmol), entsprechend einem zur Reduktion von Phosphor zur Verfügung stehenden Anteil an Alkalimetall von 3/7 (Li:P), gemäß der unter 2.2.2 beschriebenen Vorgehensweise, konnten rote Kristalle beobachtet werden. Eine Zellbestimmung lieferte die Zellparameter von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{P}_{14}$ , dessen Struktur bereits bekannt ist und das durch folgende Reaktionen zugänglich ist:

- als Produkt der Reaktion von weißem Phosphor mit Lithium in flüssigem Ammoniak<sup>[48]</sup>
- als Produkt der Reaktion von rotem Phosphor mit Lithium in flüssigem Ammoniak<sup>[48]</sup>

Die hier präsentierte Reaktion (Reaktionsgleichung 8) liefert einen weiteren Beweis für die Stabilität des  $\text{P}_{14}^{4-}$ -Anions bei direkten Reduktionsexperimenten mit Lithium, bei denen als Kation der voluminöse  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplex gebildet wird.

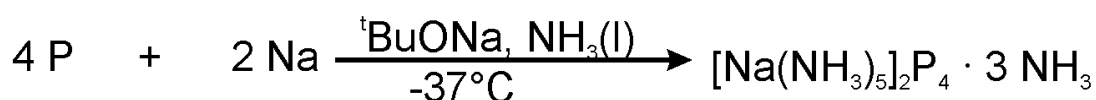


**Reaktionsgleichung 8.** Direkte Reduktion von rotem Phosphor mit Lithium in Gegenwart von *t*BuOLi.

## 2.9 Phosphor / Natrium / *tert*-Butylalkohol

### 2.9.1 Durchführung

Die Umsetzung von 0.25 g rotem Phosphor (8 mmol) mit 0.39 g Natrium (17 mmol) und 1 mL *t*BuOH (0.77 g, 10.4 mmol), entsprechend einem zur Reduktion von Phosphor zur Verfügbarkeit stehenden Anteil an Alkalimetall von 2/3 (Na:P), gemäß der unter 2.2.2 beschriebenen Vorgehensweise, lieferte nach einer Lagerzeit von vier Wochen hellgelbe, rhombische Kristalle, von denen an einem geeignet erscheinenden Kristall eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde. Diese ergab eine Zusammensetzung der Kristalle gemäß der Summenformel  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{P}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ . Es lässt sich Reaktionsgleichung 9 formulieren.



**Reaktionsgleichung 9.** Direkte Reduktion von rotem Phosphor mit Natrium in Gegenwart von *t*BuONa

### 2.9.2 Röntgenographische Charakterisierung

Nach Indizierung einer monoklinen Zelle und Integration der erfassten Reflexe gelang die Strukturlösung in der zentrosymmetrischen *C*-zentrierten Raumgruppe *C2/c*. Aufgrund des großen  $\beta$ -Winkels in der *C*-zentrierten Zellaufstellung und da sich die Struktur als isostrukturell zu  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{As}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  herausstellte, wurde die innenzentrierte Zellaufstellung *I2/a* gewählt. In der asymmetrischen Einheit wurden zwei Phosphoratome auf speziellen Lagen (Wyckofflage *4e*) und ein Phosphoratom, ein Natriumatom und sieben Stickstoffatome auf allgemeinen Lagen gefunden. Die teilweise großen anisotropen Auslenkungsparameter der Phosphoratome ließen ein fehlerhaftes Strukturmodell vermuten, dies wurde aber durch Symmetrieabstieg nicht bestätigt, so dass die teilweise großen Auslenkungsparameter nicht durch eine aufgezwungene Symmetrie verursacht werden. Wie in der isostrukturellen Verbindung  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{As}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  befindet sich ein Stickstoffatom nur 0.395 Å von einem Inversionszentrum entfernt, deshalb wurde hier ebenfalls ein Besetzungsfaktor von 0.5 angenommen. Aufgrund der speziellen Lage dieses Stickstoffatoms konnten keine Wasserstoffatome lokalisiert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome der Natriumpentaamminkomplexe wurden mittels eines geeigneten Reitermodells (HFIX 137) positioniert und isotrop verfeinert. Für das zweite Stickstoffatom, das nicht direkt an Natrium gebunden ist, wurden die Wasserstoffatome als Maxima der Fourierkarte entnommen, isotrop

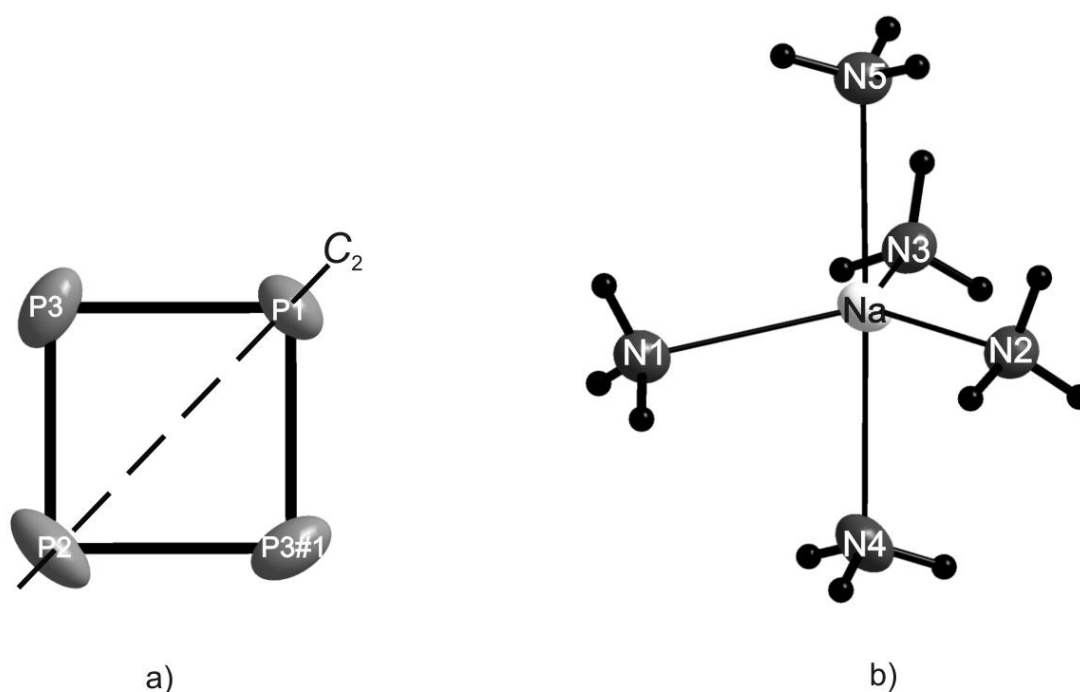
verfeinert und mittels eines Abstands-Restraints (SADI 0.02) festgehalten. Der Datensatz wurde mittels PLATON (DelRefAbs) einer empirischen Absorptionskorrektur unterzogen, die Anwendung einer numerischen Absorptionskorrektur war aufgrund zu weniger äquivalenter Reflexe nicht möglich. Tabelle 15 enthält die Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{P}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ .

**Tabelle 15.** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{P}_4 \cdot 3\text{NH}_3$

|   |   |
|---|---|
| Summenformel                                  | $\text{H}_{39}\text{N}_{13}\text{Na}_2\text{P}_4$ |
| Formelmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]           | 391.31  |
| Kristallfarbe, Kristallform                   | hellgelb, rautenförmig                            |
| Kristallsystem                                | monoklin  |
| Raumgruppe                                    | $I2/a$ (Nr. 15)                                   |
| $Z$   | 4   |
| $\mu(\text{mm}^{-1})$                         | 0.382   |
| $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{mg/m}^3$ ]      | 1.153   |
| $a$ [ $\text{Å}$ ]                            | 11.840(2)   |
| $b$ [ $\text{Å}$ ]                            | 12.063(2)   |
| $c$ [ $\text{Å}$ ]                            | 15.956(3)   |
| $\beta$ [ $^\circ$ ]                          | 98.36(3)  |
| $V$ [ $\text{Å}^3$ ]                          | 2254.6(8)   |
| Röntgenquelle                                 | Mo-K $\alpha$ , graphitmonochromatisiert          |
| Wellenlänge [ $\text{Å}$ ]                    | 0.71073   |
| Detektorabstand [mm]                          | 70  |
| $\varphi$ -Inkrement [ $^\circ$ ]             | 1   |
| $T$ [K]                                       | 123   |
| F(000)  | 848   |
| $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$              | 0.386, 0.788                                      |
| gemessene Reflexe                             | 9541  |
| unabhängige Reflexe                           | 2045  |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$                  | 1096  |
| $R_{\text{int}}$                              | 0.068   |
| $\theta$ -Bereich [ $^\circ$ ] / Completeness | 2.12 – 25.84 / 0.94                               |
| $R_1, wR_2$ (alle Reflexe)                    | 0.0882, 0.1037                                    |
| $R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )          | 0.0441, 0.0952                                    |
| GooF  | 0.813   |
| Parameter / Restraints                        | 109 / 3   |
| Restelektronendichte [ $\text{eÅ}^{-3}$ ]     | 0.507, -0.265                                     |

### 2.9.3 Strukturbeschreibung von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{P}_4 \cdot 3\text{NH}_3$

Die anionische Komponente der Verbindung wird durch ein  $\text{P}_4^{2-}$ -Anion repräsentiert. Dieses ist insgesamt viermal pro Elementarzelle vorhanden.  $\text{P}_4^{2-}$ -Anionen sind bereits in Ammoniakat-Strukturen bekannt und deren Aromatizität wurde bereits in theoretischen Rechnungen und NMR-Experimenten bestätigt.<sup>[35, 49]</sup> Das hier vorliegende annähernd quadratische, planare Tetraphosphiddianion wird durch eine zweizählige Drehachse aus drei kristallographisch unabhängigen Phosphoratomen generiert (Abbildung 18a). Deshalb sind nur zwei unterschiedliche P-P-Abstände zu finden, die mit 2.125(1) Å (P1-P2) und 2.126(1) Å (P2-P3) im Rahmen der Messgenauigkeit gleich sind. Die P-P-P-Winkel liegen mit 90.45(8)° (P3-P1-P3#1), 90.39(8)° (P3#1-P2-P3) und 89.58(5)° (P1-P3-P2) sehr nah am rechten Winkel. Dies steht im Einklang mit den bereits bekannten Strukturdaten für  $\text{P}_4^{2-}$ -Anionen (Tabelle 16).<sup>[46, 49]</sup> Die zum Teil großen Auslenkungsparameter wurden auch durch Symmetrieabstieg nach P1 nicht kleiner, was zur Annahme führt, dass der größere zur Verfügung stehende Platz in der Elementarzelle in einer Fehlordnung der  $\text{P}_4^{2-}$ -Ringe resultiert. Diese kann nicht über die Einführung von Splitpositionen aufgelöst werden, da sich diese räumlich zu nahe zueinander befinden würden.



**Abbildung 18.** a) Anionische und b) kationische Baueinheit in  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{P}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ ;  $\text{P}_4^{2-}$ -Anion wird durch eine zweizählige Drehachse generiert; P-P-Abstände [Å]: P1-P2: 2.125(1), P2-P3: 2.126(1); Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1:  $-x+1/2, y, -z$ ; b)  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]^+$ -Komplex; Na-N-Abstände [Å]: Na-N1: 2.489(3), Na-N2: 2.443(3), Na-N3: 2.453(3), Na-N4: 2.567(3), Na-N5: 2.502(3); alle Ellipsoide (außer Wasserstoffatome) sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

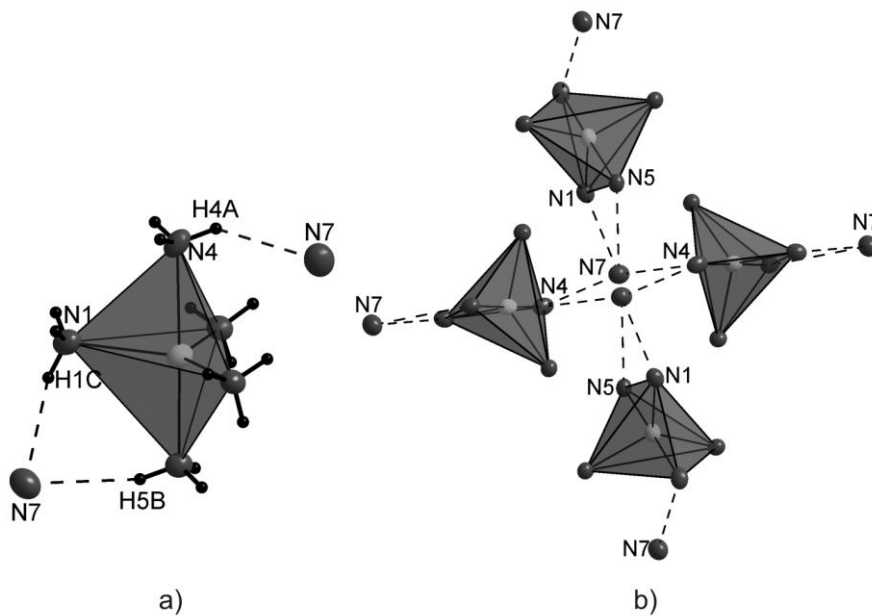
**Tabelle 16.** Abstände und Winkel der  $P_4^{2-}$ -Anionen in bekannten Ammoniakat-Strukturen, und dem  $P_4^{2-}$ -Anion in der neuen Struktur  $[Na(NH_3)_5]_2P_4 \cdot 3NH_3$  (hervorgehoben).

|  | P-P Abstände [Å]                          | P-P-P Winkel [°]                          |
|--|---|---|
| $(K@18\text{-Krone-}6)_2P_4 \cdot 8.5NH_3$ <sup>[46, 49]</sup> | 2.167(2), 2.161(2),<br>2.172(2), 2.160(2) | 90.32(8), 89.81(9),<br>90.16(9), 89.71(8) |
| $Cs_2P_4 \cdot 2NH_3$ <sup>[35, 46, 49]</sup>                  | 2.146(1), 2.1484(9)                       | 89.76(4), 90.24(4)                        |
| <b><math>[Na(NH_3)_5]_2P_4 \cdot 3NH_3</math></b>              | <b>2.125(1), 2.126(1)</b>                 | <b>90.45(8), 90.39(8),<br/>89.56(5)</b>   |

Die Ladung des Cyclotetraphosphiddianions wird durch leicht verzerrt trigonal bipyramidale Natriumpentamminkomplexe kompensiert, deren Atome auf allgemeinen Lagen  $8f$  positioniert sind (Abbildung 18b). Die Na-N-Abstände können der Bildunterschrift zu Abbildung 18 entnommen werden. Zusätzlich sind in der Elementarzelle Kristallammoniakmoleküle enthalten. Das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen wurde durch PLATON (CALC HBOND) bestätigt. Dabei fungiert N7 als Akzeptor gegenüber Wasserstoffatomen der Ammoniakmoleküle der Natriumpentamminkomplexe. Bei N7 handelt es sich um das Ammoniakmolekül, das nah am Inversionszentrum liegt und für das aufgrund dessen keine Wasserstoffatome gefunden werden konnten. Es fungiert jedoch als Akzeptor von Wasserstoffbrückenbindungen und führt dadurch zur Verknüpfung der Natriumpentamminkomplexe zu zweidimensionalen Schichten (Abbildung 19). Tabelle 17 enthält die zur Charakterisierung der Wasserstoffbrücken notwendigen Abstände und Winkel. Das zweite Kristallammoniakmolekül N6 zeigt innerhalb der relevanten Abstände keine Kontakte.

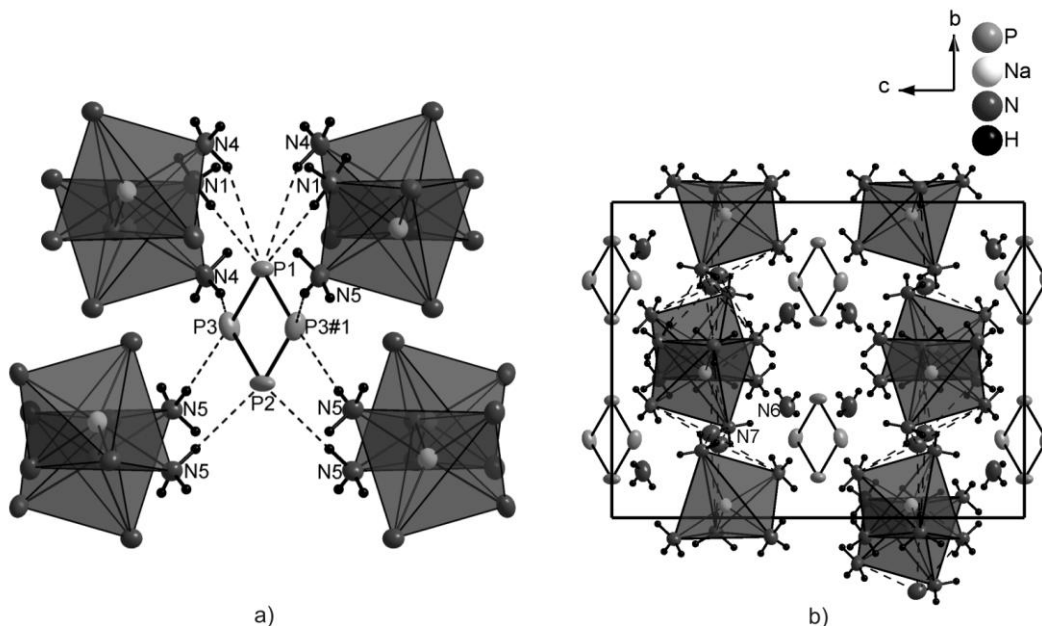
**Tabelle 17.** Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in  $[Na(NH_3)_5]_2P_4 \cdot 3NH_3$ . Die Nummerierung der Atome kann Abbildung 19a) entnommen werden.

| D-H...A     | d(H...A) [Å] | d(D...A) [Å] | $\alpha(DHA)$ [°] |
|-------------|--------------|--------------|-------------------|
| N1-H1C...N7 | 2.46         | 3.345        | 165               |
| N4-H4A...N7 | 2.47         | 3.212        | 139               |
| N5-H5B...N7 | 2.52         | 3.400        | 162               |



**Abbildung 19.** a) Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{P}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  führen b) zur Verknüpfung der Natriumpentamminkomplexe. Zur Übersichtlichkeit sind hier nur die beteiligten Stickstoffatome ohne zugrunde liegende Symmetrieeoperationen gezeigt; alle Ellipsoide (außer Wasserstoffatome) sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Zwischen diesen Schichten sind die Cyclotetraphosphiddianionen lokalisiert, die ihrerseits die Schichten über Ion-Dipol-Wechselwirkungen verknüpfen. Dies resultiert in einem insgesamt dreidimensionalen Netzwerk, das ausschließlich über schwache intermolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten wird (Abbildung 20).



**Abbildung 20.** a) Ion-Dipol-Wechselwirkungen des  $\text{P}_4^{2-}$ -Anions mit Ammoniakmolekülen der Natriumpentamminkomplexe, Stickstoffmoleküle zur Übersichtlichkeit ohne zugrunde liegende Symmetrieeoperationen gezeigt; b) Elementarzelleninhalt von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{P}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  mit von Wasserstoffbrückenbindungen über N7 gebildeten  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]^+$  Schichten, zwischen denen sich die  $\text{P}_4^{2-}$ -Anionen und Kristallammoniak N6 befinden.

### 2.9.4 NMR-Untersuchung und Interpretation

Das Vorliegen von kationenisolierten  $P_4^{2-}$ -Molekülen weist auf eine Stabilität derselben außerhalb der Ammoniakatstruktur hin. Deshalb wurde aus einem analogen Ansatz Ammoniak entfernt und der zurückbleibende gelbe Feststoff in Ethylendiamin aufgenommen und einer  $^{31}P$ -NMR-Untersuchung unterzogen. Das Spektrum zeigte jedoch kein Signal bei der charakteristischen Tieffeldverschiebung (um +320 ppm) des Cyclotetraphosphidians. Stattdessen wurde als Hauptprodukt im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei -273.3 ppm beobachtet, das im  $^{31}P$ -Spektrum mit einer Kopplungskonstante von 136.7 Hz in ein Triplet aufspaltet und somit dem  $PH_2^-$ -Anion zugeordnet werden kann. Dieses wird oft in der Lösung inkongruent solvatisierbarer Polyphosphide beobachtet und stellt auch nach *Brandsma et al.* das Zwischenprodukt bei der Herstellung von primären Alkylphosphinen dar (siehe Einleitung zu diesem Kapitel, II.2.1).<sup>[37]</sup> Diese bedienen sich auch des Einsatzes von  $tBuOH$  als Protonierungsmittel bei der Bindungsspaltung in rotem Phosphor mit Alkalimetallen. Dabei wird die Verwendung von *tert*-Butanol auch mit der drastischen Unterstützung des P-P-Bindungsbruchs begründet. Offensichtlich stellt die hier vorgestellte Verbindung ein Zwischenprodukt beim ersten Schritt der von *Brandsma et al.* untersuchten Reaktionen dar. Die Monophosphidbildung ist in diesem Schritt nicht auszuschließen, wird aber als gering erachtet, da keine derartigen Kristalle zu finden waren. Erst beim Entfernen des Ammoniaks kommt es zum vollständigen Ablauf der Reaktion mit  $NaPH_2$  als Hauptprodukt im  $^{31}P$ -NMR. Daneben wird bei -121.41 ppm im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR das charakteristisch breite Singulett für  $P_7^{3-}$ -Anionen gefunden, das auch nach Aufhebung der Entkopplung als solches erhalten bleibt. Die weiteren Signalgruppen werden nicht identifizierbaren (Hydrogen-)Polyphosphiden zugeordnet. NMR-Spektroskopische Daten:

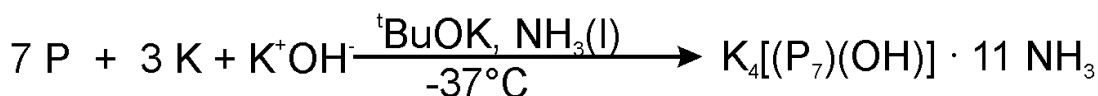
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, Ethylendiamin,  $H_3PO_4$  ext., 20 °C):  $\delta=56$  (m), 34 (s), 6.4 (s), 1.03 (s), -1.17 (s), -121.41 (s,  $P_7^{3-}$ ), -160 (d,  $J(P,P)=234.4$  Hz), -258.6 (d,  $J(P,P)=232.7$ ), -273.3 (s,  $PH_2^-$ ).

$^{31}P$ -NMR (162 MHz, Ethylendiamin,  $H_3PO_4$  ext., 20 °C):  $\delta=34$  (m), 1.08 (t,  $J(P,H)=474$  Hz), -1.17 (d,  $J(P,H)=588$  Hz), -121.41(s,  $P_7^{3-}$ ), -160 (m,  $J(P,H)=25.2$  Hz), -258.6 (m), -273.3 (t,  $PH_2^-$ ,  $J(P,H)=131.7$  Hz).

## 2.10 Phosphor / Kalium / *tert*-Butylalkohol

### 2.10.1 Durchführung

Nach der unter 2.2.2 beschriebenen Vorgehensweise wurden 0.25 g roter Phosphor, (8.0 mmol), 0.8 g Kalium (20.5 mmol) und 0.77 mL (0.6 g, 8 mmol) *tert*-Butylalkohol zur Reaktion gebracht. Nach zwei Wochen Lagerzeit bei  $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten hellgelbe, schillernde, extrem temperaturempfindliche Plättchen isoliert werden, von denen ein geeignetes Plättchen einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurde. Diese ergab eine Zusammensetzung des Kristalls von  $\text{K}_4[(\text{OH})\text{P}_7] \cdot 11\text{NH}_3$ . Der eingesetzte Überschuss an Alkalimetall von 3/2 (K:P) spiegelt sich nicht in den gefundenen Kristallen wider, vielmehr bildet sich das stabile  $\text{P}_7^{3-}$ -Anion. Daneben wurden Kristalle der Verbindung  $\text{K}_3(\text{P}_3\text{H}_2) \cdot 2.3\text{NH}_3$  gefunden, deren Struktur bereits bekannt ist und die über die direkte Reduktion von weißem Phosphor mit Kalium gewonnen werden können.<sup>[50]</sup> Unter der Annahme, dass der *tert*-Butylalkohol mit Wasser verunreinigt war, was unter Verbrauch von Alkalimetall zur Bildung von Kaliumhydroxid führte, lässt sich Reaktionsgleichung 10 zur Bildung von  $\text{K}_4[(\text{OH})\text{P}_7] \cdot 11\text{NH}_3$  aufstellen.



**Reaktionsgleichung 10.** Reaktion von Phosphor mit Kalium unter Anwesenheit von mit Wasserverunreinigungen gebildetem Hydroxid und *t*BuOK.

### 2.10.2 Röntgenographische Charakterisierung

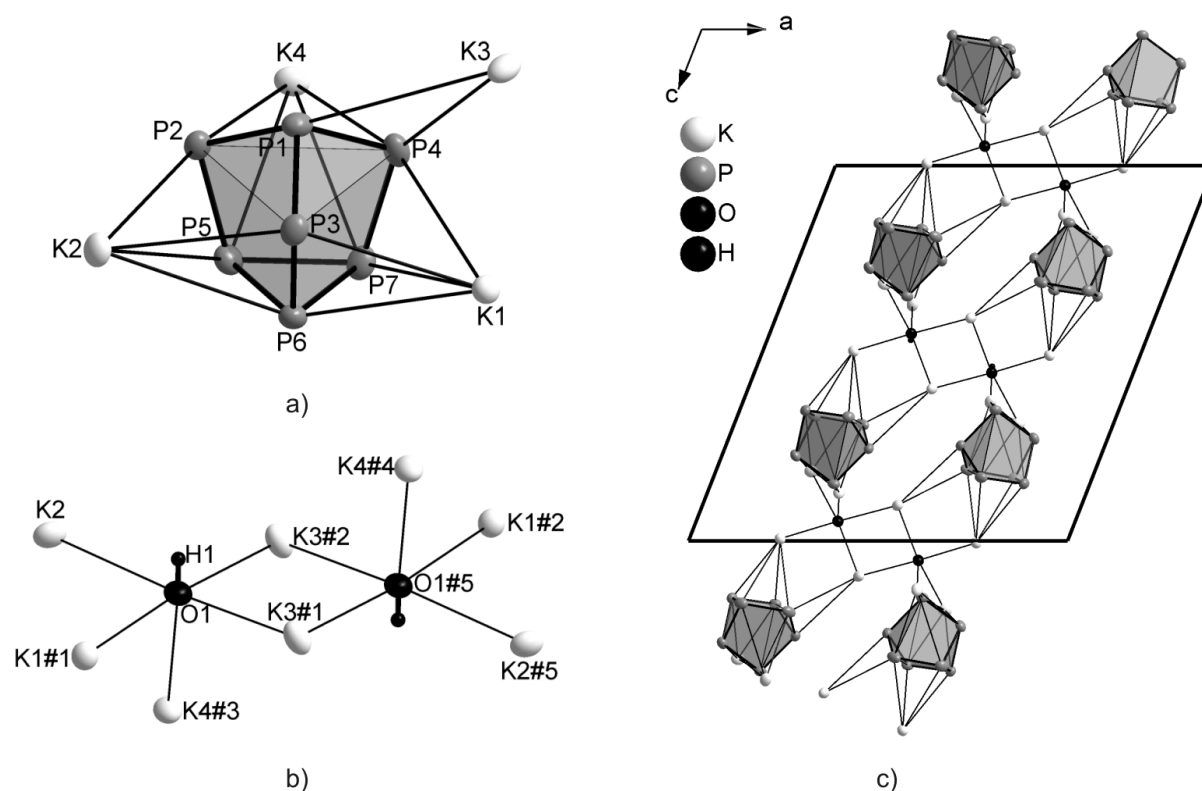
Die Zellbestimmung anhand der erfassten Reflexe lieferte eine primitive monokline Zelle. Die Raumgruppe ließ sich anhand der Auslöschungsbedingungen zu  $P2_1/c$  bestimmen. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten alle als Maxima der Fourierkarte entnommen werden und wurden im Anschluss daran isotrop verfeinert. Die Absorptionskorrektur wurde mit PLATON (DelRefAbs) durchgeführt, da es sich bei dem Kristall um ein sehr dünnes Plättchen handelte und die Gestaltoptimierung mit X-Shape versagte. Tabelle 18 enthält alle relevanten Daten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von  $\text{K}_4[(\text{P}_7)(\text{OH})] \cdot 11\text{NH}_3$ .

**Tabelle 18** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $K_4[(P_7)(OH)] \cdot 11NH_3$ .

|   |  |
|---|--|
| Summenformel                                    | $H_{34}K_4N_{11}O_1P_7$                  |
| Formelmasse [ $g\text{mol}^{-1}$ ]              | 577.57                                   |
| Kristallfarbe, Kristallform                     | hellgelb, schillernd, Plättchen          |
| Kristallsystem                                  | monoklin                                 |
| Raumgruppe                                      | $P2_1/c$ (Nr. 14)                        |
| $Z$   | 4  |
| $\mu(\text{mm}^{-1})$                           | 1.055                                    |
| $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ] | 1.379                                    |
| $a$ [ $\text{\AA}$ ]                            | 16.64(3)                                 |
| $b$ [ $\text{\AA}$ ]                            | 10.132(2)                                |
| $c$ [ $\text{\AA}$ ]                            | 17.675(4)                                |
| $\beta$ [ $^\circ$ ]                            | 111.46(3)                                |
| $V$ [ $\text{\AA}^3$ ]                          | 2782(1)                                  |
| Röntgenquelle                                   | Mo-K $\alpha$ , graphitmonochromatisiert |
| Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]                    | 0.71073                                  |
| Detektorabstand [mm]                            | 70                                       |
| $\varphi$ -Inkrement [ $^\circ$ ]               | 1  |
| $T$ [K]   | 123                                      |
| F(000)  | 1200                                     |
| $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$                | 0.380, 0.785                             |
| gemessene Reflexe                               | 27709                                    |
| unabhängige Reflexe                             | 5351                                     |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$                    | 3668                                     |
| $R_{\text{int}}$                                | 0.053                                    |
| $\theta$ -Bereich [ $^\circ$ ]/ Completeness    | 2.34-25.88 / 0.99                        |
| $R_1, wR_2$ (alle Reflexe)                      | 0.0476, 0.0461                           |
| $R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )            | 0.0250, 0.0435                           |
| Goof  | 0.814                                    |
| Parameter / Restraints                          | 344 / 0                                  |
| Restelektronendichte [ $e\text{\AA}^{-3}$ ]     | 0.252, -0.242                            |

### 2.10.3 Strukturbeschreibung von $K_4[(P_7)(OH)] \cdot 11NH_3$

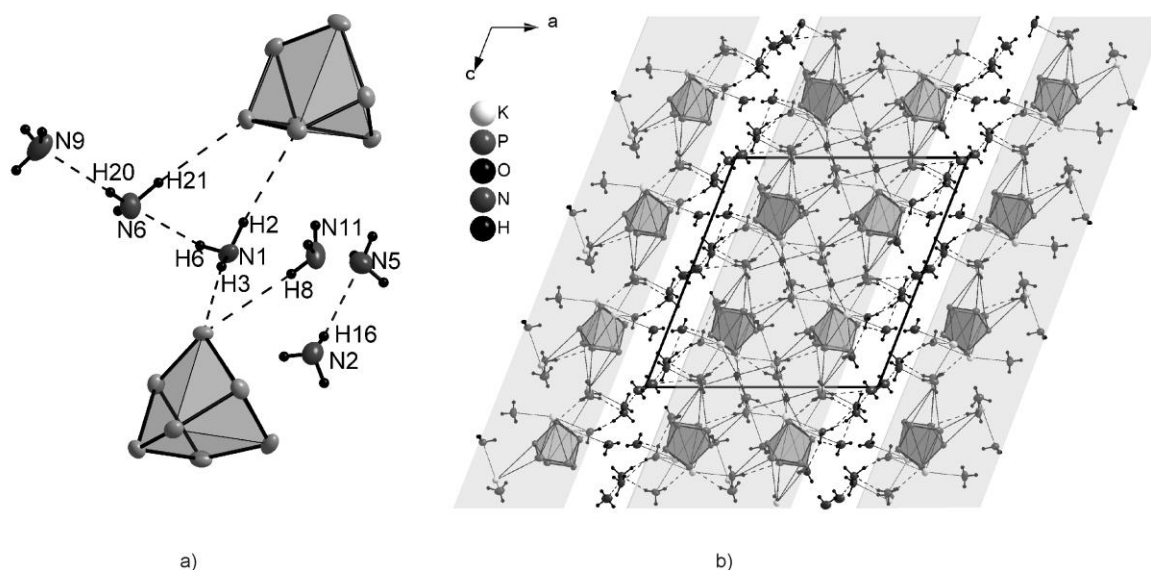
Die asymmetrische Einheit der Verbindung enthält vier Kaliumkationen, sieben Phosphoratome, ein Hydroxidion und 11 Moleküle Ammoniak, die sich alle auf allgemeinen Lagen  $4e$  der Raumgruppe  $P2_1/c$  befinden, sie ist mit einer Formeleinheit gleichzusetzen. Die asymmetrische Einheit ist viermal in der Elementarzelle vorhanden. Der anionische Teil der Verbindung besteht aus zwei Komponenten, einem Heptaphosphidtrianion und einem Hydroxidion. Die Bindungslängen innerhalb des  $P_7^{3-}$ -Anions liegen im typischen Bereich, sie können der Bildunterschrift zu Abbildung 21 entnommen werden, sollen aber nicht weiter diskutiert werden. Dieses Anion wird von vier Kaliumkationen im Abstand von 3.393(1) Å bis 3.840(1) Å koordiniert, wobei alle Fünfringflächen  $\eta^4$ -artig koordiniert werden. Zusätzlich überbrückt ein Kaliumkation eine Bindung des apikalen Phosphoratoms (Abbildung 21a). Diese  $[K_4P_7]^+$ -Einheiten werden ausschließlich über Hydroxidionen zu zweidimensionalen  $\infty^2$   $[K_4(P_7)(OH)]$ -Schichten parallel zur  $bc$ -Ebene verknüpft (Abbildung 21c). Das Hydroxidion wird dabei verzerrt quadratisch pyramidal von fünf Kaliumkationen koordiniert. Zwei derartige Pyramiden sind über eine gemeinsame Kante verknüpft (Abbildung 21b). Die Koordinationssphäre der Kaliumkationen wird durch Ammoniakmoleküle im Abstand von 2.916(2) Å bis 3.344(3) Å abgesättigt. Die kompletten Koordinationszahlen belaufen sich auf acht (K1, K2), sieben (K4) und sechs (K3). Die elektroneutralen Schichten stehen über Wasserstoffbrückenbindungen unter Beteiligung von Kristallammoniak (N5, N6, N9) miteinander in Wechselwirkung (Abbildung 22). Die Wasserstoffbrücken wurden mittels PLATON (CALC HBOND) überprüft, die dazugehörigen Winkel und Abstände sind in Tabelle 19 gegeben.



**Abbildung 21.** a) Kationen-Koordination des  $P_7^{3-}$ -Anions in  $K_4[(P_7)(OH)] \cdot 11NH_3$ .  $d(P-P)$  [ $\text{\AA}$ ]: P1-P2: 2.1872(9), P1-P3: 2.182(1), 2.188(1), P2-P5: 2.143(1), P3-P6: 2.1347(9), P4-P7: 2.138(1), P5-P6: 2.2804(9), P6-P7: 2.284(1), P5-P7: 2.2754(9);  $d(K-P)$  [ $\text{\AA}$ ]: K1-P3: 3.469(1), K1-P6: 3.499(1), K1-P4: 3.506(1), K1-P7: 3.534(1), K2-P3: 3.3954(9), K2-P2: 3.462(1), K2-P6: 3.800(1), K2-P5: 3.851(1), K3-P4: 3.572(1), K3-P1: 3.940(1), K4-P2: 3.393(1), K4-P5: 3.840(1), K4-P4: 3.5255(9), K4-P7: 3.920(1); b) Kationen-Koordination des Hydroxidions,  $d(K-O)$  [ $\text{\AA}$ ]: K1#1-O1: 2.707(1), K2-O1: 2.791(2), K3#1-O1: 2.737(1), K3#2-O1#5: 2.7497(1), K4#3-O1: 2.557(2); Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1:  $x, 1.5-y, 0.5+z$ ; #2:  $1-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; #3:  $x, -1+y, z$ ; #4:  $1-x, 2-y, 1-z$ ; #5:  $1-x, 1-y, 1-z$ ; c)  $\infty^2 [K_4(P_7)(OH)]$ -Schichten parallel zur  $bc$ -Ebene.

**Tabelle 19.** Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in  $K_4[(P_7)(OH)] \cdot 11NH_3$ . Die Nummerierung der Atome kann Abbildung 22 entnommen werden.

| D-H...A     | $d(H \cdots A)$ [ $\text{\AA}$ ] | $d(D \cdots A)$ [ $\text{\AA}$ ] | $\alpha(DHA)$ [ $^\circ$ ] |
|-------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| N1-H2...P2  | 2.82                             | 3.690                            | 161                        |
| N1-H3...P3  | 2.80                             | 3.611                            | 165                        |
| N11-H8...P3 | 2.80                             | 3.627                            | 168                        |
| N6-H21...P5 | 2.84                             | 3.803                            | 170                        |
| N1-H6...N6  | 2.47                             | 3.267                            | 163                        |
| N2-H16...N5 | 2.50                             | 3.274                            | 162                        |
| N6-H20...N9 | 2.43                             | 3.249                            | 167                        |
| N9-H33...N6 | 2.47                             | 3.300                            | 160                        |

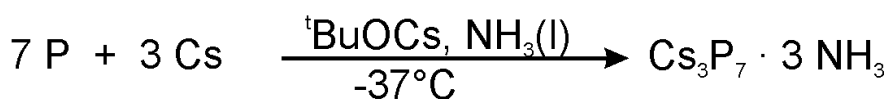


**Abbildung 22.** a) Wasserstoffbrückenbindungen in  $K_4[(P_7)(OH)] \cdot 11NH_3$  unter Beteiligung von Kristallammoniak-Molekülen ohne Kontakte zu Kalium (N5, N6, N9); b) Vernetzung der zweidimensionalen Schichten (grau hinterlegt) über Wasserstoffbrückenbindungen.

## 2.11 Phosphor / Cäsium / *tert*-Butylalkohol

### 2.11.1 Durchführung

Es wurden 0.25 g roter Phosphor (8.0 mmol), 1.15 g Cäsium (8.7 mmol) und 0.5 mL *tert*-Butanol (0.385 g, 5.2 mmol) analog der unter 2.2.2 beschriebenen Vorgehensweise zur Reaktion gebracht. Der für die Reduktion von Phosphor zur Verfügung stehende Anteil an Alkalimetall beläuft sich auf 3/7 (Cs:P). Nach wenigen Wochen konnten hellgelbe Plättchen isoliert werden, deren Zellbestimmung die Zelle von  $Cs_3P_7 \cdot 3NH_3$  lieferte und deren Struktur bereits bekannt ist.<sup>[32]</sup> Bisher war  $Cs_3P_7 \cdot 3NH_3$  nur über die alternative Route, dem Auflösen der über Hochtemperatursynthese hergestellten  $Cs_3P_7$ -Festkörperphase, zugänglich.<sup>[32]</sup> Die hier präsentierte Reaktion bietet eine Alternative über die direkte-Reduktions-Methode bei tiefen Temperaturen (Reaktionsgleichung 11).

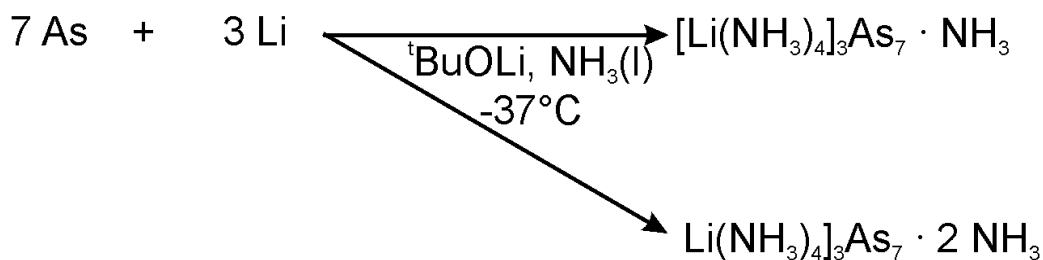


**Reaktionsgleichung 11.** Darstellung von  $Cs_3P_7 \cdot 3NH_3$  über die direkte Reduktionsmethode bei tiefen Temperaturen in Anwesenheit von  ${}^tBuOCs$ .

## 2.12 Arsen / Lithium / *tert*-Butylalkohol

### 2.12.1 Durchführung

0.6 g Arsen (8 mmol), 0.128 g Lithium (18.5 mmol) und 1 mL *tert*-Butanol (0.77 g, 10.4 mmol) wurden nach der unter 2.2.2 beschriebenen Vorgehensweise umgesetzt. Der zur direkten Reduktion verfügbare Teil an Alkalimetall lässt sich mit 1:1 bezüglich des Arsens angeben. Nach einer Woche Lagerzeit bei  $-37\text{ °C}$  konnten dunkel- und hellrote Kristalle beobachtet werden, für die sich die Zusammensetzungen  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$  bzw.  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot 2\text{NH}_3$  ergab. Erstere Verbindung ist bereits bekannt und wurde durch direkte Reduktion von Arsen mit Lithium gewonnen.<sup>[33]</sup> Trotz des hier eingesetzten Überschusses an Alkalimetall werden diese Salze bevorzugt gebildet. Das überschüssige Alkalimetall reagierte vermutlich unter Amidbildung ab, es wurden ausschließlich die o.g. Kristalle gefunden. Es lässt sich Reaktionsgleichung 12 formulieren.



**Reaktionsgleichung 12.** Direkte Reduktion von Arsen mit Lithium in Gegenwart von <sup>t</sup>BuOLi.

### 2.12.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Zellbestimmung lieferte eine orthorhombisch primitive Zelle. Anhand der systematischen Auslöschungen konnte die Raumgruppe  $Pna2_1$  bestimmt werden. Nach Integration und Absorptionskorrektur mit dem X-Area-Programmpaket konnten sieben Arsenatome mittels direkter Methoden gefunden werden, die anschließende isotrope Verfeinerung lieferte als Maxima der Fourierkarte 14 Stickstoffatome und drei Lithiumatome, die alle anisotrop verfeinert wurden. Zusätzlich wurden vier Fourierpeaks nur ca.  $1.5\text{ Å}$  entfernt von den gefundenen Arsenatomen lokalisiert. Nach näherer Betrachtung war eine Fehlordnung des Heptaarsenidanions offensichtlich, deren Anteil sich mit einer Einführung einer zweiten freien Variablen zu 8.8% verfeinern ließ. Die Wasserstoffatome wurden für die Ammoniakmoleküle der Lithiumtetramminkomplexe mittels eines geeigneten Reitermodells (HFIX 137) geometrisch konstruiert, die Wasserstoffatome der beiden Kristallammoniakmoleküle wurden

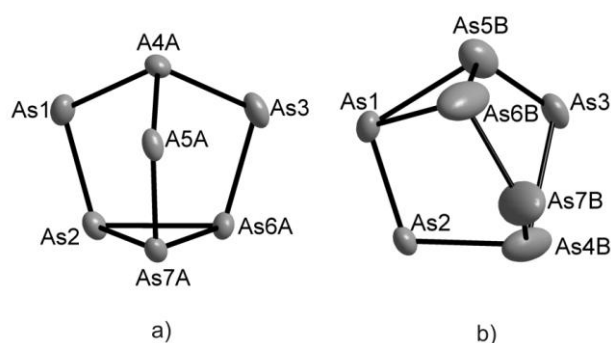
als Maxima der Fourierkarte entnommen und nach einmaliger isotroper Verfeinerung deren Koordinaten und Auslenkungsparameter festgehalten. Der Flack-Parameter deutete mit 0.559(37) eine Inversions-Verzwilligung an, deren Anteil nach Einführung eines-BASF Parameters und Inversion sich zu 21.3% ergab. Die Endwerte der Verfeinerung sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung können Tabelle 20 entnommen werden.

**Tabelle 20.** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot 2\text{NH}_3$ .

|   |  |
|---|--|
| Summenformel                              | $\text{H}_{42}\text{Li}_3\text{N}_{14}\text{As}_7$ |
| Formelmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]       | 783.4  |
| Kristallfarbe, Kristallform               | hellrot, quaderförmig                              |
| Kristallsystem                            | orthorhombisch                                     |
| Raumgruppe                                | $Pna2_1$ (Nr. 33)                                  |
| $Z$                                       | 4  |
| $\mu(\text{mm}^{-1})$                     | 8.12   |
| $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{mg/m}^3$ ]  | 1.826  |
| $a$ [Å]                                   | 22.789(5)  |
| $b$ [Å]                                   | 12.485(3)  |
| $c$ [Å]                                   | 10.022(2)  |
| $V$ [Å <sup>3</sup> ]                     | 2850(1)  |
| Röntgenquelle                             | $\text{MoK}_\alpha$ graphitmonochromatisiert       |
| Wellenlänge [Å]                           | 0.71073  |
| Detektorabstand [mm]                      | 70   |
| $\varphi$ -Inkrement[°]                   | 1  |
| $T$ [K]                                   | 123  |
| F(000)                                    | 380  |
| $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$          | 0.279, 0.386                                       |
| gemessene Reflexe                         | 37616  |
| unabhängige Reflexe                       | 5246   |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$              | 4362   |
| $R_{\text{int}}$                          | 0.103  |
| $\theta$ -Bereich [°]/ Completeness       | 1.86-25.56 / 0.961                                 |
| $R_1, wR_2$ (alle Reflexe)                | 0.0430, 0.0763                                     |
| $R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )      | 0.0341, 0.0745                                     |
| GooF                                      | 0.909  |
| Parameter / Restraints                    | 267 / 1  |
| Restelektronendichte [ $\text{eÅ}^{-3}$ ] | 0.961, -0.878                                      |

### 2.12.3 Strukturbeschreibung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot 2\text{NH}_3$

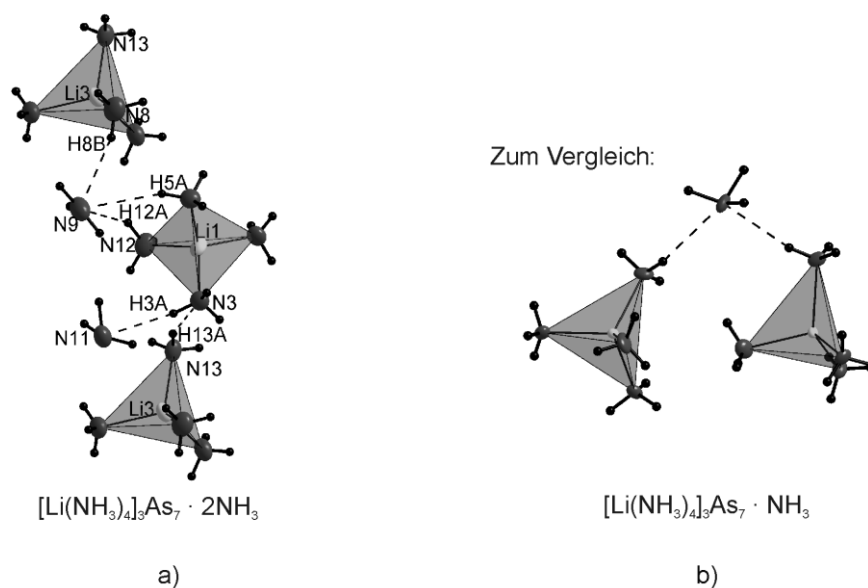
Der Vergleich zur bereits bekannten Struktur mit weniger Ammoniak,  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$ , zeigt, dass es sich hierbei um dieselbe Raumgruppe handelt und sich auch die Achsenlängen sehr ähnlich sind (vgl.:  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$ :  $a = 22.326(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.596(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.628(4) \text{ \AA}$ ,  $V=2705 \text{ \AA}^3$ ), so dass ein Vertauschen der  $b$ - und  $c$ -Achse zu fast identischen Zellen führt. Eine genauere Analyse zeigt jedoch, dass sich beide Verbindungen in ihrem dreidimensionalen Aufbau sichtlich unterscheiden, was auf den Einbau eines zusätzlichen Ammoniakmoleküls zurückzuführen ist. Die anionische Komponente der Verbindung wird durch ein  $\text{As}_7^{3-}$ -Anion repräsentiert, das einer Fehlordnung unterliegt. Die Lagen von As1, As2 und As3 sind bei beiden Anionen voll besetzt, für As4, As5, As6 und As7 wurden Splitpositionen eingeführt, deren zweite freie Variable sich für den zweiten Käfig (Abbildung 23b) zu 21.3% verfeinerte. Dies resultiert in zwei räumlich unterschiedlich angeordneten Käfigen, bei denen das apikale Arsenatom (As4) einmal an As1, As5A und As3 gebunden ist (Abbildung 23a), im anderen Fall an As2, As7B und As3 (Abstände siehe Bildunterschrift). Die Bindungslängen des ersten Käfigs liegen im zu erwartenden Bereich für Heptaarsenidanionen.<sup>[33]</sup>



**Abbildung 23.** Fehlgeordnete  $\text{As}_7^{3-}$ -Käfige in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot 2\text{NH}_3$ . As-As-Abstände [ $\text{\AA}$ ]: As1-As2: 2.326(2), As1-As4A: 2.404(2), As1-As5B: 2.48(2), As1-As6B: 2.64(2), As2-As4B: 2.35(2), As2-As6A: 2.492(2), As2-As7A: 2.513(2), As3-As5B: 1.95(2), As3-As6A: 2.328(3), As3-As4A: 2.424(2), As3-As4B: 2.80(2), As4A-As(5A): 2.423(3), As5A-As7A: 2.341(3), As6A-As7A: 2.510(2), As4B-As7B: 2.25(4), As5B-As6B: 2.33(4), As(6B)-As(7B): 2.26(4).

Die Ladung des Heptaarsenidtrianions wird durch drei Lithiumtetramminkomplexe kompensiert, so dass keine direkten Kation-Anion-Kontakte zu finden sind. Der Unterschied zu der bereits bekannten, im Bezug auf die Summenformel ähnlichen Verbindung wird deutlich, wenn man die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen betrachtet. In  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$  werden zwei Lithiumtetramminkomplexe von einem Kristallammoniakmolekül verknüpft (Abbildung 24b). Im Fall der ein Ammoniakmolekül mehr enthaltenden Verbindung wird ein N-H-Abstand bzw. N-N-Abstand soweit verkürzt, dass es sich gemäß dem Abstandskriterium um eine Wasserstoffbrücke handelt. Dies führt

anstatt zur Ausbildung von dimeren Einheiten zu Ketten entlang der kristallographischen  $c$ -Achse (Abbildung 24b; charakteristische Abstände und Winkel der Wasserstoffbrücken können Tabelle 21 entnommen werden).



**Abbildung 24.** Wasserstoffbrücken in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot 2\text{NH}_3$  entlang der  $2_1$ -Schraubung parallel der  $c$ -Achse und zum Vergleich in der b) ein Ammoniakmolekül weniger enthaltenden Verbindung  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$ <sup>[33]</sup>.

**Tabelle 21.** Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot 2\text{NH}_3$ . Die Nummerierung der Atome kann Abbildung 24 entnommen werden.

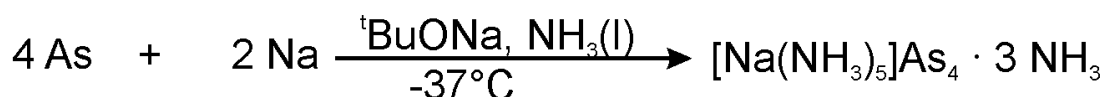
| D-H...A       | d(H...A) [Å] | d(D...A) [Å] | $\alpha(\text{DHA})$ [°] |
|---------------|--------------|--------------|--------------------------|
| N3-H3A...N11  | 2.32         | 3.227        | 171                      |
| N5-H5A...N9   | 2.60         | 3.453        | 156                      |
| N8-H8B...N9   | 2.47         | 3.355        | 164                      |
| N13-H13A...N3 | 2.61         | 3.468        | 158                      |

Insgesamt sind sich die Elementarzellen von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot 2\text{NH}_3$  und  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$  sehr ähnlich. Beide Verbindungen kristallisieren in derselben Raumgruppe, jedoch führt die  $2_1$ -Schraubenchse entlang der  $c$ -Achse aufgrund der „vertauschten“ Achsen in der hier vorgestellten Verbindung zum verschiedenen dreidimensionalen Aufbau im Vergleich zu der ammoniakärmeren Struktur. Anhand des Elementarzellenvolumens kann der Platzbedarf eines Ammoniakmoleküls festgestellt werden, die Differenz der beiden Volumina beläuft sich auf  $145 \text{ \AA}^3$ , bei zusätzlichen vier Ammoniakmolekülen in der Elementarzelle beträgt der Platzbedarf pro Ammoniakmolekül demnach ca.  $36.25 \text{ \AA}^3$ . Nähert man das Ammoniakmolekül als Kugel mit einem Radius aus der Summe des N-H-Abstandes ( $1 \text{ \AA}$ ) und des van-der-Waals-Radius von Wasserstoff ( $1.09 \text{ \AA}$ ) an, ergibt sich ein Kugelvolumen von  $38.24 \text{ \AA}^3$ , das dem hier angenäherten sehr nahe kommt.

## 2.13 Arsen / Natrium / *tert*-Butylalkohol

### 2.13.1 Durchführung

Die Umsetzung von 0.6 g Arsen (8 mmol) mit 0.425 g Natrium (18.4 mmol) und 1 mL *t*BuOH (0.77 g, 10.4 mmol), entsprechend einem zur Reduktion von Arsen verfügbaren Anteils an Alkalimetall von 1/1 (Na:As), nach der unter 2.2.2 beschriebenen Vorgehensweise, lieferte nach 10 Tagen Lagerung bei  $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$  rote rautenförmige Kristalle, die vom Habitus denen von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{P}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  (siehe Kapitel II.2.9) sehr ähnlich waren. Eine Zellbestimmung lieferte die Bestätigung, dass es sich hierbei um die isostrukturelle Arsenverbindung der Zusammensetzung  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{As}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  handelte. Diese wurde bereits durch direkte Reduktion von Arsen mit Natrium ohne die Anwesenheit von *t*BuOH erhalten.<sup>[48, 51]</sup> Es lässt sich Reaktionsgleichung 13 zur Bildung von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{As}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  formulieren.



**Reaktionsgleichung 13.** Umsetzung von Arsen mit Natrium in Gegenwart von *t*BuONa.

## 2.14 Diskussion Eintopf-Reaktionen

In keiner der bei direkten Reduktionsexperimenten in Anwesenheit von *tert*-Butanolat beobachteten Strukturen wurde *tert*-Butanolat als Ligand der Alkalimetalle beobachtet. Stattdessen konnte eine Vielzahl von bereits am Arbeitskreis bekannten Strukturen reproduziert werden und es gelang, zusätzlich weitere, bisher nie beobachtete Verbindungen zu charakterisieren (Tabelle 22).

**Tabelle 22.** Erhaltene Strukturen bei der direkten Reduktion der Elemente Zinn, Phosphor und Arsen in der Anwesenheit von *tert*-Butanolaten. Die neuen Verbindungen sind hervorgehoben.

|    | Sn   | P <sub>rot</sub>  | As   |
|----|--|---|--|
| Li | <b>[Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub> · 4NH<sub>3</sub></b><br>[Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>9</sub> Li <sub>3</sub> Sn <sub>12</sub> ·<br>11NH <sub>3</sub> <sup>[39]</sup> | [Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>4</sub> P <sub>14</sub> · NH <sub>3</sub> <sup>[48]</sup>   | <b>[Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>As<sub>7</sub> · 2NH<sub>3</sub></b><br>[Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> As <sub>7</sub> · NH <sub>3</sub> <sup>[33]</sup> |
| Na | <b>Na<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub> · 11.5NH<sub>3</sub></b><br>Na <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub> · 13NH <sub>3</sub> <sup>[39]</sup>  | <b>[Na(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>P<sub>4</sub> · 3NH<sub>3</sub></b>  | [Na(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> As <sub>4</sub> · 3NH <sub>3</sub> <sup>[36]</sup>   |
| K  | K <sub>6</sub> Sn <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> · 2NH <sub>3</sub> <sup>[45]</sup><br><b>K<sub>4,5</sub>Sn<sub>4</sub>(OH)<sub>0,5</sub> · 1.75NH<sub>3</sub></b>   | K <sub>3</sub> (P <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) · 2.3 NH <sub>3</sub> <sup>[50]</sup><br><b>K<sub>4</sub>(OH)P<sub>7</sub> · 11NH<sub>3</sub></b> |  |
| Rb | Rb <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub> · 2NH <sub>3</sub> <sup>[31]</sup>   |   |  |
| Cs | Cs <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub> · 2NH <sub>3</sub> <sup>[31]</sup>   | Cs <sub>3</sub> P <sub>7</sub> · 3NH <sub>3</sub> <sup>[32]</sup>   |  |

Diese Ergebnisse der direkten Reduktionen der Elemente Zinn, Phosphor und Arsen in Anwesenheit von *tert*-Butanolaten bei Lagerung im Temperaturbereich des flüssigen Ammoniaks offenbaren einen anderen Effekt der *tert*-Butanolate in flüssigem Ammoniak. Dieser zeichnet sich durch kurze Kristallisationsdauer (hier Tage bis Wochen, vgl. ansonsten Monate bis sogar Jahre), die große Anzahl der gebildeten Kristalle und die Abwesenheit von kristallinen *tert*-Butanolaten aus. Es kommt nicht zur Koordination der Alkalimetalle durch *tert*-Butanolat in Strukturen homoatomarer Polyanionen. Vielmehr scheinen in flüssigem Ammoniak sehr gut lösliche Alkalimetall-*tert*-Butylalkoholate<sup>[52]</sup> einen gravierenden Einfluss auf die Bildung, Löslichkeit und damit auch die Kristallisation bestimmter *Zintl*-Salze zu haben.

### 2.14.1 Spezifische Ioneneffekte

Die Einflüsse von gelösten Salzen auf die Eigenschaften von Wasser, dem „Lösungsmittel des Lebens“, beschäftigen seit Jahrhunderten Naturwissenschaftler aller Disziplinen. Bereits 1847 beobachtete *Poiseuille*, dass sich die Viskosität von Wasser mit verschiedenen gelösten Salzen vergrößerte bzw. verkleinerte.<sup>[53]</sup> In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurden Ioneneffekte von *Ostwald* und seinen Schülern *van't Hoff*, *Arrhenius*, *Ostwald* und *Pfeffer* untersucht.<sup>[54]</sup> Zeitnah, im Jahre 1888, ordnete *Hofmeister* eine Vielzahl von Elektrolyten nach ihrer Aussalzkraft bezüglich Eiweiß in der nach ihm benannten „Hofmeister-Reihe“ an und verdeutlichte damit erstmals den Einfluss von Salzen auf die Löslichkeit bestimmter Substanzen in Wasser. Die Ioneneffekte auf die Viskosität von Wasser wurden in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts weiter verfeinert. Diese Viskositätsstudien prägten die Begriffe „Wasserstrukturbildner“ und „Wasserstrukturbrecher“, die 1945 von *Frank* und *Evans* eingeführt wurden, die die Beziehung zwischen der Viskosität und der Entropie der Lösung herstellen konnten.<sup>[55]</sup> In einer Vielzahl von Veröffentlichungen wurden die Begriffe wie „aussalzen“ oder „einsalzen“ und „harte und weiche“, „kosmotrope und chaotrope“ oder „hydrophobe und hydrophile“ Ionen geprägt, die alle die zugrunde liegenden Wechselwirkungen zu erklären versuchten, wodurch aber primär nur das Fehlen eines fundamentalen Verständnisses für dieses Gebiet offenbar wurde.<sup>[56]</sup> In der jüngeren Zeit wurde für die Vielzahl von Effekten von gelösten Salzen auf das Lösungsmittel oder weitere gelöste Substanzen die allgemeinere Begrifflichkeit „spezifische Ioneneffekte“ eingeführt. Dieser schließt die oben angeführten Begriffe ein und berücksichtigt dabei sowohl die weitreichenden elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkungen als auch die kurzreichenden Dipol-Dipol-, Dipol-induzierter-Dipol- und induzierter-Dipol-induzierter-Dipol-Wechselwirkungen des Salzes mit dem Lösungsmittel. Nicht zuletzt aufgrund der Bedeutsamkeit in biologischen Prozessen wie Enzymaktivitäten oder bakteriellem Wachstum erleben diese spezifischen Ioneneffekte eine Renaissance und werden intensiv von Physikochemikern weltweit untersucht.<sup>[57]</sup> Diese spiegeln sich in physikalisch messbaren Größen wie zum Beispiel der Viskosität, dem osmotischen Druck oder der Gefrierpunktniedrigung wider.

### 2.14.2 Spezifische Ioneneffekte in flüssigem Ammoniak?

Neben Wasser ist flüssiges Ammoniak das bestuntersuchtete ionisierende Lösungsmittel, und das auf ihm aufbauende Ammonosystem wurde von *Franklin* aufgestellt und gemeinsam mit *Cady* und *Kraus* experimentell untersucht.<sup>[58]</sup> Dieses „Lösungsmittel des anorganischen Lebens“ spielt bei homoatomaren Polyanionen der p-Block Elemente eine besonders große Rolle, seit *A. C. Joannis* im Jahre 1891 erstmals die grüne Färbung von Nonaplumbid-Anionen in Natrium-Ammoniak-Lösungen mit elementarem Blei beobachtete.<sup>[3, 59]</sup> Im Jahr 1968 wurden von *Dewald* und *Tsina* im Rahmen von kinetischen Untersuchungen von einer sehr guten Löslichkeit von *tert*-Butylalkohol und Natrium-*tert*-Butanol in flüssigem Ammoniak berichtet.<sup>[52]</sup> Die hier vorgestellten Ergebnisse lassen vermuten, dass das Vorliegen dieser Verbindungen in Lösung eine Änderung des Gleichgewichts- und des Kristallisationsverhaltens von sich ebenfalls in Lösung befindlichen *Zintl*-Salzen zur Folge hat. Obwohl auch Ansätze verfolgt wurden, in denen ein Unterschuss an Alkalimetall vorlag, konnten hierbei keine Kristalle erzielt werden, obwohl die Ergebnisse aus *tert*-Butanolat-freien Ansätzen dies vorhersagten. Besonders bezüglich des Zinns ist anzumerken, dass keine Nonastannidsalze erhalten werden konnten, obwohl dies gezielt versucht wurde und auch in *tert*-Butanolat-freien Ansätzen gelang.<sup>[30]</sup> Die hier präsentierten Kristalle haben gemeinsam, dass sie Anionen mit einem hohen Ladung/Atom-Verhältnis enthalten und, abgesehen von den sehr stabilen Heptaphosphid- und Heptaarsenidanionen, nur kleine „harte“ Spezies vorweisen. Es scheint, als ob das vergleichsweise „weiche“ *tert*-Butanolat-Anion diese kleinen „harten“ *Zintl*-Anionen aus der Lösung verdrängt, mit anderen Worten, aussalzt. Es werden Strukturen beobachtet, die sich durch wenige oder gar keine Kation-Anion-Kontakte auszeichnen und in denen die Kationen von viel Ammoniak koordiniert werden bis hin zur Ausbildung homoleptischer Amminkomplexe, deren Kristallisation mit kleinen homoatomaren vieratomigen *Zintl*-Anionen bisher nur bei  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{As}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  möglich war.<sup>[36, 51]</sup>

Mit den Verbindungen  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  und  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{P}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  konnten erstmals Tetrastannidtetraanionen und Cyclotetraphosphidanionen ohne Kontakte zu Kationen kristallisiert werden, was durch die Ausbildung von homoleptischen Amminkomplexen möglich wurde und die Stabilität dieser Anionen unabhängig von der Art der Gegenionen deutlich macht. Dies ist besonders im Falle der Verbindung  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{P}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  interessant, da der Zugang zu den aromatischen Cyclotetraphosphidanionen bisher nur über die Umsetzung von Diphosphan oder weißem Phosphor mit Alkalimetall bzw. der inkongruenten

Solvatation der Festkörperphase  $K_4P_6$  möglich war. Die Darstellung über roten Phosphor und Natrium schafft einen einfachen Zugang zu diesen Anionen.

Zur Strukturchemie der Heptaarsenidanionen konnte die neue Verbindung  $[Li(NH_3)_4]_3As_7 \cdot 2NH_3$ , die mehr Ammoniak enthält als die verwandte Struktur von  $Li(NH_3)_4]_3As_7 \cdot NH_3$ , hinzugefügt werden.

In  $Na_4Sn_4 \cdot 11.5NH_3$  konnten elektroneutrale eindimensionale Ketten aus  $Sn_4^{4-}$ -Tetraedern und Natriumkationen realisiert werden. Kalium-*tert*-Butanolate lieferten, vermutlich aufgrund der Verwendung von feuchtem *tert*-Butanol, die hydroxidhaltigen Strukturen  $K_{4.5}[Sn_4(OH)_{0.5}] \cdot 1.75NH_3$  und  $K_4[(OH)P_7] \cdot 11NH_3$ . Die Kokristallisation von Kaliumhydroxid ist nicht überraschend, sie verdeutlicht vielmehr die Stimmigkeit der obigen Argumentation, da es sich bei Hydroxidanionen um „härtere“ Anionen verglichen mit *tert*-Butanolat handelt.

Offensichtlich begünstigen gelöste *tert*-Butanolate die Bildung und Kristallisation kleiner hochgeladener *Zintl*-Anionen. Es darf also ein Ioneneffekt von *tert*-Butanolat in Ammoniak angenommen werden. Es erschließt sich ein komplett neues Feld, da es bisher keinerlei Untersuchungen zu spezifischen Ioneneffekten in flüssigem Ammoniak gibt.

### 3 Untersuchungen zum Solvationsverhalten von Siliciden und Stanniden in flüssigem Ammoniak

#### 3.1 Einführung

Die Solvation von *Zintl*-Salzen, die über Festkörperreaktion hergestellt werden, stellt eine alternative Route zur Generierung homoatomarer *Zintl*-Anionen in Lösung zu der im vorherigen Kapitel vorgestellten direkten Reduktion dar. Diese Methode wurde bereits in den 1930er Jahren von *Zintl*, *Harder* und *Dullenkopf* für deren potentiometrischen Titrations in flüssigem Ammoniak angewandt.<sup>[7]</sup> Die erste strukturelle Untersuchung eines homoatomaren Polyanions gelang 1970 *Kummer* und *Diehl* durch Solvation einer binären Legierung  $\text{NaSn}_{2,4-2,5}$  in Ethylendiamin. Bis zum heutigen Tag wächst die Zahl der Solvat-Strukturen der homoatomaren Polyanionen.<sup>[60]</sup> Bezüglich der Gruppe 14 erfreuen sich besonders die neunatomigen Polyanionen in jüngerer Zeit einer Renaissance,<sup>[61]</sup> nicht zuletzt aufgrund deren vielseitiger Reaktionsmöglichkeiten. Neben Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen, auf die in Kapitel II.3.6 genauer eingegangen wird, wurde von *Sevov et al.* das Reaktionsverhalten von Nonagermanid- und in jüngster Zeit auch Nonastannidkäfigen in nukleophilen Additionsreaktionen,<sup>[62]</sup> Alkylierungen und Alkenylierungen<sup>[63]</sup> untersucht. Daneben konnte die Möglichkeit der oxidativen Kupplung von  $\text{Ge}_9$ -Käfigen zu Dimeren,<sup>[18, 64]</sup> Trimeren,<sup>[65]</sup> Tetrameren<sup>[66]</sup> bis hin zu einer eindimensional unendlichen  $\text{Ge}_9$ -Kette gezeigt werden.<sup>[67]</sup> Durch Umsetzung von  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  mit einer ionischen Flüssigkeit war neben Clathratbildung<sup>[68]</sup> sogar die Bildung eines gastfreien Clathrates und damit einer neuen Elementmodifikation des Germaniums möglich.<sup>[19]</sup> All diesen Reaktionen liegt eine gut etablierte Solvationschemie zugrunde.

Für reine Solvate von  $\text{Sn}_9^{4-}$ -Käfigen, die außer den Kationen und Anionen nur noch Lösungsmittelmoleküle enthalten und über die Solvation von binären Phasen hergestellt werden, findet man in der Literatur die bereits erwähnte Struktur von  $\text{Na}_4\text{Sn}_9 \cdot 7\text{en}$ . Eine weitere, reine Ammoniakatstruktur konnte am Arbeitskreis charakterisiert werden, welche aber über den Weg der direkten Reduktion dargestellt wurde.<sup>[30]</sup> Die Zahl der Verbindungen von  $\text{Sn}_9^{3-}$  und  $\text{Sn}_9^{4-}$ -Käfigen mit zusätzlich kationenchelatisierenden Reagenzien aus Solvationsexperimenten ist weitaus größer, wobei der zusätzliche Einbau von großen organischen Molekülen immer eine Erniedrigung der Dimensionalität der Kation-Anion-Netzwerke zur Folge hat. In Tabelle 23 ist eine Auflistung von Nonastannidstrukturen mit Kronenethern oder Cryptandmolekülen und das daraus resultierende Kation-Anion-Netzwerk gegeben. Daraus ist ersichtlich, dass der Einsatz von

chelatisierenden Reagenzien eine Aufweitung des ansonsten dreidimensionalen Netzwerks zur Folge hat.

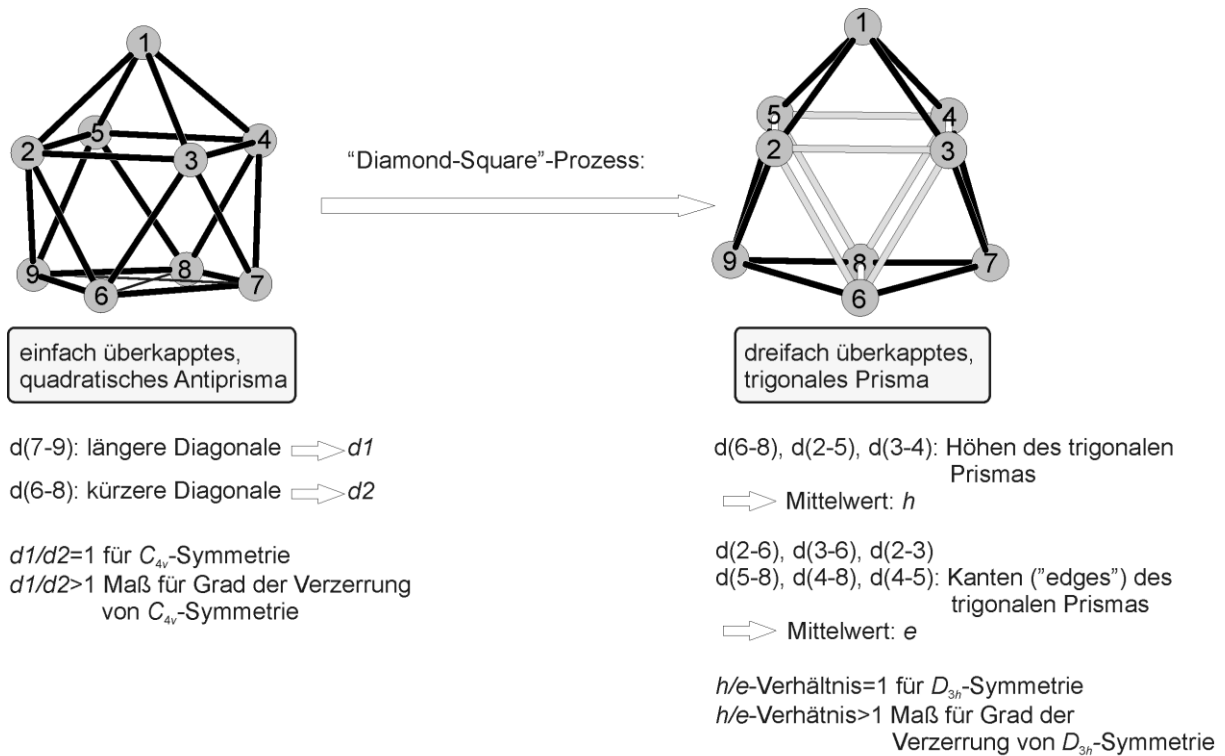
**Tabelle 23.** Literaturbekannte Strukturen aus Solvations-Experimenten binärer und ternärer Stannidphasen in Anwesenheit von chelatisierenden Reagenzien.

| Käfig              | Verbindung  | Kation-Anion-Netzwerk   |
|--------------------|---|---|
| $\text{Sn}_9^{3-}$ | $(\text{K@[2.2.2]-crypt})_3\text{Sn}_9 \cdot 0.5 \text{ en}^{[69]}$                     | isolierte Anionen   |
|                    | $(\text{K@[2.2.2]-crypt})_3\text{Sn}_9 \cdot 1.5 \text{ en}^{[70]}$                     | isolierte Anionen   |
| $\text{Sn}_9^{4-}$ | $(\text{Na@[2.2.2]-crypt})_4\text{Sn}_9^{[71]}$   | isolierte Anionen   |
|                    | $[(\text{K@12-Krone-4})_2]_2[\text{K@12-Krone-4}]_2\text{Sn}_9 \cdot 4\text{en}^{[72]}$ | isolierte $[(\text{K@12-Krone-4})_2\text{Sn}_9]^{2-}$ Einheiten |
|                    | $(\text{K@[2.2.2]-crypt})\text{Cs}_7(\text{Sn}_9)_2 \cdot 3\text{en}^{[73]}$            | ${}^2_\infty [\text{Cs}_7(\text{Sn}_9)_2]^-$ -Doppelschichten   |
|                    | $(\text{K@diaza-18-Krone-6})_2\text{Cs}_2\text{Sn}_9 \cdot 2 \text{ en}^{[74]}$         | ${}^2_\infty [\text{KC}_2\text{Sn}_9]^-$ -Schichten             |
|                    | $(\text{K@18-Krone-6})_2\text{K}_2\text{Sn}_9 \cdot 1.5 \text{ en}^{[75]}$              | ${}^2_\infty [\text{K}_4\text{Sn}_9]$ -Schichten                |
|                    | $(\text{Rb@18-Krone-6})_2\text{Rb}_2\text{Sn}_9 \cdot 1.5 \text{ en}^{[76]}$            | ${}^2_\infty [\text{Rb}_4\text{Sn}_9]$ -Schichten               |
|                    | $(\text{K@[2.2.2]-crypt})_3\text{KSn}_9^{[77]}$   | ${}^1_\infty [\text{KSn}_9]^{3-}$ -Stränge                      |
|                    | $\text{K}_4(18\text{-Krone-6})_3\text{Sn}_9 \cdot \text{en}^{[78]}$                     | ${}^1_\infty [\text{K}_4\text{Sn}_9]$ -Stränge                  |

### 3.1.1 Festkörperverbindungen und darin enthaltene homoatomare Polyanionen

Zunächst soll ein Blick auf binäre Verbindungen der Gruppe 14 geworfen werden, die als Edukte für Solvatationsexperimente dienen. Für die schwereren Homologen Germanium bis Blei findet man in der Literatur  $\text{A}_4\text{E}_4$ -<sup>[40, 79-81]</sup> und  $\text{A}_4\text{E}_9$ -Phasen.<sup>[82, 83]</sup> In  $\text{A}_4\text{E}_4$  Phasen wird die anionische Teilstruktur von tetraedrisch gebauten, elektronenpräzisen  $\text{E}_4^{4-}$ -Käfigen repräsentiert, die analog den vieratomigen ungeladenen Tetraedern der Gruppe 15 aufgebaut sind. Daneben sind in  $\text{A}_4\text{E}_9$ -Phasen neunatomige Käfige enthalten, deren Aufbau sich gemäß den *Wade*-Regeln für neunatomige Spezies mit 22 Gerüstelektronen von einem einfach überkappten quadratischen Antiprisma ( $C_{4v}$ ) ableiten lässt ( $9 \times 4$  Valenzelektronen =  $36 e^-$ ; +4 negative Ladungen  $\rightarrow 40 e^-$ ; pro Gerüstatom 2 Elektronen in  $2p_z$ -Orbital, das nicht an Gerüst beteiligt ist  $\rightarrow 40 - 18 = 22 e^-$  die dem Gerüst zur Verfügung stehen  $\rightarrow (2n+4)$  *nido* Struktur; vgl.: *closo*-Polyeder mit  $22 e^-$  wäre zweifach überkapptes quadratisches Antiprisma wie von  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ ). Für die zweifach oxidierte Form der neunatomigen Käfigspezies,  $\text{E}_9^{2-}$ , ist gemäß der *Wade*-Regeln ein dreifach-überkapptes, trigonales Prisma ( $D_{3h}$ ) zu erwarten, was dem *closo*-Polyeder für 20 Gerüstelektronen entspricht.<sup>[84]</sup> In Kristallstrukturen von Solvaten und Festkörperverbindungen, die neunatomige Polyanionen der Gruppe 14 enthalten, findet man

Polyeder, deren Käfigabmessungen zwischen den idealen Geometrien angesiedelt sind. Über den „Diamond-Square“-Prozess<sup>[85]</sup> lassen sich  $C_{4v}$  und  $D_{3h}$  Symmetrie ineinander überführen. Für reale Käfige in Kristallstrukturen ist mit dem Diagonalenverhältnis  $d1/d2$  der Grad der Verzerrung von  $C_{4v}$ -Symmetrie abzuschätzen. Das von *Muetterties* eingeführte  $h/e$ -Verhältnis gibt die Verzerrung bezogen auf  $D_{3h}$ -Symmetrie an.<sup>[85]</sup> In Abbildung 25 sind die beiden Grenzformen der Polyedergestalt für neunatomige Käfigmoleküle gezeigt und die Ermittlung des Diagonalenverhältnisses  $d1/d2$  bzw. des  $h/e$ -Verhältnisses.



**Abbildung 25.** „Diamond-Square“-Prozess und zugrunde liegende Polyeder; das Diagonalenverhältnis  $d1/d2$  kann als Maß für den Grad der Verzerrung von  $C_{4v}$ -Symmetrie für neunatomige Käfigmoleküle mit einfach überkappter quadratisch-antiprismatischer Struktur herangezogen werden; das  $h/e$ -Verhältnis von dreifach überkappter trigonal-prismatischen Struktur gibt den Grad der Verzerrung von  $D_{3h}$ -Symmetrie wider.

Als weitere, homoatomare Polyanionen enthaltende *Zintl*-Phase ist  $A_{12}E_{17}$  zu nennen, die beide zuvor beschriebenen Polyeder beinhaltet ( $E_4^{4-}/E_9^{4-}$  2:1).<sup>[82, 86]</sup> Für das Element Silicium existieren mit molekularen Käfiganionen lediglich  $A_4Si_4$ <sup>[79, 87]</sup> und  $A_{12}Si_{17}$  Phasen<sup>[82, 86]</sup> Es gibt keine Verbindung, die ausschließlich Nonasilicidkäfige enthält. Zwar wurde beim thermischen Abbau von  $Cs_4Si_4$  Nonasilicidkäfige in ramanspektroskopischen Untersuchungen beobachtet, eine isolierbare Phase mit der für die schwereren Homologen bekannten Zusammensetzung  $A_4Si_9$  existiert jedoch nicht.<sup>[88]</sup> Außerdem ergaben theoretische Rechnungen an Nonasilicidkäfigen, dass ausschließlich lokalisierte  $2e2z$ -Bindungen vorliegen,<sup>[89]</sup> was einen großen Unterschied zu den schwereren Homologen mit Mehrzentrenbindungsanteilen darstellt. Neben den binären Siliciden  $A_4Si_4$  des KGe-Typs werden bei Substitution der Alkalimetalle neue Struktur motive möglich, die durch systematische Untersuchung der ternären Phasendiagramme aufgeklärt wurden.<sup>[90]</sup> Beim  $K_3LiSi_4$ -Typ werden  $Si_4^{4-}$ -Tetraeder durch das kleinere Kation zu eindimensional-unendlichen Ketten verknüpft. Der  $Rb_7NaGe_8$ -Typ zeichnet sich durch Dimere aus, in denen sich das kleinere Kation zwischen zwei  $E_4^{4-}$ -Tetraedern befindet.<sup>[91]</sup> Die Substitution für ähnlich große Kationen  $(M_xM'_{1-x})_4Si_4$  ( $M/M'=K/Rb$  bzw.  $Rb/Cs$ ) wurde auch MAS-NMR-spektroskopisch untersucht und zeigte eine komplette Mischbarkeit der binären Phasen des KGe-Typs.<sup>[92, 93]</sup> Es ist bekannt, dass Verbindungen  $A_4E_4$  ( $E=Sn, Pb$ ),  $A_4E_9$  ( $E=Ge, Sn, Pb$ ) und  $A_{12}E_{17}$  ( $E=Si, Ge, Sn, Pb$ ) in Solvationsexperimenten einsetzbar sind und zur Generierung homoatomarer Polyanionen in Lösung führen.

### 3.1.2 Solvate-Festkörper – eine Diskrepanz

Beim Vergleich der im Festkörper vorgebildeten Polyanionen der Gruppe 14 mit denen, die in Solvationsexperimenten erhalten werden, wird eine Diskrepanz offenbar. Neben den zuvor beschriebenen Tetratetrelid- und Nonatetrelidkäfigen findet man in Solvations-Experimenten binärer Legierungen bei Einsatz von [2.2.2]-Cryptand trigonal-bipyramidal gebaute  $E_5^{2-}$ -Anionen. Der Ursprung dieser Anionen ist bislang ungeklärt. Es wurden von *Rudolph et al.* NMR-Experimente an binären Stanniden durchgeführt, die eine chemische Verschiebung für die neunatomige Spezies lieferten und deren Fluktuation bestätigten.<sup>[94, 95]</sup> Es konnte die Aussage getroffen werden, dass Signale, die aufgrund Kopplungen zu  $^{117}Sn$  einer vieratomigen Spezies zugeordnet wurden, zugunsten der neunatomigen Käfigspezies über längere Zeit abnahmen. Die Bildung der trigonal bipyramidalen Pentatetreliddianionen wurde noch nicht untersucht. Es stellt sich die Frage, ob  $E_5^{2-}$ -Anionen durch Umlagerungen/Oxidationsprozesse aus  $E_4^{4-}$  oder alternativ aus  $E_9^{4-}$  Anionen entstehen.

In Solvatationsexperimenten spielte bisher eine Eduktcharakterisierung, die eine Zuordnung der im Festkörper vorhandenen Käfigspezies ermöglichen und damit eine Aussage über das Verhalten dieser Käfigsorte in Lösung möglich machen würde, eine untergeordnete Rolle. Neben pulverdiffraktometrischen Aufnahmen bieten sich für Käfiganionen enthaltende Verbindungen ramanspektroskopische Untersuchungen an. Um eine tiefer gehende Aussage über Transformationen bestimmter Käfigspezies in Lösung treffen zu können, ist es durchaus sinnvoll, die Eduktverbindung bezüglich der vorhandenen Käfigspezies zu charakterisieren und im Folgenden Kristallisationsexperimente durchzuführen. Neben Pulverdiffraktometrie liefert die Ramanspektroskopie für die tetraedrischen Anionen und daneben für die neunatomigen Käfige charakteristische Banden.<sup>[88, 96, 97]</sup>

Die bei den schwereren Homologen beobachtete Diskrepanz bezüglich Polyanionen in Solvat- bzw. Festkörperverbindungen ist auch bei Siliciden festzustellen, obwohl die Solvatations-Chemie von Siliciden bei weitem noch nicht so lange etabliert ist wie die der schwereren Homologen. Erst ab 2004 wurden von *Sevov et al.* fünf Solvatstrukturen charakterisiert, die homoatomare Polyanionen enthalten. Im Jahr 2007 konnten diesen zwei hinzugefügt werden, die die höchstreduzierte Form der Nonasilicidkäfige  $\text{Si}_9^{4-}$  beinhalten, wie sie auch im Festkörper enthalten sind (Tabelle 24).<sup>[98]</sup>

**Tabelle 24.** Bekannte Solvatstrukturen von homoatomaren Polyanionen des Siliciums.

| enthaltene Anion   | Struktur   |
|--------------------|--|
| $\text{Si}_5^{2-}$ | $(\text{Rb}@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{Si}_5 \cdot 4\text{NH}_3^{[99]}$              |
| $\text{Si}_9^{2-}$ | $(\text{K}@18\text{-Krone-6})_2\text{Si}_9 \cdot \text{py}^{[100]}$                    |
| $\text{Si}_9^{3-}$ | $(\text{K}@[2.2.2]\text{-crypt})_3\text{Si}_9 \cdot 8\text{NH}_3^{[99]}$               |
|                    | $(\text{Rb}@[2.2.2]\text{-crypt})_6\text{Si}_9\text{Si}_9 \cdot 6.3\text{NH}_3^{[99]}$ |
|                    | $(\text{K}@[2.2.2]\text{-crypt})_3\text{Si}_9 \cdot 2.5\text{py}^{[99]}$               |
| $\text{Si}_9^{4-}$ | $(\text{Rb}@18\text{-crown-6})\text{Rb}_3\text{Si}_9 \cdot 4\text{NH}_3^{[89]}$        |
|                    | $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 4.75\text{NH}_3^{[89]}$                                  |

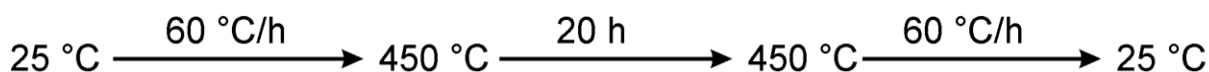
Darunter befand sich auch das erste reine Solvat  $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 4.75\text{NH}_3$ , mit dem erstmals gezeigt werden konnte, dass eine Extraktion dieser Käfige nicht zwangsweise an deren Oxidation gekoppelt ist, was die Ergebnisse von *Sevov et al.* zunächst vermuten ließen. Um das Verständnis für das Solvatationsverhalten von Siliciden weiter auszubauen, wurden die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen durchgeführt. Die weitaus weniger empfindlichen Stannide wurden ebenfalls in Solvatations-Kristallisations-Experimenten umgesetzt, um das Verhalten von Tetrastannidtetraanionen und Nonastannidtetraanionen in Lösung zu studieren.

## 3.2 Verwendete binäre und ternäre Festkörperverbindungen: Darstellung und Charakterisierung

### 3.2.1 $\text{Rb}_4\text{Sn}_4$

#### 3.2.1.1 Darstellung

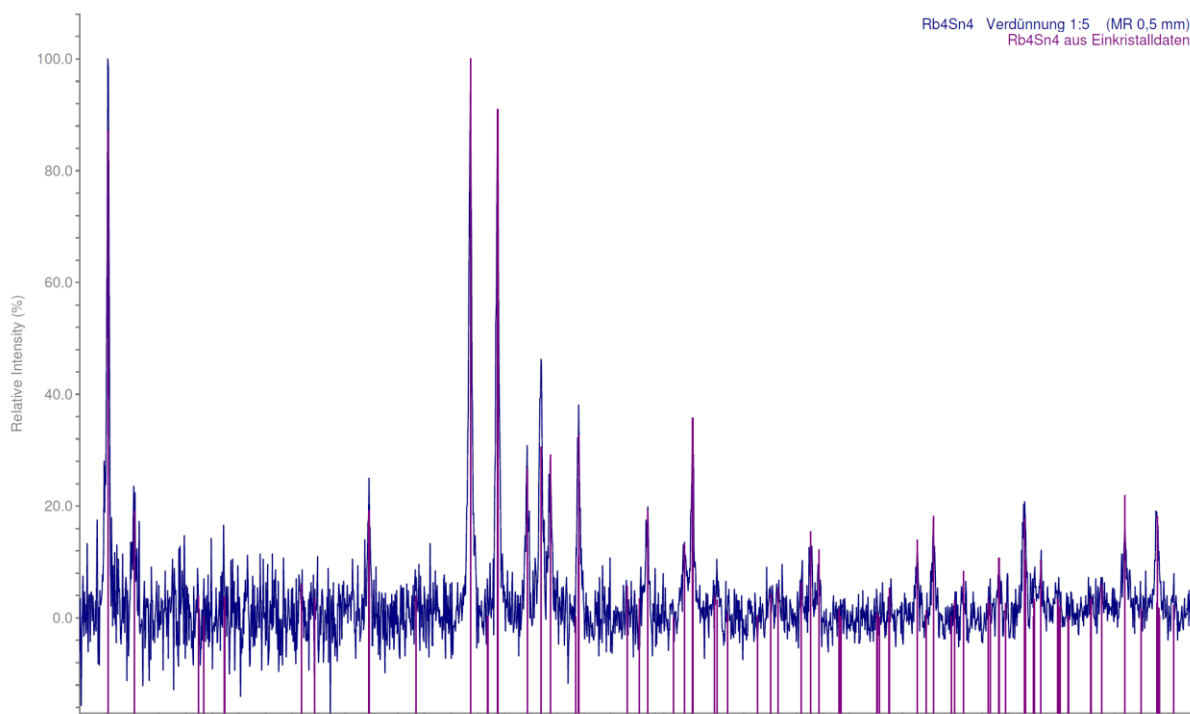
Zur Darstellung von  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4$  wurden 0.78 g Zinn (6.6 mmol) und 0.64 g Rubidium (7.5 mmol) in eine dreifach am dynamischen Vakuum ausgeheizte Duranglasampulle unter Argon in der Glove-Box eingewogen. Die Ampulle wurde unter Argon abgeschmolzen, in eine Quarzglasschutzampulle eingebracht und diese evakuiert. Der Reaktionsansatz wurde gemäß Temperaturprofil 1 in einem Röhrenofen zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Reaktion wurde der grauschwarze Festkörper in der Glove-Box gemörsert und dort bis zur Charakterisierung und weiterer Umsetzung aufbewahrt.



**Temperaturprofil 1.** Temperaturschritte zur Darstellung von  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4$  und „ $\text{Rb}_{12}\text{Sn}_{17}$ “.

#### 3.2.1.2 Pulverdiffraktometrische Charakterisierung

Die Pulveraufnahmen wurden gemäß I.2.2 durchgeführt. Es wurde ein Markröhrchen des Durchmessers 0.5 mm gewählt und die Probe mit Glasstaub verdünnt ( $\text{Rb}_4\text{Sn}_4$ /Glasstaub 1:5). In Abbildung 26 ist das erhaltene Diffraktogramm gezeigt, das mit einem aus Einkristalldaten für  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4$  theoretisch berechneten übereinstimmt. Auch finden sich keine Spuren von nicht umgesetztem Zinn oder Alkalimetall. Die Indizierung der 24 gefundenen Linien ergab eine tetragonale Zelle (für alle Linien). Die anschließende Verfeinerung lieferte eine innenzentrierte Zelle der Raumgruppe  $I4_1/acd$ , die der von  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4$  entspricht.<sup>[40, 42, 81]</sup> Es kann angenommen werden, dass die Verbindung phasenrein vorliegt.



**Abbildung 26.** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4$ , unterlegt mit Daten, die aus einem Einkristall berechnet wurden.<sup>[40, 81]</sup>

### 3.2.2 „ $\text{Rb}_{12}\text{Sn}_{17}$ “

#### 3.2.2.1 Darstellung

Es wurden 1.09 g Zinn (9.2 mmol) und 0.4 g Rubidium (4.7 mmol) in einer dreifach am dynamischen Vakuum ausgeheizten Duranglasampulle unter Argon eingewogen (Glove-Box). Die Ampulle wurde unter Argon abgeschmolzen und in einer evakuierten Schutzampulle gemäß Temperaturprofil 1 umgesetzt.

#### 3.2.2.2 Ramanspektroskopische Charakterisierung

Es konnte kein sinnvolles Pulverdiffraktogramm erhalten werden, trotz Verwendung unterschiedlicher Verdünnungen mit Glasstaub und verschiedener Markröhrchenstärken. Deshalb wurde auf die Raman-Spektroskopie zurückgegriffen, die unterschiedliche Käfigsorten sehr empfindlich detektierbar macht. Das erhaltene Raman-Spektrum ist in Abbildung 27 gezeigt. Daraus wird ersichtlich, dass sowohl Tetrastannid- als auch Nonastannidanionen enthalten sind, deren Schwingungen bei charakteristischen Wellenzahlen angeregt werden ( $\text{Sn}_4^{4-}$ : schwache Bande bei  $\sim 140\text{cm}^{-1}$  und starke Bande bei  $\sim 190\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Sn}_9^{4-}$ : starke Bande bei  $\sim 155\text{cm}^{-1}$ , schwache Bande bei  $\sim 170\text{cm}^{-1}$ ).<sup>[96]</sup> Da die Banden scharf sind, wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei nicht um ein Gemisch von  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4$  und  $\text{Rb}_4\text{Sn}_9$  handelt. Deshalb wird dieses Edukt im Folgenden als „ $\text{Rb}_{12}\text{Sn}_{17}$ “ bezeichnet.

Phasenreinheit darf aufgrund des fehlenden Pulverdiffraktogramms nicht angenommen werden.

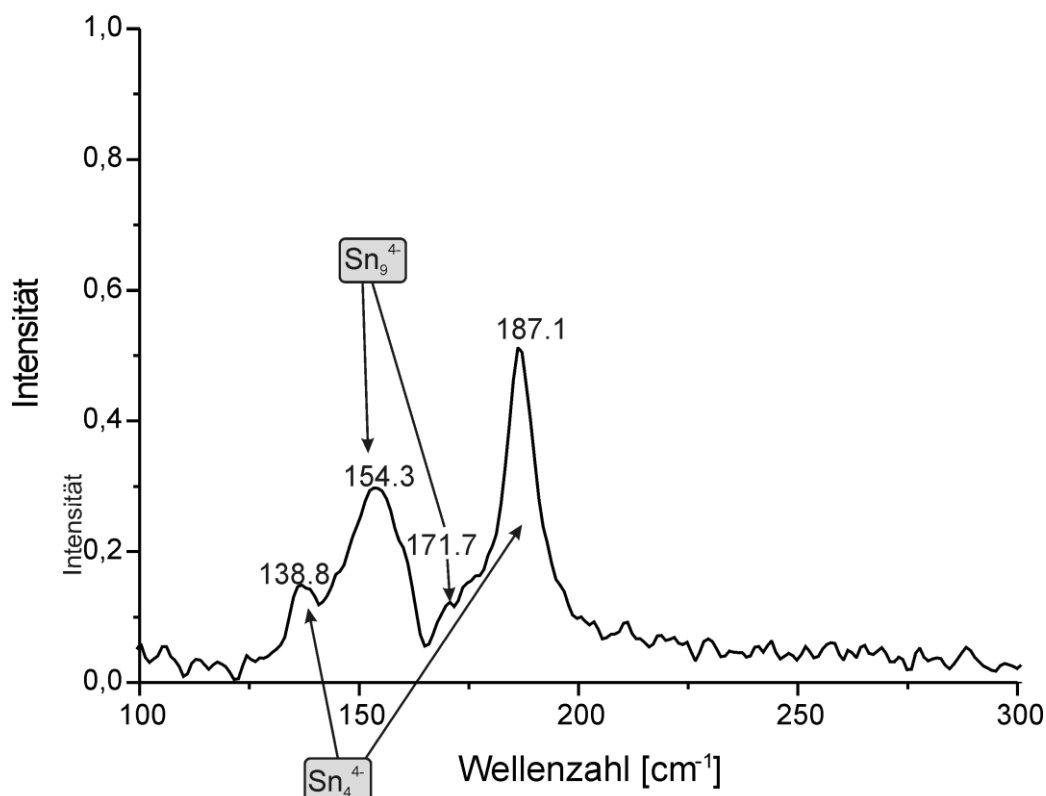
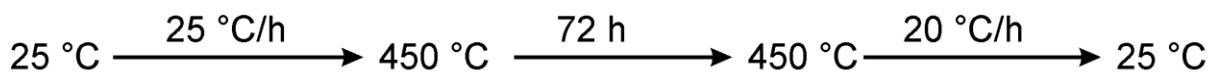


Abbildung 27. Ramanspektrum von „Rb<sub>12</sub>Sn<sub>17</sub>“ zeigt Präsenz von Sn<sub>4</sub><sup>4-</sup>- und Sn<sub>9</sub><sup>4-</sup>-Anionen.

### 3.2.3 „K<sub>6</sub>Cs<sub>6</sub>Si<sub>17</sub>“ und Cs{(Cs, K)<sub>6</sub>(K(Si<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)}

#### 3.2.3.1 Darstellung

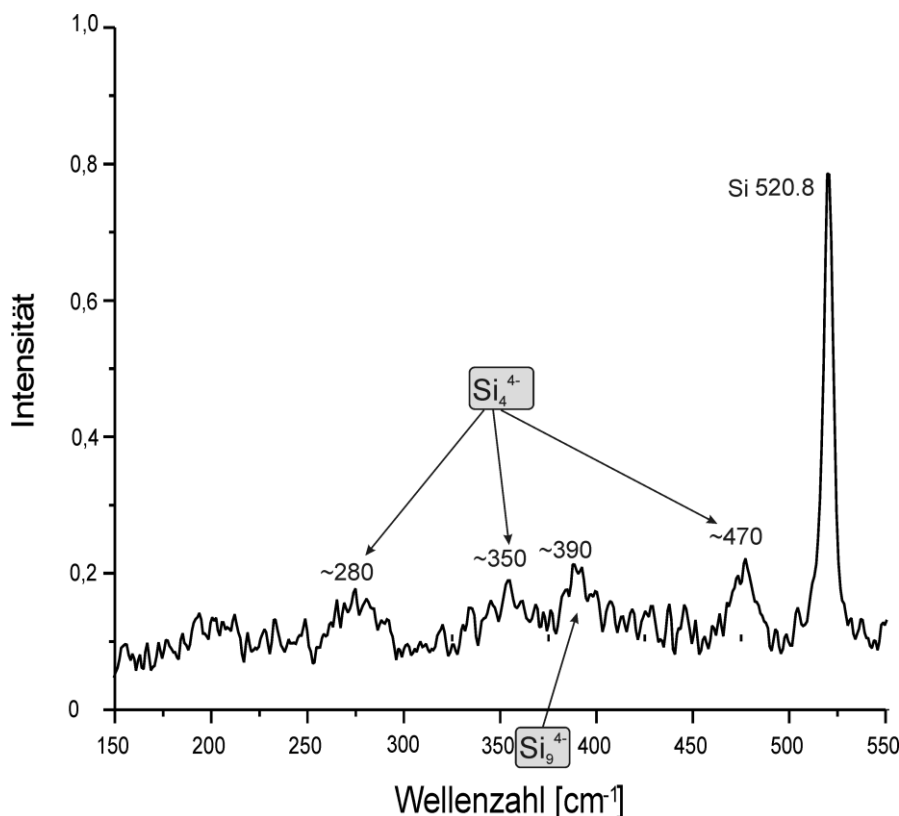
Zur Darstellung der Verbindung wurden 0.245 g Kalium (6.3 mmol), 0.837 g Cäsium (6.3 mmol) und 0.5 g Silicium (17.8 mmol) unter Argon (Glove-Box) in eine Duranglasampulle eingewogen, diese unter Argon abgeschmolzen und in einer evakuierten Quarzglaschutzampulle gemäß Temperaturprofil 2 zur Reaktion gebracht. Das makroskopisch graue Pulver (unter dem Mikroskop konnten rote Kristalle beobachtet werden, s. 3.2.3.3) wurde unter Argon im Handschuhkasten gelagert.



Temperaturprofil 2. Temperaturschritte zur Darstellung von „K<sub>6</sub>Cs<sub>6</sub>Si<sub>17</sub>“.

### 3.2.3.2 Ramanspektroskopische Charakterisierung

Raman-Messungen des Produkts ließen neben unumgesetztem Silicium, dessen Reflexe ausschließlich im Pulverdiffraktogramm vorhanden waren,  $\text{Si}_4^{4-}$ - und  $\text{Si}_9^{4-}$ -Anionen vermuten ( $\text{Si}_4^{4-}$ :  $\sim 280\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 350\text{cm}^{-1}$ ,  $470\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Si}_9^{4-}$ :  $\sim 390\text{cm}^{-1}$ ). Die Breite der „Banden“ deutete auf die Anwesenheit mehrerer Phasen nebeneinander hin. Diese nicht annähernde Phasenreinheit steht im Einklang mit dem nicht verwertbaren Pulverdiffraktogramm.



**Abbildung 28.** Ramanspektrum von „ $\text{K}_6\text{Cs}_6\text{Si}_{17}$ “ lässt neben unumgesetztem Silicium  $\text{Si}_4^{4-}$ - und  $\text{Si}_9^{4-}$ -Anionen vermuten.<sup>[96]</sup>

Aus dem makroskopisch grauen Pulver konnten rote Einkristalle isoliert werden, von denen an einem geeignet erscheinenden eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde.

Es stellte sich die Zusammensetzung der gemischt-kationischen Verbindung  $\text{Cs}\{(\text{Cs}, \text{K})_6(\text{K}(\text{Si}_4)_2)\}$  heraus, auf deren röntgenographische Charakterisierung und Strukturbeschreibung im Folgenden eingegangen wird.

### 3.2.3.3 Röntgenographische Charakterisierung von $\text{Cs}\{(\text{Cs}, \text{K})_6(\text{K}(\text{Si}_4)_2)\}$

Die Verbindung kristallisiert isostrukturell zum  $\text{Rb}_7\text{NaGe}_8$ -Strukturtyp.<sup>[101]</sup> Die systematischen Auslöschungen führen eindeutig zur Raumgruppe  $Pa\ 3$ , wobei 732 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung von 36 Parametern benutzt wurden. Eine allgemeine Alkalimetall-Lage konnte mit Kalium und Cäsium in Mischbesetzung verfeinert werden (48% K, 52% Cs). Nach Absorptionskorrektur wurden alle Atome anisotrop verfeinert. Dabei

ergaben sich für das Kaliumatom auf der speziellen Lage zwischen zwei  $\text{Si}_4^{4-}$  Tetraedern ungewöhnlich große Auslenkungsparameter. Dies lässt sich mit der speziellen Lage begründen, auf der sich das Atom befindet. Vorangegangene Arbeiten von *von Schnering et al.* zeigten für die koordinierenden Alkalimetalle  $\text{M}^{\text{I}}$  der Verbindungen  $\text{M}^{\text{I}}_7\text{M}^{\text{II}}\text{Si}_8$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{K, Rb, Cs}$ ;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Li}$ ) und  $\text{M}\{\text{M}^{\text{I}}_6(\text{M}^{\text{II}}(\text{Si}_4)_2)\}$  ( $\text{M} = \text{K, Cs}$ ;  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na, K}$ ;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Li, Na}$ ) ebenfalls sehr große Auslenkungsparameter.<sup>[90]</sup> Dies wurde mit dem großen zur Verfügung stehenden Platz und deshalb der Ausführung von großen Schwingungen begründet. Im hier vorliegenden Fall wird dies nicht beobachtet, dafür erscheinen die Auslenkungen des verbrückenden Kaliumatoms groß. Ist dieses Kation leicht fehlgeordnet, schlägt sich dies massiv auf die Auslenkungsparameter aufgrund der speziellen sechszähligen kugelsymmetrischen Lage nieder. Es wird folglich angenommen, dass das Kaliumkation einer leichten Fehlordnung unterliegt, die durch die spezielle Lage verstärkt erscheint. In Tabelle 25 und Tabelle 26 sind Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter der untersuchten Verbindung gegeben, Tabelle 27 enthält die Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $\text{Cs}\{(\text{Cs, K})_6(\text{K}(\text{Si}_4)_2)\}$

**Tabelle 25.** Atomkoordinaten der Atome in  $\text{Cs}\{(\text{Cs, K})_6(\text{K}(\text{Si}_4)_2)\}$ .

| Atom   | Lage | x          | y           | z          |
|--------|------|------------|-------------|------------|
| Cs(1)  | 4b   | ½          | 0           | 0          |
| K(1)   | 4a   | ½          | 0           | ½          |
| Cs(2)a | 24d  | 0.3146(4)  | -0.0447(4)  | 0.2745(4)  |
| K(2)a  | 24d  | 0.3121(18) | -0.0404(15) | 0.2713(15) |
| Si(1)  | 24d  | 0.0610(1)  | 0.2018(1)   | 0.0774(1)  |
| Si(2)  | 8c   | 0.1986(4)  | x           | x          |

**Tabelle 26.** Isotrope und Anisotrope Auslenkungsparameter in  $\text{Cs}\{(\text{Cs, K})_6(\text{K}(\text{Si}_4)_2)\}$ .

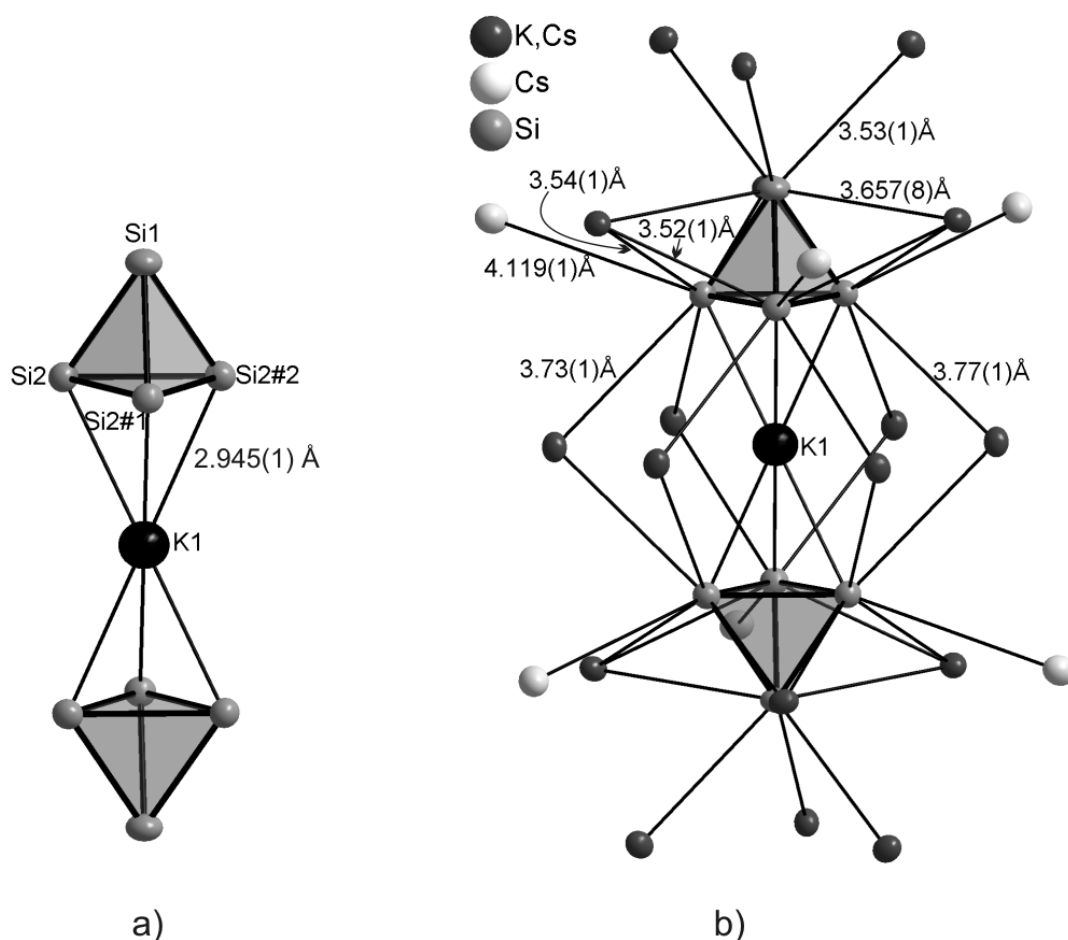
| Atom   | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$  | $U_{13}$  | $U_{12}$  |
|--------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Cs(1)  | 0.031(1) | 0.031(1) | 0.031(1) | 0.004(1)  | $-U_{23}$ | $U_{23}$  |
| K(1)   | 0.063(1) | 0.063(1) | 0.063(1) | 0.003(2)  | $U_{23}$  | $-U_{23}$ |
| K(2)a  | 0.022(8) | 0.024(7) | 0.032(8) | 0.016(5)  | -0.004(5) | -0.002(5) |
| Cs(2)a | 0.021(2) | 0.016(1) | 0.01(2)  | 0.004(1)  | 0.005(1)  | 0.004(1)  |
| Si(1)  | 0.023(1) | 0.020(1) | 0.023(1) | 0.00(1)   | -0.001(1) | 0.000(2)  |
| Si(2)  | 0.029(1) | 0.029(1) | 0.029(1) | -0.006(1) | $U_{23}$  | $U_{23}$  |

**Tabelle 27.** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von Cs{(Cs, K)<sub>6</sub>(K(Si<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)}.

|   |  |
|---|--|
| Summenformel  | Cs <sub>4.12</sub> K <sub>3.88</sub> Si <sub>8</sub> |
| Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]                                      | 923.9  |
| Kristallfarbe, Kristallform   | rot, würfelförmig                                    |
| Kristallsystem  | kubisch  |
| Raumgruppe  | Pa3 (Nr. 205)  |
| Z   | 4  |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )   | 7.72   |
| $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]                                      | 2.72   |
| <i>a</i> [Å]  | 13.116(1)  |
| <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]  | 2256.3(4)  |
| Röntgenquelle   | MoK <sub>α</sub> graphitmonochromatisiert            |
| Wellenlänge [Å]   | 0.71073  |
| Detektorabstand [mm]  | 70   |
| $\varphi$ -Inkrement[°]   | 1  |
| <i>T</i> [K]  | 123  |
| F(000)  | 2375   |
| T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>                                     | 0.401, 0.796   |
| gemessene Reflexe   | 24467  |
| unabhängige Reflexe   | 732  |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$  | 559  |
| R <sub>int</sub>  | 0.0764   |
| $\theta$ -Bereich [°]/ Completeness                                     | 2.69– 25.85 / 1.0                                    |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)           | 0.0532, 0.0615                                       |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ) | 0.0265, 0.0557                                       |
| Goof  | 1.014  |
| Parameter / Restraints  | 36 / 0   |
| Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]                                | 1.988, -0.412  |

### 3.2.3.4 Strukturbeschreibung von $\text{Cs}\{(\text{Cs}, \text{K})_6(\text{K}(\text{Si}_4)_2)\}$

Die anionische Komponente der Verbindung wird von  $\text{Si}_4^{4-}$ -Tetraedern repräsentiert, deren Bindungslängen sich signifikant unterscheiden. Diese Diskrepanz der Bindungslänge wird verständlich unter Betrachtung der Kalium-Koordination der von Si2 gebildeten Dreiecksfläche (Abbildung 29a). Durch die starke Wechselwirkung der formal negativ geladenen Siliciumatome Si2 mit dem Kaliumkation K1 wird die Si2-Si2-Bindung innerhalb des Tetraeders geschwächt und verlängert sich dementsprechend signifikant. Diese Beobachtung wurde auch von *von Schnering et al.* gemacht.<sup>[90, 91]</sup> Die beiden unterschiedlichen Si-Si-Abstände aller isostrukturellen Silicidverbindungen und zum Vergleich von  $\text{K}_4\text{Si}_4$  sind in Tabelle 28 gegeben. Dabei kann bezüglich Lithium und Natrium in dieser speziellen Position keine Unterscheidung festgestellt werden, es findet jedoch die Verlängerung bzw. Verkürzung der Si-Si-Bindungen analog zu der hier vorgestellten Verbindung statt.



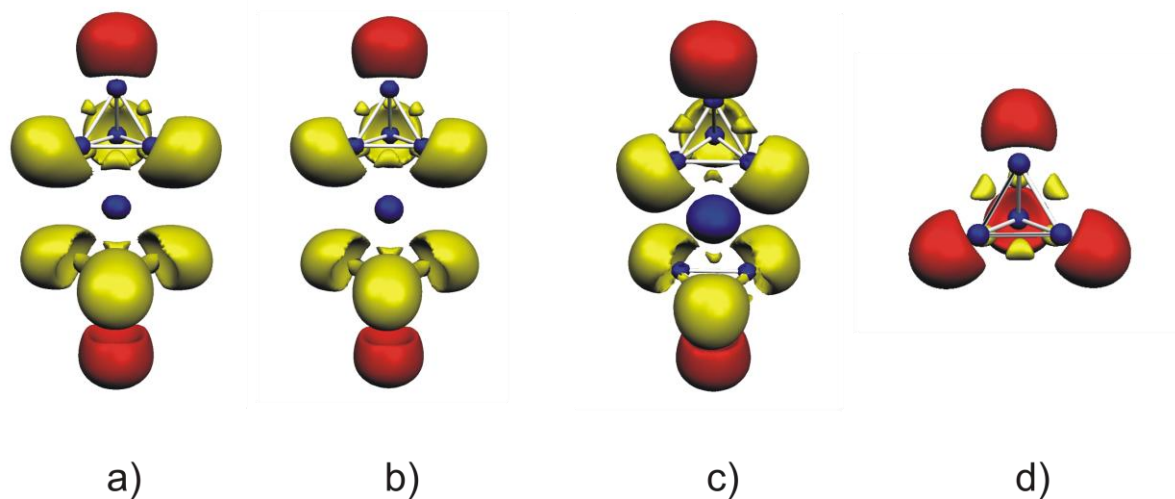
**Abbildung 29.** Kationenkoordinationspaar der  $\text{Si}_4^{4-}$ -Tetraeder; a) Ausbildung des  $[(\text{Si}_4)_2\text{K}]^{7-}$ -Dimers über die Koordination von K1, Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1:  $-y+1, z+0.5, -x+0.5$ ; #2:  $-z+0.5, -x+1, y-0.5$ ;  $d(\text{Si-Si})$  [Å]: Si(1)-Si(2): 2.406(3), Si(2)-Si(2)#1: 2.474(3).; b) komplette Koordination des Dimers, symmetrieunabhängige Abstände sind an der jeweiligen Bindung gegeben, eine Alkalimetalllage wird durch Kalium und Cäsium mischbesetzt (48% K, 52% Cs).

**Tabelle 28.** Si-Si-Abstände in binären und ternären Silicidverbindungen des  $\text{Rb}_7\text{NaGe}_8$ -Strukturtyps. Zum Vergleich sind die Abstände in den  $\text{Si}_4^{4-}$ -Tetraedern der binären Verbindung  $\text{K}_4\text{Si}_4$  gegeben.

|  | d(Si-Si) [Å]                      |
|--|-----------------------------------|
| $\text{K}_4\text{Si}_4$  | 2.415(1), 2.410(1) <sup>[a]</sup> |
| $\text{K}_7\text{LiSi}_8$  | 2.389(7), 2.447(9)                |
| $\text{Rb}_7\text{LiSi}_8$                                       | 2.387(2), 2.442(4)                |
| $\text{Cs}_7\text{LiSi}_8$                                       | 2.388(2), 2.447(3)                |
| $\text{KNa}_6\text{LiSi}_8$                                      | 2.393(1), 2.440(2)                |
| $\text{CsK}_6\text{NaSi}_8$                                      | 2.386(5), 2.448(6)                |
| <b><math>\text{Cs}(\text{Cs}, \text{K})_6\text{KSi}_8</math></b> | <b>2.406(3), 2.474(3)</b>         |

[a] hierbei handelt es sich um zwei kristallographisch unabhängige Tetraeder mit jeweils einer Bindungslänge

Im vorliegenden Fall ist die Bindung zwischen dem apikalen Siliciumatom und den Siliciumatomen, die die Dreiecksfläche aufspannen, mit 2.406(3) Å wenig verkürzt im Vergleich zur binären Kaliumsilicidphase, bei der sich die koordinierenden Kaliumkationen im Abstand von 3.331(1) Å bis 3.608(1) Å befinden. Mit einem Abstand von 2.945(1) Å für Si2-K1 stellt dies die bisher kürzeste bekannte Kalium-Silicium-Wechselwirkung dar. Um diese Wechselwirkung besser zu verstehen, wurden von Martin Meier DFT Rechnungen der  $\text{M}(\text{Si}_4)_2^{7-}$ -Dimere (Li, Na, K) und zum Vergleich von der binären Phase  $\text{K}_4\text{Si}_4$  anhand der Geometrien aus Einkristallstrukturanalysen durchgeführt.<sup>[90, 91]</sup> Offensichtlich führt die Koordination der Siliciumtetraeder durch Alkalimetalle in kurzem Abstand zu einer abgeänderten Bindungssituation im  $\text{Si}_4^{4-}$ -Anion. Im Vergleich zum nackten  $\text{Si}_4^{4-}$ -Anion mit vier monosynaptischen Valenzbasins an jedem Siliciumatom und sechs disynaptischen Valenzbasins zwischen den Siliciumatomen, weist das  $\text{M}(\text{Si}_4)_2^{7-}$ -Dimer nur zwei monosynaptische Valenzbasins an den Spitzen des Dimers ( $V(\text{Si}_{\text{vertex}})$ ) auf. Die vormals monosynaptischen Valenzbasins der überkappten Dreiecksfläche werden aufgrund der Wechselwirkung zum Alkalimetallatom zu disynaptischen Valenzbasins ( $V(\text{Si}, \text{Si})$ ). Die zuvor disynaptischen Valenzbasins erhöhen ihre Ordnung aufgrund der Wechselwirkung mit dem Alkalimetallatom und werden im  $\text{M}(\text{Si}_4)_2^{7-}$ -Dimer zu trisynaptischen Valenzbasins. Dies äußert sich auch in der Form der disynaptischen Basins ( $V(\text{M}, \text{Si}_{\text{tri.pl}})$ ), die von der typischen sphärischen Form abweicht (Abbildung 30). Für die detaillierte Bindungsanalyse und Integration der Basins sind noch weitere Rechnungen in Arbeit und werden von Martin Meier zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert. Dennoch lässt sich mit dem jetzigen Wissensstand die Aussage treffen, dass die Koordination der  $\text{Si}_4^{4-}$ -Anionen durch Alkalimetallkationen in kurzem Abstand offensichtlich nicht ausschließlich über ionische Wechselwirkungen erfolgt, sondern dass gemeinsame Valenzbasins von Silicium- und Alkalimetallatomen zur abgeänderten Bindungssituation in  $\text{M}(\text{Si}_4)_2^{7-}$ -Dimeren führen.



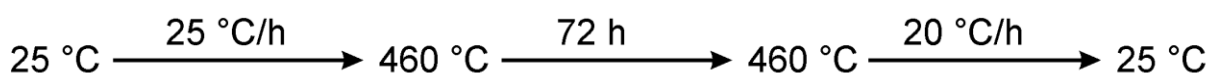
**Abbildung 30.** a)-c) ELF-Isoflächen des  $M(\text{Si}_4)_2^{7-}$ -Dimers: a)  $M = \text{Li}$ ,  $\eta(r)=0.81$ . b)  $M = \text{Na}$ ,  $\eta(r)=0.81$ . c)  $M = \text{K}$ ,  $\eta(r)=0.78$ . d) ELF-Isofläche des nackten  $\text{Si}_4^{4-}$ -Tetraederanions. Kernbasins sind blau, monosynaptische Valenzbasins  $V(\text{Si}_{\text{vertex}})$  rot, und di- und trisynaptische Valenzbasins  $V(\text{Si},\text{Si})$ ,  $V(\text{M}, \text{Si}_{\text{tri.pl.}})$  und  $V(\text{Si}_{\text{tri.pl.}}, \text{M}, \text{Si}_{\text{tri.pl.}})$  gelb dargestellt.

### 3.2.4 „K<sub>6</sub>Rb<sub>6</sub>Si<sub>17</sub>“

Hierbei handelt es sich um das bereits bei der Darstellung von Rb<sub>4</sub>Si<sub>9</sub> · 4.75NH<sub>3</sub> eingesetzte Edukt. Da aber nicht hinreichend klar war, um welche Zusammensetzung es sich genau handelte, wurde eine genauere Charakterisierung angestrebt. Dazu wurden die gängigen Methoden Pulverdiffraktometrie, MAS-NMR-Spektroskopie und Ramanspektroskopie verwendet.

#### 3.2.4.1 Darstellung

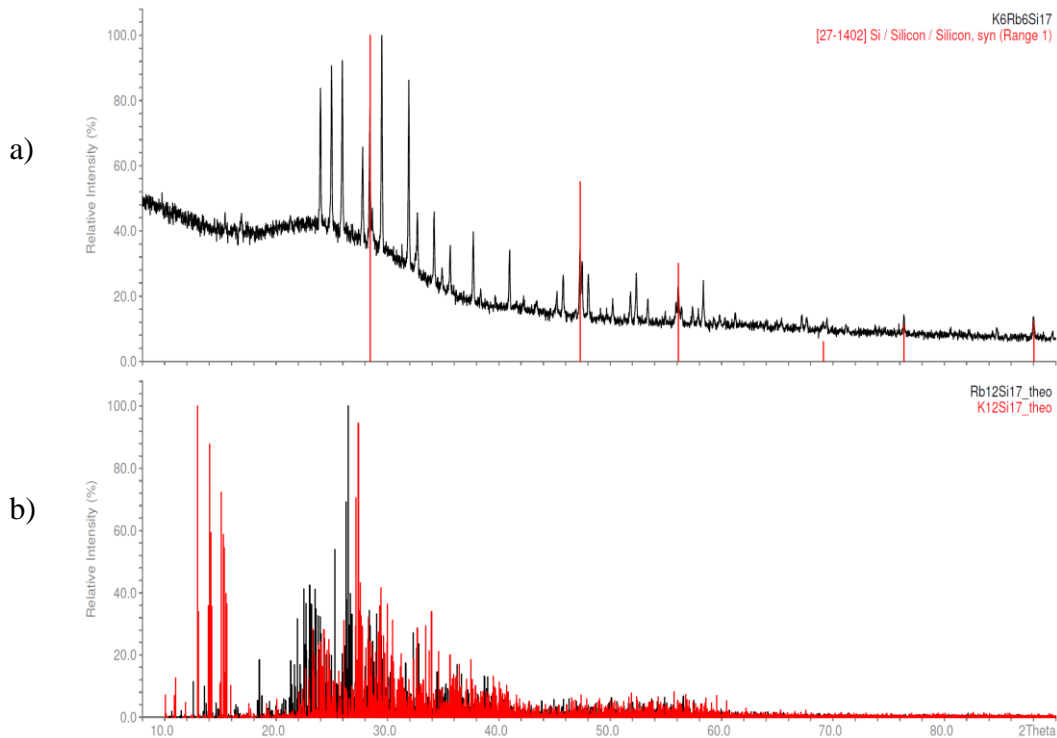
Zur Darstellung von K<sub>6</sub>Rb<sub>6</sub>Si<sub>17</sub> wurden 0.294 g (7.5 mmol) K, 0,644 g (7.5 mmol) Rb und 0.5 g (17.8 mmol) Si in einer vierfach ausgeheizten Duranglasampulle unter Argon (Glove-Box) vorgelegt und diese unter Argon abgeschmolzen. Die Ampulle wurde in eine Quarzglasschutzampulle gegeben, diese evakuiert und im Röhrenofen gemäß Temperaturprofil 3 erhitzt. Das erhaltene grauschwarze Pulver wurde unter Argon bis zur Umsetzung aufbewahrt.



**Temperaturprofil 3.** Temperaturschritte zur Darstellung von „K<sub>6</sub>Rb<sub>6</sub>Si<sub>17</sub>“.

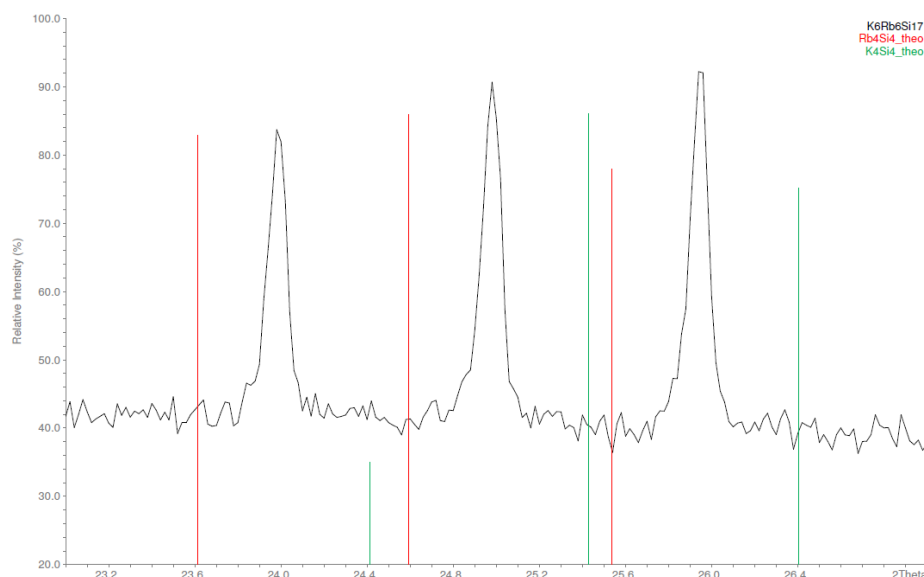
#### 3.2.4.2 Pulverdiffraktometrische Charakterisierung

Es wurden mehrere Proben gemäß I.2.2 präpariert. Dazu wurden Markröhrchen der Stärke 0.5 mm verwendet. Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme variierten im Anteil an elementarem Silicium. In Abbildung 31 ist ein Beispiel eines erhaltenen Pulverdiffraktogramms ohne Basislinienkorrektur gezeigt. Neben unumgesetztem Silicium (rot) sind scharfe Reflexe auf einem amorphen „Hügel“ zu beobachten. Die Lage und Form des amorphen Hügels entspricht den zahlreichen Reflexen von Rb<sub>12</sub>Si<sub>17</sub> bzw. K<sub>12</sub>Si<sub>17</sub> (beide monoklin), die hier aufgrund mangelnder Kristallinität der Probe nicht hinreichend aufgelöst werden können und selbst bei hohen Temperaturen und Verwendung von Tantalampullen nur sehr schwierig phasenrein darstellbar sind.<sup>[82]</sup>



**Abbildung 31.** a) erhaltenes Pulverdiffraktogramm von „ $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ “; rot: unumgestztes Silicium; b) theoretisch berechnete Diffraktogramme von  $\text{Rb}_{12}\text{Si}_{17}$  (rot) und  $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$  (schwarz).

Die scharfen Reflexe entsprechen vom Intensitätsmuster und  $\Delta 2\theta$ -Werten denen der aus Einkristalldaten theoretisch berechneten von  $\text{K}_4\text{Si}_4$  und  $\text{Rb}_4\text{Si}_4$ . Die absoluten  $2\theta$ -Werte variieren jedoch. Anhand der ersten drei scharfen Reflexe sei diese Verschiebung erklärt (Abbildung 32). Die  $2\theta$ -Werte der im Fall von „ $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ “ beobachteten Reflexe bilden genau das Mittel der Reflexe von  $\text{K}_4\text{Si}_4$  und  $\text{Rb}_4\text{Si}_4$ . Dies zieht sich durch das komplette Pulverdiffraktogramm, sodass angenommen werden kann, dass es sich hierbei um eine komplette Mischbesetzung der Alkalimetallpositionen durch Kalium und Rubidium handelt.



**Abbildung 32.** Reflexmuster der scharfen Reflexe von „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “ im Vergleich mit denen aus Einkristalldaten berechneten von  $K_4Si_4$  (grün) und  $Rb_4Si_4$  (rot).

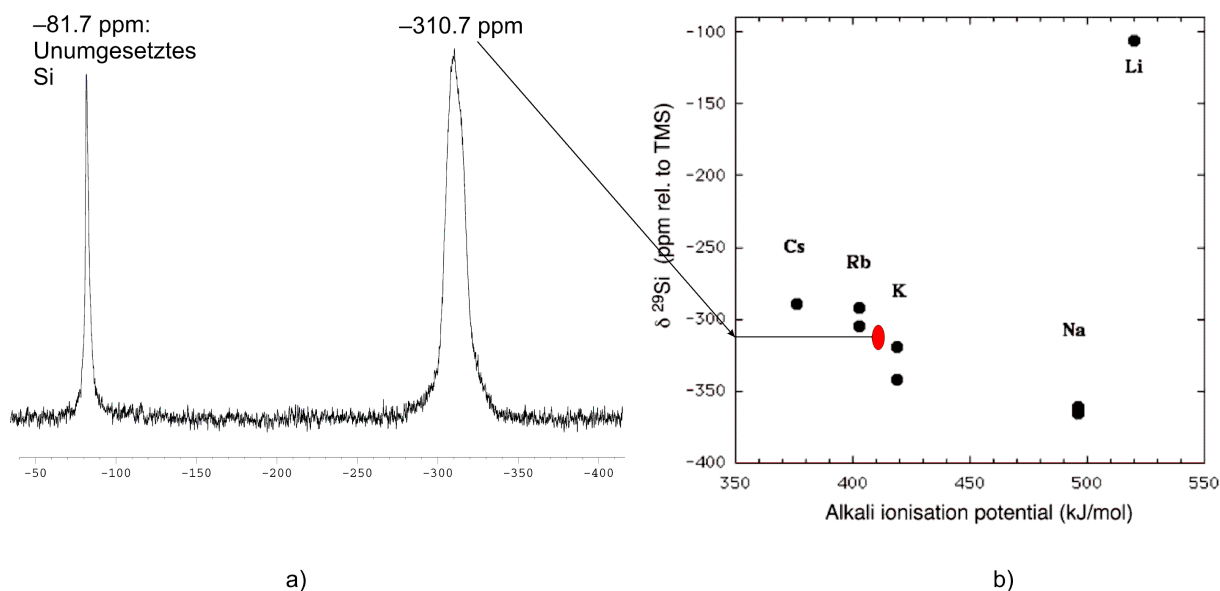
Die Indizierung der 41 Linien (ohne elementares Silicium) lieferte eine kubische Zelle, die sich in der Raumgruppe  $P43n$  mit der Zellkonstante  $a=12.8356(6)$  Å und einem Volumen  $V=2114.6(1)$  Å<sup>3</sup> verfeinern ließ. Die Raumgruppe entspricht den binären Phasen des Typs  $A_4Si_4$  ( $A=Na-Cs$ ). Die Zellkonstante und das Volumen sind genau zwischen denen von  $K_4Si_4$  ( $a=12.620(1)$  Å,  $V=2009.91$  Å<sup>3</sup>) und  $Rb_4Si_4$  ( $a=13.042(1)$  Å,  $V=2218.36$  Å<sup>3</sup>) angesiedelt. Dies bestätigt neben dem mittleren Reflexmuster die Annahme der Mischbesetzung der Alkalimetallagen durch Rubidium und Kalium.

Es ist hervorzuheben, dass im Falle von „ $K_6Cs_6Si_{17}$ “ die Verwendung von zwei verschiedenen Alkalimetallen zur Änderung des Strukturtyps in  $Cs\{(Cs, K)_6(K(Si_4)_2)\}$  führte, wohingegen im hier vorliegenden Fall es zu einer kompletten Mischbesetzung der Alkalimetallagen der Verbindung  $(K,Rb)_4Si_4$  der Raumgruppe  $P43n$  ohne Einfluss auf den Strukturtyp kommt.

### 3.2.4.3 MAS-NMR-Untersuchungen

Für die MAS (Magic angle spinning)-NMR-Untersuchungen wurden Festkörperproben mit einem erhöhten Anteil an  $^{29}Si$  verwendet. Dazu wurde der Stoffmengenanteil an  $^{29}Si$  auf 20% eingestellt (mit Berücksichtigung des natürlichen Anteils von  $^{29}Si$  von 4.7%), um Si-Si-Kopplungen zu unterbinden. Diese Probe wurde gemäß I.2.5.2 präpariert und vermessen. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 33a) gezeigt. Es konnten zwei Signale detektiert werden, wobei es sich bei dem Signal bei  $-81.7$  ppm um unumgesetztes Silicium handelt. Die chemische Verschiebung des Signals bei  $-310$  ppm entspricht Tetrasilicidtetrahedrankäfiganionen  $Si_4^{4-}$  in binären  $A_4Si_4$ -Festkörperphasen ( $A=Na-Cs$ ). Von

*McMillan et al.* wurden 2003 Festkörper NMR-Untersuchungen an binären Silicidphasen der Zusammensetzung  $A_4Si_4$  durchgeführt.<sup>[102]</sup> Für  $K_4Si_4$ ,  $Rb_4Si_4$  und  $Na_4Si_4$  wurden für die Silicidanionen zwei Signale detektiert, passend zu den zwei unterschiedlichen kristallographischen Lagen der Silicium-Atome in der Festkörperstruktur. Für  $Cs_4Si_4$  wurde nur ein Signal beobachtet.  $LiSi$  weist eine dreidimensionale Netzwerkstruktur aus Siliciumatomen auf. Die chemische Verschiebung liegt dementsprechend in einem anderen Bereich als die der Siliciumatome der tetraedrischen  $Si_4^{4-}$ -Anionen. Im Falle des hier untersuchten „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “ liegt die chemische Verschiebung des beobachteten Signals genau zwischen denen der beiden binären Phasen  $K_4Si_4$  und  $Rb_4Si_4$  (Abbildung 33b). Trotz einer spinning-Frequenz von 12 kHz (wie auch in Ref.<sup>[102]</sup> verwendet) konnte das Signal nicht besser aufgelöst werden. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den im Pulverdiffraktogramm beobachteten und mit denen von *Haarmann et al.*, die eine vollständige Mischbarkeit der Phasen  $A_4Si_4$  ( $A=K, Rb$ ) MAS-NMR-spektroskopisch zeigten.<sup>[93]</sup> Offensichtlich wird die kristalline Phase im Material der Zusammensetzung „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “ von  $(K,Rb)_4Si_4$  repräsentiert, wobei es sich hierbei nicht um eine Mischung der beiden binären Phasen handelt, sondern um eine neue ternäre Silicidphase, in der die Alkalimetalllagen des  $KGe$ -Strukturtyps durch Rubidium und Kalium mischbesetzt sind.



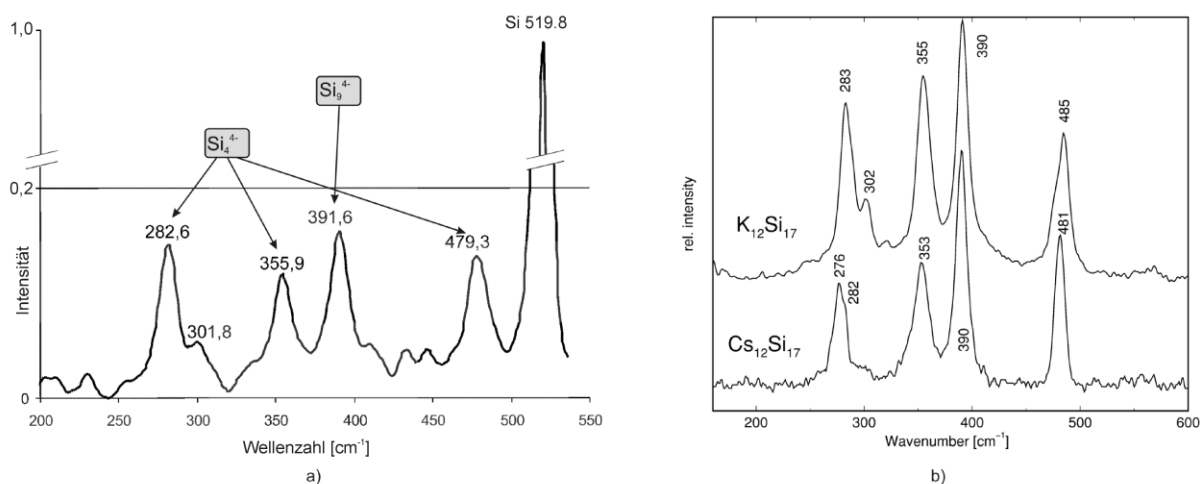
**Abbildung 33.** a) MAS-NMR-Spektrum von „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “; b) Auftragung der chemischen Verschiebung ( $^{29}Si$ , bzgl. TMS) gegen das Ionisierungspotential der binären Silicidphasen  $A_4Si_4$ , Abbildung aus Ref.<sup>[102]</sup> entnommen; rot: Signal aus  $^{29}Si$ -MAS-NMR-Messung von „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “.

Da aber im Pulverdiffraktogramm von „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “ die Anwesenheit einer zweiten Verbindung vermutet wurde, die schlecht kristallin vorliegt und deshalb vermutlich auch zu keiner Signaldetektion aufgrund Signalverbreiterung in den Festkörper-NMR-

Untersuchungen führte, wurde die Ramanspektroskopie zu Rate gezogen, die vorhandene Käfigspezies unabhängig von der Kristallinität der Probe detektieren lässt.

### 3.2.4.4 Ramanspektroskopische Charakterisierung

Im Pulverdiffraktogramm wurde bereits die Anwesenheit einer zweiten Verbindung der Zusammensetzung  $(\text{K,Rb})_{12}\text{Si}_{17}$  vermutet. Die Ergebnisse aus Solvationsexperimenten sprachen ebenfalls für das Vorhandensein einer zweiten Käfigspezies,  $\text{Si}_9^{4-}$ , in der Eduktphase. Im MAS-NMR-Spektrum konnte dies aber nicht bestätigt werden. Deshalb wurden Ramanmessungen vorgenommen, die eine eindeutige Aussage über die Silicidkäfigspezies in „ $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ “ möglich machen sollten. Dafür wurde dieselbe Probe, die bereits für pulverdiffraktometrische Untersuchungen und MAS-NMR-Untersuchungen verwendet worden war, gemäß I.2.3 präpariert und vermessen. In Abbildung 34a) ist das erhaltene Ramanspektrum gezeigt. Für die schwache Bande bei  $\sim 302\text{cm}^{-1}$  wird in der Literatur keine Käfigzuordnung getroffen, diese ist jedoch charakteristisch für  $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ .<sup>[82]</sup>



**Abbildung 34.** a) Ramanspektrum von  $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ ; b) Ramanspektren von  $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$  und  $\text{Cs}_{12}\text{Si}_{17}$  aus Ref. <sup>[82]</sup> (Röhr *et al.*).

Im Vergleich mit den von Röhr *et al.* gemessenen Spektren von  $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$  und  $\text{Cs}_{12}\text{Si}_{17}$  (Abbildung 34b) wird deutlich, dass neben der im Pulverdiffraktogramm und MAS-NMR-Spektrum gesehenen Phase  $(\text{K,Rb})_4\text{Si}_4$  noch zusätzlich  $(\text{K,Rb})_{12}\text{Si}_{17}$  vorhanden ist, das aber aufgrund sehr schlechter Kristallinität in ohnehin niedersymmetrischem Kristallsystem (monoklin) in Methoden, wo es auf kristalline Ordnung ankommt, nicht detektiert werden kann.

### 3.2.5 Schlussfolgerung zu Charakterisierungsmethoden für Eduktverbindungen in Solvatationsexperimenten

Es wurden die gängigen Charakterisierungsmethoden Pulverdiffraktometrie, MAS-NMR-Spektroskopie und Ramanspektroskopie für Festkörperverbindungen angewandt, die im Anschluss in Solvolyseexperimenten eingesetzt wurden. Festkörper, die bei niedrigen Temperaturen in Duranglas hergestellt werden, weisen erwartungsgemäß eine schlechte Kristallinität auf. Methoden, bei denen diese Kristallinität eine Rolle spielt, MAS-NMR und Pulverdiffraktometrie, eignen sich deshalb nur beschränkt zur Beurteilung der Qualität des Eduktes in Solvatationsexperimenten. Besonders bei der Solvatation von Silicidfestkörpern kann aber eine weniger kristalline Eduktverbindung von Vorteil sein, da dies nach bisherigen Ergebnissen die Löslichkeit verbessert. Deshalb ist Ramanspektroskopie die beste Methode der Charakterisierung für *Zintl*-Eduktphasen, die bei niedrigen Temperaturen hergestellt werden und die für weitere Umsetzungen in Solvatationsexperimenten vorgesehen sind. Diese bietet die Möglichkeit der Detektion der für die hier verfolgten Zwecke relevanten Käfigspezies, unabhängig von der Kristallinität der Probe.

### 3.3 Solvataion von „Rb<sub>12</sub>Sn<sub>17</sub>“ und Rb<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub>

#### 3.3.1 Rb<sub>5</sub>[(Sn<sub>9</sub>)(OH)] · 13 2/3NH<sub>3</sub>

##### 3.3.1.1 Durchführung

Rb<sub>5</sub>[(Sn<sub>9</sub>)(OH)] · 13 2/3NH<sub>3</sub> wurde durch Umsetzung der binären Verbindung „Rb<sub>12</sub>Sn<sub>17</sub>“ mit CsAu, Cryptand und Kronenether oder „Rb<sub>12</sub>Sn<sub>17</sub>“ mit Distannaborat (aus Kooperation mit Claudia Nickl, AK Prof. Dr. Wesemann, Tübingen) gewonnen. Dazu wurden 0.2 g „Rb<sub>12</sub>Sn<sub>17</sub>“ (0.066 mmol), 0.04 g 18-Krone-6 (1.5 mmol), 0.05 g [2.2.2]-Cryptand (1.3 mmol) und 0.15 g CsAu (0.45 mmol) bzw. 0.15 g „Rb<sub>12</sub>Sn<sub>17</sub>“ (0.05 mmol) mit 0.058 g Natrium-Distannaborat (0.15 mmol) im Handschuhkasten unter Argon eingewogen und im Anschluss daran ca. 15 mL trockenes, flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Nach vier Monaten Lagerung bei -37 °C konnten dunkelrote, metallisch schimmernde, quaderförmige Kristalle isoliert werden.

##### 3.3.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Zellbestimmung aller erhaltenen Reflexe lieferte eine monokline Zelle mit den Zellparametern  $a=16.126 \text{ \AA}$ ,  $b=16.476 \text{ \AA}$ ,  $c=24.729 \text{ \AA}$ ,  $\beta=109.03^\circ$ ,  $V=6211.3 \text{ \AA}^3$ , der die Raumgruppe  $P2_1/m$  zugeordnet werden konnte. Die Strukturlösung lieferte neben den Zinnatomen zusätzlich Rubidiumatome mit sehr großen Auslenkungsparametern. Ammoniakmoleküle konnten nicht eindeutig aus der Differenz-Fourierkarte identifiziert werden. Eine Überprüfung der Raumgruppe mit PLATON (ADDSYMM) bemängelte eine übersehene orthorhombische Symmetrie, die sich auch in den sehr ähnlichen  $R_{int}$ -Werten für die monokline ( $R_{int}=0.119$ ) und orthorhombische ( $R_{int}=0.127$ ) Symmetrie äußerte. Nach Umstellung der Elementarzelle konnte die Raumgruppe  $Cmcm$  bestimmt werden. In dieser gelang schließlich auch eine sinnvolle Verfeinerung, deren Endwerte Tabelle 29 entnommen werden können.

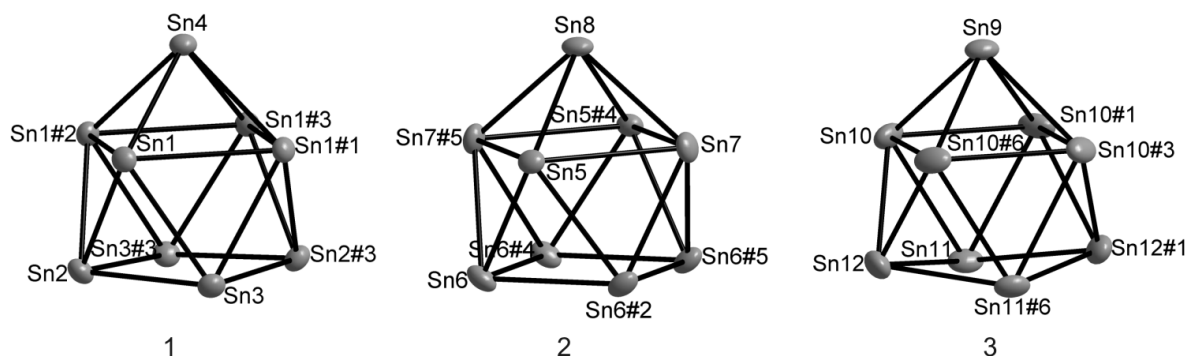
**Tabelle 29.** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $\text{Rb}_5[(\text{Sn}_9)(\text{OH})] \cdot 13 \frac{2}{3}\text{NH}_3$ .

|   |   |
|---|---|
| Summenformel  | $\text{H}_{42}\text{Rb}_5\text{N}_{13.67}\text{O}_1\text{Sn}_9$ |
| Formelmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]                                     | 1728.68   |
| Kristallfarbe, Kristallform   | dunkelrot, metall. schimmernd, quaderf.                         |
| Kristallsystem  | orthorhombisch  |
| Raumgruppe  | <i>Cmcm</i> (Nr. 63)  |
| <i>Z</i>  | 12  |
| $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )  | 11.188  |
| $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{mg m}^{-3}$ ]                             | 2.784   |
| <i>a</i> [Å]  | 16.126(3)   |
| <i>b</i> [Å]  | 46.75(1)  |
| <i>c</i> [Å]  | 16.476(3)   |
| <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]  | 12422(5)  |
| Röntgenquelle   | MoK <sub>α</sub> graphitmonochromatisiert                       |
| Wellenlänge [Å]   | 0.71073   |
| Detektorabstand [mm]  | 70  |
| $\varphi$ -Inkrement[°]   | 1   |
| <i>T</i> [K]  | 123   |
| F(000)  | 9252  |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>                       | 0.0848, 0.2381  |
| gemessene Reflexe   | 11777   |
| unabhängige Reflexe   | 6159  |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$  | 3534  |
| <i>R</i> <sub>int</sub>   | 0.127   |
| $\theta$ -Bereich [°]/ Completeness                                     | 12.14– 25.50 / 0.991  |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)           | 0.0786, 0.1085  |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ) | 0.0456, 0.1023  |
| Goof  | 0.774   |
| Parameter / Restraints  | 272 / 0   |
| Restelektronendichte [ $\text{eÅ}^{-3}$ ]                               | 1.904, -2.429   |

### 3.3.1.3 Strukturbeschreibung

In der asymmetrischen Einheit werden 12 Zinnatome, 9 Rubidiumatome, drei Hydroxidionen und 13 Ammoniakmoleküle gefunden, die sowohl allgemeine Lagen  $16h$  als auch spezielle Lagen der Multiplizität 8 und 4 der Raumgruppe *Cmcm* besetzen. Daraus ergeben sich nach Anwendung der Symmetrieoperationen drei kristallographisch unabhängige  $\text{Sn}_9$ -Käfige. Insgesamt befinden sich in der Elementarzelle 12 dieser Käfige. Die Zahl der Rubidiumatome pro Elementarzelle beläuft sich auf 60 (sechs Atome auf 8-zähligen Lagen  $\rightarrow$  48; drei Atome

auf vierzähligen Lagen  $\rightarrow 12$ ;  $\Sigma=60$ ). Die drei Hydroxidionen befinden sich auf vierzähligen Lagen, so dass insgesamt 48 Rubidiumkationen für die Kompensation der Ladung der Stannidkäfige zur Verfügung stehen. Dies ergibt eine vierfach negative Ladung für jeden der  $\text{Sn}_9$ -Käfige. Zusätzlich werden pro Elementarzelle 164 Stickstoffatome von Ammoniakmolekülen gefunden. Die drei kristallographisch unabhängigen Nonastannidanionen sind in Abbildung 35 gezeigt. Die vierzählige Punktlagen  $4c$  der Symmetrie  $m2m$  werden von überkappenden Zinnatome ( $\text{Sn}_4$ ,  $\text{Sn}_8$ ,  $\text{Sn}_9$ ) besetzt. Die beiden Quadrate (überkapptes und nicht überkapptes) werden jeweils von einem Zinnatom auf allgemeiner Lage  $16h$  ( $\text{Sn}_1$ ,  $\text{Sn}_6$ ,  $\text{Sn}_{10}$ ) bzw. von zwei Zinnatomen generiert, die auf Spiegelebenen senkrecht zur  $c$ -Achse ( $8g$ , Lagesymmetrie  $..m$ ;  $\text{Sn}_2$ ,  $\text{Sn}_5$ ,  $\text{Sn}_{12}$ ) bzw zur  $a$ -Achse ( $8f$ , Lagesymmetrie  $m..$ ;  $\text{Sn}_3$ ,  $\text{Sn}_7$ ,  $\text{Sn}_{11}$ ) liegen. In Tabelle 30 sind die charakteristischen Werte zur Beurteilung der Geometrie der Nonastannidkäfige gegeben. Für alle drei Käfige kann die Punktgruppe  $C_{2v}$  angegeben werden, was sich aus der Kristallsymmetrie ergibt. Käfig 1 kann als verzerrtes quadratisches Antiprisma gedeutet werden. Der Wert von 1.04 für das Diagonalenverhältnis weicht nur wenig vom idealen Wert 1 für ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma ab, während aufgrund des großen  $h/e$  Verhältnisses von 1.17 die Annahme einer trigonal prismatischen Symmetrie verworfen werden kann. Für Käfig 2 liegt ebenfalls die kristallographische Punktgruppe  $C_{2v}$  vor, es handelt sich bei diesem Käfig aber um den symmetrischsten der drei, die Geometrie eines idealen einfach überkappten quadratischen Antiprismas,  $C_{4v}$  liegt innerhalb der Standardabweichungen. Die Angabe des  $h/e$ -Verhältnisses erscheint hier sinnfrei. Käfig 3 ist schon augenscheinlich der verzerrteste der Käfige. Dies bestätigt sich auch mit einem stark vom idealen Wert 1 abweichenden Diagonalenverhältnis für ein einfach überkapptes Antiprisma  $d1/d2=1.23$ , bzw. ein vom idealen Wert 1 für ein dreifach überkapptes trigonales Prisma abweichendes  $h/e$ -Verhältnis von 1.18, so dass dessen Käfigabmessungen zwischen der Geometrie der beiden Idealformen angesiedelt werden können.

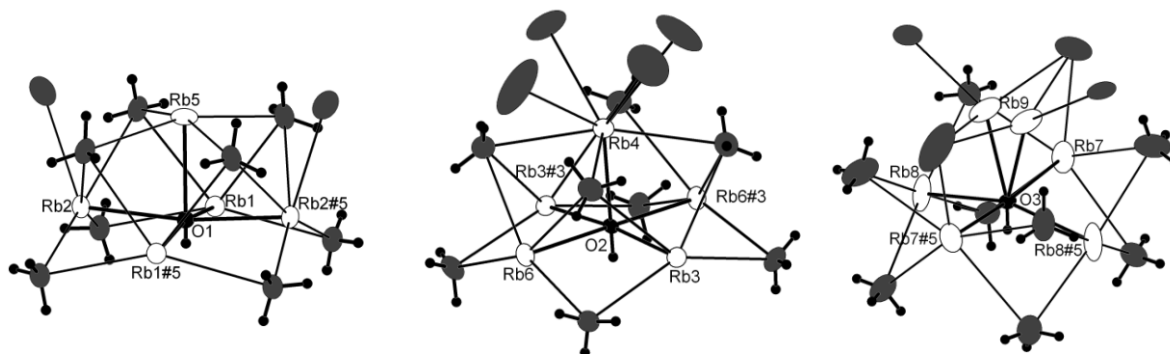


**Abbildung 35.** Drei kristallographisch unabhängige Nonastannidanionen, aus jeweils vier Zinnatomen durch Symmetrieeoperationen der Raumgruppe *Cmcm* generiert; Sn-Sn-Abstände [Å]: Sn1-Sn4: 2.952(1), Sn1-Sn2: 2.953(1), Sn1-Sn3: 2.972(1), Sn1-Sn1#1: 3.134(1), Sn1-Sn1#2: 3.3273(1), Sn2-Sn3: 2.939(1), Sn3-Sn2#1: 2.939(1); Sn3-Sn1#1: 2.972(1); Sn5-Sn8: 2.940(1); Sn5-Sn6: 2.964(1); Sn5-Sn6#2: 2.961(1); Sn5-Sn7: 3.186(1); Sn6-Sn7#2: 2.962(1); Sn6-Sn6#4: 2.965(1); Sn6-Sn6#2: 2.979(1); Sn7-Sn8: 2.922(1); Sn8-Sn5#4: 2.940(1); Sn9-Sn10: 2.961(1); Sn10-Sn12: 2.956(1); Sn10-Sn11: 3.007(1); Sn10-Sn10#1: 3.018(2); Sn10-Sn10#6: 3.482(2); Sn11-Sn12: 2.922(1); Sn11-Sn11#6: 3.664(3); Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 -x,y,z; #2 x,y,-z+1/2; #3 -x,y,-z+1/2; #4 -x+1,y,z; #5 -x+1,y,-z+1/2; #6 x,y,-z+3/2; alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

**Tabelle 30.** Charakteristische Werte zur Beurteilung der Geometrie der Nonastannidkäfige.

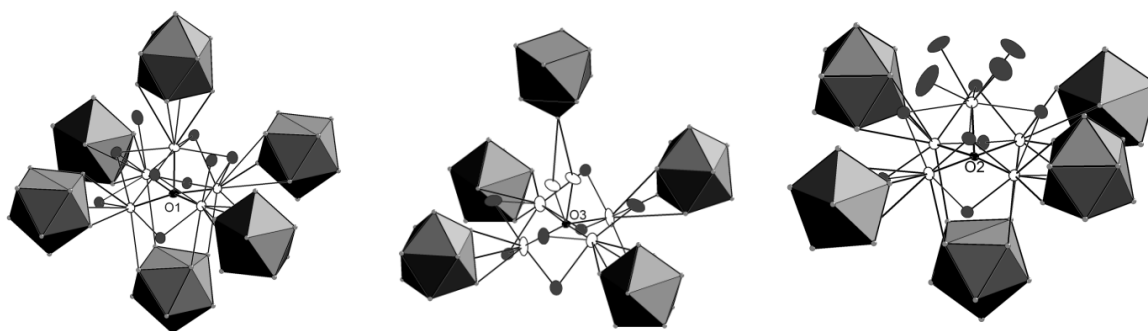
| Käfig | <i>h/e</i> | <i>d1/d2</i> | Verkippungswinkel der nicht überkappten quadratischen Fläche [°] |
|-------|------------|--------------|--|
| 1     | 1.17       | 1.04         | 5.54(2)  |
| 2     | -          | 1            | 0  |
| 3     | 1.18       | 1.23         | 16.57(2)   |

Die zweite anionische Komponente der Verbindung wird durch Hydroxidionen repräsentiert. Die drei kristallographisch unabhängigen Anionen werden von jeweils fünf Rubidiumatomen verzerrt quadratisch pyramidal im Abstand von 2.71(1) bis 2.837(2) Å koordiniert. Im Abstand von 2.950 Å bis 3.500 Å koordinieren zusätzlich Ammoniakmoleküle die Rubidiumkationen, wodurch sich Cluster ergeben, die bereits in anderen Hydroxidstrukturen von Nonagermanid- und Nonaplumbidverbindungen bekannt sind (Abbildung 36).<sup>[43, 103]</sup>



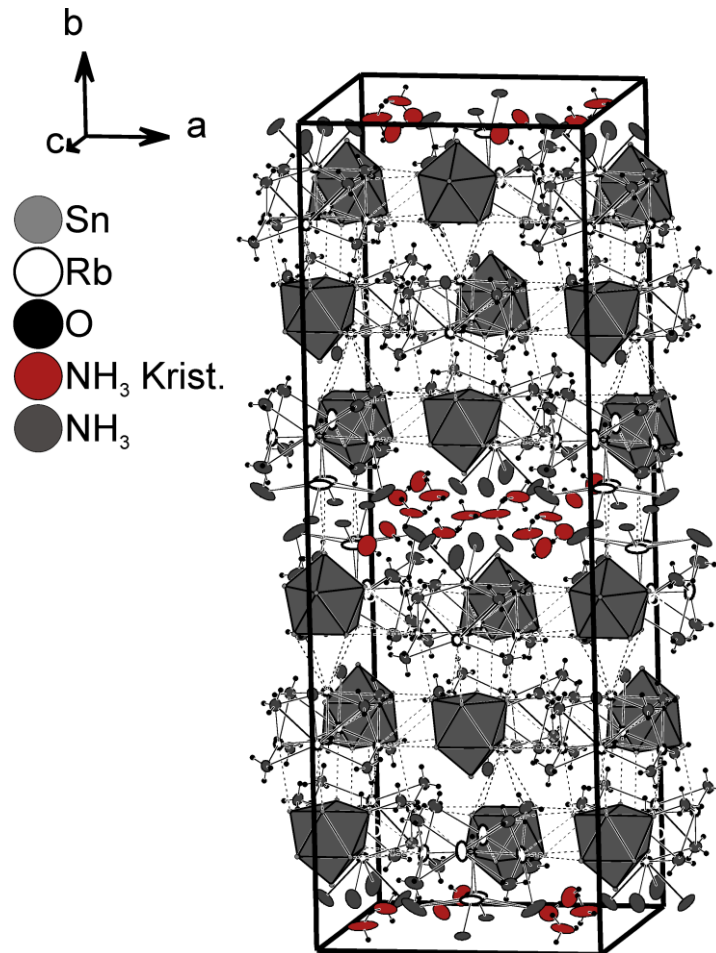
**Abbildung 36.** Koordination der drei kristallographisch unabhängigen Hydroxidionen in  $\text{Rb}_5[(\text{Sn}_9)(\text{OH})] \cdot 13 \frac{2}{3} \text{NH}_3$ ; Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3  $-x, y, -z+1/2$ ; #5  $-x+1, y, -z+1/2$ ; alle Ellipsoide (außer Wasserstoffatome) sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Für die Ammoniakmoleküle auf speziellen Lagen wurden keine Wasserstoffe konstruiert. Zudem befindet sich Rb9 nur  $0.68 \text{ \AA}$  entfernt von einer Gleitspiegelebene, so dass dessen Besetzungsfaktor halbiert wurde, um die Elektroneutralität der Summenformel zu gewährleisten. Das an Rb9 koordinierende Ammoniakmolekül wurde dementsprechend auch nur halb besetzt. Die Koordinationssphäre der Rubidiumkationen wird durch Nonastannidkäfige abgesättigt, die über Ecken, Kanten, Dreiecks- und Vierecksflächen im Abstand von  $3.790$  und  $4.245 \text{ \AA}$  wechselwirken. Die annähernd quadratische Fläche der  $\text{Rb}_5(\text{OH})$ -Pyramiden liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie die nicht überkappte quadratische Fläche der Nonastannidanionen. Dies führt dazu, dass bei zwei der Hydroxidationen (O1, O3) je einen  $\text{Sn}_9^{4-}$ -Käfig über seine quadratische Fläche koordinieren. Insgesamt bildet sich um O1 eine oktaedrische Anordnung von Nonastannidkäfigen aus, O2 und O3 werden in verzerrt quadratisch-pyramidalen Anordnung von den Käfigen umgeben (Abbildung 37).



**Abbildung 37.** Absättigung der Koordinationssphäre der Rubidiumkationen mit Nonastannidkäfigen; die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen; alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Kürzt man den Elementarzelleninhalt mit 12, um nur einen  $\text{Sn}_9^{4-}$ -Käfig in der Summenformel zu erhalten, ergibt sich diese zu  $\text{Rb}_5[(\text{Sn}_9)(\text{OH})] \cdot 13 \frac{2}{3} \text{NH}_3$ . Es ergibt sich ein dreidimensionales Netzwerk aus Stannid- und Hydroxidationen, die über ionische Wechselwirkungen mit Rubidiumkationen verknüpft sind. In Hohlräumen befindet sich Kristallammoniak ohne Kationenkontakte (Abbildung 38)



**Abbildung 38.** Elementarzelle von  $\text{Rb}_5[(\text{Sn}_9)(\text{OH})] \cdot 13 \frac{2}{3} \text{NH}_3$ . Rubidiumkationen, Stannid- und Hydroxidationen und koordinierende Ammoniakmoleküle bilden dreidimensionales Netzwerk. In Hohlräumen befindet sich Kristallammoniak ohne Kationenkontakte.

### 3.3.2 [(Rb@18-Krone-6)(Rb@[2.2.2]-crypt)Rb<sub>2</sub>]Sn<sub>9</sub> · 5NH<sub>3</sub>

#### 3.3.2.1 Durchführung

Es wurden 0.36 g „Rb<sub>12</sub>Sn<sub>17</sub>“ (0.115 mmol), 0.06 g 18-Krone-6 (0.25 mmol) und 0.09 g [2.2.2]-Cryptand (0.25 mmol) unter Argon in ein dreifach ausgeheiztes Schlenkrohr eingewogen. Im Anschluss daran wurden ca. 15 mL trockenes, flüssiges Ammoniak unter sofortiger Tiefrotfärbung der Lösung aufkondensiert. Nach fünf Monaten Lagerung bei –37 °C konnten rote Kristalle isoliert werden, die sich sofort metallisch schwarz verfärbten, sobald diese zu warm wurden. An einem geeigneten Kristall, der sehr schnell aufgesetzt wurde, konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

#### 3.3.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

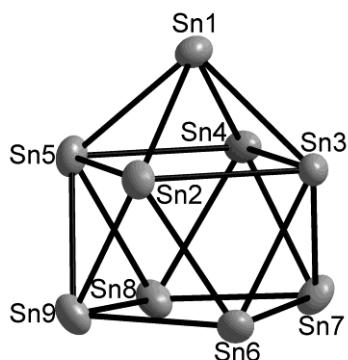
Die Indizierung lieferte eine monokline Zelle, für die die Raumgruppe  $P2_1/n$  bestimmt werden konnte. Im Anschluss an die Absorptionskorrektur mit Hilfe des Programmpaketes X-Red/ X-Shape konnten alle Schweratome Rubidium und Zinn mit direkten Methoden gefunden werden, die anschließende Verfeinerung der Maxima der Fourierkarte lieferte die zur Komplettierung der Summenformel benötigten Leichtatome Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Die Parameter eines Rubidium-Atoms (Rb3) wurden unter Zuhilfenahme einer zweiten freien Variablen in einem Splitmodell verfeinert (Rb3a: 87.4%, Rb3b: 12.6%). Die Wasserstoffe des Cryptand- und Kronenethermoleküls wie auch der Ammoniakmoleküle wurden in geometrisch sinnvollen Positionen mit Hilfe eines geeigneten Reitermodells konstruiert. Tabelle 31 enthält die Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von [(Rb@18-Krone-6)(Rb@[2.2.2]-crypt)Rb<sub>2</sub>]Sn<sub>9</sub> · 5NH<sub>3</sub>.

**Tabelle 31.** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von [(Rb@18-Krone-6)(Rb@[2.2.2]-ryptand)Rb<sub>2</sub>]Sn<sub>9</sub> · 5NH<sub>3</sub>.

|   |  |
|---|--|
| Summenformel  | C <sub>30</sub> H <sub>75</sub> N <sub>7</sub> O <sub>12</sub> Rb <sub>4</sub> Sn <sub>9</sub> |
| Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]                                      | 2176.14  |
| Kristallfarbe, Kristallform   | rot, quaderförmig  |
| Kristallsystem  | monoklin   |
| Raumgruppe  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (Nr. 14)  |
| <i>Z</i>  | 4  |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )   | 6.751  |
| $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]                                      | 2.324  |
| <i>a</i> [Å]  | 10.790(2)  |
| <i>b</i> [Å]  | 15.600(3)  |
| <i>c</i> [Å]  | 36.960(7)  |
| $\beta$ [°]   | 91.20(3)   |
| <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]  | 6220(2)  |
| Röntgenquelle   | MoK <sub><math>\alpha</math></sub> graphitmonochromatisiert                                    |
| Wellenlänge [Å]   | 0.71073  |
| Detektorabstand [mm]  | 70   |
| $\varphi$ -Inkrement [°]  | 0.9  |
| <i>T</i> [K]  | 123  |
| F(000)  | 4072   |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>                       | 0.0571, 0.1188   |
| gemessene Reflexe   | 36425  |
| unabhängige Reflexe   | 12072  |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$  | 8138   |
| <i>R</i> <sub>int</sub>   | 0.0732   |
| $\theta$ -Bereich [°]/ Completeness                                     | 2.11-25.98 / 0.988   |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)           | 0.0662, 0.1126   |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ) | 0.0439, 0.1077   |
| GooF  | 0.838  |
| Parameter / Restraints  | 599 / 0  |
| Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]                                | 2.765. -1.187  |

### 3.3.2.3 Strukturbeschreibung

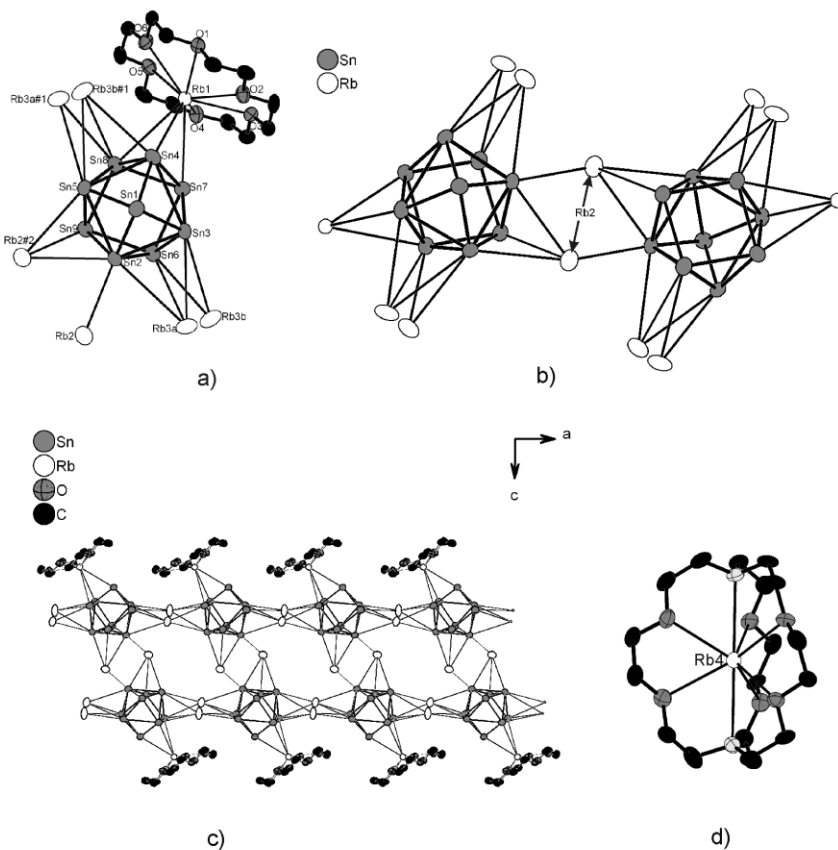
Die asymmetrische Einheit der Verbindung enthält neun Zinnatome, vier Rubidiumatome, ein Kronenethermolekül, ein [2.2.2]-Cryptand-Molekül und fünf Ammoniakmoleküle. Die neun Zinnatome bilden einen Nonastannidkäfig aus, der in Abbildung 39 gezeigt ist. Die Sn-Sn-Abstände innerhalb des Käfigs sind der zugehörigen Bildunterschrift zu entnehmen.



**Abbildung 39.**  $\text{Sn}_9^{4-}$ -Käfig in  $[(\text{Rb}@18\text{-Krone-6})(\text{Rb}@[2.2.2]\text{-crypt})\text{Rb}_2]\text{Sn}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ ;  $d(\text{Sn-Sn})$  [Å]: Sn1-Sn3: 2.929(1); Sn1-Sn2: 2.933(1); Sn1-Sn4: 2.934(1); Sn1-Sn5: 2.955(1); Sn2-Sn9: 2.962(1); Sn2-Sn6: 2.995(1); Sn2-Sn3: 3.120(1); Sn2-Sn5: 3.187(1); Sn3-Sn7: 2.924(1); Sn3-Sn6: 2.981(1); Sn4-Sn8: 2.959(1); Sn4-Sn7: 2.968(1); Sn4-Sn5: 3.110(1); Sn5-Sn9: 2.994(1); Sn5-Sn8: 3.025(1); Sn6-Sn7: 2.938(1); Sn6-Sn9: 2.964(1); Sn7-Sn8: 2.956(1); Sn8-Sn9: 2.945(1); Sn6-Sn8=d2: 3.969(1); Sn7-Sn9=d1: 4.359(1).

Mit einem  $h/e$ -Verhältnis von 1.15 und einem Diagonalenverhältnis  $d1/d2=1.09$  kann für den Käfig eine verzerrte einfach überkappte quadratisch-antiprismatische Struktur angenommen werden. Dies spiegelt sich auch in der Zahl der die Ladung des Käfigs kompensierenden Kationen von vier wieder. Drei der vier kristallographisch unabhängigen Kationen koordinieren ausschließlich die Dreiecksflächen des quadratischen Antiprismas mit Rb-Sn-Abständen zwischen  $3.708(1)$  Å und  $4.096(2)$  Å. Ein Rubidiumkation (Rb1) wird zusätzlich von Sauerstoffatomen eines 18-Krone-6-Moleküls koordiniert, wobei dieses um  $1.194(3)$  Å aus der Kronenethermitte ausgelenkt ist (Abbildung 40a). Eine Auflistung der Rubidium-Zinn- bzw. Rubidium-Sauerstoff-Abstände ist in Tabelle 32 gegeben. Das Rubidiumkation Rb2 verknüpft zwei Nonastannidkäfige zu einer formal ungeladenen, dimeren Einheit  $\text{Rb}_6(\text{Rb}_2[\text{Sn}_9]_2)$  (Abbildung 40b). Die Verknüpfung über die Kationen Rb3a/b resultiert in der Ausbildung von eindimensionalen Strängen entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Für die Erstellung der Summenformel für die Strang-Untereinheit muss die den Rb3-Atomen entsprechende Kationenzahl des Dimers halbiert werden. Gemäß der Niggli-Schreibweise ergibt sich folglich die Formel  ${}^1_{\infty}[\text{Rb}_{2/1}\text{Rb}_{4/2}(\text{Rb}_2[\text{Sn}_9]_2)]^{2-}$ , die die Koordination des Dimers durch zwei Rb2 und vier Rb3 Rubidiumkationen verdeutlicht, wobei die vier Rb3 Rubidiumkationen jeweils zwei Dimere verbrücken (Abbildung 40c). Die sich daraus

ergebende negative Ladung wird durch Rubidium-Cryptand-Komplexe des vierten Rubidium Kations  $Rb_4$  kompensiert, das dementsprechend keine Kontakte zu Nonastannidkäfigen aufweist (Abbildung 40d). Diese Komplexe führen zur Separierung der Stränge (Abbildung 41b).

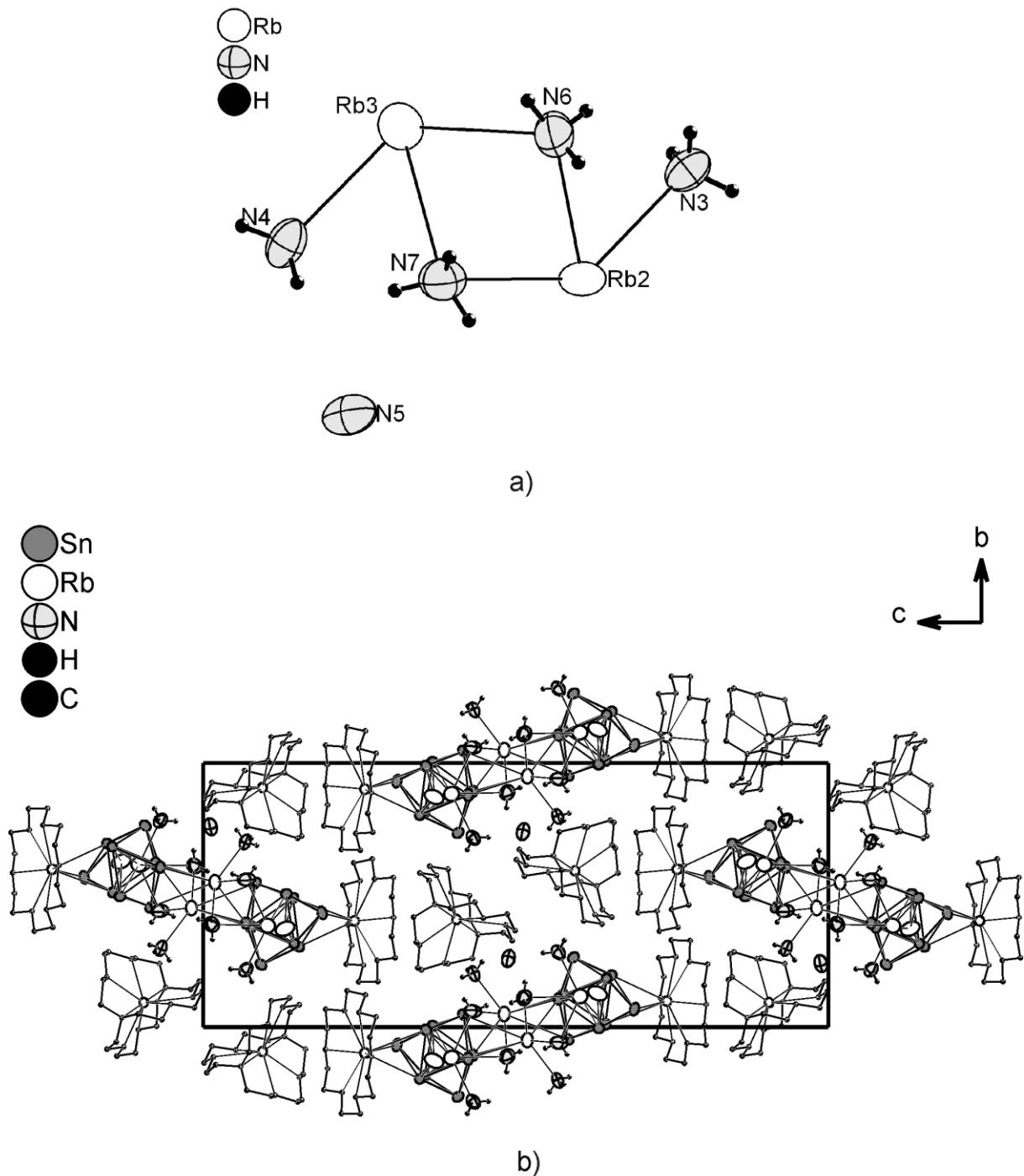


**Abbildung 40.** a) Rubidium-Koordination des Nonastannidanions in  $[(Rb@18\text{-Krone-6})(Rb@[2.2.2]\text{-crypt})Rb_2]Sn_9 \cdot 5NH_3$ ; Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1:  $1+x, y, z$ ; #2:  $2-x, 1-y, -z$ ; b) dimere Einheit  $Rb_6(Rb_2[Sn_9]_2)$ ; c)  ${}^1_\infty [Rb_{2/1}Rb_{4/2}(Rb_2[Sn_9]_2)]^{2-}$  Stränge entlang der kristallographischen  $a$ -Achse; d) Rubidium-Cryptand-Komplex in  $[(Rb@18\text{-Krone-6})(Rb@[2.2.2]\text{-crypt})Rb_2]Sn_9 \cdot 5NH_3$ ,  $d(Rb-O)$  [Å]: 2.873(7) - 2.923(6),  $d(Rb-N)$  Å: 3.003(8), 3.032(8); die Schwingungsellipsoide aller Atome sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt; Wasserstoffatome der Kronenether- und Cryptand-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tabelle 32.** Rb-Sn- und Rb-O-Abstände in [(Rb@18-Krone-6)(Rb@[2.2.2]-crypt)Rb<sub>2</sub>]Sn<sub>9</sub> · 5NH<sub>3</sub>, die Zuordnung der Atome kann Abbildung 40a entnommen werden.

| Atom1-Atom2 | d(Atom1-Atom2) [Å] | Atom1-Atom2 | d(Atom1-Atom2) [Å] |
|-------------|--------------------|-------------|--------------------|
| Sn2-Rb2     | 3.708(1)           | Sn5-Rb3b#1  | 4.056(1)           |
| Sn2-Rb2#2   | 3.862(1);          | Sn6-Rb3a    | 3.994(1)           |
| Sn2-Rb3a    | 4.096(2)           | Sn6-Rb3b    | 4.114(1)           |
| Sn3-Rb3b    | 3.802(1)           | Sn7-Rb1     | 3.747(1)           |
| Sn3-Rb3a    | 3.930(1)           | Sn8-Rb3b#1  | 3.791(1)           |
| Sn4-Rb1     | 3.878(1)           | Sn8-Rb1     | 3.981(1)           |
| Sn4-Rb3b#1  | 4.040(2)           | Sn8-Rb3a#1  | 4.155(2)           |
| Sn5-Rb3a#1  | 3.859(1)           | Sn9-Rb2#2   | 4.059(1)           |
| Sn5-Rb2#2   | 3.882(1)           |             |                    |
| Rb(10)-O(1) | 3.122(7)           | Rb(10)-O(4) | 2.869(7)           |
| Rb(10)-O(2) | 2.882(7)           | Rb(10)-O(5) | 3.072(7)           |
| Rb(10)-O(3) | 3.010(6)           | Rb(10)-O(6) | 2.877(7)           |

Für Nonastannidstrukturen mit Koordination zweier Kationen durch 18-Krone-6 erfolgt die Ausbildung von zweidimensionalen Schichten von  $\overset{2}{\infty}$  [KCs<sub>2</sub>Sn<sub>9</sub>]<sup>-</sup> in [(K@18-Krone-6)<sub>2</sub>Cs<sub>2</sub>]Sn<sub>9</sub> · 2C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub><sup>[74]</sup> bzw.  $\overset{2}{\infty}$  [A<sub>4</sub>Sn<sub>9</sub>] in [(A@18-Krone-6)<sub>2</sub>A<sub>2</sub>Sn<sub>9</sub> · 1.5C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub> (A=Rb, K)<sup>[75, 76]</sup>. Erst die Koordination von drei Kationen durch 18-Krone-6 führt zur Ausbildung von eindimensionalen Strängen  $\overset{1}{\infty}$  [K<sub>4</sub>Sn<sub>9</sub>] in der Verbindung [(K@18-Krone-6)<sub>3</sub>K]Sn<sub>9</sub> · C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>.<sup>[78]</sup> Im Vergleich dazu konnte bei der Verbindung [(K@[2.2.2]-crypt)Cs<sub>7</sub>][Sn<sub>9</sub>]<sub>2</sub> · 3C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub> die Ausbildung von zweidimensionalen Doppelschichten realisiert werden, deren Separation durch [K@[2.2.2]-cryptand]<sup>+</sup>-Komplexe erfolgte.<sup>[73]</sup> Im hier diskutierten Fall wird durch den gleichzeitigen Einsatz von 18-Krone-6 und Cryptand die Ausbildung eines neuen Strukturmotivs, nämlich eindimensionalen Doppelsträngen, ermöglicht. Die Koordinationssphären der beiden nicht durch Chelatmoleküle koordinierten Rubidiumkationen werden durch Ammoniakmoleküle abgesättigt; N5 weist keine Kationenkontakte auf, dementsprechend wurden dafür auch keine Wasserstoffatome konstruiert (Abbildung 41a). Die Elementarzelle mit gesamtem Inhalt ist in Abbildung 41b gegeben.



**Abbildung 41.** a) Ammoniakkoordination der beiden nicht durch Chelatmoleküle koordinierten Rubidiumkationen Rb2 und Rb3, aus Gründen der Übersichtlichkeit ist hier nur Rb3a gezeigt; das Ammoniakmolekül N5 weist keine Kationenkontakte auf;  $d(\text{Rb}-\text{N})$  [Å]: Rb2-N3: 2.99(1), Rb2-N7: 3.15(1), Rb2-N6: 3.15(1), Rb3-N4: 3.10(1), Rb3-N6: 3.14(1), Rb3-N7: 3.33(1); die N-Abstände zu Rb3b sind jeweils um ca. 0.3 Å länger; b) Elementarzelle von  $[(\text{Rb}@18\text{-Krone-6})(\text{Rb@[2.2.2]}\text{-crypt})\text{Rb}_2]\text{Sn}_9 \cdot 5\text{NH}_3$  mit Separierung der Stränge durch Rubidium-Cryptand-Komplexe; die Wasserstoffatome der Cryptand- und Kronenethermoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

### 3.3.3 (Rb@[2.2.2]-crypt)<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>

#### 3.3.3.1 Durchführung

Die Umsetzung von 0.2 g (0.25 mmol) der phasenreinen Verbindung Rb<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub> mit 0.1 g (0.38 mmol) 18-Krone-6 und 0.15 g (0.39 mmol) [2.2.2]-Cryptand in ca. 15 mL flüssigem Ammoniak lieferte eine braunrote Lösung, aus der nach fünf Monaten Lagerzeit bei -37 °C dunkelrote Kristalle isoliert werden konnten und von denen an einem geeigneten eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt wurde.

#### 3.3.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

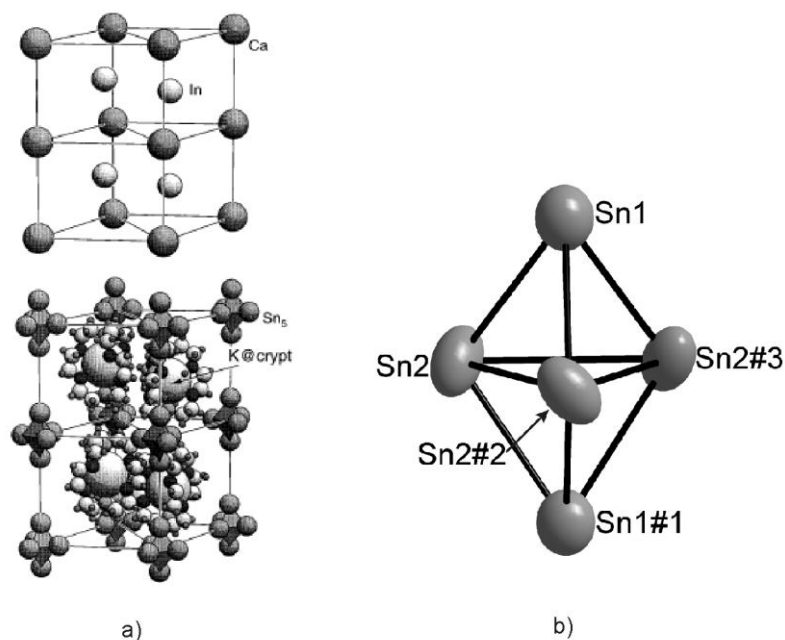
Anhand der erhaltenen Reflexe ließ sich eine trigonale Zelle bestimmen. Die Raumgruppenzuordnung lieferte die Raumgruppe *P3c1*. Nach der Absorptionskorrektur mit Hilfe des Programmpaketes X-Red / X-Shape konnten die Lagen von einem Rubidium-Atom, zwei Zinnatomen, zwei Sauerstoffatomen, zwei Stickstoffatomen und sechs Kohlenstoffatomen anisotrop verfeinert werden. Die Struktur stellte sich als isostrukturell zur bereits charakterisierten Verbindung (K@[2.2.2]-crypt)<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> heraus.<sup>[104]</sup> Wie auch in dieser bekannten Struktur zeigt in der hier vorliegenden Verbindung das Schwingungsellipsoid des Zinnatoms auf der dreizähligen Lage eine „Verdrillung“. Von den Autoren der bekannten Verbindung wurde das Anion als starr angenommen und die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  einer TLS-Analyse (Translations-Librations-Schraub-Bewegung) unterzogen. Diese bestätigte eine helikale Auf- und Abbewegung des Anions entlang der kristallographischen *c*-Achse.<sup>[105]</sup> Im hier vorliegenden Fall wird dies auch angenommen. Die Wasserstoffatome des Cryptandmoleküls wurden mit Hilfe eines geeigneten Reitermodells geometrisch konstruiert. Tabelle 33 enthält die Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von (Rb@[2.2.2]-crypt)<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>.

**Tabelle 33.** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $(\text{Rb}@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{Sn}_5$ .

|  |   |
|--|---|
| Summenformel                                       | $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Rb}_2\text{Sn}_5$ |
| Formelmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]                | 1517.47   |
| Kristallfarbe, Kristallform                        | dunkelrot.  |
| Kristallsystem                                     | trigonal  |
| Raumgruppe   | $P3c1$ (Nr. 165)  |
| $Z$  | 2   |
| $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )                         | 4.16  |
| $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{mg/m}^3$ ]           | 1.888   |
| $a$ [ $\text{\AA}$ ]                               | 11.770(1)   |
| $b$ [ $\text{\AA}$ ]                               | 11.770(1)   |
| $c$ [ $\text{\AA}$ ]                               | 22.250(4)   |
| $V$ [ $\text{\AA}^3$ ]                             | 2669.4(8)   |
| Röntgenquelle                                      | $\text{MoK}_\alpha$ graphitmonochromatisiert                              |
| Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]                       | 0.71073   |
| Detektorabstand [mm]                               | 70  |
| $\varphi$ -Inkrement [ $^\circ$ ]                  | 1   |
| $T$ [K]  | 123   |
| F(000)   | 2593  |
| $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$                   | 0.0529, 0.1022  |
| gemessene Reflexe                                  | 11977   |
| unabhängige Reflexe                                | 1689  |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$                       | 785   |
| $R_{\text{int}}$                                   | 0.1627  |
| $\theta$ -Bereich [ $^\circ$ ] / Completeness      | 2.00-25.66 / 0.991  |
| $R_1, wR_2$ (alle Reflexe)                         | 0.1548, 0.2520  |
| $R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )               | 0.0894, 0.2144  |
| Goof   | 0.905   |
| Parameter / Restraints                             | 97 / 0  |
| Restelektronendichte [ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ] | 3.081, -0.947   |

### 3.3.3.3 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Zinnatom auf Wyckoff-Position  $4d$ , einem Zinnatom auf der Lage  $6f$ , einem Rubidiumatom auf der Lage  $4d$ , zwei Stickstoffatomen ebenfalls auf Lage  $4d$  und zwei Sauerstoff- und sechs Kohlenstoffatomen auf der allgemeinen Lage  $12g$ . Insgesamt ergeben sich folglich für den Elementarzelleninhalt zehn Zinn-, vier Rubidium-, acht Stickstoff-, 24 Sauerstoff- und 72 Kohlenstoffatome. Dies entspricht der doppelten Formeleinheit  $(\text{Rb}@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{Sn}_5$ . Die anionische Komponente wird von einem  $\text{Sn}_5^{2-}$ -Anion repräsentiert, das in Abbildung 42b gezeigt ist. Die Ladung des Anions wird durch zwei Rubidium-Cryptand-Komplexe kompensiert. Die Autoren der isostrukturellen Verbindung  $(\text{K}@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{Sn}_5$  zeigten die Verwandtschaft der Verbindungen  $(\text{M}@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{E}_5$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$  für  $\text{E}=\text{Sn}, \text{Pb}$ )<sup>[10, 71, 105, 106]</sup> zu  $\text{CaIn}_2$ , indem sie die Atome durch Aggregate vertauschten  $[\text{Ca}][\text{In}]_2 \hat{=} [\text{Sn}_5][\text{M}@[2.2.2]\text{-crypt}]_2$  (Abbildung 42a). Dies trifft, entsprechend der Isotypie, für die hier vorliegende Verbindung ebenfalls zu, die die Reihe der Verbindungen für  $(\text{M}@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{E}_5$  ( $\text{E}=\text{Sn}, \text{Pb}$ ) für  $\text{M}=\text{Rb}$  und  $\text{E}=\text{Sn}$  erweitert. Die Abstände innerhalb des Anions liegen im Bereich der bereits charakterisierten Pentastanniddianionen (Tabelle 34).

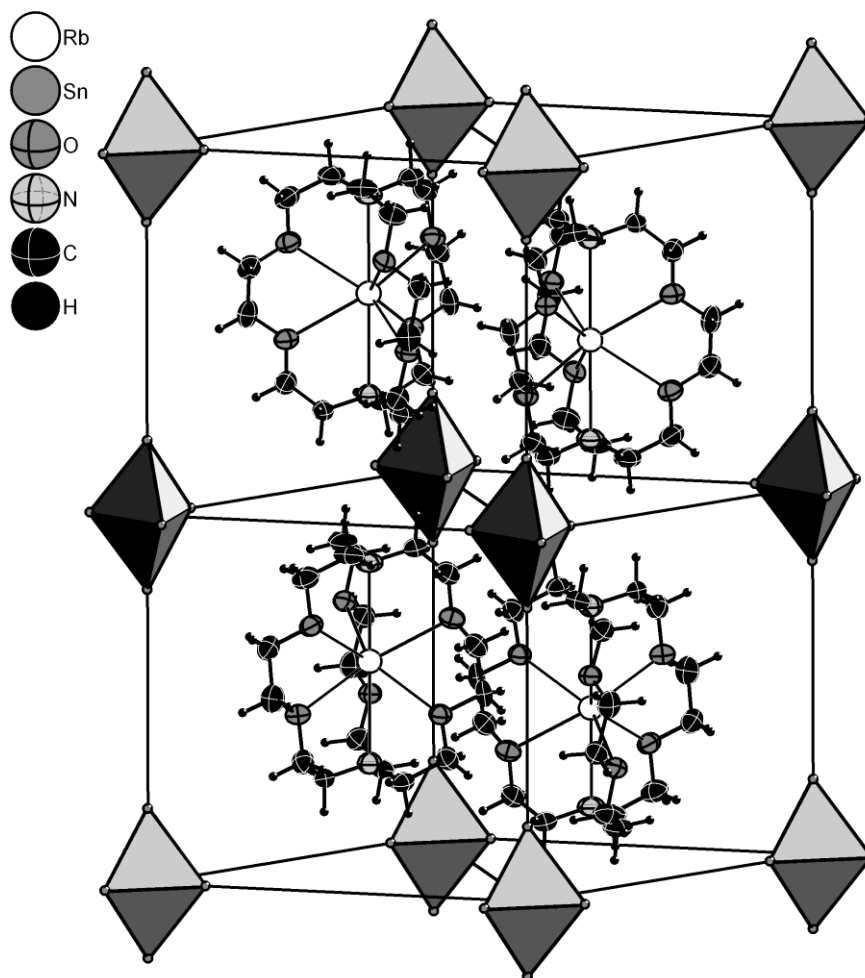


**Abbildung 42.** a) Verwandtschaft von  $\text{CaIn}_2$  und  $(\text{M}@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{E}_5$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$  für  $\text{E}=\text{Sn}$ ,  $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$  für  $\text{E}=\text{Pb}$ ), Abbildung entnommen aus Ref.<sup>[104]</sup>; b)  $\text{Sn}_5^{2-}$ -Anion in  $(\text{Rb}@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{Sn}_5$ , Abstände und Winkel können Tabelle 34 entnommen werden, Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1:  $1+x-y, 2-y, 0.5-z$ ; #2:  $2-y, 1+x-y, z$ ; #3:  $1-x+y, 2-x, z$ ; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

**Tabelle 34.** Sn-Sn-Abstände in charakterisierten  $(M@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{Sn}_5$ -Verbindungen, die Zuordnung der Atome ist Abbildung 42b zu entnehmen.

|   | $d(\text{Sn1-Sn2}) [\text{\AA}]$ | $d(\text{Sn2-Sn2}) [\text{\AA}]$ |
|---|----------------------------------|----------------------------------|
| $(\text{Na@[2.2.2]crypt})_2\text{Sn}_5^{[106]}$ | 2.865                            | 3.10                             |
| $(\text{K@[2.2.2]crypt})_2\text{Sn}_5^{[104]}$  | 2.866                            | 3.072                            |
| $(\text{Rb@[2.2.2]crypt})_2\text{Sn}_5$         | 2.873(3)                         | 3.079(3)                         |

Die Rubidium-Cryptand-Komplexe sind analog denen der vorherig diskutierten Verbindung aufgebaut und sollen nicht weiter diskutiert werden. Aufgrund der derartigen Komplexierung der Kationen werden keine Kation-Anion-Kontakte beobachtet. In Abbildung 43 ist in Anlehnung an die Verwandtschaft zu  $\text{CaIn}_2$  die Elementarzelle von  $(\text{Rb@[2.2.2]crypt})_2\text{Sn}_5$  gezeigt.



**Abbildung 43.** Elementarzelle von  $(\text{Rb@[2.2.2]crypt})_2\text{Sn}_5$  in Anlehnung an die Struktur von  $\text{CaIn}_2$ .

### 3.4 Solvation von „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “

#### 3.4.1 Umsetzung von „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “ mit Lithium in flüssigem Ammoniak

Mit dem Wissen, dass ternäre Silicidverbindungen mit Lithium, Kalium und Tetrasilicidtetraanionen existieren, lag es nahe die in dieser Arbeit charakterisierte Verbindung „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “ (0.15 g, 0.12 mmol) mit elementarem Lithium (0.004 g, 0.6 mmol) in flüssigem Ammoniak umzusetzen, um in der Kristallisation dieser Verbindungen einen Hinweis auf Tetrasilicidtetraanionen in Lösung zu erhalten.

##### 3.4.1.1 Durchführung

In einem Schlenkrohr wurden 0.15 g (0.12 mmol) „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “ und 0.004 g Lithium (0.6 mmol) unter Argon eingewogen. Im Anschluss daran wurden ca. 10 mL flüssiges Ammoniak unter sofortiger Blaufärbung der Lösung aufkondensiert. Nach 2 Monaten war die vormals blaue Lösung entfärbt, es hatte sich rotes und schwarzes Pulver mit überstehender gelber Lösung gebildet. Das rote Pulver fiel mikrokristallin an. Es färbte nach Schütteln die gelbe Lösung tiefrot und benötigte ca. eine Minute bis zur Sedimentation (Abbildung 44). Nach Evaporation des Lösungsmittels wurde der nun dunkelrote Rückstand pulverdiffraktometrisch und ramanpektroskopisch untersucht.

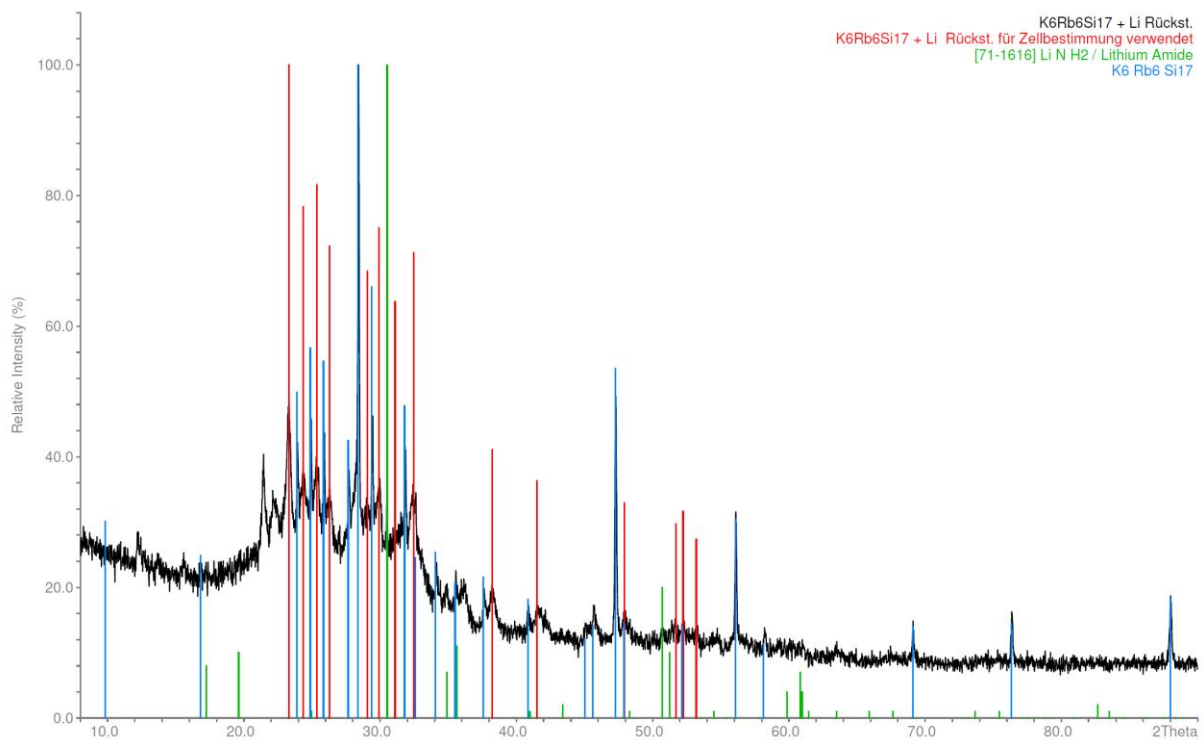


**Abbildung 44.** Intensiv rotes mikrokristallines Pulver nach der Umsetzung von schwarzem „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “ mit Lithium.

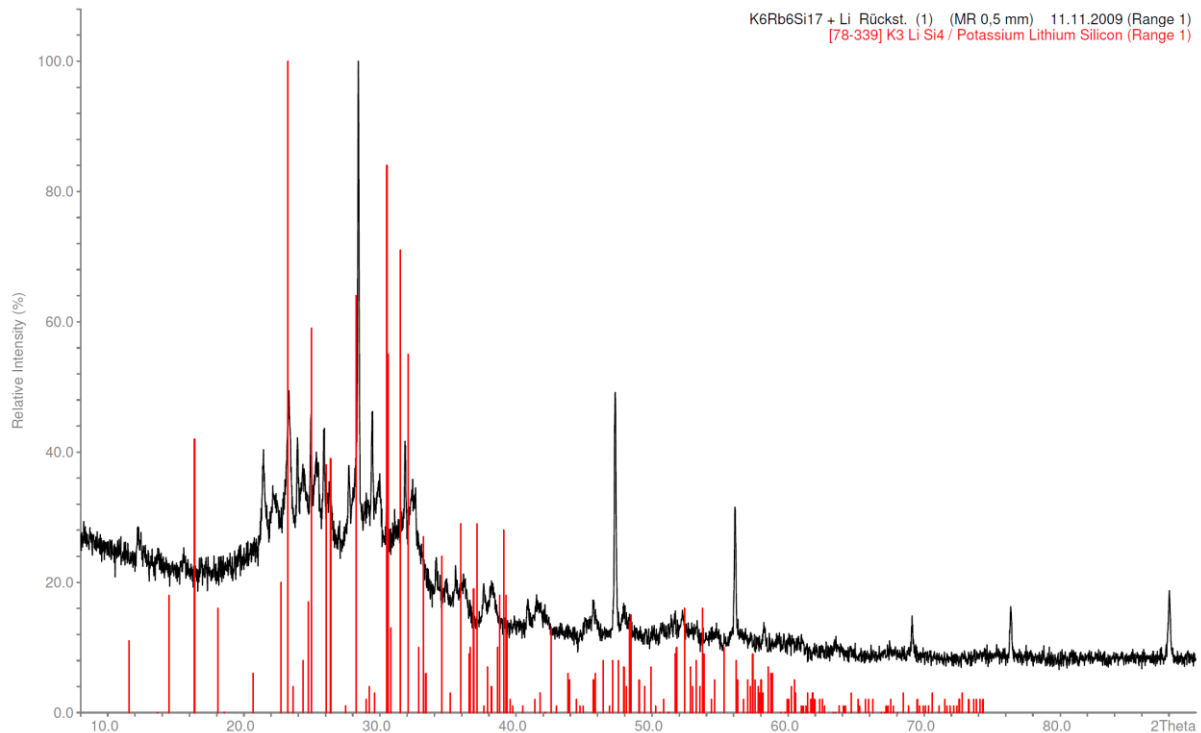
##### 3.4.1.2 Charakterisierung

Ramanmessungen führten zu keinem Ergebnis. An der Stelle, an der der Laser auftraf verfärbte sich die Probe schwarz, und es konnten keine Banden beobachtet werden. Das Pulverdiffraktogramm zeigte jedoch neben den bereits bekannten Reflexen von  $(K,Rb)_4Si_4$  und elementarem Silicium neue Reflexe bei kleinen  $2\theta$ -Werten. Ein Vergleich mit denen in der Datenbank vorhandenen Verbindungen deutet darauf hin, dass es sich hierbei um  $K_7LiSi_8$

oder  $\text{K}_3\text{LiSi}_4$  handeln könnte. Die absoluten  $2\theta$ -Werte weichen aber um einen festen Betrag zu kleineren Werten von denen in der Datenbank vorhandenen ab. Abfolge, Intensitätsmuster und  $\Delta 2\theta$ -Werte passen sehr gut zu den ternären Verbindungen. Jedoch ist die Kristallinität offenbar sehr schlecht, was an den breiten Reflexen beobachtet werden kann. Anhand der von „ $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ “ (schwarz), elementarem Silicium (intensive scharfe Reflexe) und Lithiumamid (grün) verschiedenen Reflexe (rot) wurde eine Zellbestimmung durchgeführt, die eine orthorhombisch primitive Zelle lieferte. Eine Verfeinerung führte zu den Parametern  $a=12.850(7) \text{ \AA}$ ,  $b=9.014(4) \text{ \AA}$ ,  $c=7.981(4) \text{ \AA}$ ,  $V=924.4(5) \text{ \AA}^3$  verfeinert werden konnte (Abbildung 45). Diese Zelle ähnelt in Volumen und Achsenlängen der von  $\text{K}_3\text{LiSi}_4$  ( $Pnma$ ,  $a=7.651 \text{ \AA}$ ,  $b=9.805 \text{ \AA}$ ,  $c=12.221 \text{ \AA}$ ,  $V=916.8 \text{ \AA}^3$ ).



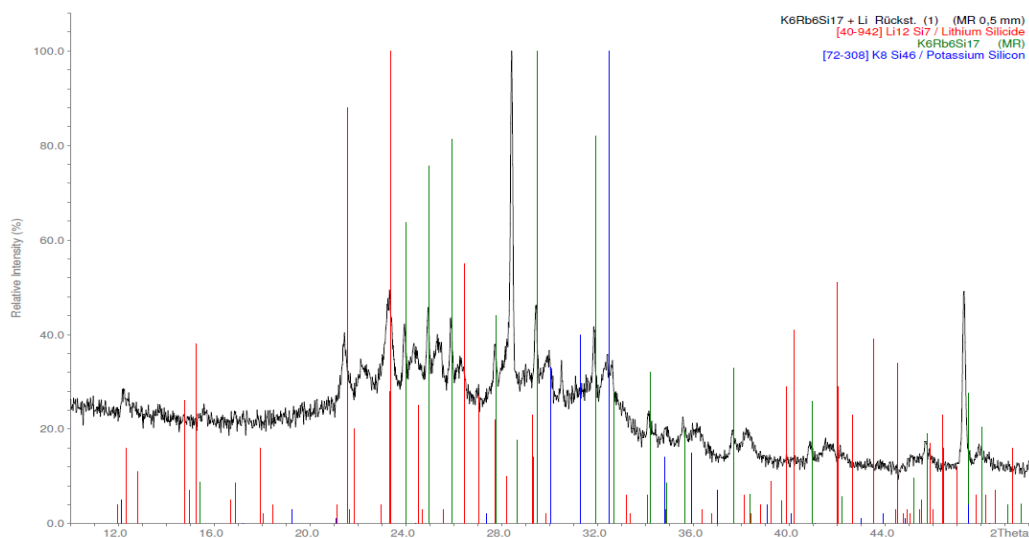
**Abbildung 45.** Erhaltenes Pulverdiffraktogramm (schwarz) vom Rückstand der Umsetzung von „ $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ “ mit Lithium in flüssigem Ammoniak; blau:  $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ ; grün: Lithiumamid; rot: Reflexe, mit denen eine Zellbestimmung vorgenommen wurde.



**Abbildung 46.** Erhaltenes Pulverdiffraktogramm mit den Reflexen von K<sub>3</sub>LiSi<sub>4</sub> hinterlegt.

Für die beiden Reflexe bei  $2\theta=21.4^\circ$  und  $22.25^\circ$  konnten keinerlei Übereinstimmungen mit Datenbank- oder Eduktdiffraktogrammen gefunden werden. In Abbildung 46 ist das erhaltene Pulverdiffraktogramm mit den Reflexen von K<sub>3</sub>LiSi<sub>4</sub> aus der Datenbank gezeigt, aus dem eine direkte Übereinstimmung der Verbindungen nicht ersichtlich ist.

Ein weiterer Interpretationsansatz zum erhaltenen Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 47 gezeigt. Demnach könnte es sich hierbei auch um eine Mischung aus Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub> und K<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> handeln.



**Abbildung 47.** Erhaltenes Pulverdiffraktogramm mit den Reflexen von Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub> (rot), K<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> (blau) und Edukt „K<sub>6</sub>Rb<sub>6</sub>Si<sub>17</sub>“ (grün) hinterlegt.

Unabhängig davon ist anzumerken, dass die Reflexe des elementaren Siliciums im Vergleich zum Pulverdiffraktogramm des eingesetzten Eduktes deutlich an Intensität gewannen, wohingegen für jene von  $(\text{K,Rb})_4\text{Si}_4$  eine Abschwächung beobachtet werden konnte. Die in Abbildung 47 nicht zugeordneten breiten Reflexe entsprechen den Alkalimetallamiden  $\text{ANH}_2$  ( $\text{A}=\text{Li}, \text{K}, \text{Rb}$ ), bei den nicht zugeordneten scharfen intensiven Reflexen handelt es sich um elementares Silicium.

### 3.4.2 $(\text{K@[2.2.2]-crypt})_2\text{Si}_5 \cdot 4\text{NH}_3$

#### 3.4.2.1 Durchführung

Die Verbindung wurde bei verschiedenen Umsetzungen von 0.12 g (0.98 mmol) „ $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ “ mit einem Überschuss an [2.2.2]-Cryptand und einer zusätzlichen Verbindungen (Chlorocholinchlorid, Triphenylphosphin,  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  in stöchiometrischen Verhältnissen beobachtet. Zusätzlich wurde die Verbindung in alten Ansätzen von Dr. Christof Suchentrunk mit nominell binären Silicidphasen ( $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}+\text{Na}_{12}\text{Si}_{17}$ ;  $\text{K}_4\text{Si}_4$ ) mit Cryptand in flüssigem Ammoniak gefunden. Offenbar handelt es sich hierbei um eine bevorzugt kristallisierende Verbindung bei Verwendung eines Überschusses an Cryptand und Kalium enthaltenden Festkörperverbindungen.

Die Verbindung fällt in transparenten, orangefarbenen, unregelmäßig geformten Kristallen an.

#### 3.4.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

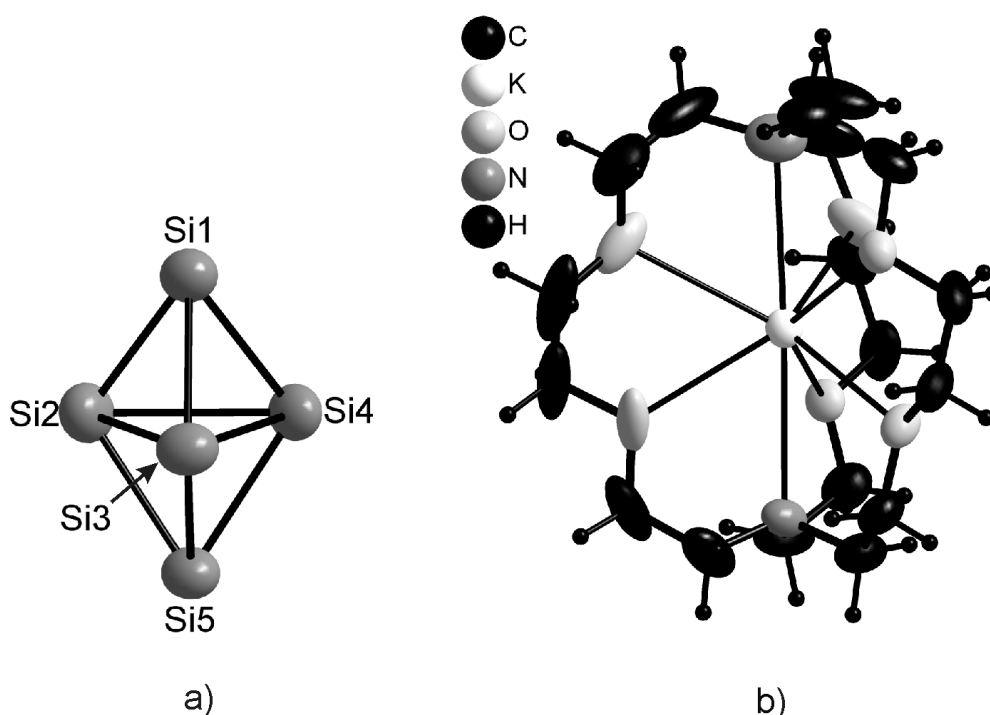
Es wurden keine systematischen Auslöschungen beobachtet, so dass es sich um eine triklinen Raumgruppe handeln muss. Der Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen, die  $\text{Si}_5^{2-}$  und  $\text{Ge}_5^{2-}$ -Anionen enthalten, zeigt, dass es sich hierbei um eine isotype Verbindung handelt, die in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P1$  gelöst und im Anschluss daran als Inversionszwilling (2. Domäne zu 13.7% vorhanden) anisotrop verfeinert werden konnte. Die Absorptionskorrektur wurde mit PLATON (DelRefAbs) durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Cryptand-Moleküle wurden mittels eines geeigneten Reitermodells geometrisch konstruiert. Die Ammoniakmoleküle zeigen keine Kontakte zu Kationen. Für zwei der vier Kristallammoniakmoleküle konnten die Koordinaten der Wasserstoffatome der Fourierkarte entnommen werden. Diese wurden festgehalten und der isotrope Auslenkungsparameter auf -1.2 gesetzt. Für die beiden verbleibenden Ammoniakmoleküle wurden keine Wasserstoffatome gefunden, so dass für diese keine positioniert wurden. Tabelle 35 enthält die Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $(\text{K@[2.2.2]-crypt})_2\text{Si}_5 \cdot 4\text{NH}_3$ .

**Tabelle 35.** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $(K@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{Si}_5 \cdot 4\text{NH}_3$ .

|   |  |
|---|--|
| Summenformel                                  | $\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{K}_2\text{Si}_5$ |
| Formelmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]           | 1039.8   |
| Kristallfarbe, Kristallform                   | orange, unregelmäßig   |
| Kristallsystem                                | triklin  |
| Raumgruppe                                    | $P1$ (Nr. 1)   |
| $Z$   | 1  |
| $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )                    | 0.329  |
| $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{mg m}^{-3}$ ]   | 1.204  |
| $a$ [ $\text{Å}$ ]                            | 11.379(2)  |
| $b$ [ $\text{Å}$ ]                            | 11.962(2)  |
| $c$ [ $\text{Å}$ ]                            | 12.023(2)  |
| $\alpha$                                      | 118.08(3)  |
| $\beta$                                       | 98.67(3)   |
| $\gamma$                                      | 91.95(3)   |
| $V$ [ $\text{Å}^3$ ]                          | 1417.0(5)  |
| Röntgenquelle                                 | $\text{MoK}_\alpha$ graphitmonochromatisiert                             |
| Wellenlänge [ $\text{Å}$ ]                    | 0.71073  |
| Detektorabstand [mm]                          | 70   |
| $\varphi$ -Inkrement [ $^\circ$ ]             | 1  |
| $T$ [K]                                       | 123  |
| F(000)  | 548  |
| $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$              | 0.393, 0.792   |
| gemessene Reflexe                             | 24663  |
| unabhängige Reflexe                           | 12695  |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$                  | 8019   |
| $R_{\text{int}}$                              | 0.0599   |
| Flack-Parameter                               | 0.14(4)  |
| $\theta$ -Bereich [ $^\circ$ ] / Completeness | 2.50-27.97 / 0.921   |
| $R_1, wR_2$ (alle Reflexe)                    | 0.0847, 0.1430   |
| $R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )          | 0.0542, 0.1282   |
| GooF  | 0.890  |
| Parameter / Restraints                        | 605 / 3  |
| Restelektronendichte [ $\text{eÅ}^{-3}$ ]     | 0.484, -0.408  |

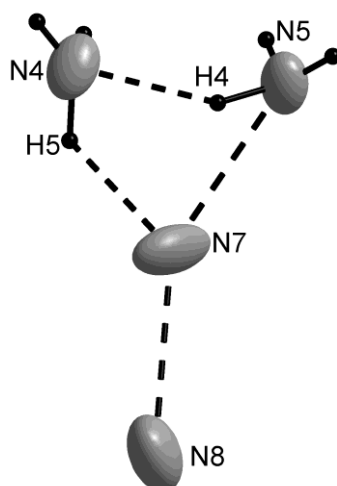
### 3.4.2.3 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit entspricht einer Formeleinheit der Verbindung und stellt gleichzeitig den Elementarzelleninhalt dar. Dabei wird das Anion von trigonal bipyramidalen  $\text{Si}_5^{2-}$ -Molekülen repräsentiert, deren Ladung von zwei Kalium-Cryptand-Komplexen kompensiert wird (Abbildung 48). Relevante Bindungslängen und Abstände können der Bildunterschrift zu Abbildung 48 entnommen werden. Diese entsprechen denen der isotypen Verbindung  $(\text{Rb}@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{Si}_5 \cdot 4\text{NH}_3$ .<sup>[99]</sup> Zusätzlich sind vier Moleküle Ammoniak in der Elementarzelle zu finden.



**Abbildung 48.** a)  $\text{Si}_5^{2-}$ -Anion in  $(\text{K}@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{Si}_5 \cdot 4\text{NH}_3$ ;  $d(\text{Si-Si})$  [Å]: Si1-Si4: 2.383(2); Si1-Si2: 2.385(2); Si1-Si3: 2.395(2); Si2-Si5: 2.383(2); Si2-Si3: 2.552(2); Si2-Si4: 2.571(2); Si3-Si5: 2.375(1); Si3-Si4: 2.551(2); Si4-Si5: 2.384(2); b) einer der beiden Kalium-Cryptand-Komplexe in  $(\text{K}@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{Si}_5 \cdot 4\text{NH}_3$ ;  $d(\text{K-O})$  [Å]: 2.779(4)-2.872(3);  $d(\text{K-N})$ : 2.980(4), 3.024(4).

Für zwei Ammoniakmoleküle konnten Wasserstoffatome lokalisiert werden. Die Überprüfung auf Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Programm PLATON (CALC HBOND) bestätigte eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen diesen Ammoniakmolekülen. Zusätzlich wird eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Stickstoffatom ausgebildet, für das keine Wasserstoffatome gefunden werden konnten. Das vierte Stickstoffatom, ebenfalls ohne Wasserstoffatome, liegt in einem vergleichbaren Abstand, so dass auch hier eine Wasserstoffbrückenbindung angenommen werden darf (Abbildung 49, Tabelle 36).

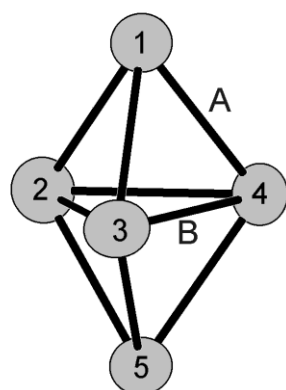


**Abbildung 49.** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ammoniakmolekülen in  $\text{K@[2.2.2]-crypt}_2\text{Si}_5 \cdot 4\text{NH}_3$ . Charakteristische Abstände und Winkel sind in Tabelle 36 gegeben.

**Tabelle 36.** Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in  $(\text{K@[2.2.2]-crypt})_2\text{Si}_5 \cdot 4\text{NH}_3$ . Die Nummerierung der Atome kann Abbildung 49 entnommen werden.

| D-H...A    | d(H...A) [Å] | d(D...A) [Å] | $\alpha(\text{DHA})$ [°] |
|------------|--------------|--------------|--------------------------|
| N5-H4...N4 | 2.38         | 3.338        | 139                      |
| N4-H5...N7 | 2.47         | 3.485        | 137                      |
| N7-Hx...N5 |              | 3.416        |                          |
| N7..Hy..N8 |              | 3.304        |                          |

Um  $\text{E}_5^{2-}$ -Käfige (E=Si-Pb) untereinander vergleichbar zu machen wurde das Verhältnis des mittleren Abstands des apikalen Atoms zu den äquatorialen Atomen (A) und des mittleren Abstands der äquatorialen Atome (B) berechnet (Abbildung 50).

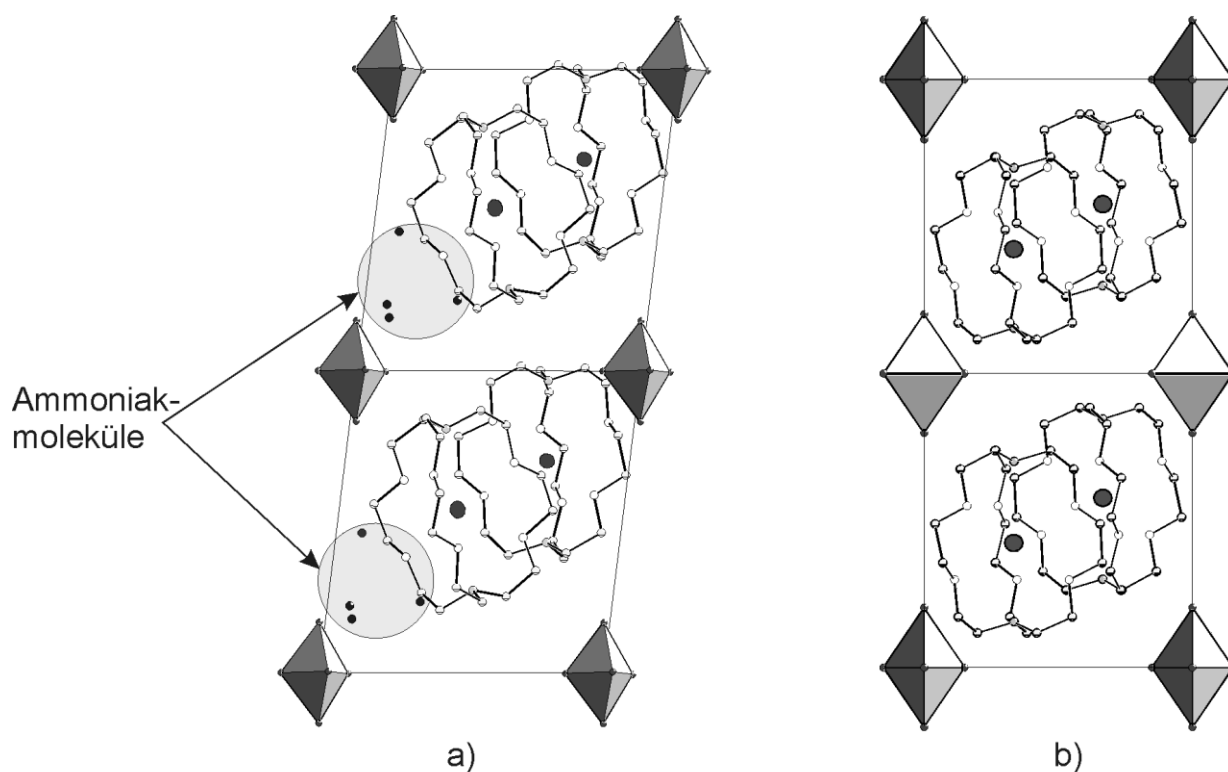


| $(\text{M@[2.2.2]crypt})_2\text{E}_5$ | $\text{Si}_5^{2-}$ | $\text{Ge}_5^{2-}$ | $\text{Sn}_5^{2-}$ | $\text{Pb}_5^{2-}$ |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| A [Å]                                 | 2.38               | 2.48               | 2.87               | 3.00               |
| B [Å]                                 | 2.56               | 2.67               | 3.06               | 3.23               |
| A/B                                   | 0.93               | 0.93               | 0.94               | 0.93               |

⏟
⏟  
 Lösungsmittel in      Kein Lösungsmittel  
 Kristallstruktur      in Kristallstruktur  
 enthalten              enthalten

**Abbildung 50.** Verhältnis der Abstände A und B der  $\text{E}_5^{2-}$ -Anionen (E=Si-Pb) zeigt deren Ähnlichkeit; im Falle der leichten Elemente Si und Ge kristallisieren immer 4 Moleküle Lösungsmittel pro asymmetrische Einheit mit aus, für die schwereren Homologen Sn und Pb wird dies nicht beobachtet.

Mit Werten für  $A/B$  von 0.93 ( $\text{Si}_5^{2-}$ ,  $\text{Ge}_5^{2-}$  und  $\text{Pb}_5^{2-}$ ) bzw. 0.94 ( $\text{Sn}_5^{2-}$ ) wird die strukturelle Ähnlichkeit der Pentatetreldidyanionen deutlich. Die leichten Homologen  $\text{Si}_5^{2-}$  und  $\text{Ge}_5^{2-}$  kristallisieren mit Lösungsmittelmolekülen in niedersymmetrischen triklinen Raumgruppen, während die schwereren Homologen  $\text{Sn}_5^{2-}$  und  $\text{Pb}_5^{2-}$  in der hochsymmetrischen trigonalen Raumgruppe  $P3c1$  kristallisieren. Dennoch weisen die Strukturen von  $(\text{M}@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{E}_5 \cdot 4\text{NH}_3$  ( $\text{E}=\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ) und  $(\text{M}@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{E}_5$  ( $\text{E}=\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ) eine Verwandtschaft auf, die in Abbildung 51 offensichtlich wird. Dabei befinden sich die Ammoniakmoleküle in der Struktur der  $\text{Si}_5^{2-}$ - und  $\text{Ge}_5^{2-}$ -Anionen in räumlicher Nähe zueinander, was aus den in Abbildung 47 gezeigten Wasserstoffbrückenbindungen resultiert. Dies führt zur „Verschiebung“ der Cryptandmoleküle in den Strukturen von  $\text{Si}_5^{2-}$  und  $\text{Ge}_5^{2-}$  (Abbildung 51a) im Vergleich zur hochsymmetrischen Struktur von  $\text{Sn}_5^{2-}$  und  $\text{Pb}_5^{2-}$  (Abbildung 51b) und insgesamt zur Verzerrung der Struktur, die aufgrund dessen nur in niedersymmetrischen triklinen Raumgruppen beschrieben werden kann.



**Abbildung 51.** Vergleich der Strukturen von a)  $(\text{M}@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{E}_5 \cdot 4\text{NH}_3$  ( $\text{E}=\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ) mit b)  $(\text{M}@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{E}_5$  ( $\text{E}=\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ) verdeutlicht deren Verwandtschaft trotz des Vorliegens unterschiedlicher Raumgruppen.

### 3.4.3 $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 5\text{NH}_3$

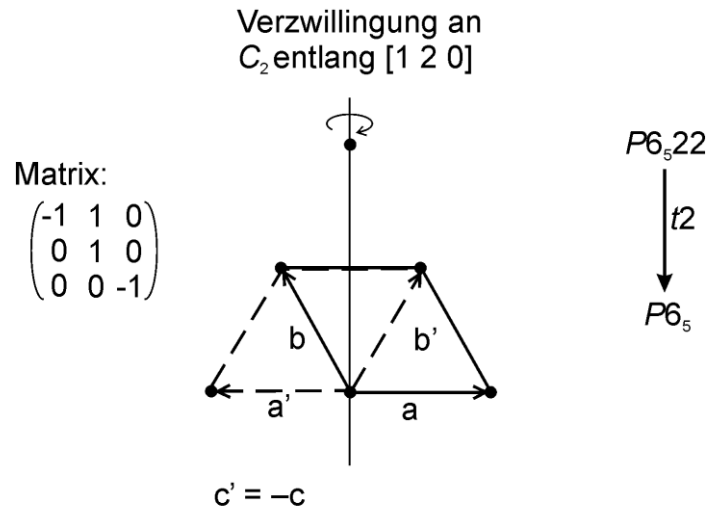
#### 3.4.3.1 Durchführung

Kristalle der Verbindung  $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 5\text{NH}_3$  konnten durch Lösen von 0.12 g „ $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ “ in ca. 15 mL flüssigem Ammoniak und anschließender Lagerung von mindestens 6 Monaten bei  $-37^\circ\text{C}$  gewonnen werden. Der gleichzeitige Einsatz von [2.2.2]-Cryptand im Verhältnis „ $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ “ / Cryptand 2:1 führte ebenfalls zur Kristallisation der Verbindung. Hervorzuheben ist die lange Kristallisationsdauer für reine Ammoniakatstrukturen von Siliciden, die auch schon bei der ammoniakärmeren Verbindung  $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 4.75\text{NH}_3$  beobachtet worden war.<sup>[89, 98]</sup> Ein zur Einkristallstrukturanalyse geeigneter hellgelber, transparenter Kristall wurde in sehr zähem Perfluoretheröl isoliert und möglichst schnell auf den Goniometerkopf des IPDS aufgesetzt. Die beginnende Zerstörung des Kristalls konnte anhand des Verschwindens der Transparenz unter Beibehaltung der Kristallform beobachtet werden.

#### 3.4.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Indizierung der detektierten Reflexe lieferte eine hexagonal primitive Zelle, für die Zugehörigkeit zu den Lauegruppen  $6/m$  (Raumgruppen  $P6_5$  bzw.  $P6_1$ ) oder  $6/mmm$  (Raumgruppen  $P6_522$  oder  $P6_122$ ) bestimmt wurde. Zunächst wurde versucht die Struktur in  $P6_522$  oder  $P6_122$  zu lösen, dies lieferte aber keine sinnvollen Werte. Der geringfügig schlechtere  $R_{int}$ -Wert für die Raumgruppen der Lauesymmetrie  $6/mmm$  ließ eine meroedrische Verzwilligung vermuten. Durch translationengleichen Symmetrieabstieg ( $t_2$ ) von  $P6_522$  bzw.  $P6_122$  zu den nicht-isomorphen Untergruppen  $P6_5$  bzw.  $P6_1$  wurden Werte von für  $R_1=0.2346$  und  $wR_2=0.3323$  erzielt. PLATON (TwinRotMat) bestätigte die Anwesenheit einer zweiten Domäne, die mit Anwendung der Zwillingsmatrix  $(-1\ 0\ 0\ 1\ 1\ 0\ 0\ 0\ -1)$  berücksichtigt werden konnte und die eine Verzwilligung entlang einer zweizähligen-Achse in Richtung  $[1\ 2\ 0]$  bedeutete. Bei Anwendung dieser Matrix fielen die Werte auf  $R_1=0.0546$  und  $wR_2=0.0617$  für alle Reflexe. Da es sich bei  $P6_1$  und  $P6_5$  um ein enantiomorphes Raumgruppenpaar handelt, musste die absolute Struktur bestimmt werden. Dazu wurde der Flack-Parameter herangezogen, der für  $P6_5$  einen Wert von 0.003(15) lieferte und damit diese als die richtige Raumgruppe bestätigte. Der BASF-Parameter verfeinerte zu 0.426. Zur Überprüfung der Richtigkeit der Rechnung wurde eine neue Lösung der Struktur in der enantiomeren Raumgruppe  $P6_1$  durchgeführt mit anschließender Zwillingsverfeinerung, die einen BASF Parameter von 0.575 und einen Flack-Parameter von 0.995(38) lieferte. Dies bestätigte die Wahl von  $P6_5$  als richtige Raumgruppe zur Beschreibung der Struktur von

$\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ . In Abbildung 52 ist die Verzwilligung von  $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 5\text{NH}_3$  veranschaulicht. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden als Maxima der Fourierkarte in sinnvollen Abständen zu Stickstoffatomen entnommen und die Koordinaten sowie die isotropen Auslenkungsparameter festgehalten. Die Endwerte der Verfeinerung können Tabelle 37 entnommen werden.



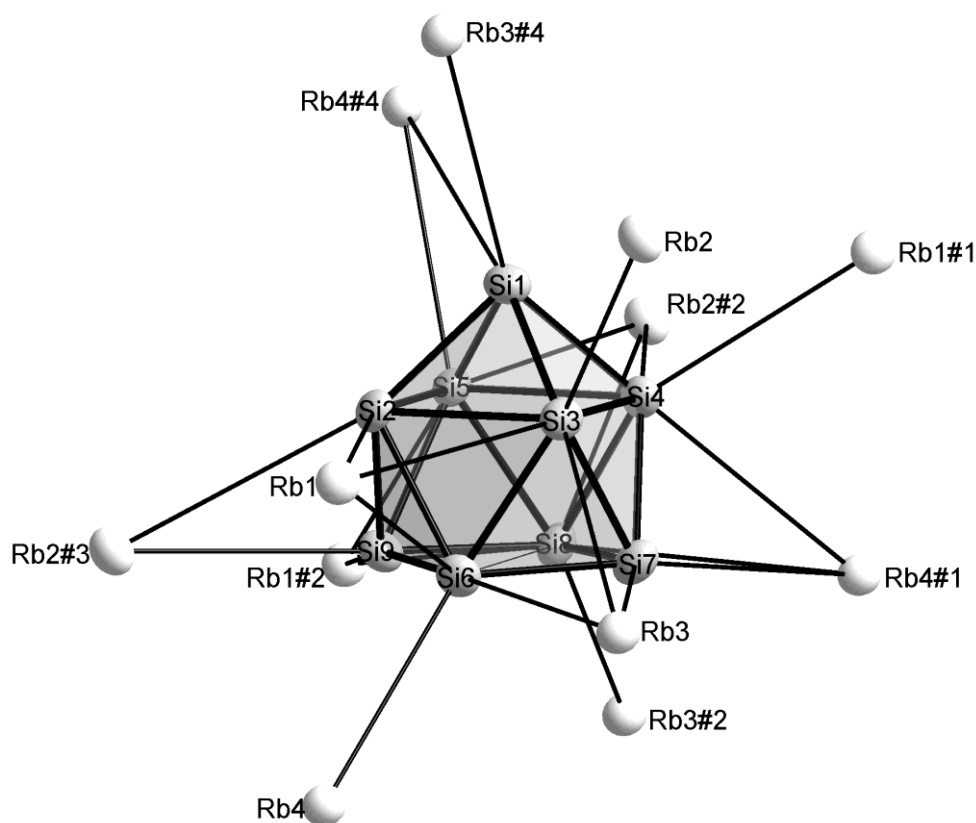
**Abbildung 52.** Veranschaulichung der meroedrischen Verzwilligung von  $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ . Die Verzwilligung an der zweizähligen Drehachse entlang  $[1\ 2\ 0]$  lässt sich durch einen translationengleichen Symmetrieabstieg von  $P6_522$  (Laueklasse  $6/mmm$ ) nach  $P6_5$  (Laueklasse  $6/m$ ) und Anwendung der angegebenen Matrix berücksichtigen.

**Tabelle 37.** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ .

|  |   |
|--|---|
| Summenformel                                       | $\text{H}_{15}\text{N}_5\text{Rb}_4\text{Si}_9$ |
| Formelmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]                | 679.86  |
| Kristallfarbe, Kristallform                        | hellgelb, transparent                           |
| Kristallsystem                                     | hexagonal                                       |
| Raumgruppe   | $P6_5$ (Nr. 170) / $P6_1$ (Nr.169)              |
| $Z$  | 6   |
| $\mu(\text{mm}^{-1})$                              | 9.284   |
| $\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{mg/m}^3$ ]           | 2.384   |
| $a$ [ $\text{\AA}$ ]                               | 8.880(1)  |
| $b$ [ $\text{\AA}$ ]                               | 8.880(1)  |
| $c$ [ $\text{\AA}$ ]                               | 48.55(1)  |
| $V$ [ $\text{\AA}^3$ ]                             | 3315(1)   |
| Röntgenquelle                                      | $\text{MoK}_\alpha$ graphitmonochromatisiert    |
| Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]                       | 0.71073   |
| Detektorabstand [mm]                               | 70  |
| $\varphi$ -Inkrement [ $^\circ$ ]                  | 0.5   |
| $T$ [K]  | 123   |
| F(000)   | 2268  |
| $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$                   | 0.531, 0.854                                    |
| gemessene Reflexe                                  | 18320   |
| unabhängige Reflexe                                | 4226  |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$                       | 3273  |
| $R_{\text{int}}$                                   | 0.0755  |
| Flack-Parameter                                    | 0.003(15)                                       |
| $\theta$ -Bereich [ $^\circ$ ] / Completeness      | 2.65-26.08 / 0.990                              |
| $R_1, wR_2$ (alle Reflexe)                         | 0.0546, 0.0617                                  |
| $R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )               | 0.0355, 0.0561                                  |
| Goof   | 0.822   |
| Parameter / Restraints                             | 167 / 4   |
| Restelektronendichte [ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ] | 0.623, -0.729                                   |

### 3.4.3.3 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung enthält neun Silicium-, vier Rubidiumatome und fünf Moleküle Ammoniak. Die neun Siliciumatome bilden ein vierfach negativ geladenes Polyeder aus, dessen Abmessungen den Wade-Regeln für neunatomige Käfige mit 22 Gerüstelektronen entsprechend an die Geometrie eines *nido*-Käfigs mit einfach überkappter quadratisch antiprismatischer Symmetrie angenähert werden kann ( $9 \times 4e^- = 36e^-$ ;  $+4e^-$  (Ladung)  $\rightarrow 40e^-$ ;  $9 \times 2e^-$  in nach außen gerichteten  $sp_z \rightarrow (40-18)e^- = 22 e^-$  für Käfig  $\rightarrow$  *nido*-Polyeder). Die Abstände innerhalb des Nonasilicid-Käfigs sind denen der bereits charakterisierten Käfigstrukturen sehr ähnlich. In Abbildung 53 ist der Nonasilicidkäfig der hier diskutierten Verbindung und dessen Koordination durch 12 Rubidiumkationen gezeigt. Eine Übersicht über die Bindungslängen aller bisher bekannten vierfach negativ geladenen Nonasilicidkäfige in Ammoniakatstrukturen ist in Tabelle 38 gegeben. Die Abmessungen des hier diskutierten Käfigs sind hervorgehoben.

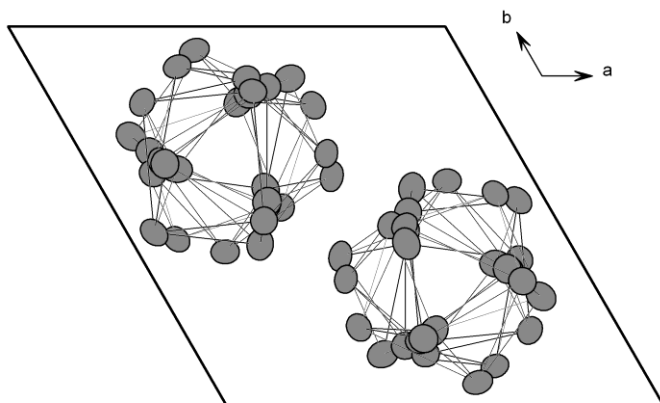


**Abbildung 53.**  $Si_9^{4-}$ -Anion in  $Rb_4Si_9 \cdot 5NH_3$  und dessen Rubidiumkoordination. Die Abstände innerhalb des Anions sind Tabelle 38 zu entnehmen. Kürzester Rb–Si Abstand: Rb1#2–Si9 = 3.539(3), längster Rb–Si Abstand: Rb4#4–Si1 = 4.099(4). Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1:  $1+x, y, z$ ; #2:  $1+x, 1+y, z$ ; #3:  $x, 1+y, z$ ; #4:  $1+x, 1-x+y, 1/6+z$ .

**Tabelle 38.** Abstände innerhalb  $\text{Si}_9^{4-}$ -Anionen in Ammoniakatstrukturen  $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 5\text{NH}_3$  (1),  $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 4.75\text{NH}_3$  (2)<sup>[89]</sup> und  $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]\text{Rb}_3\text{Si}_9 \cdot 4\text{NH}_3$  (3)<sup>[89]</sup>. Die Zuordnung der Atome kann Abbildung 53 entnommen werden.

| Atom1-<br>Atom2 | Käfig in 1<br>[Å] | Käfig 1 in 2<br>[Å] | Käfig 2 in 2<br>[Å] | Käfig 3 in 2<br>[Å] | Käfig 4 in 2<br>[Å] | Käfig in 3<br>[Å] |
|-----------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| Si1-Si2         | <b>2.430(4)</b>   | 2.451(4)            | 2.464(3)            | 2.444(3)            | 2.459(3)            | 2.473(3)          |
| Si1-Si3         | <b>2.419(5)</b>   | 2.455(3)            | 2.442(3)            | 2.451(4)            | 2.445(3)            | 2.468(3)          |
| Si1-Si4         | <b>2.425(5)</b>   | 2.423(4)            | 2.439(3)            | 2.443(4)            | 2.452(3)            | 2.451(3)          |
| Si1-Si5         | <b>2.414(4)</b>   | 2.446(4)            | 2.455(3)            | 2.470(4)            | 2.436(3)            | 2.450(3)          |
| Si2-Si3         | <b>2.598(4)</b>   | 2.541(3)            | 2.587(3)            | 2.557(3)            | 2.615(3)            | 2.660(3)          |
| Si2-Si5         | <b>2.668(4)</b>   | 2.881(4)            | 2.729(3)            | 2.798(3)            | 2.761(4)            | 2.650(4)          |
| Si2-Si6         | <b>2.437(4)</b>   | 2.444(4)            | 2.481(3)            | 2.437(3)            | 2.446(3)            | 2.439(3)          |
| Si2-Si9         | <b>2.438(4)</b>   | 2.465(5)            | 2.457(3)            | 2.441(3)            | 2.467(4)            | 2.462(3)          |
| Si3-Si4         | <b>2.681(4)</b>   | 2.748(3)            | 2.781(3)            | 2.757(4)            | 2.679(3)            | 2.646(3)          |
| Si3-Si6         | <b>2.444(4)</b>   | 2.519(3)            | 2.438(4)            | 2.444(3)            | 2.471(3)            | 2.475(3)          |
| Si3-Si7         | <b>2.446(5)</b>   | 2.479(3)            | 2.444(4)            | 2.470(3)            | 2.467(4)            | 2.453(3)          |
| Si4-Si5         | <b>2.620(4)</b>   | 2.633(4)            | 2.619(3)            | 2.586(4)            | 2.650(4)            | 2.710(3)          |
| Si4-Si7         | <b>2.416(4)</b>   | 2.441(4)            | 2.449(4)            | 2.466(4)            | 2.464(4)            | 2.456(3)          |
| Si4-Si8         | <b>2.433(4)</b>   | 2.481(4)            | 2.450(3)            | 2.462(3)            | 2.468(3)            | 2.458(3)          |
| Si5-Si8         | <b>2.433(4)</b>   | 2.460(4)            | 2.478(3)            | 2.435(3)            | 2.418(4)            | 2.467(3)          |
| Si5-Si9         | <b>2.426(4)</b>   | 2.416(4)            | 2.454(3)            | 2.462(4)            | 2.444(4)            | 2.460(3)          |
| Si6-Si7         | <b>2.451(5)</b>   | 2.429(4)            | 2.480(4)            | 2.433(4)            | 2.454(4)            | 2.451(3)          |
| Si6-Si9         | <b>2.429(4)</b>   | 2.429(4)            | 2.482(4)            | 2.452(3)            | 2.471(3)            | 2.454(3)          |
| Si7-Si8         | <b>2.463(5)</b>   | 2.448(4)            | 2.464(4)            | 2.453(3)            | 2.477(4)            | 2.496(3)          |
| Si8-Si9         | <b>2.444(5)</b>   | 2.431(5)            | 2.471(3)            | 2.476(3)            | 2.469(4)            | 2.451(3)          |
| Si7-Si9 =d1     | <b>3.532(5)</b>   | 3.732(4)            | 3.676(3)            | 3.623(3)            | 3.544(4)            | 3.473(3)          |
| Si6-Si8 =d2     | <b>3.386(4)</b>   | 3.105(5)            | 3.304(3)            | 3.303(3)            | 3.435(4)            | 3.504(3)          |
| d1/d2           | <b>1.04</b>       | 1.20                | 1.11                | 1.10                | 1.03                | 1.01              |

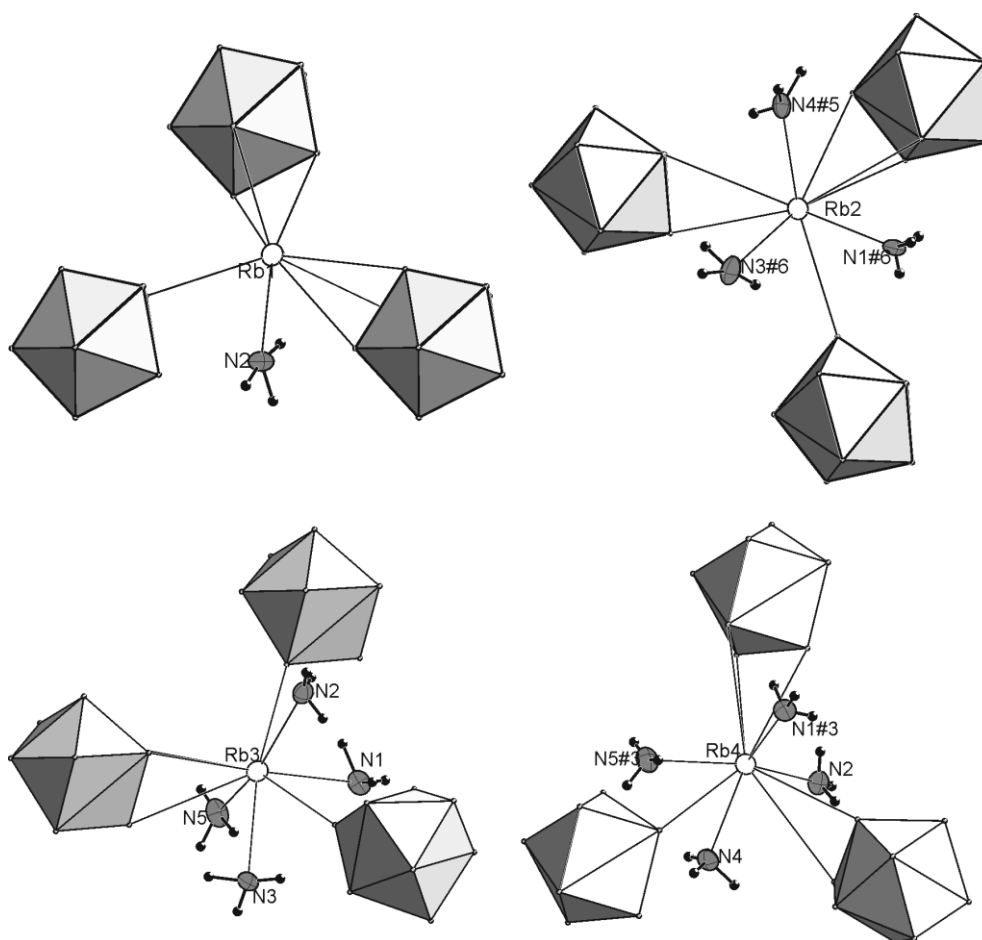
Das Diagonalenverhältnis  $d1/d2$ , das als Maß der Verzerrung gegenüber der idealen  $C_{4v}$  Symmetrie von  $E_9^{4-}$ -Käfigen herangezogen werden darf, liegt im vorliegenden Fall mit einem Wert von 1.04 sehr nah am idealen Wert 1 für einfach überkappte, quadratisch-antiprismatisch gebaute Käfige aus neun Atomen. Nach Betrachtung aller relevanten Bindungslängen und Winkel kann der hier betrachtete Käfig besser mit  $C_{4v}$  als mit  $D_{3h}$  Symmetrie beschrieben und angenähert werden, wie auch schon die bisher bekannten Nonasilicidtetraanionen. Da diese Käfige aber um die dreizählige Schraubenachse in der Elementarzelle situiert sind, aber offensichtlich an eine vierzählige Symmetrie angenähert werden können, resultiert dies in einer ungewöhnlich langen  $c$ -Achse der Elementarzelle. Die Verbindung behilft sich einer Schraubung entlang der dreizähligen Achse, um in hexagonaler Symmetrie auskristallisieren zu können.



**Abbildung 54.** Positionierung der an  $C_{4v}$ -Symmetrie annäherbare  $Si_9^{4-}$ -Käfige in  $Rb_4Si_9 \cdot 5NH_3$  um die dreizählige Drehachse resultiert in einer ungewöhnlich langen  $c$ -Achse.

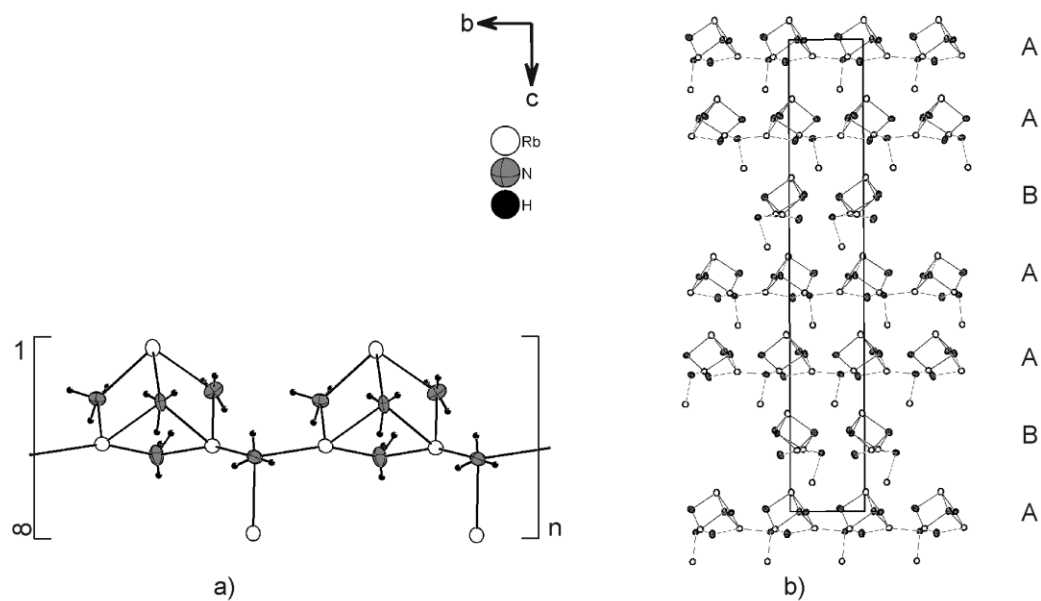
Der Einbau von etwas mehr Ammoniak in die Struktur im Vergleich zu  $Rb_4Si_9 \cdot 4.75NH_3$  hat außerdem eine Änderungen der dreidimensionalen Konnektivität der Nonasilicidkäfige zur Folge. Durch den Einbau von mehr Ammoniak im hier vorliegenden Fall kann eine kleinere Elementarzelle realisiert werden, die nur noch ein Nonasilicidanion in der asymmetrischen Einheit enthält. In  $Rb_4Si_9 \cdot 4.75NH_3$  sind dagegen 4 kristallographisch unabhängige Anionen vorhanden.

Der  $Si_9^{4-}$ -Käfig in der hier diskutierten Verbindung wird von 12 Rubidiumkationen koordiniert, die Ecken, Kanten und Dreiecksflächen überspannen. Im Vergleich dazu koordinieren in der ammoniakärmeren Verbindung 10, 11, 12 und 13 Kationen die Käfige. In beiden Fällen verknüpfen die Kationen die Nonasilicidkäfige zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Dabei wird die Koordinationssphäre der Rubidiumkationen von einer unterschiedlichen Zahl an Ammoniakmolekülen abgesättigt (Abbildung 55).

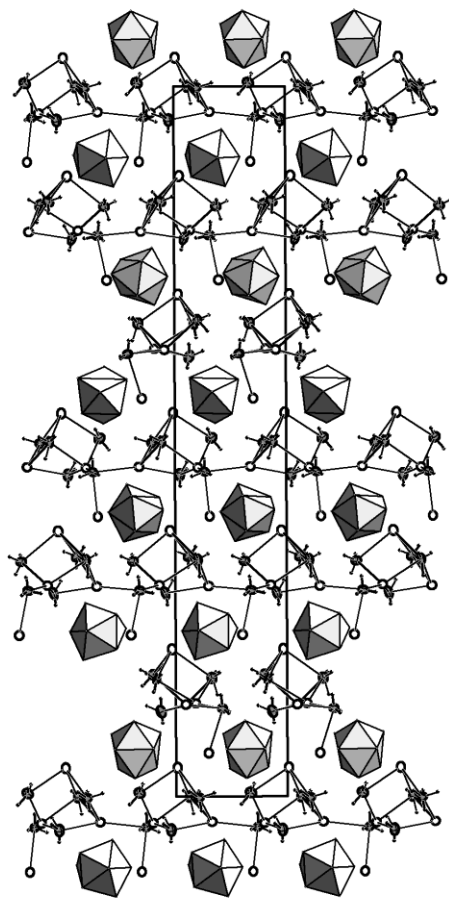


**Abbildung 55.** Absättigung der Koordinationssphäre der Rubidiumkationen durch Ammoniakmoleküle. Rb–N Abstände [Å]: Rb1–N2 = 3.210(1), Rb2–N3#6 = 3.131(0), Rb2–N1#6 = 3.436(0), Rb2–N4#5 = 3.295(0), Rb3–N1 = 3.14(0), Rb3–N2 = 3.215(0), Rb3–N3 = 3.087(0), Rb3–N5 = 3.01(0), Rb4–N1#3 = 3.20(0), Rb4–N2 = 3.20(0), Rb4–N4 = 3.19(0), Rb4–N5#3 = 3.081(0); Schwingungsellipsoide von Rubidium- und Stickstoffatomen sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt; Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3:  $x, 1+y, z$ ; #5:  $y, 1-x+y, 1/6+z$ ; #6:  $1+y, 1-x+y, 1/6+z$ .

Unter Betrachtung der Rubidium-Ammoniak-Wechselwirkungen wird die Ausbildung von eindimensionalen Strängen entlang der kristallographischen *a*- und *b*-Achse deutlich, wobei sich diese Stränge parallel in der *ab*-Ebene anordnen (Abbildung 56a). Diese stapeln sich in einer AAB Folge, A sind dabei Schichten aus parallel angeordneten Strängen entlang der *b*-Achse, B sind die Schichten der zur *a*-Achse parallelen Stränge (Abbildung 56b). Die Ausbildung dieses Netzwerks ist als besonderer Unterschied zu den isolierten Rubidium-Ammoniak-Aggregaten in  $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 4.75\text{NH}_3$  hervorzuheben. Zwischen diesen Schichten befinden sich die Nonasilicidanionen (Abbildung 57).



**Abbildung 56.** a) Ausbildung von eindimensionalen Rubidium-Ammoniak-Strängen entlang den kristallographischen a- und b-Achsen; b) Anordnung von Schichten aus diesen parallelen Strängen in AAB-Abfolge.



**Abbildung 57.** Elementarzelle von  $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ .

## 3.5 NMR-Untersuchungen von Siliciden in flüssigem Ammoniak

### 3.5.1 Einführung

Um Informationen über das Solvationsverhalten von Siliciden zu erhalten wurden NMR-Untersuchungen durchgeführt, analog zu den besser untersuchten Stanniden.<sup>[94, 95]</sup> Die Untersuchungen an Stanniden hatten gezeigt, dass die neunatomige Käfigspezies in Lösung von Ammoniak oder Ethylendiamin nicht starr vorliegt, was in einem Singulett in <sup>119</sup>Sn-Experimenten resultierte. Daneben konnte bei frischen Proben ein Signal für eine vieratomige Käfigspezies erhalten werden, das nach kurzer Zeit zugunsten des Nonstannidsignals verloren ging. Dieses Signal wurde einer Sn<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Spezies zugeordnet.<sup>[95]</sup> Für Silicid-Untersuchungen war aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit von <sup>29</sup>Si eine Anreicherung der Proben notwendig, um die Detektion eines Signals zu ermöglichen. <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen von flüssigem Ammoniak und der Einfluss von Feuchtigkeit und Amiden wurden bereits in den 1950er Jahren von Ogg durchgeführt.<sup>[107]</sup> Diese ergaben, dass die <sup>1</sup>J(<sup>14</sup>N-<sup>1</sup>H)-Kopplung sehr empfindlich auf Spuren von Feuchtigkeit oder Amid im System reagiert. Die Aufspaltung des Signals in ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von 44 Hz ist nur zu beobachten, wenn keine Wasser- oder Amidspuren im System vorhanden sind. Andernfalls geht die Aufspaltung verloren und es kann nur noch ein Singulett beobachtet werden.

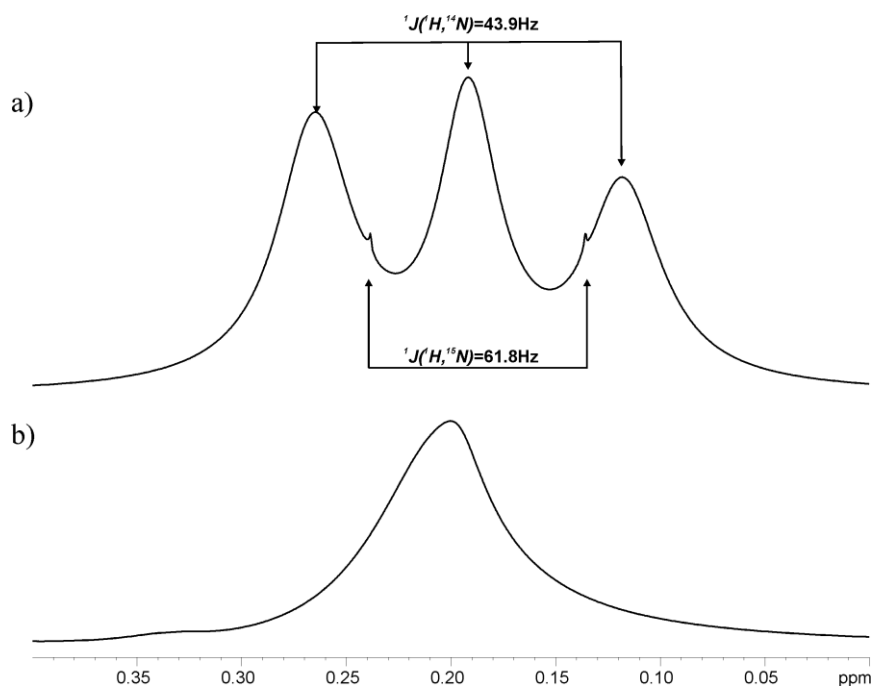
### 3.5.2 Probenpräparation

Die NMR-Messungen wurden im Rahmen einer Kooperation von Dr. Tobias Gärtner (AK Prof. Dr. R. M. Gschwind) durchgeführt. Dazu wurde „K<sub>6</sub>Rb<sub>6</sub>Si<sub>17</sub>“ analog zu II.3.2.4 mit 20% Stoffmengenanteil <sup>29</sup>Si hergestellt und charakterisiert. Diese Verbindung wurde für NMR-Untersuchungen in flüssigem Ammoniak verwendet. Da Silicide extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind (geringste Spuren von Feuchtigkeit führen zur Entfärbung der Probe) musste besonders sorgfältig bei der Probenpräparation vorgegangen werden. Schon im Schlenkrohr war diese extreme Empfindlichkeit zu beobachten: wenn noch Spuren von Feuchtigkeit an der Glaswand anhafteten war die charakteristische Gelbfärbung der Probe nicht vorhanden, es konnte nur der schwarze Bodensatz mit überstehender farbloser Ammoniaklösung beobachtet werden. In einem solchen Fall war der Ansatz zu verwerfen. Diese extreme Empfindlichkeit ist bei Verwendung von NMR-Rohren noch stärker ausgeprägt, was sich mit dem über den Faktor 20 vergrößerten Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis begründen lässt (vgl. bei einer Füllhöhe von 5cm: O/V(Schlenk)=6.7cm<sup>-1</sup>, O/V(NMR-Rohr)=143cm<sup>-1</sup>). Es wurden dickwandige, abschmelzbare NMR-Rohre der Firma Wilmad (501-PS, constricted, 9“) verwendet. An diese wurden von den Glasbläsern im Hause

Schliffe (NS5) angesetzt. Die NMR-Rohre durften nicht zu stark erhitzt werden, um eine Verformung und darauf basierendes Steckenbleiben im Probenkopf zu verhindern. Es wurde mit der Heatgun bei 270 °C viermal ausgeheizt. Die von *F. Kraus* angewandte Methode<sup>[46]</sup> zur Befüllung der NMR-Rohre führte trotz mehrmaliger Versuche nur zu farblosen Lösungen, weshalb im Folgenden immer Festkörper direkt im ausgeheizten NMR-Rohr vorgelegt wurde. Dabei wurde die maximale Menge an Festkörper verwendet, die sich noch unterhalb der Detektionsspule befand. Dies entsprach maximal 20 mg. Anschließend wurde Ammoniak, das mindestens eine Nacht über Alkalimetall getrocknet worden war, direkt in das NMR-Rohr kondensiert. Nachdem sich eine Füllhöhe von ca. 5cm im NMR-Rohr befand wurde die Vorratskühlfalle gekühlt. Dabei war darauf zu achten, dass zuerst der Hahn zur Linie geschlossen wurde und erst im Anschluss daran die Kühlung angebracht wurde. Ansonsten kondensierte Ammoniak sofort aus dem Röhrchen zurück in die Kühlfalle, da diese eine wesentlich größere gekühlte Oberfläche aufwies. Nach der Einstellung des Ammoniakgleichgewichtsdrucks wurde das NMR-Rohr vorsichtig abgeschmolzen, wobei der vorherrschende Unterdruck im System dies relativ einfach gestaltete. Es war wichtig die Abschmelzstelle lange zu tempern, um Spannungen an derselben zu vermeiden, die zum vorzeitigen Bruch des NMR-Rohrs geführt hätten. Das NMR-Rohr wurde bis zur Messung bei -78 °C gelagert. Bei Erwärmung der abgeschmolzenen NMR-Rohre bis auf Raumtemperatur ließ sich eine Gasentwicklung und Bildung eines roten Präzipitates mit überstehender gelber Lösung beobachten, die Farbe der Lösung verschwand dann innerhalb eines Tages.

### 3.5.3 <sup>1</sup>H-NMR-Messungen

Da das <sup>1</sup>H-Signal von flüssigem Ammoniak sehr empfindlich auf Spuren von Wasser bzw. Amid reagiert, kann die <sup>1</sup>H-Messung bei tiefen Temperaturen an frischen Proben dazu verwendet werden, eine Aussage über die Güte der Probe zu treffen. Bei trockenem, amidfreiem Ammoniak konnte die <sup>1</sup>H-<sup>14</sup>N-Kopplung mit einer Kopplungskonstante von 43.9 Hz und die <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N-Kopplung mit einer Kopplungskonstante von 61.8 Hz beobachtet werden (Abbildung 58a). War während der Probenpräparation schon Feuchtigkeit in die Probe gelangt, führte dies zum Verlust der Aufspaltung des <sup>1</sup>H-Signals durch schnellen Austausch mit Protonen im System (Abbildung 58b).



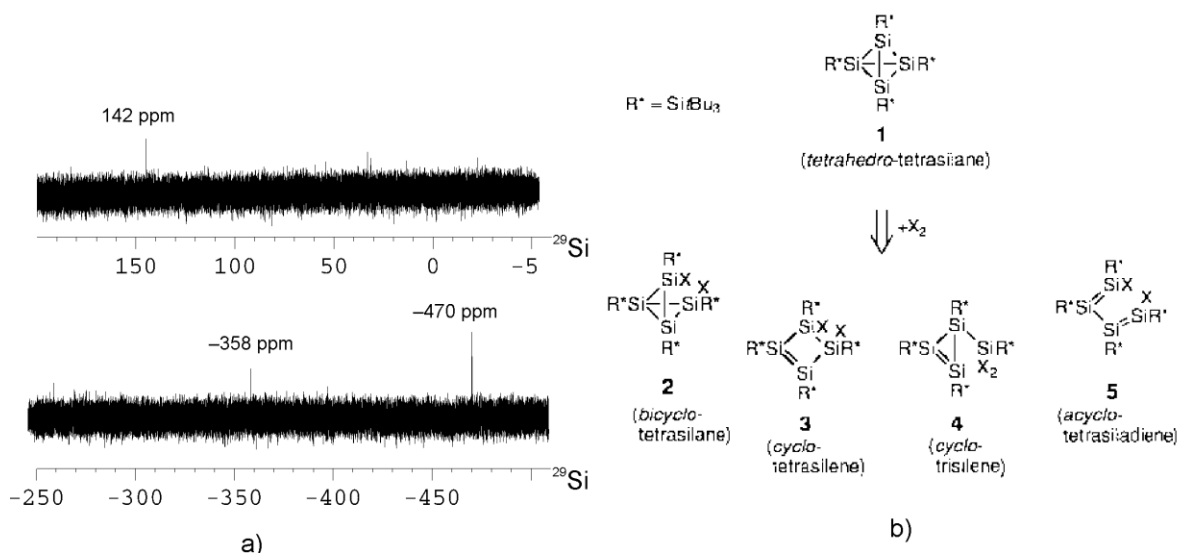
**Abbildung 58.** a)  $^1\text{H-NMR}$  von trockenem, amidfreiem Ammoniak; b) Verlust der Aufspaltung durch schnellen Austausch mit geringsten Mengen an Protonen.

Zudem zeigten Proben, die länger bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert wurden und im NMR bei Temperaturen oberhalb von  $-43\text{ }^\circ\text{C}$  vermessen wurden nach vier Stunden ebenfalls den Verlust der Aufspaltung. Offenbar bildete sich bei diesen Temperaturen, die auch den Lagertemperaturen zur Kristallisation der Nonasilicid-Solvate entsprechen, Amid mit dem sich in Lösung befindlichen Silicid. Da aber die Kristallisation der nonasilicidhaltigen Verbindungen Monate bis Jahre dauern kann, wird davon ausgegangen, dass für die Reaktion mit Ammoniak bei diesen Temperaturen eine andere Käfigspezies verantwortlich gemacht werden muss. Das zusätzlich vorhandene Anion in der Festkörperreduktverbindung ist das  $\text{Si}_4^{4-}$ -Käfiganion. Die Beobachtungen im  $^1\text{H-NMR}$  könnten ein Hinweis darauf sein, dass dieses Anion unter Bildung von Amid reagiert.

### 3.5.4 $^{29}\text{Si-NMR}$ -Messungen

Theoretische Rechnungen, von *F. Kraus* durchgeführt, sagten für Silicidkäfigspezies chemische Verschiebungen zwischen  $-250\text{ ppm}$  und  $-500\text{ ppm}$  voraus. Da es bisher noch keine Untersuchungen an Siliciden in Lösung gab, war die Wahl der Einstellung der Messparameter schwierig. Es wurden verschiedene Pulslängen, diverse Relaxationszeiten, die erwartungsgemäß sehr lange zu sein hätten, und unterschiedliche Scananzahlen versucht. Dabei war der limitierende Faktor die Messzeitdauer, die teilweise mehrere Tage betrug (Relaxationszeit 30 Minuten, 128 scans entsprachen einer Messdauer von 2.7 Tagen) und die

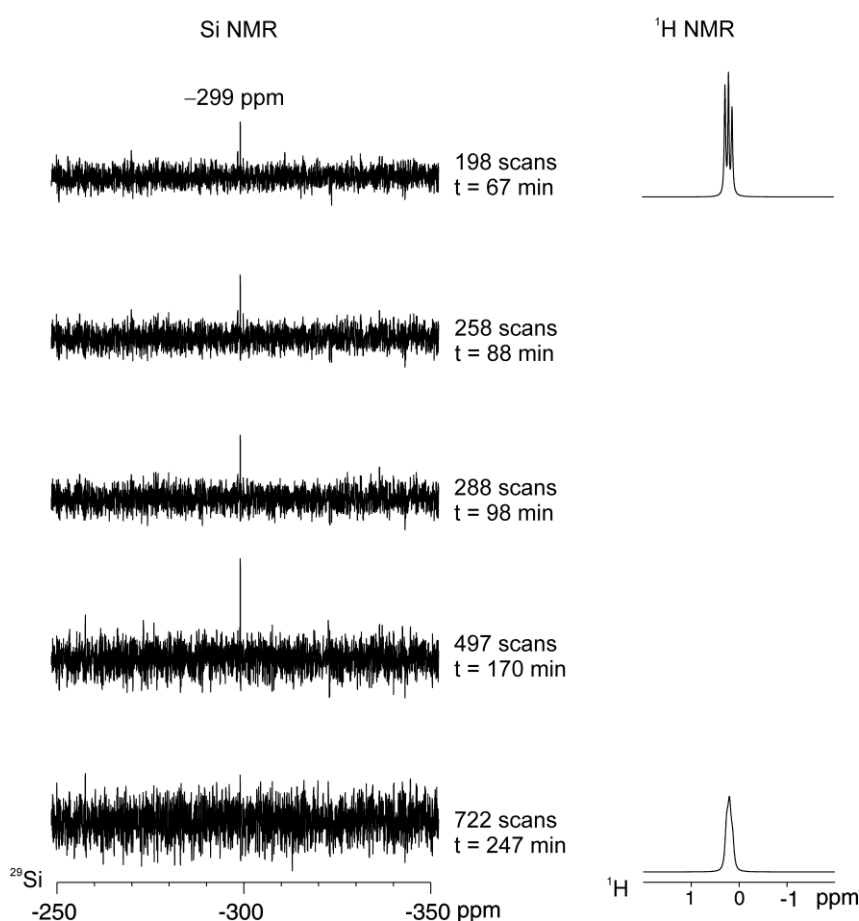
durch die Kühlung vorgegeben wurde. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen der Signale machten durchaus Sinn und passten zu literaturbekannten Daten. So wurde bei +142 ppm ein Signal detektiert, dessen chemische Verschiebung als charakteristisch für Si-Si-Doppelbindungen gilt<sup>[108]</sup> und die gemäß den Untersuchungen zur Oxidation von tetraedrischen Tetrasilanen laut *Wiberg et al.* auch durchaus Sinn im hier untersuchten System ergeben hätte (Abbildung 59).<sup>[109]</sup>



**Abbildung 59.** a) erhaltenes Signal nach <sup>29</sup>Si-NMR-Messung einer zu 20% angereicherten K<sub>6</sub>Rb<sub>6</sub>Si<sub>17</sub>-Probe; b) mögliche Produkte nach Oxidation von R<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>-Tetraederspezies nach *Wiberg et al.*<sup>[109]</sup>

Auch hier bestand die Möglichkeit der Reaktion von hochreduzierten Si<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Anionen in Lösung mit Ammoniak als Oxidationsmittel. Zusätzlich wurden bei -358 ppm und -470 ppm Signale detektiert, die im erwarteten Bereich für homoatomare Käfiganionen lagen. Die Signale verhielten sich durchaus normal was die Intensitätssteigerung mit zunehmender Scanzahl betraf. Zur Absicherung wurden aber Leermessungen (ohne NMR-Rohr) durchgeführt, die die Signale bei identischen chemischen Verschiebungen lieferte. Es handelte sich hierbei um Signale aus dem NMR-Gerät. Es wurde eine weitere Messreihe mit sehr hoher Scanzahl durchgeführt, die ein neues, bei Leermessungen nicht beobachtetes Signal lieferte. Zudem wurde in Temperaturschritten gemessen um eine Aussage über die Löslichkeit machen zu können. Das erhaltene Signal bei -299 ppm war erst ab Temperaturen von -43 °C detektierbar und verschwand nach vier Stunden Messzeit bei dieser Temperatur. Das Verschwinden des Signals ließ sich mit dem Verlust der <sup>1</sup>J(N-H)-Kopplung von Ammoniak korrelieren, was bedeutete dass sich Amid gebildet hatte. Dies ließ annehmen, dass es sich hierbei um Si<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Anionen handeln musste, da Nonasilicidanionen bei einer

höheren Temperatur von  $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$  kristallisieren und demnach in diesem Temperaturbereich stabil sein müssen. Außerdem entsprach der Wert der chemischen Verschiebung ungefähr dem der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-Messungen an „ $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ “. Diese Beobachtung ließ sich bei verschiedenen Proben reproduzieren und es wurde angenommen, dass es sich um ein Silicidsignal handelte, zumal Leermessungen bei der chemischen Verschiebung kein Signal geliefert hatten. Bei einer Absicherungsmessung wurde aber bemerkt, dass das  $^{29}\text{Si}$ -Signal verschwand, die Aufspaltung des  $^1\text{H}$ -Signals von Ammoniak aber immer noch vorhanden war. Aus Gründen der Vorsicht wurde bei der zur bisherigen Messung verwendeten Temperatur eine weitere Leermessung durchgeführt. Diese lieferte reproduzierbar das geglaubte Silicidsignal. Bei tieferen Temperaturen von  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  war das Signal nicht detektierbar. Es handelte sich folglich um ein temperaturabhängiges Signal, das aus dem NMR-Spektrometer stammte und sich mit dem  $^1\text{H}$ -Signal des Ammoniaks korrelieren ließ (Abbildung 60).



**Abbildung 60.** Zeitabhängiger Signalverlauf der  $^{29}\text{Si}$ -Spektren und korrespondierendes  $^1\text{H}$ -Signal bei  $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.5.5 **Schlussfolgerung und Interpretation zu NMR-Untersuchungen in Lösung an Siliciden**

Trotz erheblichen Messaufwands und intakten Proben konnte bisher kein  $^{29}\text{Si}$ -Signal eines Silicids in Lösung beobachtet werden. Bei  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Experimenten handelt es sich nicht um Standardexperimente. Schnell gelangt man an die Grenzen des Gerätes. Dies macht es schwierig Signale, die aus dem Gerät selbst stammen, von echten Signalen aus der Probe zu unterscheiden. Es ist äußerste Vorsicht bei der Deklaration eines Signals als „echtes“ Signal geboten, da sich die „Phantomsignale“ durch nichts von diesen unterscheiden. Es handelt sich bei diesen auch um Signale, die aber nicht aus der Probe stammen. Deshalb sind beim Erhalt eines Signals Leermessungen mit derselben Scananzahl und bei identischer Temperatur vorzunehmen. Dies erfordert zwar viel Messzeit, die aber unbedingt notwendig ist um nicht in Fallen zu geraten, zumal die Signale aus dem Gerät immer sehr gut zu bereits berichteten chemischen Verschiebungen passen.

$^1\text{H}$ -NMR-Messungen an Proben in flüssigem Ammoniak stellten sich als nutzvolles Hilfsmittel bei der Beurteilung der Güte der Probe heraus, da die  $^1\text{J}(\text{N-H})$ -Kopplung sehr empfindlich auf Protonen im System antwortet. Reagierten Silicidanionen mit Ammoniak unter Amidbildung, war dies im  $^1\text{H}$ -NMR sofort bemerkbar. Für weitere Messungen von *Zintl*-Anionen in flüssigem Ammoniak ist dies von großem Nutzen.

Im hier diskutierten Fall könnte der temperaturabhängige Verlust der Aufspaltung des  $^1\text{H}$ -Signals, gleichbedeutend mit Amidbildung, und die beobachtete Gasentwicklung ein Hinweis auf die Reaktion von Tetrasilicidtetraanionen mit Ammoniak ab Temperaturen von ca.  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  sein, da diese im Festkörper vorhanden sind, aber bisher noch nie in Lösung beobachtet werden konnten. NMR-Rohre, die bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  Tage bis Wochen gelagert wurden zeigten immer noch das Triplett des  $^1\text{H}$ -Signals. Dies würde bedeuten, dass bei Einhaltung der Kühlkette und Lagerung bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  intakte Tetrasilicidtetraanionen in Lösung vorhanden sind, erst bei höheren Temperaturen findet deren Reaktion mit dem Lösungsmittel statt.

Dies steht auch im Einklang mit der experimentellen Vorgehensweise von *Sevov et al.*, bei der  $\text{A}_{12}\text{Si}_{17}$ -Phasen zunächst in Ammoniak gelöst wurden, Ammoniak bei Raumtemperatur verdampft wurde und der Rückstand in Ethylendiamin aufgenommen wurde. Mit den hier präsentierten Ergebnissen würde dies bedeuten, dass eine  $\text{A}_4\text{Si}_9$ -analoge Verbindung mit Ammoniak aus den  $\text{A}_{12}\text{Si}_{17}$ -Phasen lösbar und unabhängig von Ammoniak stabil ist, daneben reagieren die ebenfalls in dieser Phase vorhandenen  $\text{Si}_4^{4-}$ -Anionen mit Ammoniak. Es bildet sich ein Präzipitat, das  $\text{Si}_9^{4-}$ -Anionen unabhängig von  $\text{Si}_4^{4-}$ -Anionen aufweist und sehr gut in Ethylendiamin löslich ist.

### 3.6 Umsetzungen von Siliciden mit Übergangsmetallkomplexen

#### 3.6.1 Einführung

Für homoatomare neunatomige Polyanionen der Gruppe 14 für Zinn und Blei konnte bereits 1983 von *Rudolph et al.* in NMR-Experimenten eine Reaktion der  $E_9^{4-}$ -Käfige mit  $Pt(PPh_3)_4$  gezeigt werden.<sup>[12]</sup> Eine genaue Charakterisierung des Produkts war zu diesem Zeitpunkt nicht möglich. 1988 gelang *Eichhorn* und *Haushalter* die erste strukturelle Charakterisierung des Übergangsmetall-Stannid-Komplexes  $[closo-Sn_9Cr(CO)_3]^{4-}$  als Kalium-Cryptand Salz durch die Umsetzung von  $K_4Sn_9$  mit  $Cr(CO)_3(mes)$  ( $mes=\eta^6-1,3,5-C_6Me_3H_3$ ) und Cryptand.<sup>[13]</sup> Seither wurde in zahlreichen Umsetzungen von binären und ternären Alkalimetall-Tetrelid-Phasen mit Übergangsmetallkomplexen die Funktion von Nonatetrelidkäfigen als sehr gutem Ligand für Übergangsmetallkomplexe bestätigt. Zu diesen exosubstituierten Clustern gesellten sich in jüngerer Zeit endohedrale Käfige, bei denen sich ein ligandenfreies Übergangsmetallatom innerhalb eines Käfigs befindet.<sup>[110]</sup> Dabei konnte neben der Insertion in  $E_9^{4-}$ -Käfige bei beispielsweise  $[Cu@E_9]^{3-}$ <sup>[111]</sup> auch die Ausbildung neuer Polyeder beobachtet werden, wie das eines pentagonalen Prismas für  $[M@Ge_{10}]^{3-}$  ( $M=Fe, Co$ ).<sup>[112, 113]</sup> Tabelle 39 verleiht einen Eindruck über Reaktionsmöglichkeiten von Übergangsmetallkomplexen mit  $E_9^{4-}$ -Anionen ( $E=Ge, Sn, Pb$ ) und die daraus resultierende strukturelle Vielfalt der erhaltenen Anionen.

**Tabelle 39.** Reaktionsansätze von Zintl-Salzen mit Übergangsmetallkomplexen und daraus kristallisierende Anionen.

| Reaktionsansatz   | erhaltenes Anion                                   |
|---|--|
| <u>Umsetzung mit Carbonylkomplexen</u>  |  |
| $K_4Sn_9 + Cr(CO)_3(mes) + crypt$ <sup>[13]</sup>                                       | $[Sn_9Cr(CO)_3]^{4-}$                              |
| $K_4Pb_9 + Cr(CO)_3(mes) + crypt$ <sup>[114]</sup>                                      | $[Pb_9Cr(CO)_3]^{4-}$                              |
| $K_4Sn_9 + LM(CO)_3$ ( $L=mes; cycloheptatrien; M=Cr, Mo, W$ ) + crypt <sup>[115]</sup> | $[Sn_9M(CO)_3]^{4-}$ ( $M=Cr, Mo, W$ )             |
| $K_4Sn_9 + Ni(CO)_2(PPh_3)_2 + crypt$ <sup>[116]</sup>                                  | $[Sn_9Ni_2(CO)]^{3-}$                              |
| $K_4Ge_9 + Ni(CO)_2(PPh_3)_2 + crypt$ <sup>[16, 17]</sup>                               | $[Ge_9Ni_2(PPh_3)]^{2-}, [Ni_6Ge_{13}(CO)_5]^{4-}$ |
| <u>Umsetzung mit Triphenylphosphinkomplexen</u>   |  |
| $K_4Sn_9 + Pt(PPh_3)_4 + crypt$ <sup>[116]</sup>  | $[Sn_9Pt_2(PPh_3)]^{2-}$                           |
| $K_4Pb_9 + M(PPh_3)_4$ ( $M=Pd, Pt$ ) + crypt <sup>[117]</sup>                          | $[M@Pb_{12}]^{2-}$ ( $M= Pd, Pt$ )                 |
| $K_4Sn_9 + Pd(PPh_3)_4 + crypt$ <sup>[118]</sup>  | $[Pd_2@Sn_{18}]^{4-}$                              |
| $K_4Sn_9 + Pt(PPh_3)_4 + crypt$ <sup>[119]</sup>  | $[Pt@Sn_9Pt(PPh_3)]^{2-}$                          |
| $K_4Sn_9 + Pt(PPh_3)_4 + crypt$ <sup>[119]</sup>  | $[Pt_2@Sn_{17}]^{4-}$                              |
| $K_4Ge_9 + Co(COD)(COP) + crypt$ <sup>[113]</sup>                                       | $[Co@Ge_{10}]^{3-}$                                |

|   |  |
|---|--|
| $K_4Sn_9 + Pt(PPh_3)_4 + \text{crypt}^{[119]}$  | $[Pt@Sn_9H]^{3-}$                        |
| $K_4Ge_9 + Pd(PPh_3)_4 + \text{crypt}^{[120]}$  | $[Pd_2@Ge_{18}]^{4-}$                    |
| $PPh_3AuCl + K_4Ge_9^{[121]}$   | $[Au_3Ge_{18}]^{5-}, [Au_3Ge_{45}]^{9-}$ |
| <u>Umsetzung mit COD-Komplexen</u>  |  |
| $K_4Pb_9 + Ni(COD)_2 + \text{crypt}^{[117]}$  | $[Ni@Pb_{12}]^{2-}$                      |
| $K_4Sn_9 + Ni(COD)_2 + \text{crypt}^{[122]}$  | $[Ni_2@Sn_{17}]^{4-}$                    |
| $K_4Ge_9 + Ni(COD)_2 + \text{crypt}^{[123]}$  | $[Ni@Ge_9]^{3-}, [(Ni_3)@(Ge_9)_2]^{4-}$ |
| $K_4E_9 + [Ir(COD)Cl]_2 + \text{crypt}^{[124]}$   | $[E_9Ir(cod)]^{3-}$ (E=Sn, Pb)           |
| $[K(2,2,2-\text{crypt})]_3[Sn_9Ir(cod)] + DPPE^{[125]}$   | $[Ir@Sn_{12}]^{3-}$                      |
| <u>Umsetzung mit Aryl-Komplexen</u>   |  |
| $K_4Ge_9 + FeAr_2 + \text{crypt}^{[112]}$   | $[Fe@Ge_{10}]^{3-}$                      |
| Kupfermesityl + $K_4E_9$ (E=Sn, Pb) + $\text{crypt}^{[111]}$  | $[Cu@E_9]^{3-}$ (E= Sn, Pb)              |
| $K_4E_9$ (E=Ge-Pb) + $ZnPh_2 + \text{crypt}^{[126]}$  | $[E_9Zn(C_6H_5)]^{3-}$                   |
| $K_{12}Si_{17} + ZnPh_2 + \text{crypt}^{[126]}$   |  |
| DPPE: 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane ; mes: Mesityl, 1,3,5-Trimethylbenzen; COD: Cycloocta-1,5-dien (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> ); COP: Cyclooctenyl (C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> ); crypt: [2.2.2]-Cryptand |  |

### 3.6.2 Durchgeführte Reaktionsansätze mit Siliciden

So vielfältig die Reaktionsmöglichkeiten der  $E_9^{4-}$ -Anionen (E=Ge-Pb) mit Übergangsmetallkomplexen sind, umso überraschender ist das Fehlen einer analogen Chemie für neunatomige homoatomare Siliciumkäfige. Nachdem die Solvatationschemie der Nonasilicidanionen am Arbeitskreis gut etabliert war, und die Möglichkeit vierfach negativ geladene Siliciumanionen in Lösung zu erhalten gegeben war, wurden verschiedene Komplexe eingesetzt in der Hoffnung, die homoatomaren Polyanionen des Siliciums analog zur Reaktion zu bringen. In einer Kooperation mit Dr. Annette Spiekermann vom Arbeitskreis Prof. Dr. T. Fässler der TU München, die bereits Erfolge bei der Umsetzung von Gold(I)-Komplexen mit  $K_4Ge_9$  erzielt hatte,<sup>[121]</sup> wurden verschiedene Gold(I)-Salze (AuPPh<sub>3</sub>Cl, AuPCy<sub>3</sub>Cl, AuPMe<sub>3</sub>Cl, AuP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>Cl, AuTHTCl; Cy=Cyclohexyl, THT=Tetrahydrothiophen) in unterschiedlichen Kombinationen mit 18-Krone-6, Dibenzo-18-Krone-6 und [2.2.2]-Cryptand in flüssigem Ammoniak mit „K<sub>6</sub>Rb<sub>6</sub>Si<sub>17</sub>“ umgesetzt. Es konnten jedoch keine Kristalle erhalten werden, vielmehr deutete eine Gasentwicklung auf die Zerstörung der Silicidanionen und die Bildung von Goldspiegeln an der Schlenkwand auf die Zerstörung der Komplexe hin.

In einer zweiten Ansatzreihe wurden Umsetzungen mit [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub>, Pd(dba)<sub>2</sub> und Co(COP)(COD) durchgeführt, die aber ebenso wenig zum Erfolg führten.

Ein dritter Anlauf lieferte schließlich erste Erfolge. Bei der Umsetzung von Ni(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit „K<sub>6</sub>Rb<sub>6</sub>Si<sub>17</sub>“ in flüssigem Ammoniak konnten Kristalle von

$[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2[\text{K}@18\text{-Krone-6}]_2\text{Rb}_4[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]\cdot 22\text{NH}_3$  erhalten werden, die erstmals beweisen, dass für Silicide eine der den schwereren Homologen analoge Chemie existiert und auf deren Synthese und Charakterisierung im Folgenden eingegangen wird.

### 3.6.3 Darstellung von

#### $[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2[\text{K}@18\text{-Krone-6}]_2\text{Rb}_4[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]\cdot 22\text{NH}_3$

Zur Darstellung von  $[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2[\text{K}@18\text{-Krone-6}]_2\text{Rb}_4[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]\cdot 22\text{NH}_3$  wurden 0.12 g (0.98 mmol) „ $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ “, 0.063 g (0.098 mmol)  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  und 0.04 g (0.15 mmol) 18-Krone-6 wurden unter Argon (Handschukasten) in einen Schlenk eingewogen und im Anschluss daran ca. 15 mL trockenes Ammoniak bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  aufkondensiert. Die Farbe der Lösung änderte sich nach Schütteln sofort von gelb (typisch für Silicide) nach intensiv rot. Nach Lagerung von vier Wochen bei  $-33\text{ }^\circ\text{C}$  konnten rote Kristalle isoliert werden, von denen ein geeignet erscheinender einer Einkristallröntgenstrukturanalyse unterzogen wurde.

### 3.6.4 Röntgenographische Charakterisierung

Die Indizierung der erfassten Reflexe lieferte eine triklinische Zelle. Aufgrund des Vorhandenseins eines Inversionszentrums handelt es sich um die Raumgruppe  $P1$ . Die Strukturlösung mit direkten Methoden lieferte drei Rubidiumatome, ein Kaliumatom, neun Siliciumatome und ein Nickelatom. Die anschließende Verfeinerung lieferte aus Maxima der Fourierkarten 26 Kohlenstoff-, 11 Stickstoff- und 14 Sauerstoffatome. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Kronenether-Moleküle wurden mit Hilfe eines geeigneten Reitermodells geometrisch konstruiert. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden als Maxima den Fourierkarten entnommen und die isotropen Auslenkungsparameter wurden mit festgehalten. Enthält die Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $[(\text{Rb}@18\text{-Krone-6})_2[\text{K}@18\text{-Krone-6}]_2\text{Rb}_4[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]\cdot 22\text{NH}_3$ .

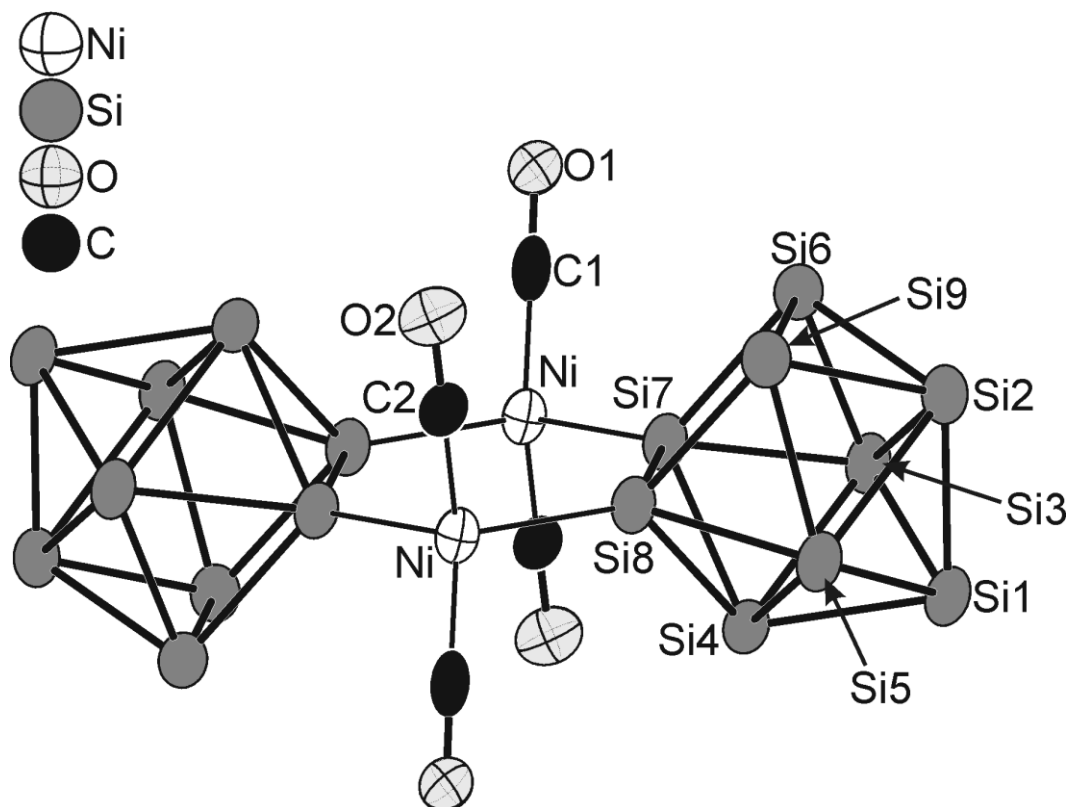
**Tabelle 40.** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2[\text{K}@18\text{-Krone-6}]_2\text{Rb}_4[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]\cdot 22\text{NH}_3$ 

|   |   |
|---|---|
| Summenformel                              | $\text{C}_{52}\text{H}_{162}\text{N}_{22}\text{O}_{28}\text{K}_2\text{Rb}_6\text{Ni}_2\text{Si}_{18}$ |
| Formelmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]       | 2758.10   |
| Kristallfarbe, Kristallform               | rot, unregelmäßig, transparent  |
| Kristallsystem                            | triklin   |
| Raumgruppe                                | $P\bar{1}$ (Nr. 2)  |
| $Z$                                       | 1   |
| $\mu(\text{mm}^{-1})$                     | 3.029   |
| $\rho_{\text{calc}} [\text{mg/m}^3]$      | 1.517   |
| $a$ [Å]                                   | 10.020(2)   |
| $b$ [Å]                                   | 16.780(3)   |
| $c$ [Å]                                   | 18.390(4)   |
| $\alpha$                                  | 82.39(3)  |
| $\beta$                                   | 87.60(3)  |
| $\gamma$                                  | 80.18(3)  |
| $V$ [Å <sup>3</sup> ]                     | 3019(1)   |
| Röntgenquelle                             | $\text{MoK}_\alpha$ graphitmonochromatisiert  |
| Wellenlänge [Å]                           | 0.71073   |
| Detektorabstand [mm]                      | 70  |
| $\varphi$ -Inkrement[°]                   | 1   |
| $T$ [K]                                   | 123   |
| F(000)                                    | 1420  |
| $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$          | 0.249, 0.707  |
| gemessene Reflexe                         | 38690   |
| unabhängige Reflexe                       | 10549   |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$              | 7006  |
| $R_{\text{int}}$                          | 0.1180  |
| $\theta$ -Bereich [°]/ Completeness       | 2.06-25.55 / 0.930  |
| $R_1, wR_2$ (alle Reflexe)                | 0.0846, 0.1321  |
| $R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )      | 0.0560, 0.1225  |
| Goof                                      | 0.924   |
| Parameter / Restraints                    | 610 / 0   |
| Restelektronendichte [ $\text{eÅ}^{-3}$ ] | 0.117, -1.240   |

### 3.6.5 Strukturbeschreibung

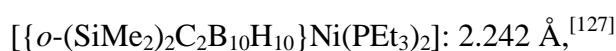
#### 3.6.5.1 Komplexanion

Die zentrale Einheit der Struktur wird durch ein Anion repräsentiert, in dem zwei Nickeldicarbonylfragmente durch zwei Nonasilicidkäfige  $\mu$ -artig verbrückt werden. Es ergibt sich ein cyclisches zweikerniges Komplexanion, in dessen Mitte sich ein durch die Raumgruppensymmetrie vorgegebenes Symmetriezentrum befindet (Abbildung 61).



**Abbildung 61.**  $[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$ -Anion; Abstände innerhalb des Anions:  $d(\text{Si-Si})$  [Å]: Si1-Si2: 2.457(3), Si1-Si3: 2.441(3), Si1-Si4: 2.421(2), Si1-Si5: 2.427(2), Si2-Si3: 2.668(3), Si2-Si5: 2.679(3), Si2-Si6: 2.400(2), Si2-Si9: 2.403(2), Si3-Si7: 2.410(1), Si3-Si6: 2.449(2), Si3-Si4: 2.630(3), Si4-Si7: 2.453(2), Si4-Si8: 2.458(2), Si4-Si5: 2.635(2), Si5-Si8: 2.410(2), Si5-Si9: 2.433(3), Si6-Si7: 2.448(2), Si6-Si9: 2.504(3), Si7-Si8: 2.391(2), Si8-Si9: 2.448(2), Si6-Si8: 3.468(2), Si7-Si9: 3.453(2);  $d(\text{Ni-Si})$  [Å]: Ni-Si7: 2.300(1), Ni-Si8: 2.303(1);  $d(\text{C-O})$  [Å]: C1-O1: 1.169(8), C2-O2: 1.183(8);  $d(\text{Ni-C})$  [Å]: Ni-C2: 1.729(6), Ni-C1: 1.743(8)

Die im Anion vorzufindenden Atomabstände sind der Bildunterschrift zu Abbildung 61 zu entnehmen. Es wurden in der Literatur keine vergleichbaren Nickel(0)-Komplexe mit Siliciumdonoratomen gefunden. Die Ni-Si-Bindungslängen stimmen mit denen für Silyl- oder Silylen-Komplexe von Ni(II), Ni(III) oder sogar Ni(IV) gut überein:



Das Diagonalenverhältnis der nicht überkappten rechteckigen Fläche des Si<sub>9</sub>-Käfigs ist mit einem Wert von 1.004 sehr nah am idealen Wert 1 für ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma, dessen Geometrie man entsprechend der Waderegeln für ein neunatomiges Käfigmolekül mit 22 Gerüstbindungselektronen erwarten würde. Vergleicht man die Bindungslängen des Si<sub>9</sub><sup>4-</sup>-Anions mit denen von Nonasilicidanionen in Ammoniakatstrukturen, liegen die Abstände der überkappten Rechtecksfläche innerhalb des gleichen Bereichs. Im Gegensatz dazu spiegelt sich die Koordination der Ni(CO)<sub>2</sub>-Fragmente in den Abständen des nichtüberkappten Rechtecks wider. Zum Vergleich sind in Tabelle 41 die bei reinen Solvatstrukturen beobachteten Bindungslängen des nichtüberkappten Rechtecks denen des Komplexanions gegenübergestellt. Dabei wird eine signifikante Verkürzung der Bindung zwischen den an Nickel koordinierenden Silicium-Atomen Si7 und Si8 deutlich. Im Gegensatz dazu wird eine Verlängerung der gegenüberliegenden Si-Si-Bindung (Si6-Si9) beobachtet.

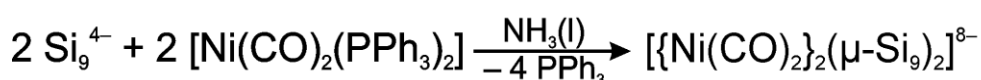
**Tabelle 41.** Vergleich der Abstände der nichtüberkappten Rechtecksfläche des Si<sub>9</sub>-Käfigs in [Rb@18-Krone-6]<sub>2</sub>[K@18-Krone-6]<sub>2</sub>Rb<sub>4</sub>[[Ni(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-Si<sub>9</sub>)<sub>2</sub>]-22NH<sub>3</sub> (**1**) mit den Abständen innerhalb Si<sub>9</sub><sup>4-</sup>-Anionen in Ammoniakatstrukturen Rb<sub>4</sub>Si<sub>9</sub> · 5NH<sub>3</sub> (**2**), Rb<sub>4</sub>Si<sub>9</sub> · 4.75NH<sub>3</sub> (**3**) und [Rb(18-Krone-6)]Rb<sub>3</sub>Si<sub>9</sub> · 4NH<sub>3</sub> (**4**)

| Atom1-<br>Atom2 | Käfig in<br><b>1</b> [Å] | Käfig in<br><b>2</b> [Å] | Käfig 1<br>in <b>3</b> [Å] | Käfig 2<br>in <b>3</b> [Å] | Käfig 3<br>in <b>3</b> [Å] | Käfig 4<br>in <b>3</b> [Å] | Käfig in<br><b>4</b> [Å] |
|-----------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Si6-Si7         | 2.448(2)                 | 2.451(5)                 | 2.429(4)                   | 2.480(4)                   | 2.433(4)                   | 2.454(4)                   | 2.451(3)                 |
| Si9             | 2.504(3)                 | 2.429(4)                 | 2.429(4)                   | 2.482(4)                   | 2.452(3)                   | 2.471(3)                   | 2.454(3)                 |
| Si7-Si8         | 2.391(2)                 | 2.463(5)                 | 2.448(4)                   | 2.464(4)                   | 2.453(3)                   | 2.477(4)                   | 2.496(3)                 |
| Si8-Si9         | 2.448(2)                 | 2.444(5)                 | 2.431(5)                   | 2.471(3)                   | 2.476(3)                   | 2.469(4)                   | 2.451(3)                 |

Erste quantenchemische Berechnungen von Martin Meier am zentralen  $[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$ -Komplex auf Hartree-Fock-Niveau mit konsekutiver topologischer Analyse der ELF lassen erkennen, dass die Bindungssituation der Ni-Si-Bindung jeder anderen Ni-Koordination durch Atome der dritten Periode sehr ähnlich ist; die  $\pi$ -Rückbindung ist auch hier sehr schwach. Zusätzlich wurden ELF-Rechnungen (Elektronenlokalisierungsfunktion) durchgeführt, die Populationsanalyse des disynaptischen Valenzbasins zwischen Nickel und Silicium ergab Werte von 2.04, was einer Einfachbindung entspricht. Das disynaptische Valenzbasin der Ni-CO-Bindung zeigt dagegen eine höhere Population von 2.54, was im Einklang mit dem synergistischen Bindungsmodell für den Carbonylliganden steht.<sup>[130]</sup> Die Populationen der disynaptischen Valenzbasins des nicht überkappten Rechtecks der Si<sub>9</sub>-Käfige spiegeln die Verhältnisse der Bindungslängen wider. Dabei ist für das disynaptische Valenzbasin zwischen Si7 und Si8 (entsprechend der verkürzten Bindung) ein Wert von 1.8 zu finden, wohingegen die verlängerte Bindung zu

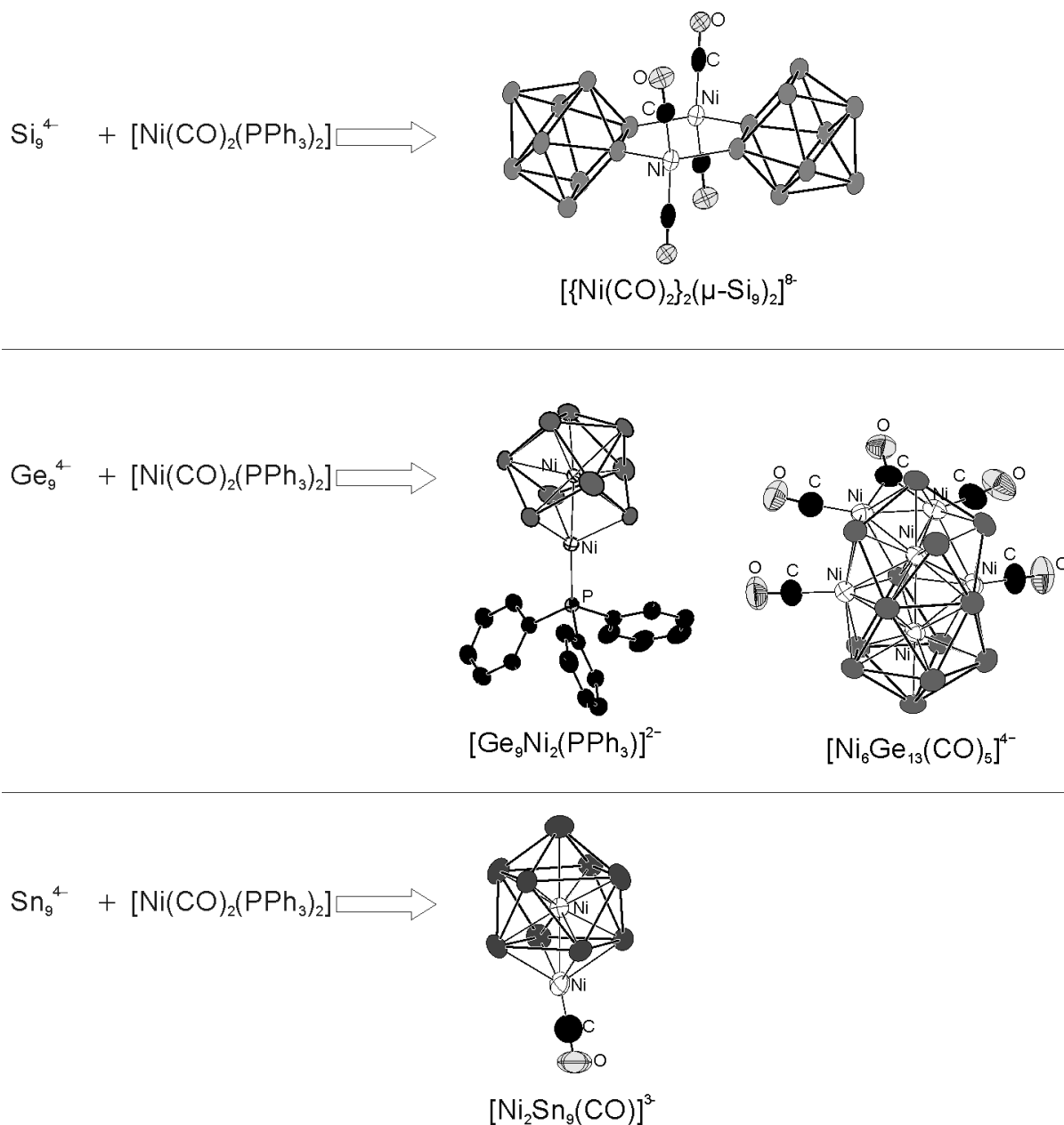
einer Population des zugehörigen disynaptischen Valenzbasins von 1.27 führt. Ein Vergleich der Populationen der hier gefundenen Valenzbasins mit den schon früher durchgeführten ELF-Rechnungen am unkoordinierten  $\text{Si}_9^{4-}$ -Anion zeigt, dass die Population der monosynaptischen Valenzbasins und der übrigen disynaptischen Valenzbasins annähernd gleich bleibt. Auch im vorliegenden Fall konnten keine Indizien für tri- oder tetrasynaptische Basins gefunden werden. Detailliertere Berechnungen sind in Arbeit und werden zu einem späteren Zeitpunkt von Martin Meier diskutiert. Mit den bisherigen Ergebnissen lässt sich aber aussagen, dass  $\text{Si}_9^{4-}$ -Käfige offenbar die Umordnung ihrer elektronischen Struktur über Bindungselektronen kompensieren. Dies steht im Gegensatz zu Elektronenmangelverbindungen, für die bisher bei Koordination an Übergangsmetallkomplexe keine signifikante Änderung der Bindungsabstände innerhalb des Käfigs beobachtet werden konnten. Die häufigste Koordination von Nonaterlidkäfigen an Übergangsmetalle erfolgt  $\eta^4$ -artig über die nichtüberkappte quadratische Fläche. Die Umsetzung der schwereren Homologen  $\text{Ge}_9^{4-}$  und  $\text{Sn}_9^{4-}$  mit dem hier verwendeten Komplex lieferte andere Produkte, die sich nicht durch eine einfache Ligandenaustauschreaktion erklären lassen. Im Falle des Zinns wird ein unsubstituiertes Nickelatom endohedral im Käfig gebunden, ein Nickelatom koordiniert zusätzlich die nicht überkappte quadratische Fläche, ein Carbonylligand bleibt gebunden.<sup>[116]</sup> Dabei bleibt die einfach überkappte quadratisch-antiprismatische Gestalt des Zinnkäfigs erhalten. Bei der Umsetzung von Nonagermanidkäfigen mit  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  bei hohen Temperaturen ( $\sim 118^\circ\text{C}$ ) kommt es zur Bildung des ersten literaturbekannten endohedralen Clusters  $[\text{Ge}_9\text{Ni}_2(\text{PPh}_3)]^{2-}$  mit einem interstitiellen Nickelatom und einem  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ -Fragment, das in das Käfiggerüst eingebaut ist. Bei niedrigeren Temperaturen ( $\sim 40^\circ\text{C}$ ) und kurzen Reaktionszeiten bildet sich der hypo-*closo*-Cluster  $[\text{Ni}_6\text{Ge}_{13}(\text{CO})_5]^{4-}$ .<sup>[16, 17]</sup> Diese Tatsache belegt die starke Temperaturabhängigkeit der Bildung des bevorzugten Produktes.

Die Koordination von nur einer Ecke des Siliciumkäfigs an ein Übergangsmetallatom stellt eine neuartige Koordinationsform von homoatomaren Nonatetreidkäfigen an Übergangsmetallatome dar. Es handelt sich um eine Ligandenaustauschreaktion (Reaktionsgleichung 14). Dabei wird Triphenylphosphin durch Nonasilicidanionen substituiert.



**Reaktionsgleichung 14.** Ligandenaustauschreaktion von  $\text{PPh}_3$  durch  $\text{Si}_9^{4-}$ -Anionen bei  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ -Komplex ergibt Komplexanion  $[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$ .

Abbildung 62 zeigt die gebildeten Komplexanionen bei Umsetzungen von  $E_9^{4-}$ -Käfigen (E=Si, Ge, Sn) mit  $[Ni(CO)_2(PPh_3)_2]$ .



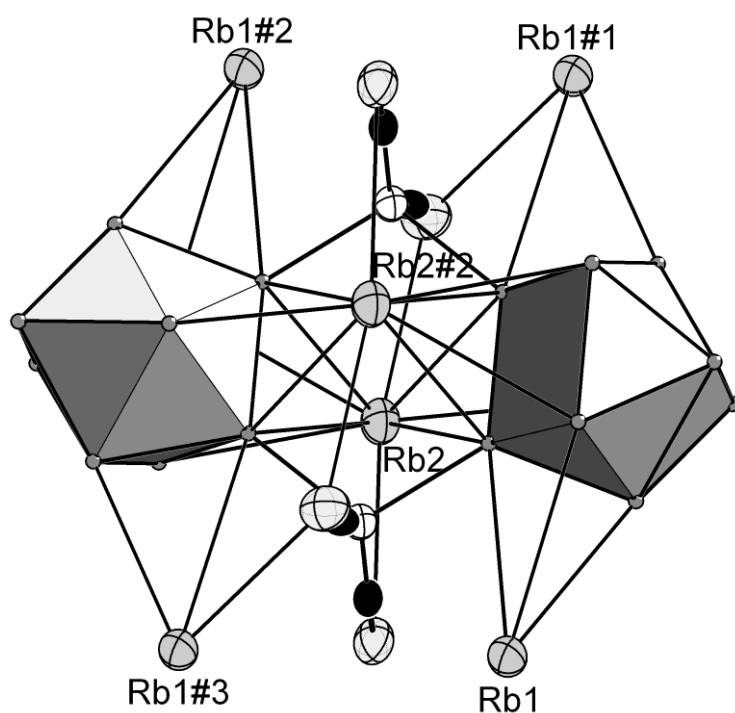
**Abbildung 62.** Umsetzungen von  $E_9^{4-}$ -Anionen (E= Si<sup>[131]</sup>, Ge<sup>[16, 17]</sup>, Sn<sup>[116]</sup>) mit  $Ni(CO)_2PPh_3_2$  und sich daraus ergebende Komplex-Anionen.

Bei der Umsetzung von Nonasilicidtetraanionen mit  $[Ni(CO)_2(PPh_3)_2]$  wird weder ein Übergangsmetallatom interstitiell eingelagert, noch kommt es zur Koordination der nichtüberkappten Rechtecksfläche oder zur gänzlichen Umordnung der Käfigatome. Die hier vorgefundene Koordination erinnert eher an die von *Sevov et al.* untersuchten derivatisierten Nonagermanid- und Nonastannidkäfige, bei denen durch Substitution bzw. Additionsreaktionen organische Reste an den Ecken des nichtüberkappten Rechtecks eingeführt werden konnten.<sup>[132]</sup>

Die Stabilität des hier vorgestellten Anions konnte in einer zweiten am Arbeitskreis vermessenen Struktur bestätigt werden. In der Verbindung  $\text{Rb}_8[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2] \cdot 16\text{NH}_3$  konnten die beobachteten Trends der Si-Si-Bindungen auch bestätigt werden, so dass ausgeschlossen werden kann dass es sich dabei um Packungseffekte handelt. Das Komplexanion  $[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$  stellt somit im Temperaturbereich des flüssigen Ammoniaks das bevorzugte Produkt bei der Umsetzung von  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit Nonasilicidtetraanionen dar.

### 3.6.5.2 Weitere Strukturbeschreibung

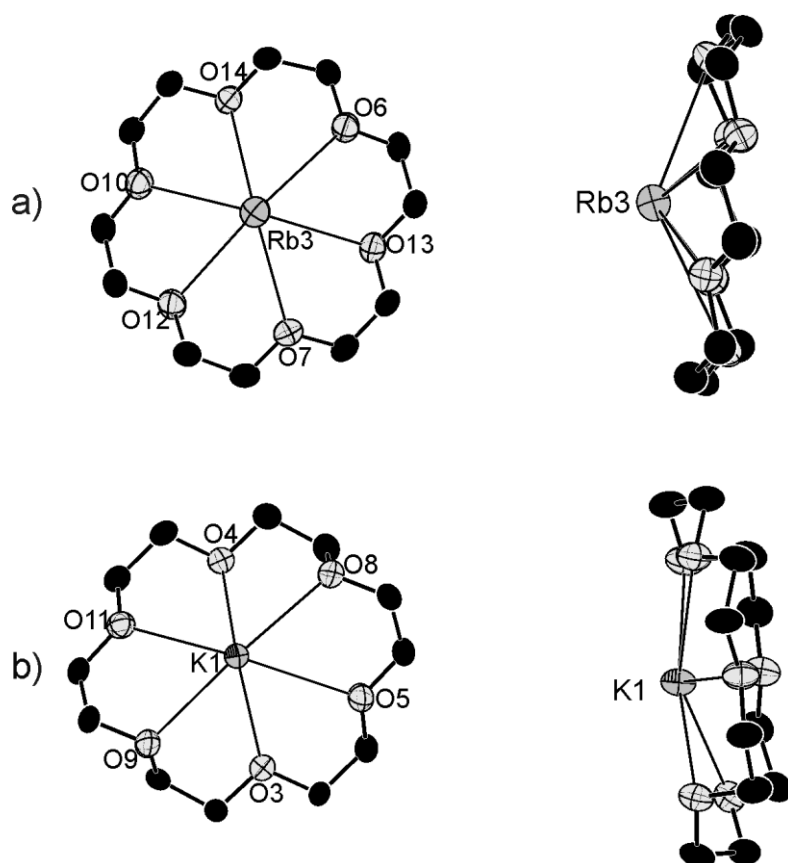
Die achtfach negative Ladung des Komplex-Anions wird durch sechs Rubidiumkationen und zwei Kaliumkationen kompensiert. Das Komplex-Anion wird von zwei kristallographisch unabhängigen Rubidiumkationen sechsfach koordiniert (Abbildung 63).



**Abbildung 63.** Rubidiumkoordination des Komplex-Anions;  $d(\text{Rb-Si})$ : 3.458(2) - 4.032(1) Å; Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1: 1+x, y, z; #2: 2-x, 1-y, -z; #3: 1-x, 1-y, -z; Schwingungsellipsoide aller Atome (außer Si) sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Rb2 überspannt die Sechsringe, die sich aus vier Silicium- und zwei Nickelcarbonylfragmenten ergeben, indem es an die annähernd quadratische Fläche des einen Nonasilicidkäfigs und eine Dreiecksfläche des anderen Nonasilicidkäfigs des gleichen Komplexes koordiniert. Die Koordinationssphäre von Rb2 wird durch zwei Kontakte zu Sauerstoffatomen der CO-Liganden des Komplexes (3.541 und 3.393 Å) und durch einen kurzen Abstand zu einem Sauerstoffatom des Kronenether-Moleküls um das Rb3-Kation (3.213 Å) vervollständigt. Die komplette Koordinationszahl von Rb2 beläuft sich folglich auf

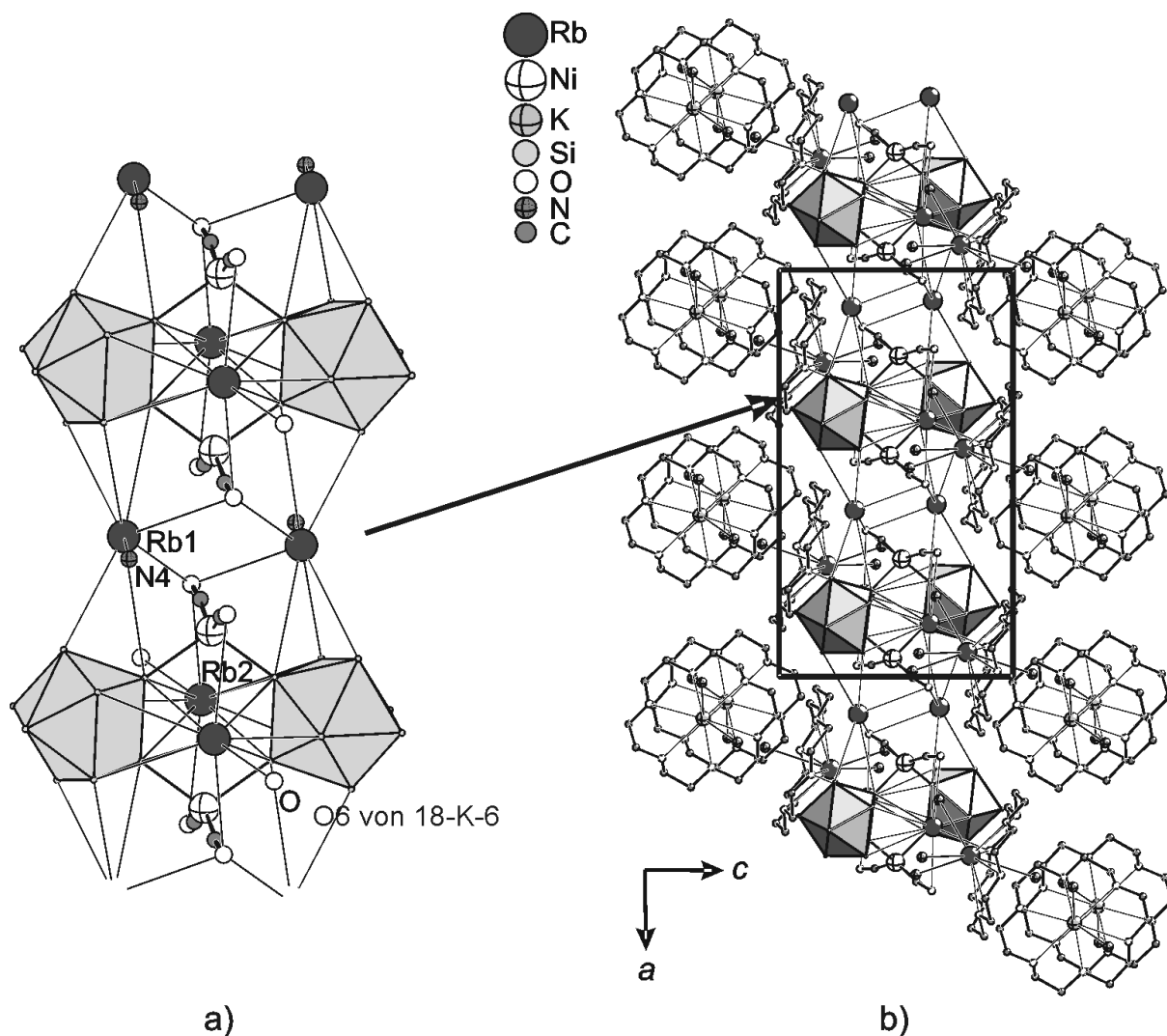
zehn. Rb1 koordiniert eine Dreiecksfläche bzw. eine Kante von Nonasilicidkäfigen unterschiedlicher Komplexanionen und sorgt somit für die Ausbildung eindimensionaler Stränge entlang der kristallographischen [100]-Richtung (Rb1-Si zwischen 3.567 und 4.013 Å). Die Koordinationssphäre von Rb1 wird wiederum von zwei Carbonyl-Sauerstoffatomen (3.387 und 4.597 Å) der so verbundenen Komplexe und einem Kristallammoniakmolekül (Rb1-N4 3.431 Å) vervollständigt. Die beiden verbleibenden kristallographisch unabhängigen Kationen Rb3 und K1 befinden sich in der Kavität von Kronenether-Molekülen (Abbildung 64).



**Abbildung 64.** Kronenether-Koordination von Rb3 und K1; a) Kronenether-Molekül um Rb3 in der energetisch günstigsten Konformation, in der Sauerstoffatome annähernd in einer Ebene liegen;  $d(\text{Rb-O})$  [Å]: Rb3-O7: 2.978(5), Rb3-O6: 3.020(4), Rb3-O10: 3.059(5), Rb3-O14: 3.152(5), Rb3-O13: 3.169(4), Rb3-O12: 3.198(5) b) Kronenether-Molekül um K1 stellt Konformationsisomer der stabilsten Konformation dar;  $d(\text{K-O})$  [Å]: K1-O4: 2.784(5), K1-O9: 2.789(5), K1-O8: 2.810(4), K1-O3: 2.819(5), K1-O11: 2.821(4), K1-O5: 2.957(4).

Rb3 ist um 1.080 Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt. Auf den ersten Blick scheint es sich bei beiden Kronenethermolekülen um die häufigste, energetisch günstigste Konformation zu handeln. Bei genauerer Betrachtung fällt jedoch auf, dass sich die Sauerstoffatome des Kronenethermoleküls um K1 nicht in einer Ebene befinden, was aus einer Drehung um zwei C-C-Bindungsachsen hervorgeht. Zusätzlich wird Rb3 von vier Ammoniakmolekülen im Abstand von 3.001(7) Å bis 3.355(5) Å koordiniert, so dass sich dessen Gesamtkoordinationzahl auf zehn beläuft. K1 wird zusätzlich von zwei

Ammoniakmolekülen koordiniert ( $d(\text{K-N})$ : 2.973(7) Å, 3.014(7) Å), es ergibt sich eine Gesamtkoordinationszahl von acht. Die verbleibenden vier der elf kristallographisch unabhängigen Ammoniakmoleküle weisen keinerlei Kationenkontakte auf. Diese  $[\text{M}@18\text{-Krone-6}]^+$ -Komplexe sind zwischen den eindimensionalen Strängen  $[\text{Rb}_2(\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2)]^{4-}$  eingelagert und sorgen für deren Separation (Abbildung 65).



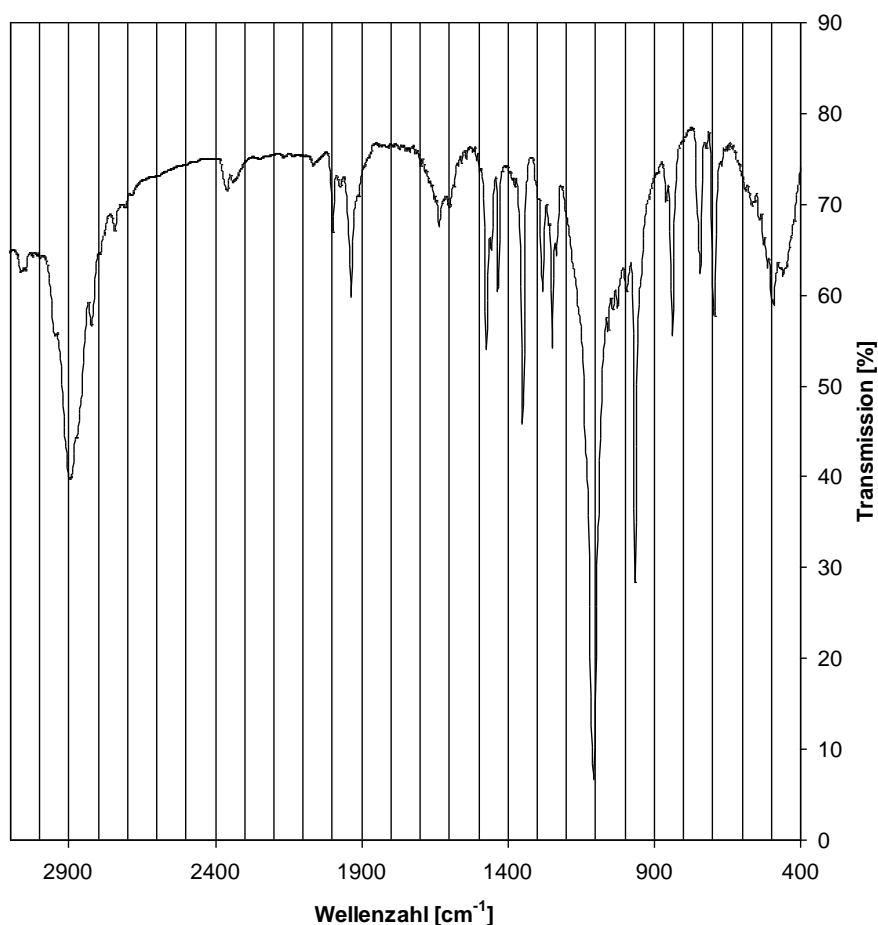
**Abbildung 65.** Strukturausschnitte aus der dreidimensionalen Struktur von  $[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2[\text{K}@18\text{-Krone-6}]_2\text{Rb}_4[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2] \cdot 22\text{NH}_3$ ; a) kleiner Strukturausschnitt zeigt Ausbildung von eindimensionalen Strängen von über Rb1 verbrückte Komplexanionen  $[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$  entlang der kristallographischen [100]-Richtung; b) größerer Strukturausschnitt verdeutlicht die Isolation dieser Stränge durch  $[\text{M}@18\text{-Krone-6}]^+$ -Komplexe (M=Rb, K).

### 3.6.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Verdampfung von Ammoniak aus einem Reaktionsansatz lieferte neben einem braunschwarzen Bodensatz (vermutlich unumgesetztes „K<sub>6</sub>Rb<sub>6</sub>Si<sub>17</sub>“-Edukt) einen roten Feststoff an der Glaswand. Dieser konnte wieder in Ammoniak gelöst werden, wobei sich die für Ni-Si<sub>9</sub>-Wechselwirkung charakteristisch rot gefärbten Lösung bildete. Dieser Rückstand wurde für schwingungsspektroskopische Untersuchungen verwendet.

#### 3.6.6.1 IR-spektroskopische Untersuchung

Es wurde ein KBr-Pressling mit dem roten Rückstand hergestellt. Die Vermessung des Presslings lieferte das in Abbildung 66 gezeigte Spektrum. Zum Vergleich sind die Daten des Eduktkomplexes und 18-Krone-6 gegeben (Tabelle 42). Daraus wird ersichtlich, dass sich keine signifikanten Unterschiede in der Lage der Banden durch Koordination des Nonasilicidanions an Nickel ergeben, was im Einklang mit den beobachteten Bindungslängen und den Ergebnissen der theoretischen Rechnungen steht.



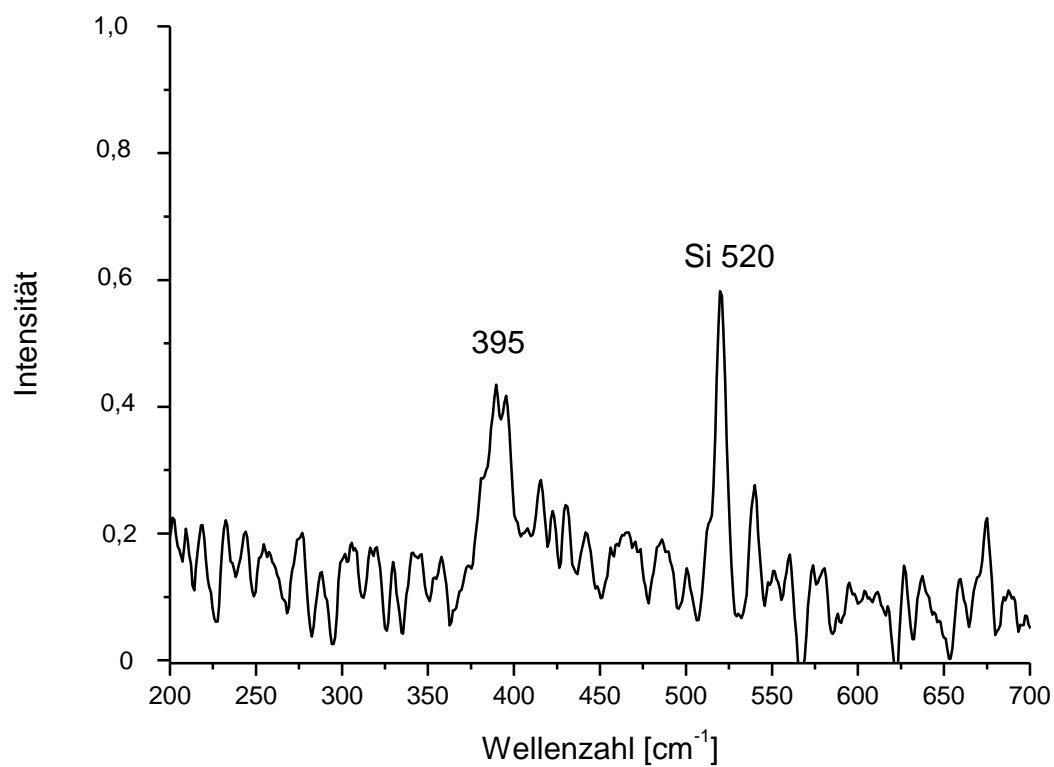
**Abbildung 66.** IR-Spektrum des roten Rückstands von [Rb@18-Krone-6]<sub>2</sub>[K@18-Krone-6]<sub>2</sub>Rb<sub>4</sub>[{Ni(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-Si<sub>9</sub>)<sub>2</sub> · 22NH<sub>3</sub> nach Verdampfung von Ammoniak.

**Tabelle 42.** IR-spektroskopische Daten für den roten Rückstand von [Rb@18-Krone-6]<sub>2</sub>[K@18-Krone-6]<sub>2</sub>Rb<sub>4</sub>[{Ni(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-Si<sub>9</sub>)<sub>2</sub>] · 22NH<sub>3</sub> (**1**) nach Verdampfen von Ammoniak, die Daten von Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> und 18-Krone-6 sind zum Vergleich gegeben.

| <b>1</b>  | Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> | 18-Krone-6 |
|-----------|--|------------|
| 3060 (vw) | 3060 (s)   |            |
| 2898 (s)  |  | 2895 (s)   |
| 2824 (vw) |  | 2825 (vw)  |
| 2750 (vw) |  | 2750 (w)   |
| 1999 (vs) | 1999 (vs)  |            |
| 1974 (w)  |  | 1975 (w)   |
| 1936 (s)  | 1937 (s)   |            |
| 1662 (vw) | 1663 (w)   |            |
| 1635 (w)  |  | 1635 (w)   |
| 1474 (ms) | 1478 (s)   |            |
| 1435 (mw) | 1434 (s)   |            |
| 1383 (vw) | 1382 (w)   |            |
| 1350 (s)  |  | 1350 (s)   |
| 1281 (ms) |  | 1285 (ms)  |
| 1248 (ms) |  | 1250 (ms)  |
| 1236 (vw) | 1240 (vw)  |            |
| 1107 (vs) |  | 1110 (vs)  |
| 956 (ms)  |  | 950 (ms)   |

### 3.6.6.2 Raman-spektroskopische Untersuchungen

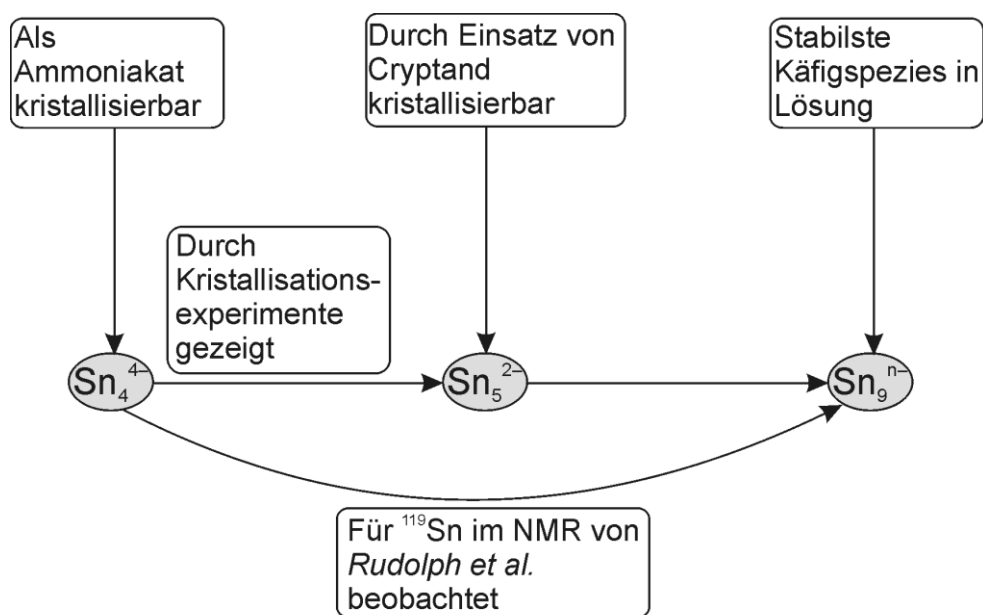
Eine Probe des roten Rückstands wurde unter Inert-Bedingungen in ein Schmelzpunktröhrchen gefüllt und dieses abgeschmolzen. Während der Vermessung konnte eine Farbänderung von rot nach schwarz an der Stelle, an der der Laser auftraf, beobachtet werden. Es wurde das in Abbildung 67 gezeigte Ramanspektrum erhalten. Die Bande bei 395 cm<sup>-1</sup> ist den Nonasilicidkäfigen zuzuordnen. Der Vergleich mit dem Edukt-Ramanspektrum von „K<sub>6</sub>Rb<sub>6</sub>Si<sub>17</sub>“ bestätigt die Abwesenheit von Si<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Anionen. Die beginnende Zersetzung des Komplexes im Laserstrahl wird durch die Bande von elementarem Silicium bei 520 cm<sup>-1</sup> deutlich. Aufgrund dessen war auch keine Intensitätssteigerung durch längere Messung möglich.



**Abbildung 67.** Ramanspektrum des roten Rückstands von  $[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2[\text{K}@18\text{-Krone-6}]_2\text{Rb}_4\{[\text{Ni}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Si}_9)_2\} \cdot 22\text{NH}_3$  nach Evaporation von Ammoniak.

### 3.7 Solvation – Zusammenfassung und Diskussion

Die Umsetzung von binären Stanniden, die nachweislich  $\text{Sn}_9^{4-}$  und  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Käfige enthielten, mit 18-Krone-6 und Cryptand und im Fall der Hydroxidstruktur einer weiteren Verbindung (CsAu oder Distannaborat), lieferte ausschließlich Kristallstrukturen mit  $\text{Sn}_9^{4-}$ -Käfiganionen,  $\text{Rb}_5[(\text{Sn}_9)(\text{OH})] \cdot 13 \frac{2}{3}\text{NH}_3$  und  $[(\text{Rb}@18\text{-Krone-6})(\text{Rb}@[2.2.2]\text{-crypt})\text{Rb}_2]\text{Sn}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ . Obwohl [2.2.2]-Cryptand zur Verfügung stand, kam es nicht zur Kristallisation der fünfatomigen trigonal-bipyramidal gebauten  $\text{Sn}_5^{2-}$ -Anionen. Bei Solvation der phasenreinen Verbindung  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4$ , ebenfalls in Anwesenheit von 18-Krone-6 und [2.2.2]-Cryptand, kam es ausschließlich zur Kristallisation der Verbindung  $(\text{Rb}@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{Sn}_5$ , es wurden keine Nonastannide beobachtet. Nimmt man an, dass die fünfatomige Spezies in beiden Fällen gebildet wird, bedeutet dies die bessere Löslichkeit derselben im Vergleich zu den Nonastannidanionen. Wenn Nonastannide neben Tetrastanniden in Lösung vorliegen, kristallisieren ausschließlich Strukturen, die Nonastannide enthalten. Im Umkehrschluss bedeutet das, dass bei Einsatz der phasenreinen Verbindung  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4$ , die ausschließlich Tetrastannide enthält, keine Nonastannide in Lösung vorhanden waren. Dies führt zu der Annahme, dass aus  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Anionen  $\text{Sn}_5^{2-}$ -Anionen in Oxidationsreaktionen, vermutlich mit dem Lösungsmittel, gebildet werden. Bei Einsatz von [2.2.2]-Cryptand können diese kristallisiert werden. Kristallisieren  $\text{Sn}_5^{2-}$ -Käfiganionen nicht aus, was der Fall bei fehlendem Cryptand ist, der notwendig für die Stabilisierung der Anionen im Kristall ist, reagieren diese weiter zu neunatomigen Spezies als stabilstes Endprodukt, gemäß der Signalintensitätsteigerung im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum, die von *Rudolph et al.* beobachtet worden war und von *Fässler et al.* reproduziert werden konnte.<sup>[61, 94, 133]</sup> Die Reaktion von Nonastanniden zu Pentastanniden wurde noch nie beobachtet. Diese Reaktion würde auch im Gegensatz zu den vielen Strukturen von Nonastanniden stehen, die Cryptand in ihrer Kristallstruktur enthalten. In Abbildung 68 ist das Verhalten der Tetrastannide in Ammoniaklösungen gezeigt.



**Abbildung 68.** Transformation von  $\text{Sn}_4^{4-}$  in Lösung zu  $\text{Sn}_9^{n-}$  wurde bereits von Rudolph et al. in NMR-Experimenten beobachtet;<sup>[95]</sup>  $\text{Sn}_5^{2-}$  konnte nun als kristallisierbares Zwischenprodukt dieser Reaktion identifiziert werden und klärt damit den Ursprung dieser Käfigspezies aus  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Anionen auf.

Die Solvation der ternären Verbindung „ $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ “ lieferte sowohl Nonsilicidanionen in Kristallstrukturen von  $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 4.75\text{NH}_3$  und  $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 5\text{NH}_3$  als auch Pentasilicidanionen in der Kristallstruktur von  $(\text{K}@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{Si}_5 \cdot 4\text{NH}_3$  bei gleichzeitigem Einsatz von verschiedenen, durch anhaftende Feuchtigkeit die Oxidation ermöglichenden Zusätze. Überträgt man die Beobachtungen der Zinnpolyanionen-Solvations-Untersuchungen auf die Silicide, würde das bedeuten, dass  $\text{Si}_4^{4-}$ -Anionen die in  $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$  (nicht  $(\text{K,Rb})_4\text{Si}_4$ ) neben  $\text{Si}_9^{4-}$ -Anionen vorliegen, ebenfalls in Lösung extrahierbar sind, aber sofort unter Bildung von Pentasilicidanionen abreagieren. Die beobachtete Bildung von Amid im  $^1\text{H}$ -NMR stützt die Annahme der ablaufenden Redoxreaktion mit Lösungsmittelmolekülen. Durch Steigerung der Reduktionskraft der Ammoniaklösung durch Zusatz von Alkalimetall konnte eine neue Verbindung kristallisiert werden, deren pulverdiffraktometrische Aufnahmen als  $\text{K}_3\text{LiSi}_4$  oder  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  interpretiert werden können.  $(\text{K,Rb})_4\text{Si}_4$  scheint an der Reaktion unbeteiligt zu sein. Kombiniert man die hier gemachten Beobachtungen mit Literaturbekanntem und weitet dies auf alle homologen Spezies von Gruppe 14 (Si-Pb) aus bedeutet das:

- Die neunatomige  $\text{E}_9^{n-}$ -Spezies ( $n=2,3,4$ ) stellt ein energetisches Minimum bei Solvationsexperimenten dar, die Reduktions- und Oxidationsprozesse ohne den Verlust der festen Gerüstatomzahl kompensieren kann, was auch im Einklang mit den zahlreichen literaturbekannten Beispielen und den NMR-Untersuchungen von Stanniden in Lösung steht.

- Die Empfindlichkeit der  $E_9^{4-}$ -Anionen gegenüber Oxidation und Hydrolyse nimmt von Silicium bis Blei mit zunehmender Größe der Anionen ab. Deshalb sind  $Si_9^{4-}$ -Anionen nur in sehr trockenem flüssigem Ammoniak beständig und kristallisierbar, wobei auf extreme Inertbedingungen geachtet werden muss. Andernfalls werden  $E_9^{4-}$ -Ionen zu den weniger hoch geladenen neunatomigen Spezies  $E_9^{2-}$  und  $E_9^{3-}$  oxidiert, was der Fall bei denen von *Sevov et al.* charakterisierten Strukturen ist. Die Gerüstatomzahl bleibt dabei aber sogar nach Entfernen des Lösungsmittels konstant. Für neunatomige Silicidanionen kann deshalb ein breiter Temperaturbereich, innerhalb dem diese existent sind, angenommen werden.
- Die Käfigspezies  $E_4^{4-}$  ist nur in sehr reduktiver Umgebung stabil, wobei die Stabilität von Si-Pb mit der Größe, Weichheit und Zunahme des s-Orbital-Charakters des freien Elektronenpaares der Käfige zunimmt. Diese Annahme bestätigen experimentelle Ergebnisse, in denen die vieratomige Spezies bislang nur im Falle des Bleis durch Solvatation erhalten werden konnte, bei Zinn konnten das analoge Anion nur in direkten Reduktionsexperimenten beobachtet werden.<sup>[31]</sup> Im Falle der Siliciums und Germaniums fehlen bislang derartige Solvatstrukturen.
- Die fünfatomige Spezies wird in Lösung durch einen Redoxprozess der  $E_4^{4-}$ -Käfige mit Lösungsmittelmolekülen gebildet und kann nur bei Einsatz von [2.2.2]-Cryptand abgefangen werden. Andernfalls besteht die Möglichkeit der Weiterreaktion zu weniger hoch geladenen  $E_9^{n-}$ -Spezies ( $n=2,3$ ). Die Bildung von Amid kann im  $^1H$ -NMR verfolgt werden. Bei Siliciden ist ab Temperaturen von ca.  $-60\text{ °C}$  der Verlust der Aufspaltung des  $^1H$ -NMR Signals zu beobachten, die auf die Bildung von Amid zurückzuführen ist. Gleichzeitig ist eine Gasentwicklung zu beobachten. Dies bedeutet eine Oxidation ab  $-60\text{ °C}$ , der aber nicht unter Beteiligung von  $Si_9^{4-}$ -Anionen stattfinden kann, da diese nach Monaten Lagerung bei diesen Temperaturen kristallisieren. Deshalb wird angenommen, dass ab Temperaturen von  $-60\text{ °C}$   $Si_4^{4-}$ -Käfiganionen von Ammoniakmolekülen oxidiert werden. Vermutlich bilden sich dabei die fünfatomigen trigonalbipyramidalen  $Si_5^{2-}$ -Anionen, die bei Einsatz von Cryptand abgefangen werden können. Die Oxidation wird durch Spuren von Feuchtigkeit, die an zusätzlich eingesetzten Reagenzien anhaftet, beschleunigt.

Die hier getroffenen Aussagen beziehen sich auf Lagertemperaturen von  $-37\text{ °C}$ . Die Amidbildungsreaktion in flüssigem Ammoniak ist temperaturabhängig.<sup>[134]</sup> Für die Reaktion von Alkalimetallen mit Ammoniak wurde die freie Reaktionsenthalpie aus kalorimetrischen

Daten als endotherm mit  $\Delta G = +4$  kcal/mol angegeben.<sup>[135]</sup> Diese kann durch Verwendung von Katalysatoren, die Wasserstoff adsorbieren, herabgesetzt werden.<sup>[5, 136]</sup> In Gruppe 14 ist das freie Elektronenpaar der  $E_4^{4-}$ -Käfige von Si bis Pb aufgrund des zunehmenden s-Orbital-Charakters immer diffuser und steht deshalb für Protonierungsschritte weniger gut zur Verfügung, die Lewisbasizität sinkt. Es ist deshalb anzunehmen, dass diese Amidbildungsreaktion, die gleichbedeutend ist mit einer Oxidation der Käfige, umso besser katalysiert wird je leichter das Element ist. Diese Annahme wird gestützt durch die oben aufgeführten experimentellen Befunde zur Stabilität von  $E_4^{4-}$ -Anionen in Lösung. Genau umgekehrt verhält es sich mit der Pentatetreiddianion-Bildung. Während bei Siliciden schon bei tiefen Temperaturen ( $-37$  °C) diese Anionen als Hauptprodukt bei Einsatz von [2.2.2]-Cryptand in flüssigem Ammoniak identifiziert werden konnten, ist zur Bildung der Pentablumbiddianionen das Lösungsmittel Ethylendiamin und Energiezufuhr in Form von Wärme notwendig.<sup>[10, 106]</sup> Der Amidbildungsreaktion kann durch Erniedrigung der Temperatur entgegengewirkt werden. Die Beobachtungen aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen lassen vermuten, dass  $E_4^{4-}$ -Anionen der Elemente Si-Sn in Lösungen unterhalb  $-60$  °C stabil sind und auch durch Solvatationsexperimente bei Einhaltung der Kühlkette zugänglich sein sollten.

Bei Addition weiterer Elektronen in Lösung zu Silicidanionen  $\text{Si}_9^{4-}$  und  $\text{Si}_4^{4-}$  ergeben sich offenbar neue Verbindungen, die in der Festkörpereduktphase nicht vorhanden waren. Dies geht eindeutig aus dem Vergleich der beiden erhaltenen Pulverdiffraktogramme hervor, da im Diffraktogramm nach der Umsetzung mit Lithium zusätzliche Reflexe zu beobachten sind, die weder elementarem Silicium noch Alkalimetallamiden zuzuordnen sind. Unklar ist die Rolle von  $(\text{K,Rb})_4\text{Si}_4$ , da die Anwesenheit der Reflexe dieser Phase im Produkt-Pulverdiffraktogramm sowohl bedeuten kann, dass das Edukt nicht vollständig abreagierte, als auch, dass diese Verbindung unlöslich war und keinen Beitrag zur Reaktion lieferte. Für die Klärung dieser Frage sind phasenreine  $\text{A}_{12}\text{Si}_{17}$ - bzw.  $\text{A}_4\text{Si}_4$ -Festkörper notwendig, die aus nur schwierig herzustellen sind und deren Präparation mit den vorhandenen Mitteln bislang nicht möglich war. Die Anwesenheit von Lithiumamid und die Dauer bis zur Entfärbung der Ammoniaklösung suggerieren jedoch, dass die Reaktion vollständig ablief. Das Verschwinden des amorphen Hügels im Edukt-diffraktogramm, der  $(\text{K,Rb})_{12}\text{Si}_{17}$  zugeordnet worden war, deutet darauf hin, dass diese Phase umgewandelt wurde. Für eine genauere Charakterisierung des Präzipitats sind weitere Messungen notwendig, wie beispielsweise Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS oder XANES) an der Siliciumabsorptionskante

zur Klärung der koordinativen Umgebung der Siliciumatome. Hierfür wäre es sinnvoll phasenreine Edukte umzusetzen, die unter Umständen eine vollständige Reaktion ermöglichen und die Komplexität des Produktgemisches herabsetzen.

Die Umsetzung von „ $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ “ mit  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  lieferte den ersten Übergangsmetallkomplex eines Silicidanions und demonstriert damit die Möglichkeit der chemischen Umsetzung von Siliciden in rationalen Reaktionen. Nonasilicide können in Reaktionen durch Ligandenausch von Triphenylphosphin zu Übergangsmetallverbindungen umgesetzt werden. Die daraus resultierende Ni- Si-Bindung entspricht mit 2e2z-Charakter der vor dem Ligandenausch vorhandenen Ni-P-Bindung.

## 4 Einsatz von *tert*-Butanolaten in Solvatationsexperimenten

### 4.1 Umsetzung von $K_3P_7$ mit Kalium-*tert*-Butanolat

Es wurden 0.15 g  $K_3P_7$  (0.45 mmol) (hergestellt von F. Mutzbauer) mit 0.5 g  $K^+OBu$  (4.5 mmol) im Handschuhkasten eingewogen und im Anschluss daran ca. 15 mL trockenes Ammoniak aufkondensiert. Nach Lagerung von 4 Wochen konnten Kristalle der in Kapitel 2 diskutierten Verbindung  $K_4[(OH)P_7] \cdot 11NH_3$  isoliert werden.

### 4.2 Umsetzung von „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “ mit Kalium-*tert*-Butanolat

Da Silicide sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich sind, und bei dem vorhandenen  $K^+OBu$  nicht ausgeschlossen werden konnte, dass es noch Spuren von Wasser enthielt, wurde für die Umsetzung ein H-Rohr gewählt. In den einen Schenkel wurden 0.12 g „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “ (0.98 mmol) eingewogen, in die andere Seite wurden 0.22 g Kalium (5.6 mmol) gegeben, entsprechend einem 7%igen Überschuss an Alkalimetall bei Verwendung von 0.5 mL (5.2 mmol) *tert*-Butanol. Dieser wurde mit der Sprizentechnik unter Kühlung auf das Metall gegeben und im Anschluss daran ca. 15 mL Ammoniak auf die *tert*-Butanol/Kalium Seite unter sofortiger Blaufärbung kondensiert. Nach ca. einer Woche Lagerung bei  $-37\text{ }^\circ\text{C}$  war die Lösung annähernd entfärbt und kein Bodensatz vorhanden, so dass diese über die Fritte auf das Silicid gegeben werden konnte. Es stellte sich sofort eine Gelbfärbung der Lösung ein. Nach zweimonatiger Lagerung konnten zahlreiche Kristalle von  $Rb_4Si_9 \cdot 4.75NH_3$  und  $Rb_4Si_9 \cdot 5NH_3$  beobachtet werden.

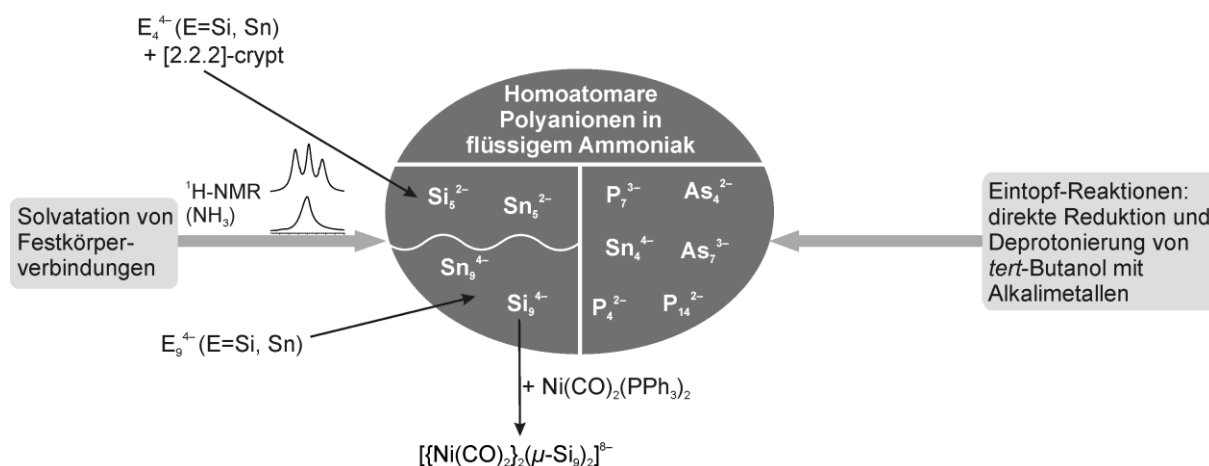
### 4.3 Interpretation

Der Einsatz von *tert*-Butanolat bei Solvatationsexperimenten lieferte bezüglich der Solvatation von  $K_3P_7$  dieselbe Verbindung wie die durch direkte Reduktion von rotem Phosphor mit Kalium in Anwesenheit von *tert*-Butanolat erhaltene.

Bei Siliciden führt die Verwendung von *tert*-Butanolat zur Kristallisation beider bisher bekannten Nonasilicidtetraanionen-enthaltenden Strukturen nebeneinander, wobei die Kristallisationsdauer von bisher mindestens sechs Monaten auf zwei Monate reduziert werden konnte und eine wesentlich größerer Anzahl an vergleichsweise großen Kristallen beobachtet wurde. Dies stützt zusätzlich die Annahme eines mutmaßlichen Aussalzeffekts von *tert*-Butanolaten in flüssigem Ammoniak aus Kapitel 2, zumal Nonasilicidanionen wesentlich kleiner und damit härter als die neunatomigen Spezies der schwereren Homologen sind.

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zu beiden Syntheserouten zur Generierung homoatomarer Polyanionen in Lösung durchgeführt, zum einen die Solvataion von Festkörperverbindungen, zum anderen die direkte Reduktion. In Abbildung 69 sind die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zur Chemie homoatomarer Polyanionen in flüssigem Ammoniak zusammengefasst.



**Abbildung 69.** In dieser Arbeit erzielte Ergebnisse zur Chemie homoatomarer Polyanionen in flüssigem Ammoniak.

Die direkte Reduktion wurde in einem Eintopfverfahren untersucht, bei dem *tert*-Butanol deprotoniert und das jeweilige Element durch das eingesetzte Alkalimetall direkt reduziert wurde. Im Zuge dieser Experimente konnten, neben Reproduktion vieler am Arbeitskreis bekannter Strukturen, zusätzlich neue Verbindungen mit den homoatomaren Polyanionen  $\text{Sn}_4^{4-}$ ,  $\text{P}_4^{2-}$ ,  $\text{P}_7^{3-}$  und  $\text{As}_7^{3-}$  charakterisiert werden, die bisher trotz intensiven Untersuchungen auf diesem Gebiet noch nie beobachtet worden waren. Besonders hervorzuheben ist die Kristallisation von Tetrastannidtetraanionen in der Verbindung  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ , die die Stabilität der Anionen außerhalb eines dichten Netzwerkes aus Anionen und Kationen verdeutlicht, da die Ausbildung von homoleptischen Amminkomplexen direkte Kation-Anion-Kontakte verhindert. Zudem konnte mit der Verbindung  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{P}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  durch Umsetzung von rotem Phosphor mit Natrium in Anwesenheit von Natrium-*tert*-Butanolat ein einfacher Zugang zu *cyclo*-Tetraphosphiddianionen gezeigt werden, neben den aufwendigeren Syntheserouten über die Reduktion von Diphosphan oder der inkongruenten Solvataion von Kaliumhexaphosphid. Auch in der Verbindung  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{P}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  liegen die *cyclo*-Tetraphosphiddianionen aufgrund der Ausbildung von Natriumpentamminkomplexen ohne direkte Kontakte zu Kationen vor. Als weitere Verbindungen konnten auf

diesem Weg  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot 2\text{NH}_3$  als ammoniakreichere Variante der Verbindung  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$  und  $\text{Na}_4\text{Sn}_4 \cdot 11.5\text{NH}_3$  mit eindimensional unendlichen, elektroneutralen  $^1_\infty \{[(\text{Sn}_4)\text{Na}]_2\}[(\text{Na}(\text{NH}_3)_3)_5(\text{Na}(\text{NH}_3)_2)]$ -Strängen beschrieben werden. Kalium-*tert*-Butanolate lieferten aufgrund der Verwendung von feuchtem *tert*-Butanol die hydroxidhaltigen Strukturen  $\text{K}_{4.5}[\text{Sn}_4(\text{OH})_{0.5}] \cdot 1.75\text{NH}_3$  und  $\text{K}_4[(\text{OH})\text{P}_7] \cdot 11\text{NH}_3$ . Die vergleichsweise kurze Kristallisationsdauer von zahlreichen Kristallen und die Abwesenheit von kristallinen *tert*-Butanolaten führte zur Vermutung von spezifischen Ioneneffekten von diesen Alkoholaten in flüssigem Ammoniak, die die Löslichkeit und damit auch Kristallisation von bestimmten *Zintl*-Verbindungen signifikant beeinflussen.

Im Rahmen von Solvatationsexperimenten wurden zunächst die eingesetzten Festkörperverbindungen einer Charakterisierung unterzogen, um im Anschluss Aussagen über das Verhalten verschiedener Käfigspezies in Lösung treffen zu können. Dabei konnte ein neues ternäres Silicid  $\text{Cs}\{(\text{Cs}, \text{K})_6(\text{K}(\text{Si}_4)_2)\}$  charakterisiert werden, in dem über ein Kaliumatom verknüpfte Dimere von zwei  $\text{Si}_4^{4-}$ -Anionen vorliegen und die bislang kürzesten K-Si-Abstände beobachtet werden konnten. Erste ELF Betrachtungen zeigten gemeinsame Valenzbasins von Silicium und Kalium, was über eine vollständig ionische Beschreibung des Dimers hinausgeht. Während bei „ $(\text{K}, \text{Rb})_4\text{Si}_4$ “ eine vollständige Mischbarkeit bei der Besetzung der Kationenpositionen in Pulver- und MAS-NMR-Experimenten gezeigt werden konnte, resultiert die Kombination von Kalium und Cäsium in einer Änderung des Strukturtyps.

Die Umsetzung der Tetrastannid- und Nonastannidanionen enthaltenden Verbindung „ $\text{Rb}_{12}\text{Sn}_{17}$ “ mit Distannaborat bzw.  $\text{CsAu}$  mit [2.2.2]-Cryptand und 18-Krone-6 lieferte Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Rb}_5[(\text{Sn}_9)(\text{OH})] \cdot 13 \frac{2}{3}\text{NH}_3$ . Die ausschließliche Verwendung von 18-Krone-6 und [2.2.2]-Cryptand bei Solvatation von „ $\text{Rb}_{12}\text{Sn}_{17}$ “ resultierte in der Verbindung  $[(\text{Rb}@18\text{-Krone-6})(\text{Rb}@[2.2.2]\text{-crypt})\text{Rb}_2]\text{Sn}_9 \cdot 5\text{NH}_3$  mit eindimensionalen Doppelsträngen  $^1_\infty [\text{Rb}_{2/1}\text{Rb}_{4/2}(\text{Rb}_2[\text{Sn}_9]_2)]^{2-}$ . Die Umsetzung der ausschließlich Tetrastannidtetraanionen enthaltenden Verbindung  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4$  mit 18-Krone-6 und [2.2.2]-Cryptand lieferte das nur über Solvatation zugängliche Pentastanniddianion in der Verbindung  $(\text{Rb}@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{Sn}_5$ . Aus diesen Ergebnissen wurde die schlechtere Löslichkeit und damit bessere Kristallisation von Nonastannidanionen und daneben die Transformation von Tetrastannid- in Pentastannidanionen abgeleitet. Durch die literaturbekannten NMR-Untersuchungen von Nonastanniden in Lösung, die demnach die stabilste Spezies in Lösung darstellen, wurden die Tetrastannidtetraanionen als Ausgangsspezies für Pentastannidanionen identifiziert.

Die Solvataion von Siliciden, die vier- und neunatomige Käfigspezies enthielten, resultierte bei Anwesenheit von [2.2.2]-Cryptand in der Pentasilicidanionen enthaltenden Verbindung  $(K@[2.2.2]\text{-crypt})_2\text{Si}_5 \cdot 4\text{NH}_3$ . Ohne die Verwendung von chelatisierenden Verbindungen kristallisierte die Verbindung  $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ , die ausschließlich Nonsilicidanionen enthält und eine ammoniakreichere Variante der Verbindung  $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 4.75\text{NH}_3$  darstellt. In NMR-Experimenten wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen als Gütekriterium für die Probe verwendet, die sehr empfindlich auf die Anwesenheit von Wasser oder Amid reagieren. In temperaturabhängigen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass ab einer Temperatur von  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  eine zuvor amidfreie und wasserfreie abgeschmolzene Probe unter Bildung von Amiden reagierte, was auf die Anwesenheit und Reaktion von Siliciden zurückzuführen ist. Da Nonsilicidanionen oberhalb dieser Temperatur kristallisieren und demnach stabil sind, musste die zweite im Edukt vorhandene Käfigspezies  $\text{Si}_4^{4-}$ , dafür verantwortlich gemacht werden.  $\text{Si}_4^{4-}$ -Anionen wurden bislang noch nie außerhalb von Festkörperverbindungen gefunden, die hier gemachte Beobachtung der Amidbildung bei Temperaturen ab  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , entsprechend einer Oxidation, könnte in flüssigem Ammoniak ein Grund dafür sein.

Bei Erhöhung der Reduktionskraft der Ammoniak-Silicid-Lösung durch Zusatz von elementarem Lithium konnte im Vergleich der Edukt-Produkt-Pulverdiffraktogramme die Bildung einer neuen Verbindung gezeigt werden.

Die Umsetzung von „ $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ “ mit  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  und 18-Krone-6 lieferte den ersten Übergangsmetallkomplex eines Nonsilicidanions  $[(\text{Rb}@18\text{-Krone-6})_2[\text{K}@18\text{-Krone-6})_2\text{Rb}_4\{\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2\}]\cdot 22\text{NH}_3$  mit dem Komplexanion  $[\{\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2\}]^{8-}$ . Dieser wurde über eine einfache Ligandenauschreaktion hergestellt, bei der Triphenylphosphin durch eine Ecke des nichtüberkappten Rechtecks der  $\text{Si}_9^{4-}$ -Anionen substituiert wird. ELF-Rechnungen lieferten für die Nickel-Silicium-Wechselwirkung eine einer  $2e2z$ -Bindung entsprechenden Bindungssituation. Dies entspricht der Nickel-Phosphor-Bindung im Eduktkomplex und bestätigt die einfache Ligandenauschreaktion.

Der Einsatz von *tert*-Butanolaten bei Solvataionsexperimenten stützte die Annahme eines „Aussalzeffekts“ durch die Kristallisation von  $\text{K}_4[(\text{OH})\text{P}_7] \cdot 11\text{NH}_3$ , das auch schon bei Eintopf-Reduktions-Deprotonierungsreaktionen beobachtet worden war. Zusätzlich konnten durch den Einsatz von Kalium-*tert*-Butanolat bei Solvataion von Siliciden die Kristallisation von  $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 4.75\text{NH}_3$  und  $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ , nebeneinander vorliegend, beschleunigt werden und die Zahl der Kristalle vergrößert werden.

## Ausblick

- Die Annahme von Ioneneffekten von tertiären Alkoholaten in flüssigem Ammoniak auf Löslichkeit und damit auch Kristallisation von *Zintl*-Salze eröffnet ein bislang nichtuntersuchtes Gebiet. Um die Annahme solcher Effekte in Ammoniak zu verifizieren sind weitere Untersuchungen notwendig. Es würde sich anbieten, Alkalimetallsalze der Hofmeisterserie einzusetzen, für die die „Aussalz“- und „Einsalzeigenschaften“ für Wasser gut untersucht sind. Als harte Anionen wären Acetat oder Citrat einzusetzen, als Vertreter der weichen Anionen würde sich Hexafluorophosphat anbieten. Treffen die hier vorgestellten Vermutungen zu, sollte für Acetat der geringste und für Hexafluorophosphat der größte Effekt zu beobachten sein. Dies setzt natürlich voraus, dass die Löslichkeiten dieser Salze in Ammoniak vergleichbar mit denen in Wasser sind.
- Es sollten weitere Alkohole und der Einfluss deren Alkoholate auf die Löslichkeit und Kristallisation von *Zintl*-Verbindungen in Eintopf-Reaktionen untersucht werden, um eine Systematik für derartige Effekte von Alkoholaten in Ammoniak auf *Zintl*-Salze entwickeln zu können. Dafür bieten sich beispielweise Phenylgruppen enthaltende Alkohole an, für die in flüssigem Ammoniak eine gute Löslichkeit erwartet werden darf.
- Bereits bekannte Solvatationsexperimente sollten unter Beiteiligung von *tert*-Butanolat wiederholt werden, da dadurch die Kristallisation neuer, bislang zu gut löslicher und deshalb nicht beobachteter Anionen, ermöglicht werden kann.
- Die Verwendung längerkettiger Alkohole in Eintopf-Reaktionen, beispielsweise Hexanol, könnte den Einbau des Alkoholats in die Kristallstruktur durch Koordination der Alkalimetalle und damit neue Strukturen ermöglichen, da diese voraussichtlich weniger gut löslich als tertiäre Alkohole sind.
- Die Existenz der Verbindung  $\text{Cs}\{(\text{Cs}, \text{K})_6(\text{K}(\text{Si}_4)_2)\}$  zeigte, dass sich auch größere Alkalimetalle auf der speziellen Position zwischen zwei Silicium-Tetraedern in Strukturen des  $\text{Rb}_7\text{NaGe}_8$ -Typs befinden können, was sich in sehr verkürzten Alkalimetall-Silicium-Abständen äußert. Dies hat Einfluss auf die Bindungsabstände innerhalb der Tetrasilicidtetraanionen. Es wäre daher äußerst interessant, die Bindungssituation innerhalb der  $\text{Si}_4^{4-}$ -Käfige in diesen ternären Festkörperverbindungen im Vergleich mit der Bindungssituation in Tetrasilicidanionen in binären Verbindungen weiter mit Elektronendichteuntersuchungen zu charakterisieren.

- Das Solvationsverhalten von Siliciden und Stanniden bleibt interessant und sollte weiter untersucht werden, dabei muss das Hauptaugenmerk auf phasenreine  $A_{12}Si_{17}$  Verbindungen des Siliciums gelegt werden, da erst dies eine endgültige Aussage über den Verbleib von Tetrasilicidtetraanionen nach Lösungsvorgängen ermöglicht. Durch pulverdifraktometrische Untersuchungen des Rückstands von Ammoniaklösungen dieser Verbindungen nach Lagerung bei  $-40\text{ °C}$  sollte Aufschluss über den Verbleib der Tetrasilicidanionen erhalten werden können, da eine Rekristallisation der  $A_{12}Si_{17}$ -Phasen bislang noch nie beobachtet wurde. Dafür müssen aber Verunreinigungen durch  $A_4Si_4$  Phasen ausgeschlossen werden, da diese das Ergebnis verfälschen. Dies erfordert phasenreine Edukte, da ansonsten die Kristallisation von  $A_4Si_4$ -Phasen aus Ammoniak nicht gezeigt werden kann.
- Die Kristallisation von Tetrastannid, Tetragermanid- und Tetrasilicidanionen aus Solvationsexperimenten muss unter Einhaltung der Kühlkette bei  $-78\text{ °C}$  untersucht werden, da die Ergebnisse der  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen eine Existenz dieser hochreduzierten Käfigspezies unterhalb von  $-60\text{ °C}$  vermuten lassen.
- Die Reduktion von  $A_{12}Si_{17}$ -Phasen mit elementarem Alkalimetall sollte an phasenreinen Eduktverbindungen untersucht werden, da erste Ergebnisse eine Transformation der im Edukt vorhandenen Käfigspezies vermuten lassen, dafür aber Verunreinigungen von  $A_4Si_4$  ausgeschlossen werden müssen.
- Es muss überprüft werden, ob die Konzentration der Silicidanionen in Lösung ausreichend für  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Messungen ist. Dies kann bei Verwendung von „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “, oder  $Rb_{12}Si_{17}$  anhand von  $^{87}\text{Rb-NMR}$ -Messungen geschehen, da diese die bis dahin gesamte Konzentration an gelöstem Silicium, auch nach Amidbildung, repräsentieren sollte. Im Anschluss daran wären Experimente denkbar, bei denen die Magnetisierung von Protonen des Lösungsmittel auf Silicium übertragen werden (HOE), um eine Intensitätssteigerung zu erzielen.
- Übergangsmetall-Tetrelid-Verbindungen stellen eine hochinteressante Verbindungsklasse dar, die im Falle des Siliciums unbedingt weiter untersucht werden müssen. Nicht zuletzt bergen diese Umsetzungen die Möglichkeit der endohedralen Clusterbildung, die für Silicium noch nie beobachtet werden konnte, aber die aufgrund der Möglichkeit der Reaktion von Siliciden mit Übergangsmetallkomplexen in greifbare Nähe gerückt sind. Dafür müssen systematisch möglichst viele Übergangsmetallkomplexe mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen eingesetzt werden.

- 
- Die Kombination von Umsetzungen der Silicide mit Übergangsmetallkomplexen bei gleichzeitigem Einsatz von *tert*-Butanolen könnte bei der Suche nach neuen Übergangsmetall-Silicid-Verbindungen zur Kristallisation neuer Strukturen führen, aufgrund deren verändertem Löslichkeitsverhalten bei Anwesenheit von *tert*-Butanolat.

## Anhang

**Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter****[Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub> · 4NH<sub>3</sub>****Tabelle 43.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub> · 4NH<sub>3</sub>.

| Atom  | x        | y        | z        | U <sub>eq</sub> | Atom  | x        | y          | z         | U <sub>eq</sub> |
|-------|----------|----------|----------|-----------------|-------|----------|------------|-----------|-----------------|
| Sn(1) | 2032(1)  | 1584(1)  | 518(1)   | 23(1)           | H(3B) | -45      | 6461       | 1639      | 43              |
| Sn(2) | 3309(1)  | 3546(1)  | 513(1)   | 24(1)           | H(3C) | 781      | 6975       | 2034      | 43              |
| N(1)  | 198(5)   | 3867(6)  | 796(4)   | 34(2)           | H(4A) | 1944     | 3522       | 2290      | 41              |
| N(2)  | 1576(5)  | 6220(6)  | 776(4)   | 38(2)           | H(4B) | 2544     | 4521       | 2196      | 41              |
| N(3)  | 469(5)   | 6260(7)  | 1916(4)  | 29(2)           | H(4C) | 2317     | 3471       | 1706      | 41              |
| N(4)  | 2120(5)  | 3992(6)  | 1983(4)  | 27(2)           | H(5A) | 5998     | -715       | 2213      | 46              |
| N(5)  | 5721(5)  | -1235(7) | 1878(4)  | 31(2)           | H(5B) | 6077     | -1452      | 1622      | 46              |
| N(6)  | 5233(6)  | 926(8)   | 736(4)   | 38(2)           | H(5C) | 5551     | -1944      | 2056      | 46              |
| N(7)  | 3676(5)  | -1363(6) | 651(4)   | 28(2)           | H(6A) | 4825     | 1289       | 404       | 57              |
| N(8)  | 4161(5)  | 893(6)   | 1875(4)  | 28(2)           | H(6B) | 5599     | 485        | 555       | 57              |
| N(9)  | 2409(7)  | -1359(8) | 11793(4) | 39(2)           | H(6C) | 5524     | 1537       | 1011      | 57              |
| N(10) | 3760(7)  | 6150(9)  | 1953(5)  | 43(2)           | H(7A) | 3362     | -1752      | 898       | 42              |
| Li(1) | 1107(11) | 5044(13) | 1426(7)  | 32(3)           | H(7B) | 3906     | -1955      | 430       | 42              |
| Li(2) | 4660(11) | -306(13) | 1288(7)  | 33(3)           | H(7C) | 3336     | -837       | 349       | 42              |
| H(1A) | 394      | 3618     | 443      | 51              | H(8A) | 3758     | 1392       | 1609      | 42              |
| H(1B) | -298     | 4300     | 645      | 51              | H(8B) | 4584     | 1385       | 2124      | 42              |
| H(1C) | 105      | 3176     | 1029     | 51              | H(8C) | 3923     | 431        | 2150      | 42              |
| H(2A) | 1136     | 6485     | 436      | 57              | H(1)  | 4180(90) | 6500(120)  | 1890(60)  | 49              |
| H(2B) | 1953     | 5779     | 606      | 57              | H(2)  | 2000(80) | -1490(120) | 11980(60) | 49              |
| H(2C) | 1842     | 6901     | 1006     | 57              | H(4)  | 2880(80) | -1210(110) | 12140(60) | 49              |
| H(3A) | 393      | 5876     | 2289     | 43              | H(5)  | 3650(80) | 5480(110)  | 11650(60) | 49              |
|       |          |          |          |                 | H(6)  | 3360(80) | 6610(120)  | 1860(60)  | 49              |
|       |          |          |          |                 | H(3)  | 2220(70) | -650(100)  | 1330(50)  | 49              |

**Tabelle 44.** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub> · 4NH<sub>3</sub>.

| Atom  | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn(1) | 24(1)           | 21(1)           | 27(1)           | 1(1)            | 9(1)            | -2(1)           |
| Sn(2) | 22(1)           | 21(1)           | 27(1)           | -1(1)           | 4(1)            | -3(1)           |
| N(1)  | 27(5)           | 27(4)           | 56(5)           | 21(3)           | 23(4)           | 14(3)           |
| N(2)  | 31(5)           | 19(3)           | 57(5)           | -22(3)          | 0(4)            | 2(3)            |
| N(3)  | 32(5)           | 27(4)           | 31(4)           | 1(3)            | 12(3)           | 3(3)            |
| N(4)  | 26(5)           | 30(3)           | 27(3)           | 0(3)            | 8(3)            | 2(3)            |
| N(5)  | 23(5)           | 34(4)           | 35(4)           | 3(3)            | 8(3)            | 1(3)            |
| N(6)  | 22(5)           | 55(5)           | 32(4)           | -21(4)          | -2(4)           | 7(4)            |
| N(7)  | 18(4)           | 21(3)           | 42(4)           | 19(3)           | 3(3)            | 4(3)            |
| N(8)  | 28(5)           | 30(4)           | 27(4)           | 2(3)            | 10(3)           | -2(3)           |
| N(9)  | 49(6)           | 29(4)           | 39(4)           | -6(3)           | 10(4)           | -5(4)           |
| N(10) | 42(7)           | 44(5)           | 38(5)           | -4(4)           | 6(5)            | 7(4)            |
| Li(1) | 30(10)          | 38(8)           | 25(7)           | -8(6)           | 1(6)            | 1(6)            |
| Li(2) | 38(10)          | 30(7)           | 31(8)           | 1(6)            | 12(7)           | 0(6)            |

**Na<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub> · 11.5NH<sub>3</sub>****Tabelle 45.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von Na<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub> · 11.5NH<sub>3</sub>.

| Atom  | x         | y        | z         | U <sub>eq</sub> | Atom   | x     | y    | z     | U <sub>eq</sub> |
|-------|-----------|----------|-----------|-----------------|--------|-------|------|-------|-----------------|
| Sn(1) | 6607(1)   | 1775(1)  | 8074(1)   | 27(1)           | H(8A)  | 9848  | 2826 | 13166 | 61              |
| Sn(2) | 4645(1)   | 1333(1)  | 8007(1)   | 27(1)           | H(8B)  | 9487  | 2392 | 13451 | 61              |
| Sn(7) | 11656(1)  | 1740(1)  | 12147(1)  | 28(1)           | H(8C)  | 8748  | 2717 | 13062 | 61              |
| Sn(4) | 6492(1)   | 855(1)   | 8624(1)   | 28(1)           | H(9A)  | 11744 | -256 | 9848  | 64              |
| Sn(5) | 11486(1)  | 832(1)   | 11498(1)  | 29(1)           | H(9B)  | 11765 | -289 | 8650  | 64              |
| Sn(6) | 9688(1)   | 1312(1)  | 12167(1)  | 27(1)           | H(9C)  | 10824 | -405 | 9248  | 64              |
| Sn(3) | 5676(1)   | 1505(1)  | 10107(1)  | 26(1)           | H(10A) | 6845  | 615  | 13148 | 70              |
| Sn(8) | 10685(1)  | 1508(1)  | 10074(1)  | 25(1)           | H(10B) | 6660  | 1056 | 12754 | 70              |
| Na(1) | 3193(6)   | 1407(2)  | 10195(5)  | 39(2)           | H(10C) | 7553  | 811  | 12357 | 70              |
| Na(2) | 8203(6)   | 1419(2)  | 9997(5)   | 40(2)           | H(11A) | 10447 | 3229 | 10706 | 64              |
| Na(3) | 4645(5)   | 2392(2)  | 9086(5)   | 35(1)           | H(11B) | 10009 | 3088 | 9654  | 64              |
| Na(4) | 10768(6)  | 508(2)   | 9086(5)   | 46(2)           | H(11C) | 11049 | 2948 | 9984  | 64              |
| Na(5) | 5807(6)   | 500(2)   | 11014(6)  | 46(2)           | H(12A) | 9358  | 395  | 7308  | 58              |
| Na(6) | 9678(6)   | 2382(2)  | 11108(5)  | 42(2)           | H(12B) | 8731  | 571  | 8200  | 58              |
| Na(7) | 6305(5)   | 1042(3)  | 6072(5)   | 51(2)           | H(12C) | 8976  | 109  | 8173  | 58              |
| Na(8) | 11750(7)  | 898(3)   | 14088(5)  | 77(3)           | H(13A) | 7583  | 2690 | 11064 | 58              |
| N(1)  | 5698(12)  | -323(5)  | 7930(10)  | 35(3)           | H(13B) | 7537  | 2262 | 10550 | 58              |
| N(2)  | 7027(11)  | 3059(5)  | 7995(11)  | 38(3)           | H(13C) | 7862  | 2638 | 9908  | 58              |
| N(3)  | 6309(14)  | -231(5)  | 10675(12) | 45(4)           | H(14A) | 11860 | 3182 | 12775 | 77              |
| N(4)  | 5588(11)  | -1312(5) | 6980(10)  | 35(3)           | H(14B) | 12295 | 3191 | 11668 | 77              |
| N(5)  | 11748(12) | 861(5)   | 7573(11)  | 40(3)           | H(14C) | 12546 | 2833 | 12411 | 77              |
| N(6)  | 9322(14)  | 1367(5)  | 7111(10)  | 42(4)           | H(15A) | 6031  | 3066 | 9706  | 64              |
| N(7)  | 4377(12)  | 2640(4)  | 7233(10)  | 35(3)           | H(15B) | 5438  | 2972 | 10699 | 64              |
| N(8)  | 9396(13)  | 2617(5)  | 12995(10) | 41(4)           | H(15C) | 4994  | 3250 | 9846  | 64              |
| N(9)  | 11370(14) | -226(5)  | 9231(11)  | 42(4)           | H(16A) | 2849  | 2711 | 10180 | 67              |
| N(10) | 6891(12)  | 793(5)   | 12568(13) | 46(4)           | H(16B) | 2590  | 2265 | 9881  | 67              |
| N(11) | 10411(13) | 3010(5)  | 10224(11) | 43(4)           | H(16C) | 2495  | 2611 | 9065  | 67              |
| N(12) | 9214(13)  | 375(5)   | 8025(11)  | 38(4)           | H(18A) | 11615 | -326 | 6566  | 68              |
| N(13) | 7881(11)  | 2514(5)  | 10573(11) | 39(4)           | H(18B) | 11146 | 25   | 5926  | 68              |
| N(14) | 12051(14) | 3019(5)  | 12200(12) | 52(5)           | H(18C) | 10491 | -313 | 6396  | 68              |
| N(15) | 5395(12)  | 3019(5)  | 9974(10)  | 42(4)           | H(19A) | 8072  | 1054 | 4740  | 84              |
| N(16) | 2864(13)  | 2514(5)  | 9641(11)  | 45(4)           | H(19B) | 8129  | 1453 | 5384  | 84              |
| N(17) | 3699(13)  | 203(6)   | 6558(12)  | 49(4)           | H(19C) | 7468  | 1433 | 4405  | 84              |
| N(18) | 11061(13) | -152(5)  | 6501(12)  | 45(4)           | H(20A) | 4885  | 814  | 4383  | 66              |
| N(19) | 7713(13)  | 1283(7)  | 4980(12)  | 56(5)           | H(20B) | 4800  | 467  | 5196  | 66              |
| N(20) | 5242(13)  | 632(5)   | 4816(10)  | 44(4)           | H(20C) | 5647  | 463  | 4402  | 66              |
| N(21) | 10247(13) | 789(6)   | 15173(13) | 58(5)           | H(21A) | 10232 | 515  | 15412 | 87              |
| N(22) | 12894(12) | 1305(6)  | 15235(12) | 46(4)           | H(21B) | 9679  | 842  | 14767 | 87              |
| N(23) | 12391(17) | 133(7)   | 14195(12) | 85(8)           | H(21C) | 10262 | 969  | 15750 | 87              |
| H(1A) | 5873      | -47      | 8051      | 53              | H(22A) | 12552 | 1530 | 15520 | 70              |
| H(1B) | 5559      | -361     | 7215      | 53              | H(22B) | 13428 | 1401 | 14837 | 70              |
| H(1C) | 6224      | -496     | 8130      | 53              | H(22C) | 13130 | 1136 | 15779 | 70              |
| H(3A) | 5872      | -411     | 11019     | 68              | H(23A) | 12316 | 6    | 13538 | 127             |
| H(3B) | 6954      | -274     | 10928     | 68              | H(23B) | 12023 | -12  | 14696 | 127             |
| H(3C) | 6288      | -283     | 9951      | 68              | H(23C) | 13062 | 133  | 14389 | 127             |
| H(4A) | 6099      | -1257    | 6505      | 52              | H(1)   | 6622  | 3235 | 7325  | 102             |
| H(4B) | 5060      | -1440    | 6627      | 52              | H(2)   | 6960  | 2775 | 7952  | 102             |
| H(4C) | 5823      | -1486    | 7514      | 52              | H(3)   | 9505  | 1336 | 7995  | 102             |
| H(5A) | 12372     | 736      | 7512      | 60              | H(4)   | 7908  | 3162 | 7802  | 102             |
| H(5B) | 11827     | 1143     | 7722      | 60              | H(5)   | 3130  | 452  | 6378  | 102             |
| H(5C) | 11396     | 830      | 6941      | 60              | H(6)   | 8592  | 1318 | 7206  | 102             |
| H(7A) | 3961      | 2872     | 7236      | 53              | H(7)   | 9761  | 1646 | 7231  | 102             |
| H(7B) | 4084      | 2429     | 6835      | 53              | H(8)   | 4132  | 431  | 7121  | 102             |
| H(7C) | 4989      | 2712     | 6937      | 53              | H(9)   | 3537  | 1    | 7119  | 102             |

**Tabelle 46.** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $\text{Na}_4\text{Sn}_4 \cdot 11.5\text{NH}_3$ .

| Atom  | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Sn(1) | 34(1)    | 23(1)    | 24(1)    | 3(1)     | 3(1)     | -3(1)    |
| Sn(2) | 31(1)    | 27(1)    | 23(1)    | -1(1)    | 0(1)     | -2(1)    |
| Sn(7) | 36(1)    | 24(1)    | 25(1)    | -5(1)    | 0(1)     | -2(1)    |
| Sn(4) | 39(1)    | 20(1)    | 25(1)    | 0(1)     | 3(1)     | 3(1)     |
| Sn(5) | 41(1)    | 20(1)    | 25(1)    | 0(1)     | 1(1)     | 3(1)     |
| Sn(6) | 33(1)    | 27(1)    | 23(1)    | 0(1)     | 3(1)     | -2(1)    |
| Sn(3) | 36(1)    | 24(1)    | 18(1)    | 0(1)     | 2(1)     | 1(1)     |
| Sn(8) | 35(1)    | 23(1)    | 18(1)    | 0(1)     | 1(1)     | 1(1)     |
| Na(1) | 37(4)    | 47(4)    | 33(3)    | 1(3)     | 9(3)     | 1(3)     |
| Na(2) | 44(4)    | 47(4)    | 29(3)    | 3(3)     | -3(3)    | -2(3)    |
| Na(3) | 35(4)    | 28(3)    | 41(3)    | 4(3)     | 1(3)     | 2(3)     |
| Na(4) | 59(5)    | 42(4)    | 38(4)    | -17(3)   | -3(3)    | 1(4)     |
| Na(5) | 52(5)    | 34(4)    | 52(4)    | 15(3)    | 9(3)     | 6(3)     |
| Na(6) | 59(5)    | 28(4)    | 38(3)    | -6(3)    | -3(3)    | 5(3)     |
| Na(7) | 54(4)    | 72(5)    | 26(3)    | -5(3)    | 1(3)     | -10(4)   |
| Na(8) | 90(6)    | 110(7)   | 30(3)    | 5(4)     | 1(4)     | -25(6)   |
| N(1)  | 33(8)    | 36(8)    | 37(7)    | 0(6)     | -10(6)   | 7(6)     |
| N(2)  | 34(8)    | 42(8)    | 38(7)    | -7(6)    | 8(6)     | -6(6)    |
| N(3)  | 70(12)   | 31(9)    | 34(7)    | -2(6)    | 12(7)    | -1(8)    |
| N(4)  | 30(7)    | 45(8)    | 30(6)    | 5(6)     | 7(5)     | 12(6)    |
| N(5)  | 44(8)    | 29(7)    | 46(7)    | -1(6)    | -8(6)    | 2(6)     |
| N(6)  | 68(10)   | 30(7)    | 28(6)    | -1(5)    | 2(7)     | -9(7)    |
| N(7)  | 47(9)    | 21(7)    | 37(7)    | -4(5)    | 9(6)     | -3(6)    |
| N(8)  | 44(9)    | 40(8)    | 38(7)    | 7(6)     | 2(6)     | -2(7)    |
| N(9)  | 64(11)   | 28(8)    | 35(7)    | 0(6)     | 3(7)     | -17(8)   |
| N(10) | 31(8)    | 45(9)    | 62(9)    | 2(7)     | -4(7)    | 4(7)     |
| N(11) | 55(10)   | 38(9)    | 36(7)    | -5(6)    | 20(7)    | -3(8)    |
| N(12) | 58(10)   | 21(7)    | 36(7)    | -1(5)    | 9(6)     | -6(7)    |
| N(13) | 40(9)    | 38(9)    | 39(8)    | -6(6)    | 3(6)     | -7(7)    |
| N(14) | 79(13)   | 38(9)    | 37(8)    | 6(6)     | -19(7)   | 17(8)    |
| N(15) | 42(9)    | 49(10)   | 36(7)    | 4(6)     | 20(6)    | 8(8)     |
| N(16) | 62(11)   | 33(9)    | 39(8)    | 6(6)     | 0(7)     | 8(8)     |
| N(17) | 53(10)   | 47(9)    | 47(8)    | -7(7)    | 7(7)     | 10(7)    |
| N(18) | 54(10)   | 38(8)    | 44(8)    | 5(7)     | 4(7)     | 5(7)     |
| N(19) | 50(10)   | 86(14)   | 32(8)    | 3(8)     | -1(7)    | -4(9)    |
| N(20) | 58(9)    | 50(9)    | 25(6)    | -3(6)    | 13(6)    | 6(7)     |
| N(21) | 54(10)   | 69(12)   | 50(9)    | -23(8)   | 11(7)    | 0(9)     |
| N(22) | 47(9)    | 53(10)   | 39(8)    | 13(7)    | 5(7)     | 4(7)     |
| N(23) | 73(12)   | 150(30)  | 32(8)    | 2(10)    | 6(8)     | -42(15)  |

**K<sub>4.5</sub>[Sn<sub>4</sub>(OH)<sub>0.5</sub>] · 1.75NH<sub>3</sub>****Tabelle 47.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von K<sub>4.5</sub>[Sn<sub>4</sub>(OH)<sub>0.5</sub>] · 1.75NH<sub>3</sub>.

| Atom   | x        | y        | z        | U <sub>eq</sub> | Atom  | x         | y        | z       | U <sub>eq</sub> |
|--------|----------|----------|----------|-----------------|-------|-----------|----------|---------|-----------------|
| Sn(1)  | 1282(1)  | 4545(1)  | 2807(1)  | 29(1)           | N(1)  | 1411(16)  | 1358(15) | 3296(8) | 42(6)           |
| Sn(2)  | 384(1)   | 6358(1)  | 2726(1)  | 31(1)           | N(2)  | 3786(16)  | 6621(15) | 1698(8) | 40(5)           |
| Sn(3)  | 2117(1)  | 6428(1)  | 2766(1)  | 30(1)           | N(3)  | 3764(15)  | 3029(13) | 5800(8) | 32(5)           |
| Sn(7)  | 4872(1)  | 10137(1) | 2423(1)  | 32(1)           | N(4)  | 7030(13)  | 9529(15) | 3888(9) | 37(5)           |
| Sn(5)  | 3703(1)  | 10628(1) | 3199(1)  | 31(1)           | N(5)  | -1103(14) | 4145(14) | 2401(8) | 35(5)           |
| Sn(6)  | 3875(1)  | 11881(1) | 2305(1)  | 31(1)           | N(6)  | 1156(15)  | 9298(12) | 4225(8) | 35(5)           |
| Sn(4)  | 1296(1)  | 5710(1)  | 1850(1)  | 28(1)           | N(7)  | 1229(14)  | 8123(13) | -839(7) | 29(4)           |
| Sn(15) | -1197(1) | 8757(1)  | 187(1)   | 29(1)           | C(1)  | 1410      | 2560     | 3096    | 50              |
| Sn(14) | -415(1)  | 6859(1)  | 203(1)   | 30(1)           | C(2)  | 3855      | 7805     | 1913    | 50              |
| Sn(10) | 3840(1)  | 6338(1)  | 5189(1)  | 27(1)           | C(3)  | 3778      | 4255     | 5572    | 50              |
| Sn(11) | 3810(1)  | 7599(1)  | 4268(1)  | 28(1)           | C(4)  | 6076      | 9347     | 3310    | 50              |
| Sn(16) | -2139(1) | 6967(1)  | 154(1)   | 30(1)           | C(5)  | -1124     | 3756     | 1605    | 50              |
| Sn(13) | -1222(1) | 7502(1)  | -740(1)  | 30(1)           | C(6)  | 1232      | 9268     | -578    | 50              |
| Sn(9)  | 4583(1)  | 8276(1)  | 5222(1)  | 28(1)           | H(1A) | 1903      | 1096     | 3250    | 63              |
| Sn(8)  | 3194(1)  | 9922(1)  | 2188(1)  | 33(1)           | H(1B) | 1044      | 1015     | 3109    | 63              |
| Sn(12) | 2848(1)  | 8094(1)  | 5157(1)  | 30(1)           | H(1C) | 1286      | 1329     | 3635    | 63              |
| K(1)   | 1677(4)  | 2014(4)  | 2202(2)  | 39(1)           | H(2A) | 4254      | 6306     | 1763    | 60              |
| K(2)   | 9(4)     | 2815(4)  | 3506(2)  | 34(1)           | H(2B) | 3682      | 6620     | 1353    | 60              |
| K(3)   | 2548(4)  | 2862(4)  | 3582(2)  | 34(1)           | H(2C) | 3384      | 6311     | 1863    | 60              |
| K(4)   | 4045(3)  | 7628(4)  | 2798(2)  | 32(1)           | H(3A) | 3460      | 2657     | 5583    | 48              |
| K(5)   | 5077(4)  | 7916(4)  | 1494(2)  | 34(1)           | H(3B) | 3554      | 3014     | 6120    | 48              |
| K(6)   | 2439(4)  | 7879(3)  | 1449(2)  | 33(1)           | H(3C) | 4270      | 2791     | 5812    | 48              |
| K(7)   | -2489(4) | 9589(4)  | -906(2)  | 35(1)           | H(4A) | 7123      | 8950     | 4049    | 55              |
| K(8)   | 3869(3)  | 3665(4)  | 4746(2)  | 30(1)           | H(4B) | 6881      | 9982     | 4123    | 55              |
| K(9)   | 4981(4)  | 10486(4) | 1063(2)  | 37(1)           | H(4C) | 7483      | 9731     | 3732    | 55              |
| K(10)  | 6812(3)  | 9355(3)  | 2754(2)  | 33(1)           | H(5A) | -1338     | 3665     | 2587    | 53              |
| K(11)  | 5347(4)  | 9338(4)  | 3870(2)  | 43(1)           | H(5B) | -1373     | 4714     | 2445    | 53              |
| K(12)  | -2223(3) | 3752(4)  | 1577(2)  | 32(1)           | H(5C) | -589      | 4222     | 2511    | 53              |
| K(13)  | -18(4)   | 3753(4)  | 1630(2)  | 36(1)           | H(6A) | 1574      | 9018     | 4396    | 52              |
| K(14)  | 1258(3)  | 5221(3)  | 492(2)   | 29(1)           | H(6B) | 693       | 9134     | 4380    | 52              |
| K(15)  | 0(4)     | 9614(4)  | -1017(2) | 33(1)           | H(6C) | 1215      | 9957     | 4228    | 52              |
| K(16)  | 2537(4)  | 9551(4)  | -963(2)  | 34(1)           | H(7A) | 753       | 7831     | -780    | 44              |
| K(17)  | 1160(4)  | 8635(4)  | 243(2)   | 31(1)           | H(7B) | 1629      | 7764     | -694    | 44              |
| K(18)  | 3612(3)  | 10308(3) | 4568(2)  | 28(1)           | H(7C) | 1305      | 8166     | -1184   | 44              |
| O(1)   | 1223(11) | 9093(11) | 1186(6)  | 29(4)           | H(1)  | 1203      | 9390     | 1456    | 35              |
| O(2)   | 3750(11) | 4161(10) | 3810(6)  | 28(4)           | H(2)  | 3632      | 4243     | 3507    | 35              |

**Tabelle 48.** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $\text{K}_{4,5}[\text{Sn}_4(\text{OH})_{0,5}] \cdot 1,75\text{NH}_3$ .

| Atom   | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Sn(1)  | 36(1)    | 23(1)    | 29(1)    | 4(1)     | 0(1)     | -2(1)    |
| Sn(2)  | 34(1)    | 28(1)    | 31(1)    | 0(1)     | 0(1)     | 4(1)     |
| Sn(3)  | 36(1)    | 27(1)    | 28(1)    | -1(1)    | -3(1)    | -6(1)    |
| Sn(7)  | 30(1)    | 28(1)    | 37(1)    | 1(1)     | -1(1)    | 1(1)     |
| Sn(5)  | 42(1)    | 29(1)    | 21(1)    | -1(1)    | 0(1)     | -3(1)    |
| Sn(6)  | 38(1)    | 23(1)    | 32(1)    | 3(1)     | -4(1)    | 0(1)     |
| Sn(4)  | 36(1)    | 26(1)    | 22(1)    | 0(1)     | 0(1)     | 0(1)     |
| Sn(15) | 40(1)    | 20(1)    | 26(1)    | -2(1)    | -2(1)    | 0(1)     |
| Sn(14) | 34(1)    | 24(1)    | 34(1)    | -2(1)    | -6(1)    | 2(1)     |
| Sn(10) | 36(1)    | 20(1)    | 26(1)    | 4(1)     | -2(1)    | 0(1)     |
| Sn(11) | 39(1)    | 25(1)    | 21(1)    | 0(1)     | 0(1)     | -2(1)    |
| Sn(16) | 30(1)    | 27(1)    | 33(1)    | -3(1)    | 3(1)     | -3(1)    |
| Sn(13) | 45(1)    | 23(1)    | 21(1)    | 0(1)     | 2(1)     | 0(1)     |
| Sn(9)  | 31(1)    | 24(1)    | 29(1)    | 2(1)     | -5(1)    | -2(1)    |
| Sn(8)  | 38(1)    | 29(1)    | 33(1)    | 1(1)     | -8(1)    | -5(1)    |
| Sn(12) | 30(1)    | 26(1)    | 33(1)    | 3(1)     | 3(1)     | 1(1)     |
| K(1)   | 35(3)    | 35(3)    | 47(3)    | -5(2)    | 1(3)     | 3(2)     |
| K(2)   | 48(3)    | 29(2)    | 27(3)    | -4(2)    | 3(3)     | -5(2)    |
| K(3)   | 48(3)    | 27(2)    | 27(3)    | 1(2)     | -6(3)    | -4(2)    |
| K(4)   | 31(3)    | 29(2)    | 36(3)    | 1(2)     | 1(2)     | 3(2)     |
| K(5)   | 47(3)    | 32(3)    | 23(3)    | 4(2)     | -1(2)    | -5(2)    |
| K(6)   | 41(3)    | 23(2)    | 35(3)    | 4(2)     | -10(2)   | 1(2)     |
| K(7)   | 43(3)    | 29(2)    | 34(3)    | 3(2)     | -2(3)    | 2(2)     |
| K(8)   | 33(3)    | 34(2)    | 23(3)    | 1(2)     | 2(2)     | 1(2)     |
| K(9)   | 46(3)    | 28(2)    | 35(3)    | 3(2)     | -1(3)    | 1(2)     |
| K(10)  | 31(3)    | 29(2)    | 40(3)    | -2(2)    | 1(2)     | -3(2)    |
| K(11)  | 36(3)    | 46(3)    | 45(3)    | 14(3)    | 3(3)     | -1(3)    |
| K(12)  | 36(3)    | 30(2)    | 32(3)    | 0(2)     | 0(2)     | 2(2)     |
| K(13)  | 40(3)    | 34(3)    | 33(3)    | -2(2)    | 5(3)     | -2(2)    |
| K(14)  | 38(3)    | 24(2)    | 24(2)    | -1(2)    | -4(2)    | 1(2)     |
| K(15)  | 42(3)    | 25(2)    | 31(3)    | -2(2)    | 0(3)     | 1(2)     |
| K(16)  | 38(3)    | 30(2)    | 32(3)    | 2(2)     | -2(2)    | -1(2)    |
| K(17)  | 41(3)    | 30(2)    | 24(3)    | -1(2)    | 3(2)     | -2(2)    |
| K(18)  | 34(3)    | 23(2)    | 28(3)    | 1(2)     | -1(2)    | 2(2)     |
| O(1)   | 32(9)    | 28(7)    | 27(9)    | -2(6)    | -2(8)    | 7(7)     |
| O(2)   | 40(10)   | 25(7)    | 20(8)    | 4(6)     | -5(8)    | 7(7)     |
| N(1)   | 59(16)   | 36(11)   | 31(11)   | -13(9)   | -10(11)  | -4(11)   |
| N(2)   | 55(15)   | 40(11)   | 25(11)   | 9(8)     | -3(11)   | 9(11)    |
| N(3)   | 52(14)   | 21(9)    | 23(10)   | 6(7)     | -9(10)   | -1(9)    |
| N(4)   | 34(12)   | 37(10)   | 40(12)   | 0(9)     | 3(10)    | 4(9)     |
| N(5)   | 36(13)   | 30(9)    | 39(12)   | -14(8)   | -4(10)   | 5(8)     |
| N(6)   | 47(13)   | 18(8)    | 39(11)   | -3(8)    | -1(11)   | -1(8)    |
| N(7)   | 52(13)   | 23(8)    | 12(9)    | -3(7)    | -1(9)    | 4(9)     |

**[Na(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>P<sub>4</sub> · 3NH<sub>3</sub>****Tabelle 49.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von [Na(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>P<sub>4</sub> · 3NH<sub>3</sub>.

| Atom  | x        | y       | z       | U <sub>eq</sub> | Atom  | x         | y        | z        | U <sub>eq</sub> |
|-------|----------|---------|---------|-----------------|-------|-----------|----------|----------|-----------------|
| P(1)  | 2500     | 3715(1) | 0       | 36(1)           | H(2B) | -2368     | 5935     | 2043     | 51              |
| P(2)  | 2500     | 1232(1) | 0       | 47(1)           | H(2C) | -2048     | 5821     | 2974     | 51              |
| P(3)  | 1563(1)  | 2474(1) | 548(1)  | 42(1)           | H(5A) | 120       | 6066     | 3735     | 50              |
| Na(1) | -333(1)  | 4600(1) | 2257(1) | 33(1)           | H(5B) | 1164      | 6140     | 3322     | 50              |
| N(1)  | 541(3)   | 5595(2) | 1144(2) | 37(1)           | H(5C) | 1010      | 5191     | 3888     | 50              |
| N(2)  | -2141(2) | 5451(2) | 2472(2) | 34(1)           | H(4A) | -1875     | 3089     | 1121     | 57              |
| N(5)  | 646(3)   | 5669(2) | 3498(2) | 33(1)           | H(4B) | -839      | 3190     | 702      | 57              |
| N(4)  | -1359(3) | 3571(2) | 956(2)  | 38(1)           | H(4C) | -1727     | 4070     | 584      | 57              |
| N(3)  | 560(3)   | 2869(2) | 2823(2) | 33(1)           | H(3A) | 956       | 2995     | 3347     | 50              |
| N(6)  | -1351(5) | 3518(4) | 4249(3) | 57(1)           | H(3B) | 1045      | 2618     | 2473     | 50              |
| N(7)  | -2763(6) | 2680(7) | 2397(6) | 50(2)           | H(3C) | 10        | 2352     | 2860     | 50              |
| H(1A) | -18      | 5921    | 774     | 56              | H(1)  | -1190(60) | 4020(40) | 4020(40) | 120(30)         |
| H(1B) | 932      | 5105    | 862     | 56              | H(2)  | -1680(50) | 3900(40) | 4490(40) | 100(30)         |
| H(1C) | 1028     | 6124    | 1391    | 56              | H(3)  | -790(30)  | 3300(40) | 4470(30) | 60(16)          |
| H(2A) | -2680    | 4915    | 2478    | 51              |       |           |          |          |                 |

**Tabelle 50.** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von [Na(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>P<sub>4</sub> · 3NH<sub>3</sub>.

| Atom  | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| P(1)  | 45(1)           | 21(1)           | 39(1)           | 0               | 0(1)            | 0               |
| P(2)  | 63(1)           | 20(1)           | 50(1)           | 0               | -17(1)          | 0               |
| P(3)  | 30(1)           | 62(1)           | 35(1)           | 8(1)            | 11(1)           | -4(1)           |
| Na(1) | 35(1)           | 34(1)           | 29(1)           | -1(1)           | 3(1)            | 5(1)            |
| N(1)  | 35(2)           | 44(2)           | 33(2)           | -2(1)           | 5(1)            | 4(1)            |
| N(2)  | 34(2)           | 31(1)           | 36(2)           | -5(1)           | 6(1)            | -1(1)           |
| N(5)  | 35(2)           | 30(1)           | 35(2)           | -2(1)           | 3(1)            | 5(1)            |
| N(4)  | 46(2)           | 41(2)           | 28(2)           | 5(1)            | 7(1)            | 10(1)           |
| N(3)  | 33(2)           | 30(1)           | 36(2)           | 0(1)            | 2(1)            | -2(1)           |
| N(6)  | 55(3)           | 74(3)           | 41(2)           | -1(2)           | 1(2)            | 12(2)           |
| N(7)  | 45(7)           | 47(6)           | 59(5)           | 6(4)            | 10(5)           | 6(3)            |

**K<sub>4</sub>[P<sub>7</sub>(OH)] · 11NH<sub>3</sub>****Tabelle 51.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von K<sub>4</sub>[P<sub>7</sub>(OH)] · 11NH<sub>3</sub>.

| Atom  | x        | y        | z        | U <sub>eq</sub> | Atom  | x        | y         | z        | U <sub>eq</sub> |
|-------|----------|----------|----------|-----------------|-------|----------|-----------|----------|-----------------|
| K(1)  | 2394(1)  | 10212(1) | -57(1)   | 26(1)           | H(7)  | 1960(20) | 5720(30)  | 1280(18) | 54(10)          |
| K(2)  | 2521(1)  | 6572(1)  | 3149(1)  | 32(1)           | H(8)  | 5700(20) | 2760(30)  | 3828(19) | 61(10)          |
| K(3)  | 4853(1)  | 10628(1) | 945(1)   | 32(1)           | H(9)  | -40(20)  | 9360(40)  | 3520(20) | 78(12)          |
| K(4)  | 3469(1)  | 13123(1) | 3704(1)  | 29(1)           | H(10) | 2600(20) | 1920(30)  | 5230(20) | 63(11)          |
| P(2)  | 3245(1)  | 9801(1)  | 3482(1)  | 26(1)           | H(11) | 650(20)  | 2590(40)  | 5210(20) | 81(13)          |
| P(6)  | 1734(1)  | 9221(1)  | 1521(1)  | 26(1)           | H(12) | 1240(20) | 5260(40)  | 890(20)  | 62(11)          |
| P(5)  | 1942(1)  | 10248(1) | 2726(1)  | 27(1)           | H(13) | 1260(20) | 4160(40)  | 3170(20) | 77(13)          |
| P(4)  | 3379(1)  | 11566(1) | 1891(1)  | 31(1)           | H(14) | 6292(16) | 4280(30)  | 7852(16) | 38(8)           |
| P(1)  | 3801(1)  | 9701(1)  | 2539(1)  | 27(1)           | H(15) | 610(20)  | 5940(40)  | 3890(20) | 80(15)          |
| P(3)  | 2938(1)  | 8301(1)  | 1689(1)  | 25(1)           | H(16) | 1550(20) | 4110(40)  | 2580(20) | 77(13)          |
| P(7)  | 2032(1)  | 11428(1) | 1665(1)  | 30(1)           | H(17) | 590(20)  | 5540(40)  | 4690(20) | 92(13)          |
| O(1)  | 3737(1)  | 5311(2)  | 4478(1)  | 25(1)           | H(18) | 4210(20) | 990(40)   | 5040(20) | 70(10)          |
| N(1)  | 2220(2)  | 7723(2)  | 4588(1)  | 32(1)           | H(19) | -120(20) | 2560(40)  | 4540(20) | 72(13)          |
| N(2)  | 1628(2)  | 3947(3)  | 3044(2)  | 35(1)           | H(20) | 492(19)  | 10130(30) | 4191(19) | 55(10)          |
| N(3)  | 6053(2)  | 4974(3)  | 7588(1)  | 31(1)           | H(21) | 783(19)  | 9720(30)  | 3528(19) | 66(9)           |
| N(4)  | 4511(2)  | 1592(3)  | 5468(2)  | 46(1)           | H(22) | 5050(30) | 1360(50)  | 5600(30) | 140(20)         |
| N(5)  | 1650(2)  | 5174(3)  | 1338(2)  | 43(1)           | H(23) | 730(30)  | 8060(60)  | 2420(30) | 150(20)         |
| N(6)  | 470(2)   | 9503(3)  | 3883(2)  | 41(1)           | H(24) | 170(20)  | 5080(40)  | 3940(20) | 78(14)          |
| N(7)  | 2311(2)  | 1951(3)  | 4745(2)  | 41(1)           | H(25) | 1830(20) | 1800(40)  | 4690(20) | 67(12)          |
| N(8)  | 586(2)   | 5342(3)  | 4160(2)  | 45(1)           | H(26) | 6360(20) | 5610(40)  | 7840(20) | 63(11)          |
| N(9)  | 235(2)   | 2103(3)  | 4858(2)  | 50(1)           | H(27) | 1860(30) | 4490(50)  | 1330(30) | 99(18)          |
| N(10) | 606(2)   | 7075(3)  | 2494(2)  | 44(1)           | H(28) | 5400(20) | 1940(40)  | 4340(20) | 77(12)          |
| N(11) | 5238(2)  | 2528(3)  | 3883(2)  | 43(1)           | H(29) | 4990(20) | 2060(40)  | 3510(20) | 75(13)          |
| H(1)  | 3791(17) | 5950(30) | 4649(16) | 33(9)           | H(30) | 600(30)  | 7050(40)  | 2070(30) | 92(16)          |
| H(2)  | 2546(18) | 8320(30) | 4442(17) | 53(9)           | H(31) | 220(30)  | 7080(50)  | 2560(30) | 96(17)          |
| H(3)  | 2421(16) | 7640(30) | 5092(18) | 34(7)           | H(32) | 4370(30) | 1410(40)  | 5820(30) | 98(16)          |
| H(4)  | 2456(18) | 1300(30) | 4472(18) | 52(9)           | H(33) | -50(30)  | 1840(40)  | 5160(30) | 108(16)         |
| H(5)  | 5584(19) | 5040(30) | 7692(16) | 49(8)           | H(34) | 1560(20) | 3090(40)  | 2990(20) | 70(12)          |
| H(6)  | 1772(18) | 8140(30) | 4509(16) | 39(8)           |       |          |           |          |                 |

**Tabelle 52.** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von K<sub>4</sub>[P<sub>7</sub>(OH)] · 11NH<sub>3</sub>.

| Atom  | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| K(1)  | 26(1)           | 29(1)           | 26(1)           | -1(1)           | 11(1)           | -1(1)           |
| K(2)  | 40(1)           | 25(1)           | 30(1)           | 5(1)            | 13(1)           | 0(1)            |
| K(3)  | 25(1)           | 45(1)           | 25(1)           | 0(1)            | 7(1)            | 8(1)            |
| K(4)  | 28(1)           | 24(1)           | 36(1)           | -8(1)           | 12(1)           | -1(1)           |
| P(2)  | 31(1)           | 25(1)           | 20(1)           | -3(1)           | 8(1)            | -4(1)           |
| P(6)  | 21(1)           | 30(1)           | 25(1)           | -2(1)           | 6(1)            | -5(1)           |
| P(5)  | 28(1)           | 29(1)           | 30(1)           | -3(1)           | 16(1)           | 0(1)            |
| P(4)  | 42(1)           | 27(1)           | 27(1)           | -5(1)           | 17(1)           | -14(1)          |
| P(1)  | 20(1)           | 36(1)           | 24(1)           | -4(1)           | 7(1)            | -1(1)           |
| P(3)  | 33(1)           | 20(1)           | 23(1)           | -3(1)           | 11(1)           | 3(1)            |
| P(7)  | 37(1)           | 23(1)           | 28(1)           | 2(1)            | 12(1)           | 8(1)            |
| O(1)  | 27(1)           | 22(1)           | 27(1)           | -4(1)           | 11(1)           | -3(1)           |
| N(1)  | 43(1)           | 27(1)           | 28(1)           | 7(1)            | 16(1)           | 9(1)            |
| N(2)  | 28(1)           | 34(2)           | 39(1)           | -5(1)           | 7(1)            | -1(1)           |
| N(3)  | 34(1)           | 27(2)           | 30(1)           | 2(1)            | 11(1)           | 1(1)            |
| N(4)  | 50(2)           | 44(2)           | 38(1)           | 1(1)            | 7(1)            | -3(1)           |
| N(5)  | 48(2)           | 37(2)           | 49(2)           | -1(1)           | 24(1)           | -5(1)           |
| N(6)  | 30(1)           | 49(2)           | 42(1)           | -6(1)           | 12(1)           | 1(1)            |
| N(7)  | 59(2)           | 32(2)           | 37(2)           | -6(1)           | 23(1)           | -2(1)           |
| N(8)  | 28(1)           | 49(2)           | 56(2)           | -4(2)           | 14(1)           | -1(1)           |
| N(9)  | 62(2)           | 39(2)           | 43(2)           | -5(1)           | 13(2)           | 14(1)           |
| N(10) | 46(2)           | 44(2)           | 42(2)           | 3(1)            | 14(1)           | 1(1)            |
| N(11) | 30(1)           | 45(2)           | 59(2)           | -19(1)          | 20(1)           | -7(1)           |

**[Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>As<sub>7</sub> · 2NH<sub>3</sub>****Tabelle 53.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>As<sub>7</sub> · 2NH<sub>3</sub>

| Atom   | x        | y        | z         | U <sub>eq</sub> | Atom   | x         | y         | z          | U <sub>eq</sub> |
|--------|----------|----------|-----------|-----------------|--------|-----------|-----------|------------|-----------------|
| As(1)  | 7920(1)  | 2216(1)  | 5724(1)   | 31(1)           | H(3B)  | 6489      | 1513      | 10445      | 51              |
| As(3)  | 7939(1)  | 2300(1)  | 8046(1)   | 27(1)           | H(3C)  | 6868      | 2177      | 9566       | 51              |
| As(4)  | 9468(1)  | 1576(1)  | 6693(1)   | 35(1)           | H(4A)  | 10588     | 4412      | 4600       | 59              |
| N(1)   | 7944(2)  | 2546(5)  | 11894(10) | 35(1)           | H(4B)  | 10089     | 3919      | 5331       | 59              |
| N(2)   | 9633(2)  | 6135(5)  | 3577(9)   | 36(2)           | H(4C)  | 10647     | 3319      | 5171       | 59              |
| N(3)   | 6615(3)  | 2190(5)  | 10269(8)  | 34(2)           | H(5A)  | 6360      | 2218      | 3720       | 59              |
| N(4)   | 10486(3) | 3978(6)  | 5293(9)   | 40(2)           | H(5B)  | 6962      | 1892      | 4119       | 59              |
| N(5)   | 6701(3)  | 1914(6)  | 3434(8)   | 39(2)           | H(5C)  | 6628      | 1237      | 3142       | 59              |
| N(6)   | 9567(3)  | 3820(5)  | 1984(9)   | 40(2)           | H(6A)  | 9966      | 3864      | 1993       | 60              |
| N(7)   | 7288(3)  | 5002(5)  | 5771(8)   | 40(2)           | H(6B)  | 9448      | 3486      | 1224       | 60              |
| N(8)   | 6297(3)  | 3209(5)  | 6632(10)  | 48(2)           | H(6C)  | 9443      | 3440      | 2706       | 60              |
| N(9)   | 10525(4) | 1376(8)  | 3836(11)  | 51(2)           | H(7A)  | 7581      | 5374      | 6178       | 60              |
| N(10)  | 9104(3)  | 692(6)   | 12115(8)  | 40(2)           | H(7B)  | 7137      | 5400      | 5093       | 60              |
| N(11)  | 10540(4) | 1164(8)  | 9832(11)  | 47(2)           | H(7C)  | 7433      | 4377      | 5440       | 60              |
| N(12)  | 8212(3)  | -643(5)  | 7317(8)   | 39(2)           | H(8A)  | 6593      | 2722      | 6576       | 72              |
| N(13)  | 7987(3)  | -341(5)  | 3974(7)   | 37(2)           | H(8B)  | 6113      | 3260      | 5828       | 72              |
| N(14)  | 6678(3)  | 204(6)   | 7387(11)  | 64(3)           | H(8C)  | 6034      | 2994      | 7263       | 72              |
| Li(1)  | 7038(4)  | 2796(9)  | 1920(17)  | 29(2)           | H(10A) | 9087      | 1150      | 12821      | 60              |
| Li(2)  | 10793(5) | 4626(11) | 7053(18)  | 42(4)           | H(10B) | 9106      | 1074      | 11341      | 60              |
| Li(3)  | 6632(5)  | 4669(9)  | 7148(15)  | 35(3)           | H(10C) | 9438      | 294       | 12168      | 60              |
| As(2A) | 8910(1)  | 2752(1)  | 5247(1)   | 27(1)           | H(12A) | 8232      | -543      | 8215       | 58              |
| As(5A) | 8940(1)  | 4427(1)  | 6465(1)   | 27(1)           | H(12B) | 7944      | -184      | 6961       | 58              |
| As(6A) | 8974(1)  | 1900(1)  | 8683(1)   | 26(1)           | H(12C) | 8571      | -516      | 6949       | 58              |
| As(7A) | 8632(1)  | 3808(1)  | 8556(1)   | 25(1)           | H(13A) | 8192      | -782      | 4527       | 56              |
| As(1B) | 8918(7)  | 2759(11) | 8660(14)  | 59(4)           | H(13B) | 7611      | -581      | 3902       | 56              |
| As(2B) | 8973(5)  | 1944(10) | 5177(14)  | 48(3)           | H(13C) | 7986      | 335       | 4314       | 56              |
| As(3B) | 8674(6)  | 3729(13) | 5354(15)  | 69(5)           | H(14A) | 6843      | 862       | 7496       | 96              |
| As(4B) | 8944(7)  | 4367(13) | 7458(19)  | 69(4)           | H(14B) | 6846      | -130      | 6677       | 96              |
| H(1A)  | 8089     | 2730     | 11079     | 52              | H(14C) | 6736      | -194      | 8136       | 96              |
| H(1B)  | 8021     | 1843     | 12057     | 52              | H(1)   | 10500(40) | 570(50)   | 10190(100) | 40(30)          |
| H(1C)  | 8116     | 2957     | 12533     | 52              | H(2)   | 10290(40) | 1180(80)  | 4500(80)   | 50(30)          |
| H(2A)  | 9517     | 6832     | 3609      | 53              | H(3)   | 10570(40) | 1640(70)  | 3020(70)   | 50(30)          |
| H(2B)  | 10027    | 6103     | 3437      | 53              | H(4)   | 10610(40) | 700(40)   | 4030(100)  | 40(30)          |
| H(2C)  | 9544     | 5808     | 4363      | 53              | H(5)   | 10260(50) | 1470(100) | 10220(160) | 110(50)         |
| H(3A)  | 6303     | 2613     | 10065     | 51              | H(6)   | 10630(70) | 1450(130) | 9110(100)  | 130(70)         |

**Tabelle 54.** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>As<sub>7</sub> · 2NH<sub>3</sub>

| Atom  | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> | Atom   | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| As(1) | 27(1)           | 33(1)           | 32(1)           | -4(1)           | -8(1)           | -2(1)           | N(12)  | 35(4)           | 30(3)           | 52(5)           | -8(3)           | -6(3)           | 8(3)            |
| As(3) | 20(1)           | 30(1)           | 31(1)           | -2(1)           | 5(1)            | -3(1)           | N(13)  | 35(3)           | 32(4)           | 44(5)           | -8(3)           | -4(3)           | -3(3)           |
| As(4) | 24(1)           | 31(1)           | 51(1)           | -2(1)           | 6(1)            | 6(1)            | N(14)  | 29(4)           | 29(4)           | 134(10)         | -13(4)          | -2(4)           | 0(3)            |
| N(1)  | 30(3)           | 41(3)           | 32(4)           | 0(4)            | -6(3)           | 0(3)            | Li(1)  | 26(5)           | 31(5)           | 30(7)           | 0(6)            | 8(6)            | 1(5)            |
| N(2)  | 25(3)           | 41(4)           | 40(4)           | 3(3)            | 6(3)            | 2(3)            | Li(2)  | 25(6)           | 45(7)           | 57(11)          | 0(7)            | -3(6)           | 3(5)            |
| N(3)  | 28(3)           | 41(4)           | 34(4)           | -2(3)           | 0(3)            | -7(3)           | Li(3)  | 32(6)           | 25(6)           | 49(10)          | -4(6)           | 0(6)            | 3(5)            |
| N(4)  | 31(3)           | 41(4)           | 47(5)           | 4(3)            | 9(3)            | 4(3)            | As(2A) | 27(1)           | 33(1)           | 21(1)           | 1(1)            | 5(1)            | 1(1)            |
| N(5)  | 32(3)           | 48(4)           | 38(5)           | 1(3)            | 3(3)            | -5(3)           | As(5A) | 18(1)           | 22(1)           | 39(1)           | 6(1)            | 1(1)            | -1(1)           |
| N(6)  | 32(3)           | 51(4)           | 35(5)           | 0(4)            | 4(3)            | 1(3)            | As(6A) | 22(1)           | 31(1)           | 25(1)           | 5(1)            | -3(1)           | 0(1)            |
| N(7)  | 26(3)           | 41(4)           | 52(5)           | 4(3)            | -1(3)           | 1(3)            | As(7A) | 20(1)           | 27(1)           | 27(1)           | -7(1)           | 0(1)            | -1(1)           |
| N(8)  | 38(3)           | 46(4)           | 60(6)           | -7(4)           | 1(4)            | -3(3)           | As(1B) | 96(10)          | 58(9)           | 23(7)           | -7(6)           | -2(7)           | -30(7)          |
| N(9)  | 38(4)           | 62(6)           | 53(7)           | -11(5)          | 9(4)            | -9(4)           | As(2B) | 56(7)           | 38(8)           | 50(8)           | -8(5)           | 13(6)           | -1(5)           |
| N(10) | 27(3)           | 48(4)           | 45(5)           | 5(3)            | 0(3)            | -8(3)           | As(3B) | 81(9)           | 93(11)          | 33(8)           | 14(7)           | -3(6)           | -37(8)          |
| N(11) | 34(4)           | 46(5)           | 62(7)           | 10(5)           | -2(4)           | -8(4)           | As(4B) | 70(9)           | 88(11)          | 49(12)          | -7(8)           | -4(8)           | 13(8)           |

**Cs{(Cs, K)<sub>6</sub>(K(Si<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)}****Tabelle 55.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von Cs{(Cs, K)<sub>6</sub>(K(Si<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)}.

| Atom   | x        | y        | z        | U <sub>eq</sub> |
|--------|----------|----------|----------|-----------------|
| Cs(1)  | 5000     | 0        | 0        | 31(1)           |
| K(2A)  | 3121(18) | -404(15) | 2713(15) | 26(6)           |
| Cs(2B) | 3146(4)  | -447(4)  | 2745(4)  | 19(1)           |
| Si(3)  | 610(1)   | 2018(1)  | 774(1)   | 22(1)           |
| Si(4)  | 1986(1)  | 1986(1)  | 1986(1)  | 29(1)           |
| K(1)   | 5000     | 0        | 5000     | 63(1)           |

**Tabelle 56.** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von Cs{(Cs, K)<sub>6</sub>(K(Si<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)}.

| Atom   | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Cs(1)  | 31(1)           | 31(1)           | 31(1)           | -4(1)           | 4(1)            | -4(1)           |
| K(2A)  | 22(8)           | 24(7)           | 32(8)           | 16(5)           | -4(5)           | -2(5)           |
| Cs(2B) | 21(2)           | 16(1)           | 21(2)           | -4(1)           | -5(1)           | 4(1)            |
| Si(3)  | 23(1)           | 20(1)           | 23(1)           | 0(1)            | -1(1)           | 0(1)            |
| Si(4)  | 29(1)           | 29(1)           | 29(1)           | -6(1)           | -6(1)           | -6(1)           |
| K(1)   | 63(1)           | 63(1)           | 63(1)           | 3(2)            | 3(2)            | -3(2)           |

**Rb<sub>5</sub>[(Sn<sub>9</sub>)(OH)] · 13 2/3NH<sub>3</sub>****Tabelle 57.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von Rb<sub>5</sub>[(Sn<sub>9</sub>)(OH)] · 13 2/3NH<sub>3</sub>.

| Atom   | x        | y       | z       | U <sub>eq</sub> | Atom  | x        | y      | z        | U <sub>eq</sub> |
|--------|----------|---------|---------|-----------------|-------|----------|--------|----------|-----------------|
| Sn(1)  | 972(1)   | 2612(1) | 1507(1) | 24(1)           | N(9)  | 0        | 281(8) | 890(20)  | 134(15)         |
| Sn(2)  | 1319(1)  | 2100(1) | 2500    | 27(1)           | N(10) | 1476(17) | 267(3) | 5699(16) | 146(12)         |
| Sn(3)  | 0        | 2078(1) | 1270(1) | 27(1)           | N(11) | 3109(12) | 146(5) | 835(15)  | 122(9)          |
| Sn(4)  | 0        | 3016(1) | 2500    | 26(1)           | N(12) | 2890(20) | 395(7) | 7500     | 122(12)         |
| Sn(5)  | 3598(1)  | 748(1)  | 2500    | 24(1)           | N(13) | 5000     | 166(6) | 5590(20) | 51(9)           |
| Sn(6)  | 4080(1)  | 1270(1) | 3404(1) | 30(1)           | H(1A) | 1889     | 2001   | 5733     | 52              |
| Sn(7)  | 5000     | 746(1)  | 1137(1) | 30(1)           | H(1B) | 2253     | 2288   | 5584     | 52              |
| Sn(8)  | 5000     | 346(1)  | 2500    | 30(1)           | H(1C) | 1513     | 2194   | 5118     | 52              |
| Sn(9)  | 0        | 649(1)  | 7500    | 33(1)           | H(2A) | 2349     | 1462   | 805      | 56              |
| Sn(10) | 936(1)   | 1047(1) | 6443(1) | 40(1)           | H(2B) | 1719     | 1683   | 603      | 56              |
| Sn(11) | 0        | 1603(1) | 6388(1) | 36(1)           | H(2C) | 1729     | 1407   | 157      | 56              |
| Sn(12) | 1397(1)  | 1533(1) | 7500    | 43(1)           | H(3A) | 2959     | 2115   | 1606     | 56              |
| Rb(1)  | 3249(1)  | 2659(1) | 2500    | 26(1)           | H(3B) | 3637     | 1933   | 1280     | 56              |
| Rb(2)  | 5000     | 2557(1) | 800(1)  | 28(1)           | H(3C) | 3327     | 2180   | 800      | 56              |
| Rb(3)  | 1754(1)  | 1301(1) | 2500    | 26(1)           | H(4A) | 1141     | 636    | 982      | 63              |
| Rb(4)  | 0        | 687(1)  | 2500    | 30(1)           | H(4B) | 1875     | 733    | 1452     | 63              |
| Rb(5)  | 5000     | 2020(1) | 2500    | 34(1)           | H(4C) | 1620     | 890    | 709      | 63              |
| Rb(6)  | 0        | 1271(1) | 795(1)  | 30(1)           | H(5A) | 3607     | 1695   | 6260     | 80              |
| Rb(7)  | 3267(1)  | 1046(1) | 7500    | 51(1)           | H(5B) | 2840     | 1521   | 6189     | 80              |
| Rb(8)  | 5000     | 1177(1) | 5812(1) | 63(1)           | H(5C) | 3445     | 1529   | 5509     | 80              |
| Rb(9)  | 5000     | 511(1)  | 7094(3) | 77(2)           | H(7A) | 3465     | 608    | 5772     | 105             |
| O(1)   | 5000     | 2602(3) | 2500    | 24(4)           | H(7B) | 3431     | 845    | 5172     | 105             |
| O(2)   | 0        | 1269(3) | 2500    | 18(3)           | H(7C) | 2766     | 815    | 5791     | 105             |
| O(3)   | 5000     | 1073(3) | 7500    | 18(3)           | H(2)  | 0        | 1454   | 2500     | 75              |
| N(1)   | 1773(6)  | 2186(2) | 5608(6) | 35(2)           | H(3)  | 5000     | 1258   | 7500     | 75              |
| N(2)   | 1816(6)  | 1492(2) | 646(7)  | 37(3)           | H(1)  | 5000     | 2735   | 2500     | 75              |
| N(3)   | 3435(6)  | 2115(2) | 1309(7) | 37(3)           | H(4)  | 1778     | 439    | 5506     | 70(50)          |
| N(4)   | 1435(7)  | 791(2)  | 1149(7) | 42(3)           | H(5)  | 1685     | 110    | 5562     | 30(30)          |
| N(5)   | 3388(8)  | 1531(3) | 6058(8) | 53(3)           | H(6)  | 1089     | 256    | 6026     | 50(40)          |
| N(6)   | 5000     | 1914(4) | 203(11) | 48(4)           | H(7)  | 3356     | 44     | 0        | 150(80)         |
| N(7)   | 3318(9)  | 794(3)  | 5693(9) | 70(4)           | H(8)  | 2742     | 254    | 994      | 20(30)          |
| N(8)   | 1366(17) | 194(6)  | 2500    | 104(10)         | H(9)  | 2831     | 0      | 0        | 400(400)        |

**Tabelle 58.** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von Rb<sub>5</sub>[(Sn<sub>9</sub>)(OH)] · 13 2/3NH<sub>3</sub>.

| Atom   | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> | Atom  | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn(1)  | 23(1)           | 26(1)           | 24(1)           | 3(1)            | 4(1)            | 0(1)            | Rb(8) | 40(1)           | 130(2)          | 19(1)           | -10(1)          | 0               | 0               |
| Sn(2)  | 27(1)           | 26(1)           | 28(1)           | 0               | 0               | 8(1)            | Rb(9) | 165(5)          | 24(2)           | 42(2)           | -2(2)           | 0               | 0               |
| Sn(3)  | 31(1)           | 25(1)           | 25(1)           | -6(1)           | 0               | 0               | O(1)  | 35(8)           | 18(8)           | 19(9)           | 0               | 0               | 0               |
| Sn(4)  | 30(1)           | 19(1)           | 30(1)           | 0               | 0               | 0               | O(2)  | 28(7)           | 14(7)           | 11(7)           | 0               | 0               | 0               |
| Sn(5)  | 21(1)           | 22(1)           | 30(1)           | 0               | 0               | -4(1)           | O(3)  | 18(7)           | 16(7)           | 21(8)           | 0               | 0               | 0               |
| Sn(6)  | 24(1)           | 28(1)           | 37(1)           | -13(1)          | 2(1)            | 3(1)            | N(1)  | 33(5)           | 43(6)           | 28(6)           | -1(5)           | 0(5)            | 4(5)            |
| Sn(7)  | 36(1)           | 37(1)           | 17(1)           | -5(1)           | 0               | 0               | N(2)  | 34(5)           | 42(6)           | 35(6)           | 11(5)           | -1(5)           | -10(5)          |
| Sn(8)  | 32(1)           | 15(1)           | 42(1)           | 0               | 0               | 0               | N(3)  | 39(5)           | 46(6)           | 27(6)           | -7(5)           | 1(5)            | 0(5)            |
| Sn(9)  | 51(1)           | 18(1)           | 30(1)           | 0               | 0               | 0               | N(4)  | 49(6)           | 38(6)           | 38(6)           | 1(5)            | 3(5)            | 5(5)            |
| Sn(10) | 48(1)           | 28(1)           | 43(1)           | -3(1)           | 21(1)           | 6(1)            | N(5)  | 64(8)           | 51(7)           | 46(8)           | -10(6)          | 4(7)            | -16(6)          |
| Sn(11) | 56(1)           | 23(1)           | 29(1)           | 6(1)            | 0               | 0               | N(6)  | 37(8)           | 59(12)          | 49(11)          | 16(9)           | 0               | 0               |
| Sn(12) | 27(1)           | 35(1)           | 66(1)           | 0               | 0               | -9(1)           | N(7)  | 93(10)          | 53(8)           | 64(10)          | -12(8)          | 36(8)           | -23(8)          |
| Rb(1)  | 22(1)           | 30(1)           | 27(1)           | 0               | 0               | 0(1)            | N(8)  | 94(17)          | 89(18)          | 130(20)         | 0               | 0               | 66(16)          |
| Rb(2)  | 30(1)           | 35(1)           | 20(1)           | 2(1)            | 0               | 0               | N(9)  | 73(15)          | 160(30)         | 170(30)         | -130(30)        | 0               | 0               |
| Rb(3)  | 22(1)           | 28(1)           | 29(1)           | 0               | 0               | 1(1)            | N(10) | 240(30)         | 34(8)           | 160(20)         | -19(12)         | 140(20)         | 2(13)           |
| Rb(4)  | 34(1)           | 25(1)           | 31(1)           | 0               | 0               | 0               | N(11) | 100(13)         | 113(16)         | 150(20)         | -90(16)         | -29(14)         | -10(12)         |
| Rb(5)  | 30(1)           | 19(1)           | 54(2)           | 0               | 0               | 0               | N(12) | 200(30)         | 100(20)         | 63(16)          | 0               | 0               | -100(20)        |
| Rb(6)  | 31(1)           | 40(1)           | 19(1)           | 2(1)            | 0               | 0               | N(13) | 80(20)          | 16(15)          | 60(20)          | 9(16)           | 0               | 0               |
| Rb(7)  | 28(1)           | 83(2)           | 44(1)           | 0               | 0               | 10(1)           |       |                 |                 |                 |                 |                 |                 |

**[(Rb@18-Krone-6)(Rb@[2.2.2]-crypt)Rb<sub>2</sub>]Sn<sub>9</sub> · 5NH<sub>3</sub>**

**Tabelle 59.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von [(Rb@18-Krone-6)(Rb@[2.2.2]-crypt)Rb<sub>2</sub>]Sn<sub>9</sub> · 5NH<sub>3</sub>.

| Atom   | x         | y       | z       | U <sub>eq</sub> | Atom   | x         | y        | z       | U <sub>eq</sub> | Atom   | x     | y     | z    | U <sub>eq</sub> |
|--------|-----------|---------|---------|-----------------|--------|-----------|----------|---------|-----------------|--------|-------|-------|------|-----------------|
| Sn(1)  | 11390(1)  | 7638(1) | 924(1)  | 40(1)           | C(15)  | 17568(9)  | 6899(7)  | 2371(3) | 40(2)           | H(8B)  | 3921  | -150  | 515  | 51              |
| Sn(2)  | 10133(1)  | 6063(1) | 686(1)  | 39(1)           | C(16)  | 12765(10) | 4324(7)  | 3040(3) | 41(2)           | H(9A)  | 2499  | 1033  | 570  | 50              |
| Sn(3)  | 9775(1)   | 6839(1) | 1455(1) | 35(1)           | C(17)  | 12482(10) | 7377(7)  | 3070(3) | 46(3)           | H(9B)  | 3008  | 1152  | 976  | 50              |
| Sn(4)  | 12863(1)  | 6963(1) | 1537(1) | 39(1)           | C(18)  | 7344(10)  | 2755(7)  | 1571(3) | 42(2)           | H(10A) | 4015  | 3183  | 1148 | 47              |
| Sn(5)  | 13075(1)  | 6201(1) | 763(1)  | 41(1)           | C(19)  | 5677(10)  | -1097(6) | 1379(3) | 43(2)           | H(10B) | 3926  | 2184  | 1248 | 47              |
| Sn(6)  | 9670(1)   | 4952(1) | 1330(1) | 43(1)           | C(20)  | 4025(12)  | 2398(7)  | 699(3)  | 52(3)           | H(11A) | 17178 | 8165  | 2279 | 51              |
| Sn(7)  | 11288(1)  | 5678(1) | 1901(1) | 43(1)           | C(21)  | 10067(9)  | 497(8)   | 1044(3) | 42(2)           | H(11B) | 16305 | 7528  | 2047 | 51              |
| Sn(8)  | 13330(1)  | 5110(1) | 1437(1) | 44(1)           | C(22)  | 14863(10) | 8286(7)  | 2488(3) | 43(2)           | H(12A) | 5515  | 1779  | -207 | 52              |
| Sn(9)  | 11707(1)  | 4541(1) | 833(1)  | 45(1)           | C(23)  | 8992(9)   | 1785(7)  | 1595(3) | 45(3)           | H(12B) | 5764  | 2300  | 162  | 52              |
| Rb(10) | 14284(1)  | 5983(1) | 2416(1) | 32(1)           | C(24)  | 11776(10) | 6574(7)  | 3013(3) | 43(2)           | H(13A) | 5562  | 2477  | 1688 | 53              |
| Rb(11) | 6643(1)   | 925(1)  | 950(1)  | 31(1)           | C(25)  | 9279(9)   | 844(7)   | 1635(3) | 44(2)           | H(13B) | 5748  | 3441  | 1550 | 53              |
| Rb(12) | 8141(1)   | 4506(1) | 187(1)  | 63(1)           | C(26)  | 16957(10) | 4620(7)  | 2237(3) | 44(2)           | H(14A) | 5048  | -1228 | 858  | 55              |
| O(7)   | 5633(6)   | 2577(4) | 1145(2) | 40(2)           | C(27)  | 4311(10)  | 1429(7)  | 201(3)  | 45(2)           | H(14B) | 3971  | -1303 | 1149 | 55              |
| O(1)   | 15801(6)  | 7657(4) | 2560(2) | 36(1)           | C(28)  | 11907(9)  | 5068(6)  | 3018(3) | 40(2)           | H(15A) | 18297 | 6926  | 2213 | 48              |
| O(8)   | 6817(6)   | -752(4) | 1271(2) | 35(1)           | C(29)  | 8975(9)   | -564(7)  | 1388(3) | 42(2)           | H(15B) | 17862 | 6935  | 2626 | 48              |
| O(5)   | 16047(7)  | 4448(4) | 2506(2) | 40(2)           | C(30)  | 13998(1)  | 8273(1)  | 2790(1) | 44(2)           | H(16A) | 13239 | 4335  | 3273 | 50              |
| O(4)   | 13601(7)  | 4384(4) | 2740(2) | 43(2)           | Rb(13) | 6552(1)   | 6162(1)  | 1030(1) | 64(1)           | H(16B) | 12291 | 3781  | 3026 | 50              |
| O(3)   | 12574(6)  | 5852(4) | 3046(2) | 38(2)           | Rb(14) | 6372(1)   | 6277(1)  | 1309(1) | 79(6)           | H(17A) | 11907 | 7871  | 3072 | 56              |
| O(6)   | 16911(6)  | 6118(4) | 2311(2) | 42(2)           | H(3A)  | 9038      | 3111     | 853     | 114             | H(17B) | 12933 | 7357  | 3306 | 56              |
| O(9)   | 8881(6)   | 870(4)  | 522(2)  | 38(2)           | H(3B)  | 8773      | 2532     | 541     | 114             | H(18A) | 7784  | 3102  | 1389 | 50              |
| O(10)  | 7691(6)   | 1896(5) | 1541(2) | 42(2)           | H(3C)  | 7744      | 2838     | 769     | 114             | H(18B) | 7577  | 2973  | 1814 | 50              |
| O(11)  | 4442(6)   | -106(4) | 1035(2) | 35(1)           | H(4A)  | 7074      | 8281     | 779     | 101             | H(19A) | 5403  | -803  | 1601 | 52              |
| O(12)  | 6482(7)   | 1130(4) | 164(2)  | 39(2)           | H(4B)  | 7333      | 7808     | 440     | 101             | H(19B) | 5780  | -1714 | 1435 | 52              |
| O(2)   | 13350(7)  | 7474(4) | 2781(2) | 43(2)           | H(4C)  | 8308      | 7883     | 728     | 101             | H(20A) | 3143  | 2538  | 649  | 63              |
| N(1)   | 4242(8)   | 1493(5) | 601(2)  | 35(2)           | H(6A)  | 5206      | 4605     | 817     | 127             | H(20B) | 4532  | 2768  | 543  | 63              |
| N(2)   | 9076(7)   | 352(5)  | 1297(2) | 35(2)           | H(6B)  | 6231      | 3969     | 821     | 127             | H(21A) | 10798 | 157   | 1123 | 50              |
| N(3)   | 8484(13)  | 2982(8) | 672(3)  | 76(3)           | H(6C)  | 5589      | 4196     | 474     | 127             | H(21B) | 10304 | 1110  | 1055 | 50              |
| N(4)   | 7480(11)  | 7826(7) | 683(3)  | 67(3)           | H(7A)  | 5575      | 5958     | 138     | 120             | H(22A) | 14417 | 8153  | 2258 | 52              |
| N(5)   | 8930(11)  | 7595(9) | -120(3) | 76(3)           | H(7B)  | 6739      | 5924     | -69     | 120             | H(22B) | 15242 | 8861  | 2467 | 52              |
| N(6)   | 5861(13)  | 4400(7) | 692(4)  | 85(4)           | H(7C)  | 6452      | 6692     | 151     | 120             | H(23A) | 9272  | 2096  | 1816 | 54              |
| N(7)   | 6389(13)  | 6112(8) | 138(3)  | 80(4)           | H(1A)  | 8299      | 138      | 102     | 52              | H(23B) | 9439  | 2023  | 1387 | 54              |
| C(1)   | 8604(10)  | 730(7)  | 140(3)  | 43(2)           | H(1B)  | 9367      | 805      | -1      | 52              | H(24A) | 11116 | 6533  | 3195 | 52              |
| C(2)   | 9754(10)  | 273(7)  | 661(3)  | 44(2)           | H(2A)  | 10512     | 286      | 515     | 53              | H(24B) | 11377 | 6578  | 2770 | 52              |
| C(3)   | 15223(11) | 3780(6) | 2406(3) | 45(3)           | H(2B)  | 9403      | -313     | 648     | 53              | H(25A) | 10154 | 777   | 1716 | 52              |
| C(4)   | 7647(9)   | 1352(7) | 14(2)   | 37(2)           | H(3A)  | 15697     | 3249     | 2361    | 54              | H(25B) | 8751  | 600   | 1825 | 52              |
| C(5)   | 7776(9)   | -840(7) | 1535(3) | 42(2)           | H(3B)  | 14770     | 3936     | 2180    | 54              | H(26A) | 16538 | 4715  | 1999 | 53              |
| C(6)   | 14326(12) | 3631(7) | 2700(3) | 48(3)           | H(4A)  | 7885      | 1938     | 91      | 45              | H(26B) | 17513 | 4119  | 2214 | 53              |
| C(7)   | 17698(9)  | 5386(7) | 2337(3) | 42(2)           | H(4B)  | 7581      | 1342     | -254    | 45              | H(27A) | 3642  | 1780  | 89   | 54              |
| C(8)   | 3563(9)   | 31(7)   | 747(3)  | 43(2)           | H(5A)  | 7835      | -1446    | 1612    | 50              | H(27B) | 4172  | 825   | 127  | 54              |
| C(9)   | 3234(9)   | 958(7)  | 732(3)  | 41(2)           | H(5B)  | 7582      | -488     | 1749    | 50              | H(28A) | 11441 | 5052  | 2784 | 48              |
| C(10)  | 4330(10)  | 2605(7) | 1088(3) | 39(2)           | H(6A)  | 13784     | 3138     | 2638    | 58              | H(28B) | 11302 | 5032  | 3215 | 48              |
| C(11)  | 16711(10) | 7619(7) | 2287(3) | 43(2)           | H(6B)  | 14776     | 3500     | 2929    | 58              | H(29A) | 9638  | -706  | 1567 | 50              |
| C(12)  | 5558(10)  | 1729(7) | 60(3)   | 43(2)           | H(7A)  | 18035     | 5327     | 2587    | 51              | H(29B) | 9133  | -903  | 1167 | 50              |
| C(13)  | 5998(10)  | 2838(7) | 1511(3) | 44(2)           | H(7B)  | 18401     | 5450     | 2171    | 51              | H(30A) | 14459 | 8335  | 3023 | 53              |
| C(14)  | 4732(10)  | -986(6) | 1086(3) | 46(3)           | H(8A)  | 2810      | -315     | 788     | 51              | H(30B) | 13403 | 8754  | 2766 | 53              |

**Tabelle 60.** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  
 $[(\text{Rb@18-Krone-6})(\text{Rb@[2.2.2]-crypt})\text{Rb}_2]\text{Sn}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ .

| Atom   | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> | Atom   | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Sn(1)  | 42(1)           | 37(1)           | 41(1)           | 10(1)           | 4(1)            | 0(1)            | C(2)   | 43(6)           | 52(6)           | 38(5)           | -3(5)           | 6(4)            | 4(5)            |
| Sn(2)  | 42(1)           | 46(1)           | 29(1)           | -3(1)           | -4(1)           | 6(1)            | C(3)   | 65(7)           | 31(5)           | 40(5)           | -7(4)           | -13(5)          | 0(5)            |
| Sn(3)  | 41(1)           | 33(1)           | 31(1)           | 0(1)            | 6(1)            | 4(1)            | C(4)   | 30(5)           | 60(6)           | 22(4)           | -5(4)           | -3(4)           | -4(4)           |
| Sn(4)  | 51(1)           | 33(1)           | 33(1)           | 1(1)            | -5(1)           | -6(1)           | C(5)   | 32(5)           | 48(6)           | 45(6)           | 15(5)           | -2(4)           | 8(4)            |
| Sn(5)  | 36(1)           | 54(1)           | 33(1)           | 0(1)            | 6(1)            | 3(1)            | C(6)   | 71(8)           | 33(5)           | 41(6)           | -3(4)           | -13(5)          | -2(5)           |
| Sn(6)  | 52(1)           | 34(1)           | 42(1)           | -1(1)           | 4(1)            | -8(1)           | C(7)   | 34(5)           | 50(6)           | 43(6)           | -11(5)          | -1(4)           | 7(4)            |
| Sn(7)  | 38(1)           | 59(1)           | 32(1)           | 10(1)           | -1(1)           | -2(1)           | C(8)   | 32(5)           | 54(6)           | 42(6)           | 5(5)            | -13(4)          | -6(5)           |
| Sn(8)  | 52(1)           | 41(1)           | 38(1)           | -5(1)           | -8(1)           | 13(1)           | C(9)   | 31(5)           | 52(6)           | 40(5)           | 4(5)            | -5(4)           | -1(4)           |
| Sn(9)  | 47(1)           | 41(1)           | 46(1)           | -13(1)          | -5(1)           | 8(1)            | C(10)  | 44(6)           | 44(6)           | 29(5)           | 0(4)            | 3(4)            | 12(4)           |
| Rb(10) | 34(1)           | 32(1)           | 31(1)           | 0(1)            | 0(1)            | 0(1)            | C(11)  | 41(6)           | 53(6)           | 33(5)           | 3(4)            | 2(4)            | -6(5)           |
| Rb(11) | 34(1)           | 32(1)           | 26(1)           | -1(1)           | 2(1)            | 1(1)            | C(12)  | 56(7)           | 47(6)           | 26(5)           | 3(4)            | 0(4)            | 5(5)            |
| Rb(12) | 67(1)           | 78(1)           | 43(1)           | 1(1)            | 7(1)            | -16(1)          | C(13)  | 52(6)           | 46(6)           | 36(5)           | -15(4)          | 10(5)           | -1(5)           |
| O(7)   | 39(4)           | 44(4)           | 38(4)           | -2(3)           | 7(3)            | 1(3)            | C(14)  | 38(6)           | 31(5)           | 69(7)           | 7(5)            | -10(5)          | -2(4)           |
| O(1)   | 40(4)           | 38(3)           | 29(3)           | 8(3)            | -1(3)           | 6(3)            | C(15)  | 35(5)           | 49(6)           | 36(5)           | -7(4)           | 11(4)           | -10(4)          |
| O(8)   | 27(3)           | 46(4)           | 33(3)           | 6(3)            | 1(3)            | 7(3)            | C(16)  | 51(6)           | 41(5)           | 31(5)           | 4(4)            | 2(4)            | -11(5)          |
| O(5)   | 50(4)           | 33(3)           | 36(4)           | -3(3)           | 0(3)            | -3(3)           | C(17)  | 49(6)           | 47(6)           | 44(6)           | -11(5)          | 16(5)           | 15(5)           |
| O(4)   | 52(4)           | 39(4)           | 38(4)           | 1(3)            | 8(3)            | 2(3)            | C(18)  | 49(6)           | 42(6)           | 35(5)           | -10(4)          | 2(4)            | -9(5)           |
| O(3)   | 33(3)           | 44(4)           | 37(4)           | -1(3)           | 5(3)            | -4(3)           | C(19)  | 43(6)           | 35(5)           | 52(6)           | 12(5)           | 16(5)           | -1(4)           |
| O(6)   | 37(4)           | 35(4)           | 55(4)           | -8(3)           | 8(3)            | -2(3)           | C(20)  | 69(8)           | 42(6)           | 46(6)           | 2(5)            | 14(6)           | 17(5)           |
| O(9)   | 40(4)           | 49(4)           | 26(3)           | -6(3)           | 0(3)            | 4(3)            | C(21)  | 31(5)           | 63(7)           | 30(5)           | -8(5)           | -1(4)           | 6(5)            |
| O(10)  | 40(4)           | 45(4)           | 42(4)           | -15(3)          | 3(3)            | -5(3)           | C(22)  | 50(6)           | 39(5)           | 40(5)           | 4(4)            | -8(5)           | -5(5)           |
| O(11)  | 28(3)           | 36(3)           | 42(4)           | 3(3)            | 1(3)            | 1(3)            | C(23)  | 34(5)           | 63(7)           | 39(5)           | -12(5)          | 3(4)            | -15(5)          |
| O(12)  | 49(4)           | 42(4)           | 27(3)           | 5(3)            | 2(3)            | -2(3)           | C(24)  | 41(6)           | 53(6)           | 37(5)           | -8(5)           | 2(4)            | 4(5)            |
| O(2)   | 55(4)           | 32(4)           | 42(4)           | -4(3)           | 10(3)           | -2(3)           | C(25)  | 25(5)           | 72(7)           | 33(5)           | -6(5)           | -1(4)           | -8(5)           |
| N(1)   | 42(5)           | 36(4)           | 27(4)           | 1(3)            | -1(3)           | 6(3)            | C(26)  | 53(7)           | 47(6)           | 32(5)           | -5(4)           | 4(5)            | 16(5)           |
| N(2)   | 30(4)           | 47(5)           | 28(4)           | -1(3)           | -5(3)           | 3(3)            | C(27)  | 51(6)           | 50(6)           | 35(5)           | -1(5)           | -3(5)           | 14(5)           |
| N(3) 1 | 00(9)           | 82(8)           | 46(6)           | -18(6)          | -1(6)           | -3(7)           | C(28)  | 39(5)           | 45(6)           | 38(5)           | 4(4)            | 2(4)            | -13(4)          |
| N(4)   | 64(7)           | 72(7)           | 66(7)           | -18(6)          | -13(5)          | 19(6)           | C(29)  | 31(5)           | 57(6)           | 37(5)           | 9(5)            | -6(4)           | 15(4)           |
| N(5)   | 58(7)           | 109(10)         | 60(7)           | 14(7)           | 7(5)            | 32(7)           | C(30)  | 49(6)           | 33(5)           | 49(6)           | -4(4)           | -15(5)          | 3(4)            |
| N(6)   | 94(10)          | 55(7)           | 107(10)         | -6(7)           | 41(8)           | -6(6)           | Rb(13) | 40(1)           | 71(1)           | 81(1)           | 3(1)            | -9(1)           | -4(1)           |
| N(7)   | 85(9)           | 80(8)           | 75(8)           | 10(7)           | 19(7)           | 11(7)           | Rb(14) | 35(5)           | 75(7)           | 128(15)         | -27(7)          | -2(6)           | 17(5)           |
| C(1)   | 43(6)           | 55(6)           | 32(5)           | -14(4)          | 9(4)            | -8(5)           |        |                 |                 |                 |                 |                 |                 |

**(Rb@[2.2.2]-crypt)<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>****Tabelle 61.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von (Rb@[2.2.2]-crypt)<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>.

| Atom  | x        | y        | z        | U <sub>eq</sub> |
|-------|----------|----------|----------|-----------------|
| Rb(1) | 6667     | 3333     | 4618(1)  | 51(1)           |
| Sn(2) | 10000    | 10000    | 3515(1)  | 87(1)           |
| Sn(3) | 10000    | 11510(2) | 2500     | 87(1)           |
| O(1)  | 7268(10) | 1622(9)  | 5247(4)  | 55(2)           |
| N(2)  | 6667     | 3333     | 5991(10) | 56(5)           |
| O(3)  | 4601(10) | 3468(9)  | 3996(4)  | 53(2)           |
| N(4)  | 6667     | 3333     | 3264(9)  | 61(6)           |
| C(1)  | 7336(16) | 2638(16) | 6174(7)  | 56(3)           |
| C(2)  | 6932(16) | 1351(15) | 5867(6)  | 54(3)           |
| C(3)  | 3358(16) | 2661(16) | 4290(8)  | 63(4)           |
| C(4)  | 7976(16) | 4182(19) | 3075(7)  | 71(5)           |
| C(5)  | 3388(15) | 2985(15) | 4935(8)  | 58(4)           |
| C(6)  | 4487(17) | 3170(19) | 3355(7)  | 68(4)           |
| H(1A) | 7204     | 2473     | 6612     | 67              |
| H(1B) | 8288     | 3223     | 6108     | 67              |
| H(2A) | 7396     | 927      | 6048     | 65              |
| H(2B) | 5976     | 752      | 5912     | 65              |
| H(3A) | 3114     | 1728     | 4251     | 76              |
| H(3B) | 2674     | 2775     | 4086     | 76              |
| H(4A) | 7969     | 4295     | 2635     | 85              |
| H(4B) | 8489     | 3741     | 3156     | 85              |
| H(5A) | 2507     | 2440     | 5114     | 69              |
| H(5B) | 3640     | 3919     | 4980     | 69              |
| H(6A) | 3955     | 3502     | 3158     | 82              |
| H(6B) | 4037     | 2208     | 3296     | 82              |

**Tabelle 62.** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von (Rb@[2.2.2]-crypt)<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>.

| Atom  | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Rb(1) | 54(1)           | 54(1)           | 45(1)           | 0               | 0               | 27(1)           |
| Sn(2) | 80(1)           | 80(1)           | 100(2)          | 0               | 0               | 40(1)           |
| Sn(3) | 95(1)           | 67(1)           | 108(2)          | 19(1)           | 37(1)           | 47(1)           |
| O(1)  | 57(6)           | 52(6)           | 50(6)           | 2(4)            | 2(5)            | 23(5)           |
| N(2)  | 60(7)           | 60(7)           | 50(12)          | 0               | 0               | 30(4)           |
| O(3)  | 61(6)           | 56(6)           | 43(6)           | -3(4)           | 0(5)            | 29(5)           |
| N(4)  | 72(9)           | 72(9)           | 40(11)          | 0               | 0               | 36(4)           |
| C(1)  | 61(9)           | 64(9)           | 51(8)           | 12(8)           | 6(7)            | 39(7)           |
| C(2)  | 69(9)           | 57(8)           | 43(8)           | -1(7)           | -2(7)           | 37(7)           |
| C(3)  | 67(10)          | 60(9)           | 67(11)          | 8(8)            | -8(8)           | 36(8)           |
| C(4)  | 65(10)          | 94(12)          | 45(9)           | -5(9)           | 3(7)            | 33(9)           |
| C(5)  | 50(8)           | 59(9)           | 73(11)          | 1(8)            | -5(7)           | 34(7)           |
| C(6)  | 67(10)          | 94(13)          | 52(10)          | -5(9)           | -2(8)           | 47(10)          |



**Tabelle 64.** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $(\text{K@[2.2.2]-crypt})_2\text{Si}_5 \cdot 4\text{NH}_3$ .

| Atom  | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> | Atom  | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| K(1)  | 30(1)           | 34(1)           | 33(1)           | 18(1)           | 6(1)            | 5(1)            | C(14) | 47(2)           | 79(3)           | 50(3)           | 39(3)           | 0(2)            | -5(2)           |
| K(2)  | 42(1)           | 33(1)           | 39(1)           | 20(1)           | 10(1)           | 6(1)            | C(15) | 33(2)           | 45(2)           | 85(4)           | 26(3)           | 7(2)            | 12(2)           |
| Si(1) | 49(1)           | 51(1)           | 61(1)           | 26(1)           | 5(1)            | 4(1)            | C(16) | 83(4)           | 139(7)          | 50(3)           | 49(4)           | -11(3)          | -67(5)          |
| Si(2) | 60(1)           | 69(1)           | 60(1)           | 40(1)           | 11(1)           | 3(1)            | C(17) | 52(3)           | 73(3)           | 97(4)           | 58(3)           | 39(3)           | 21(2)           |
| Si(3) | 45(1)           | 51(1)           | 52(1)           | 18(1)           | 10(1)           | 8(1)            | C(18) | 177(8)          | 94(5)           | 32(3)           | 27(3)           | 0(4)            | -58(6)          |
| Si(4) | 53(1)           | 41(1)           | 67(1)           | 26(1)           | 10(1)           | 8(1)            | C(19) | 48(3)           | 95(4)           | 76(4)           | 62(3)           | 11(2)           | -4(3)           |
| Si(5) | 43(1)           | 52(1)           | 61(1)           | 26(1)           | 12(1)           | 9(1)            | C(20) | 195(9)          | 67(4)           | 85(5)           | 33(4)           | 93(6)           | 11(5)           |
| O(1)  | 38(1)           | 46(2)           | 52(2)           | 32(2)           | 12(1)           | 10(1)           | C(21) | 56(3)           | 58(3)           | 40(2)           | 23(2)           | -2(2)           | -11(2)          |
| O(2)  | 50(2)           | 34(1)           | 53(2)           | 23(1)           | 15(1)           | 4(1)            | C(22) | 37(2)           | 107(5)          | 65(4)           | 44(4)           | -3(2)           | -4(3)           |
| O(3)  | 51(2)           | 39(2)           | 47(2)           | 19(1)           | 17(1)           | 5(1)            | C(23) | 102(5)          | 104(5)          | 74(4)           | 50(4)           | 45(4)           | 79(4)           |
| O(4)  | 77(2)           | 59(2)           | 36(2)           | 27(2)           | 0(2)            | -14(2)          | C(24) | 38(3)           | 98(5)           | 151(8)          | -35(5)          | -22(4)          | 1(3)            |
| O(5)  | 44(2)           | 36(1)           | 45(2)           | 15(1)           | 9(1)            | 6(1)            | C(25) | 46(3)           | 161(7)          | 150(7)          | 134(6)          | 16(4)           | 25(3)           |
| O(6)  | 47(2)           | 134(4)          | 84(3)           | 86(3)           | 30(2)           | 29(2)           | C(26) | 211(9)          | 31(3)           | 44(3)           | 14(2)           | 5(5)            | 23(4)           |
| O(7)  | 40(2)           | 52(2)           | 85(2)           | 44(2)           | 19(2)           | 15(1)           | C(27) | 63(3)           | 119(5)          | 58(3)           | 53(4)           | 17(3)           | 47(3)           |
| O(8)  | 55(2)           | 45(2)           | 36(2)           | 19(1)           | 11(1)           | -7(1)           | C(28) | 44(2)           | 43(2)           | 76(3)           | 22(2)           | 20(2)           | 15(2)           |
| O(9)  | 63(2)           | 93(3)           | 99(3)           | 80(3)           | 39(2)           | 40(2)           | C(29) | 86(4)           | 51(3)           | 61(3)           | 29(3)           | -31(3)          | -14(3)          |
| O(10) | 109(3)          | 48(2)           | 36(2)           | 12(2)           | 10(2)           | 44(2)           | C(30) | 39(3)           | 77(4)           | 225(10)         | 99(5)           | 24(4)           | 19(3)           |
| O(11) | 43(2)           | 50(2)           | 72(2)           | 3(2)            | -12(2)          | 9(1)            | C(31) | 169(7)          | 50(3)           | 40(3)           | 11(3)           | 13(4)           | 54(4)           |
| O(12) | 114(3)          | 55(2)           | 37(2)           | 24(2)           | -7(2)           | -29(2)          | C(32) | 32(3)           | 81(4)           | 283(12)         | 110(6)          | 38(4)           | 18(3)           |
| C(1)  | 72(3)           | 46(2)           | 31(2)           | 12(2)           | 16(2)           | -15(2)          | C(33) | 115(6)          | 75(4)           | 63(4)           | 30(3)           | 2(4)            | -33(4)          |
| C(2)  | 64(3)           | 55(3)           | 80(4)           | 48(3)           | 31(3)           | 22(2)           | C(34) | 49(3)           | 139(6)          | 77(4)           | 37(4)           | 25(3)           | -29(4)          |
| C(3)  | 32(2)           | 54(3)           | 70(3)           | 35(2)           | 9(2)            | 7(2)            | C(35) | 43(3)           | 170(8)          | 200(9)          | 152(8)          | 31(4)           | 17(4)           |
| C(4)  | 41(2)           | 113(5)          | 61(3)           | 58(3)           | 7(2)            | -10(3)          | C(36) | 81(5)           | 357(18)         | 237(13)         | 256(14)         | 78(7)           | 69(8)           |
| C(5)  | 62(3)           | 61(3)           | 52(3)           | 31(2)           | 14(2)           | 27(2)           | N(1)  | 38(2)           | 40(2)           | 57(2)           | 22(2)           | 6(2)            | 8(2)            |
| C(6)  | 55(2)           | 45(2)           | 41(2)           | 22(2)           | -2(2)           | -7(2)           | N(2)  | 29(2)           | 50(2)           | 84(3)           | 39(2)           | 11(2)           | 4(2)            |
| C(7)  | 58(3)           | 56(3)           | 71(3)           | 48(3)           | 20(2)           | 20(2)           | N(3)  | 38(2)           | 70(3)           | 46(2)           | 31(2)           | 11(2)           | 7(2)            |
| C(8)  | 58(3)           | 32(2)           | 49(3)           | 12(2)           | 7(2)            | 11(2)           | N(4)  | 66(3)           | 60(3)           | 120(5)          | 41(3)           | 40(3)           | 23(2)           |
| C(9)  | 42(2)           | 49(2)           | 60(3)           | 30(2)           | 13(2)           | -1(2)           | N(5)  | 73(3)           | 66(3)           | 66(3)           | 11(2)           | 25(3)           | -2(2)           |
| C(10) | 41(2)           | 47(2)           | 74(4)           | 29(3)           | -15(2)          | -6(2)           | N(6)  | 63(3)           | 86(3)           | 93(4)           | 66(3)           | 18(3)           | 0(2)            |
| C(11) | 99(4)           | 31(2)           | 57(3)           | 27(2)           | 17(3)           | 17(2)           | N(7)  | 75(3)           | 198(7)          | 147(6)          | 137(6)          | 62(4)           | 52(4)           |
| C(12) | 69(3)           | 54(3)           | 57(3)           | 36(2)           | 8(3)            | -11(2)          | N(8)  | 92(4)           | 155(7)          | 113(5)          | 42(5)           | -4(4)           | -30(4)          |
| C(13) | 78(3)           | 37(2)           | 52(3)           | 16(2)           | 36(3)           | 1(2)            |       |                 |                 |                 |                 |                 |                 |

**Rb<sub>4</sub>Si<sub>9</sub> · 5NH<sub>3</sub>****Tabelle 65.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von Rb<sub>4</sub>Si<sub>9</sub> · 5NH<sub>3</sub>.

| Atom  | x         | y         | z       | U <sub>eq</sub> | Atom  | x         | y         | z       | U <sub>eq</sub> |
|-------|-----------|-----------|---------|-----------------|-------|-----------|-----------|---------|-----------------|
| Rb(1) | 7067(1)   | 3098(1)   | 1054(1) | 34(1)           | H(1)  | 11328     | 6561      | -52     | 11              |
| Rb(2) | 9867(2)   | -451(1)   | 1259(1) | 37(1)           | H(2)  | 11947     | 7728      | 198     | 29              |
| Rb(3) | 9085(1)   | 2058(2)   | 370(1)  | 35(1)           | H(3)  | 12574     | 8738      | -68     | 35              |
| Rb(4) | 8207(1)   | 6786(1)   | 355(1)  | 32(1)           | H(5)  | 13104     | 3231      | -118    | 35              |
| Si(1) | 11989(4)  | 4052(4)   | 994(1)  | 31(1)           | H(6)  | 12969     | 4124      | 108     | 35              |
| Si(2) | 13754(4)  | 5713(4)   | 599(1)  | 36(1)           | H(7)  | 4993      | 1896      | 250     | 35              |
| Si(3) | 11701(4)  | 6432(4)   | 1260(1) | 30(1)           | H(8)  | 6822      | 2560      | 383     | 35              |
| Si(4) | 15464(4)  | 6032(4)   | 1005(1) | 33(1)           | H(9)  | 6247      | -1540     | 238     | 35              |
| Si(5) | 11370(4)  | 6124(4)   | 762(1)  | 33(1)           | H(10) | 6042      | -2085     | -73     | 35              |
| Si(6) | 15157(4)  | 8412(4)   | 1277(1) | 30(1)           | H(11) | 6366      | -710      | -80     | 35              |
| Si(7) | 15756(4)  | 8627(4)   | 785(1)  | 35(1)           | H(12) | 11161     | 475       | 630     | 35              |
| Si(8) | 13628(4)  | 5385(4)   | 1408(1) | 35(1)           | H(13) | 11119     | 2963      | -179    | 156             |
| Si(9) | 13350(4)  | 8942(4)   | 962(1)  | 32(1)           | H(14) | 12578     | 1115      | 389     | 187             |
| N(1)  | 6754(11)  | -1185(10) | -2(2)   | 36(2)           | H(15) | 4570(130) | 2500(300) | 450(60) | 187             |
| N(2)  | 5787(9)   | 2658(11)  | 426(2)  | 36(2)           | H(5)  | 11316     | 1088      | 292     | 187             |
| N(3)  | 12058(11) | 3275(13)  | -55(2)  | 43(2)           |       |           |           |         |                 |
| N(4)  | 11703(11) | 7937(11)  | 19(2)   | 34(2)           |       |           |           |         |                 |
| N(5)  | 11308(12) | 431(13)   | 469(2)  | 44(3)           |       |           |           |         |                 |

**Tabelle 66.** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von Rb<sub>4</sub>Si<sub>9</sub> · 5NH<sub>3</sub>.

| Atom  | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Rb(1) | 33(1)           | 29(1)           | 36(1)           | 0(1)            | 0(1)            | 13(1)           |
| Rb(2) | 31(1)           | 35(1)           | 47(1)           | 2(1)            | 0(1)            | 17(1)           |
| Rb(3) | 37(1)           | 36(1)           | 32(1)           | 1(1)            | 2(1)            | 18(1)           |
| Rb(4) | 31(1)           | 34(1)           | 31(1)           | 2(1)            | 1(1)            | 16(1)           |
| Si(1) | 35(2)           | 23(1)           | 31(2)           | -2(1)           | 0(1)            | 12(1)           |
| Si(2) | 33(2)           | 43(2)           | 28(2)           | -4(1)           | 0(1)            | 16(2)           |
| Si(3) | 27(1)           | 35(2)           | 28(2)           | 0(1)            | 5(1)            | 16(1)           |
| Si(4) | 34(2)           | 41(2)           | 32(2)           | 0(1)            | 1(1)            | 24(2)           |
| Si(5) | 29(2)           | 34(2)           | 34(2)           | -3(1)           | -6(1)           | 15(1)           |
| Si(6) | 36(2)           | 34(2)           | 23(2)           | -4(1)           | -2(1)           | 19(1)           |
| Si(7) | 45(2)           | 32(2)           | 31(2)           | 5(1)            | 14(1)           | 21(2)           |
| Si(8) | 36(2)           | 34(2)           | 34(2)           | 6(1)            | 1(1)            | 17(1)           |
| Si(9) | 34(2)           | 24(2)           | 38(2)           | 3(1)            | -2(1)           | 14(1)           |
| N(1)  | 39(5)           | 23(5)           | 51(6)           | 4(4)            | -4(5)           | 20(5)           |
| N(2)  | 30(5)           | 41(5)           | 31(5)           | 0(4)            | -5(4)           | 13(4)           |
| N(3)  | 25(5)           | 54(7)           | 42(6)           | -10(5)          | 3(4)            | 15(5)           |
| N(4)  | 25(5)           | 35(5)           | 31(5)           | 7(4)            | 8(4)            | 7(4)            |
| N(5)  | 40(5)           | 34(5)           | 57(7)           | 0(5)            | -13(5)          | 18(5)           |

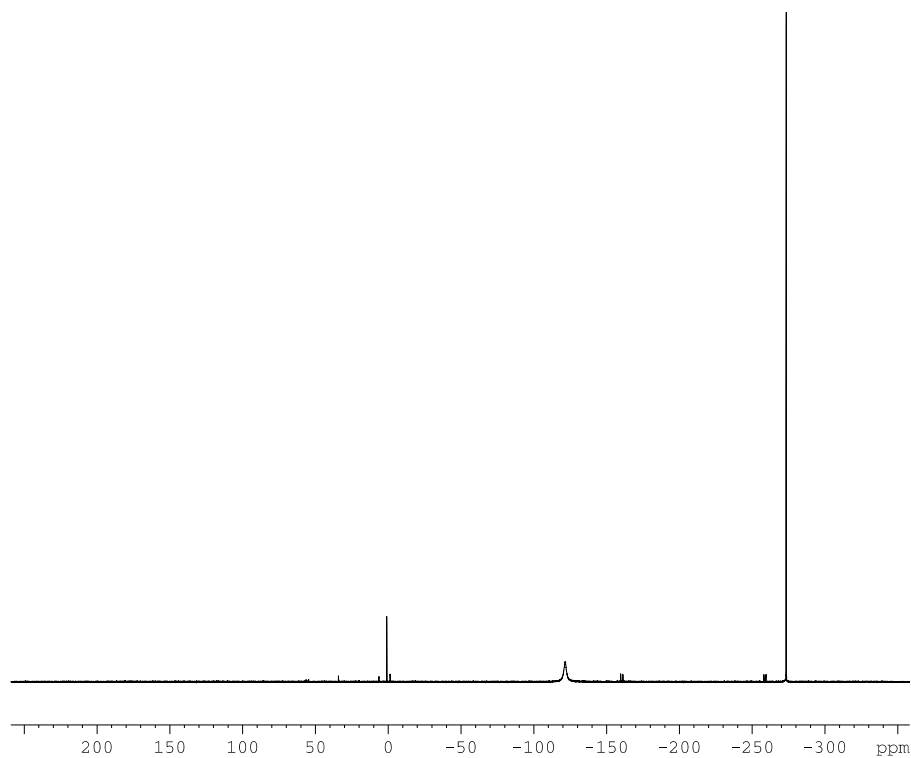
**[Rb@18-Krone-6]<sub>2</sub>[K@18-Krone-6]<sub>2</sub>Rb<sub>4</sub>{Ni(CO)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Si<sub>9</sub>)<sub>2</sub>·22NH<sub>3</sub>**

**Tabelle 67.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von [Rb@18-Krone-6]<sub>2</sub>[K@18-Krone-6]<sub>2</sub>Rb<sub>4</sub>{Ni(CO)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Si<sub>9</sub>)<sub>2</sub>·22NH<sub>3</sub>.

| Atom  | x        | y        | z       | U <sub>eq</sub> | Atom   | x        | y        | z       | U <sub>eq</sub> | Atom   | x     | y     | z     | U <sub>eq</sub> |
|-------|----------|----------|---------|-----------------|--------|----------|----------|---------|-----------------|--------|-------|-------|-------|-----------------|
| Rb(1) | 4798(1)  | 5671(1)  | 1159(1) | 44(1)           | C(11)  | 8587(7)  | 3393(5)  | 5508(3) | 46(2)           | H(19B) | 15893 | 1185  | 1087  | 62              |
| Rb(2) | 10937(1) | 3326(1)  | 772(1)  | 48(1)           | C(12)  | 4290(7)  | 2892(5)  | 6440(3) | 50(2)           | H(20A) | 5122  | 3899  | 6536  | 59              |
| Rb(3) | 12539(1) | 561(1)   | 1591(1) | 48(1)           | C(13)  | 8203(7)  | 3842(4)  | 3529(3) | 43(1)           | H(20B) | 5759  | 3113  | 7084  | 59              |
| Ni(1) | 7582(1)  | 4724(1)  | 132(1)  | 33(1)           | C(14)  | 16508(7) | 247(4)   | 1909(4) | 49(2)           | H(21A) | 14577 | -1353 | 1308  | 58              |
| K(1)  | 5621(1)  | 3014(1)  | 4556(1) | 38(1)           | C(15)  | 11407(8) | -1419(4) | 2625(3) | 49(2)           | H(21B) | 15127 | -2090 | 1926  | 58              |
| Si(1) | 9794(2)  | 5750(1)  | 2831(1) | 38(1)           | C(16)  | 9440(7)  | 594(4)   | 2851(4) | 47(2)           | H(22A) | 13608 | 2485  | 2759  | 57              |
| Si(2) | 8940(2)  | 7062(1)  | 2104(1) | 38(1)           | C(17)  | 2992(8)  | 3966(5)  | 5652(3) | 54(2)           | H(22B) | 12988 | 3170  | 2113  | 57              |
| Si(3) | 1367(2)  | 6187(1)  | 1870(1) | 37(1)           | C(18)  | 10047(7) | 1900(4)  | 2728(4) | 48(2)           | H(23A) | 14036 | 2287  | 1236  | 54              |
| Si(4) | 10263(2) | 4872(1)  | 1876(1) | 35(1)           | C(19)  | 16082(8) | 1129(4)  | 1618(4) | 52(2)           | H(23B) | 15128 | 2586  | 1707  | 54              |
| Si(5) | 7844(2)  | 5712(1)  | 2105(1) | 37(1)           | C(20)  | 5427(7)  | 3302(5)  | 6581(3) | 49(2)           | H(24A) | 16047 | -1118 | 2539  | 62              |
| Si(6) | 9937(2)  | 2870(1)  | -924(1) | 40(1)           | C(21)  | 14811(7) | -1495(4) | 1832(4) | 48(2)           | H(24B) | 16775 | -1272 | 1764  | 62              |
| Si(7) | 865(2)   | 5705(1)  | 751(1)  | 34(1)           | C(22)  | 13275(7) | 2577(4)  | 2251(4) | 48(2)           | H(25A) | 10312 | -405  | 3541  | 62              |
| Si(8) | 8618(2)  | 5397(1)  | 901(1)  | 35(1)           | C(23)  | 14393(7) | 2256(4)  | 1734(3) | 45(2)           | H(25B) | 9157  | -600  | 3043  | 62              |
| Si(9) | 7712(2)  | 6807(1)  | 1088(1) | 39(1)           | C(24)  | 15913(8) | -1050(4) | 2003(4) | 52(2)           | H(26A) | 1779  | 3644  | 4898  | 62              |
| O(1)  | 7409(5)  | 3163(3)  | 995(2)  | 50(1)           | C(25)  | 9922(8)  | -296(5)  | 3045(3) | 52(2)           | H(26B) | 1603  | 4612  | 4905  | 62              |
| O(2)  | 6076(5)  | 6127(3)  | -750(2) | 54(1)           | C(26)  | 2269(7)  | 4101(4)  | 4936(3) | 52(2)           | H(1)   | 13193 | 1814  | -115  | 62              |
| O(3)  | 7966(4)  | 3648(3)  | 4812(2) | 42(1)           | H(6A)  | 9531     | 3128     | 4253    | 52              | H(2)   | 2082  | 2356  | 5896  | 62              |
| O(4)  | 3253(4)  | 4152(3)  | 4356(2) | 43(1)           | H(6B)  | 9486     | 4086     | 4271    | 52              | H(3)   | 12925 | -900  | 161   | 62              |
| O(5)  | 6498(5)  | 3111(3)  | 6053(2) | 43(1)           | H(3A)  | 6781     | 2696     | 2661    | 54              | H(4)   | 10003 | 1680  | 401   | 62              |
| O(6)  | 12158(5) | 2166(3)  | 2210(2) | 44(1)           | H(3B)  | 7732     | 3345     | 2359    | 54              | H(5)   | 14033 | 563   | 3069  | 62              |
| O(7)  | 10938(5) | -553(3)  | 2507(2) | 44(1)           | H(4A)  | 6047     | 4415     | 2618    | 51              | H(6)   | 3055  | 1924  | 4630  | 62              |
| O(8)  | 3742(5)  | 3151(3)  | 5729(2) | 46(1)           | H(4B)  | 5452     | 3866     | 2101    | 51              | H(7)   | 9577  | 569   | -693  | 62              |
| O(9)  | 7562(4)  | 3168(3)  | 3437(2) | 41(1)           | H(5A)  | 12809    | -2229    | 2145    | 57              | H(8)   | 10426 | 1107  | -1062 | 62              |
| O(10) | 15525(5) | -212(3)  | 1737(2) | 47(1)           | H(5B)  | 12259    | -1423    | 1598    | 57              | H(9)   | 13273 | -414  | 11    | 62              |
| O(11) | 4808(4)  | 3721(3)  | 3131(2) | 39(1)           | H(7A)  | 3228     | 4392     | 2594    | 55              | H(10)  | 9683  | 1007  | 859   | 62              |
| O(12) | 13648(5) | -1273(3) | 2280(2) | 45(1)           | H(7B)  | 3917     | 4879     | 3129    | 55              | H(11)  | 13830 | -289  | 3043  | 62              |
| O(13) | 10515(5) | 1035(3)  | 2894(2) | 44(1)           | H(8A)  | 10851    | 2939     | 2734    | 56              | H(12)  | 4012  | 7349  | -2    | 62              |
| O(14) | 14896(5) | 1430(3)  | 2012(2) | 44(1)           | H(8B)  | 11619    | 2177     | 3265    | 56              | H(13)  | 4618  | 1458  | 4780  | 62              |
| N(1)  | 12708(8) | -413(4)  | 201(4)  | 69(2)           | H(9A)  | 1819     | 4563     | 3618    | 55              | H(14)  | 13440 | 948   | 126   | 62              |
| N(2)  | 13636(6) | 211(4)   | 3321(3) | 54(2)           | H(9B)  | 2416     | 3610     | 3635    | 55              | H(15)  | 12657 | 409   | 3241  | 62              |
| N(3)  | 10407(6) | 582(4)   | -929(3) | 51(1)           | H(10A) | 7935     | 3469     | 6576    | 58              | H(16)  | 1255  | 2083  | 6346  | 62              |
| N(4)  | 3803(7)  | 7644(4)  | 295(3)  | 62(2)           | H(10B) | 7129     | 4174     | 6004    | 58              | H(17)  | 14526 | 1334  | 128   | 62              |
| N(5)  | 9712(7)  | 1463(4)  | 822(3)  | 54(2)           | H(11A) | 9353     | 3686     | 5552    | 55              | H(18)  | -76   | 1222  | 4375  | 62              |
| N(6)  | 6888(8)  | 1407(4)  | 5379(3) | 65(2)           | H(11B) | 8937     | 2800     | 5563    | 55              | H(19)  | 10086 | 499   | -1382 | 62              |
| N(7)  | 3926(7)  | 1745(4)  | 4444(3) | 63(2)           | H(12A) | 4608     | 2295     | 6492    | 60              | H(20)  | 4565  | 7422  | 541   | 62              |
| N(8)  | 13392(9) | 1408(5)  | 149(4)  | 78(2)           | H(12B) | 3566     | 3002     | 6814    | 60              | H(21)  | 12198 | -88   | -230  | 62              |
| N(9)  | 16626(8) | -28(5)   | 4144(4) | 81(2)           | H(13A) | 7516     | 4341     | 3532    | 52              | H(22)  | 15847 | 13    | 4041  | 62              |
| N(10) | 120(10)  | 1027(6)  | 4782(4) | 92(3)           | H(13B) | 8851     | 3934     | 3118    | 52              | H(23)  | -195  | 608   | 5093  | 62              |
| N(11) | 1649(7)  | 1919(4)  | 5967(3) | 63(2)           | H(14A) | 17396    | 38       | 1688    | 58              | H(24)  | 3953  | 1322  | 4239  | 62              |
| C(1)  | 7381(6)  | 3801(4)  | 646(3)  | 41(2)           | H(14B) | 16608    | 191      | 2447    | 58              | H(25)  | 16775 | 551   | 4149  | 62              |
| C(6)  | 8926(7)  | 3663(4)  | 4231(3) | 43(2)           | H(15A) | 10659    | -1713    | 2547    | 59              | H(26)  | 8805  | 1697  | 995   | 62              |
| C(3)  | 7023(7)  | 3229(4)  | 2730(3) | 45(2)           | H(15B) | 11713    | -1583    | 3137    | 59              | H(27)  | 7502  | 1206  | 5218  | 62              |
| C(4)  | 5804(7)  | 3872(4)  | 2595(3) | 43(2)           | H(16A) | 9084     | 699      | 2347    | 57              | H(28)  | 7082  | 1652  | 5594  | 62              |
| C(5)  | 12542(7) | -1629(4) | 2107(4) | 48(2)           | H(16B) | 8695     | 779      | 3192    | 57              | H(29)  | 6570  | 1060  | 5650  | 62              |
| C(2)  | 6596(6)  | 5543(4)  | -369(3) | 38(1)           | H(17A) | 3613     | 4365     | 5654    | 65              | H(30)  | 454   | 1277  | 5014  | 62              |
| C(7)  | 3645(7)  | 4349(4)  | 3079(3) | 46(2)           | H(17B) | 2330     | 4033     | 6063    | 65              | H(31)  | 1733  | 1400  | 6116  | 62              |
| C(8)  | 11189(7) | 2345(4)  | 2781(3) | 47(2)           | H(18A) | 9313     | 2078     | 3078    | 57              | H(32)  | 16012 | -35   | 4614  | 62              |
| C(9)  | 2656(7)  | 4152(4)  | 3669(3) | 46(2)           | H(18B) | 9680     | 2023     | 2227    | 57              | H(33)  | 2964  | 7759  | 561   | 62              |
| C(10) | 7523(7)  | 3588(5)  | 6086(3) | 48(2)           | H(19A) | 16811    | 1441     | 1684    | 62              |        |       |       |       |                 |

**Tabelle 68.** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  
 $[\text{Rb@18-Krone-6}]_2[\text{K@18-Krone-6}]_2\text{Rb}_4[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]\cdot 22\text{NH}_3$

| Atom  | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> | Atom  | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Rb(1) | 36(1)           | 57(1)           | 42(1)           | -14(1)          | -1(1)           | -9(1)           | N(6)  | 71(5)           | 68(4)           | 55(3)           | -15(3)          | -8(3)           | -6(4)           |
| Rb(2) | 51(1)           | 58(1)           | 37(1)           | -10(1)          | -3(1)           | -10(1)          | N(7)  | 65(5)           | 65(4)           | 60(3)           | -16(3)          | -7(3)           | -8(3)           |
| Rb(3) | 47(1)           | 53(1)           | 45(1)           | -8(1)           | -1(1)           | -9(1)           | N(8)  | 76(6)           | 74(5)           | 79(4)           | 33(4)           | -15(4)          | -27(4)          |
| Ni(1) | 30(1)           | 44(1)           | 29(1)           | -10(1)          | 0(1)            | -9(1)           | N(9)  | 63(5)           | 87(5)           | 91(5)           | -34(4)          | -9(4)           | 13(4)           |
| K(1)  | 31(1)           | 52(1)           | 31(1)           | -8(1)           | 0(1)            | -7(1)           | N(10) | 98(7)           | 130(7)          | 60(4)           | -13(4)          | -2(4)           | -51(6)          |
| Si(1) | 34(1)           | 52(1)           | 28(1)           | -10(1)          | 0(1)            | -9(1)           | N(11) | 68(5)           | 58(4)           | 66(3)           | -14(3)          | -1(3)           | -18(3)          |
| Si(2) | 36(1)           | 46(1)           | 36(1)           | -14(1)          | 1(1)            | -9(1)           | C(1)  | 31(3)           | 63(4)           | 35(3)           | -23(3)          | 3(2)            | -10(3)          |
| Si(3) | 31(1)           | 51(1)           | 31(1)           | -13(1)          | 0(1)            | -10(1)          | C(6)  | 34(4)           | 63(4)           | 34(3)           | -6(3)           | 1(2)            | -10(3)          |
| Si(4) | 36(1)           | 42(1)           | 30(1)           | -7(1)           | -2(1)           | -7(1)           | C(3)  | 43(4)           | 61(4)           | 31(3)           | -16(3)          | -5(2)           | -1(3)           |
| Si(5) | 32(1)           | 52(1)           | 30(1)           | -12(1)          | 2(1)            | -11(1)          | C(4)  | 46(4)           | 53(4)           | 31(3)           | -7(2)           | -6(2)           | -10(3)          |
| Si(6) | 42(1)           | 43(1)           | 35(1)           | -9(1)           | 3(1)            | -8(1)           | C(5)  | 45(4)           | 45(4)           | 55(3)           | -8(3)           | -8(3)           | -12(3)          |
| Si(7) | 30(1)           | 45(1)           | 29(1)           | -10(1)          | 1(1)            | -9(1)           | C(2)  | 30(3)           | 52(4)           | 35(3)           | -5(3)           | 0(2)            | -16(3)          |
| Si(8) | 31(1)           | 45(1)           | 30(1)           | -11(1)          | -1(1)           | -9(1)           | C(7)  | 41(4)           | 51(4)           | 45(3)           | -13(3)          | -7(3)           | 0(3)            |
| Si(9) | 37(1)           | 44(1)           | 38(1)           | -10(1)          | -5(1)           | -4(1)           | C(8)  | 45(4)           | 51(4)           | 45(3)           | -19(3)          | 1(3)            | -2(3)           |
| O(1)  | 69(4)           | 46(3)           | 36(2)           | -4(2)           | 4(2)            | -17(2)          | C(9)  | 38(4)           | 51(4)           | 49(3)           | -14(3)          | -9(3)           | -3(3)           |
| O(2)  | 50(3)           | 58(3)           | 51(2)           | 3(2)            | -3(2)           | -10(2)          | C(10) | 51(4)           | 64(4)           | 35(3)           | -16(3)          | 0(3)            | -19(4)          |
| O(3)  | 35(2)           | 59(3)           | 33(2)           | -7(2)           | -2(2)           | -10(2)          | C(11) | 40(4)           | 72(4)           | 30(3)           | -8(3)           | -4(2)           | -19(3)          |
| O(4)  | 34(2)           | 59(3)           | 37(2)           | -11(2)          | -1(2)           | -6(2)           | C(12) | 44(4)           | 69(5)           | 37(3)           | -3(3)           | 6(3)            | -12(4)          |
| O(5)  | 43(3)           | 55(3)           | 34(2)           | -11(2)          | 2(2)            | -17(2)          | C(13) | 33(4)           | 60(4)           | 38(3)           | -4(3)           | 6(2)            | -16(3)          |
| O(6)  | 38(3)           | 49(2)           | 49(2)           | -19(2)          | 0(2)            | -9(2)           | C(14) | 37(4)           | 52(4)           | 55(3)           | -3(3)           | 0(3)            | -6(3)           |
| O(7)  | 42(3)           | 45(2)           | 44(2)           | -3(2)           | 3(2)            | -12(2)          | C(15) | 54(5)           | 49(4)           | 48(3)           | -1(3)           | -4(3)           | -18(3)          |
| O(8)  | 38(3)           | 65(3)           | 35(2)           | -12(2)          | -2(2)           | -7(2)           | C(16) | 35(4)           | 57(4)           | 52(3)           | -10(3)          | 5(3)            | -10(3)          |
| O(9)  | 39(3)           | 51(2)           | 32(2)           | -10(2)          | -2(2)           | -2(2)           | C(17) | 49(4)           | 67(5)           | 45(3)           | -15(3)          | 3(3)            | -3(4)           |
| O(10) | 38(3)           | 51(3)           | 52(2)           | -10(2)          | -2(2)           | -5(2)           | C(18) | 42(4)           | 53(4)           | 49(3)           | -12(3)          | 4(3)            | -5(3)           |
| O(11) | 36(2)           | 41(2)           | 41(2)           | -8(2)           | -3(2)           | -3(2)           | C(19) | 41(4)           | 53(4)           | 61(4)           | -5(3)           | 6(3)            | -10(3)          |
| O(12) | 42(3)           | 46(2)           | 51(2)           | -16(2)          | -3(2)           | -7(2)           | C(20) | 50(4)           | 64(4)           | 33(3)           | -8(3)           | 1(3)            | -12(3)          |
| O(13) | 36(3)           | 48(2)           | 46(2)           | -9(2)           | 0(2)            | -3(2)           | C(21) | 44(4)           | 48(4)           | 55(3)           | -18(3)          | -2(3)           | -5(3)           |
| O(14) | 36(3)           | 43(2)           | 51(2)           | -2(2)           | 6(2)            | -6(2)           | C(22) | 45(4)           | 42(3)           | 58(4)           | -15(3)          | -2(3)           | -6(3)           |
| N(1)  | 73(5)           | 68(4)           | 65(4)           | -24(3)          | -14(3)          | 10(4)           | C(23) | 44(4)           | 46(4)           | 48(3)           | -3(3)           | -2(3)           | -16(3)          |
| N(2)  | 46(4)           | 70(4)           | 47(3)           | -12(3)          | -5(2)           | -6(3)           | C(24) | 41(4)           | 53(4)           | 59(4)           | -11(3)          | -2(3)           | 1(3)            |
| N(3)  | 51(4)           | 48(3)           | 52(3)           | -4(2)           | -5(3)           | -3(3)           | C(25) | 46(4)           | 61(4)           | 48(3)           | -4(3)           | 9(3)            | -14(4)          |
| N(4)  | 73(5)           | 66(4)           | 54(3)           | -19(3)          | -1(3)           | -21(4)          | C(26) | 39(4)           | 63(4)           | 50(3)           | -10(3)          | 1(3)            | 1(3)            |
| N(5)  | 59(4)           | 62(4)           | 43(3)           | -5(3)           | -3(3)           | -20(3)          |       |                 |                 |                 |                 |                 |                 |

**$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zu II.2.9.4** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  Phosphid in Ethylendiamin

```

PROCNO          2009011
Date_           2009011
Time            9.5
INSTRUM         spec
PROBHD          5 mm PABBO BB
PULPROG         zgpg3
TD              6553
SOLVENT         C6D
NS              25
DS              1
SWH             100000.00
FIDRES         1.52587
AQ              0.327735
RG              9195.
DW              5.00
DE              6.0
TE              300.
D1              2.0000000
D11             0.0300000
TD0

```

```

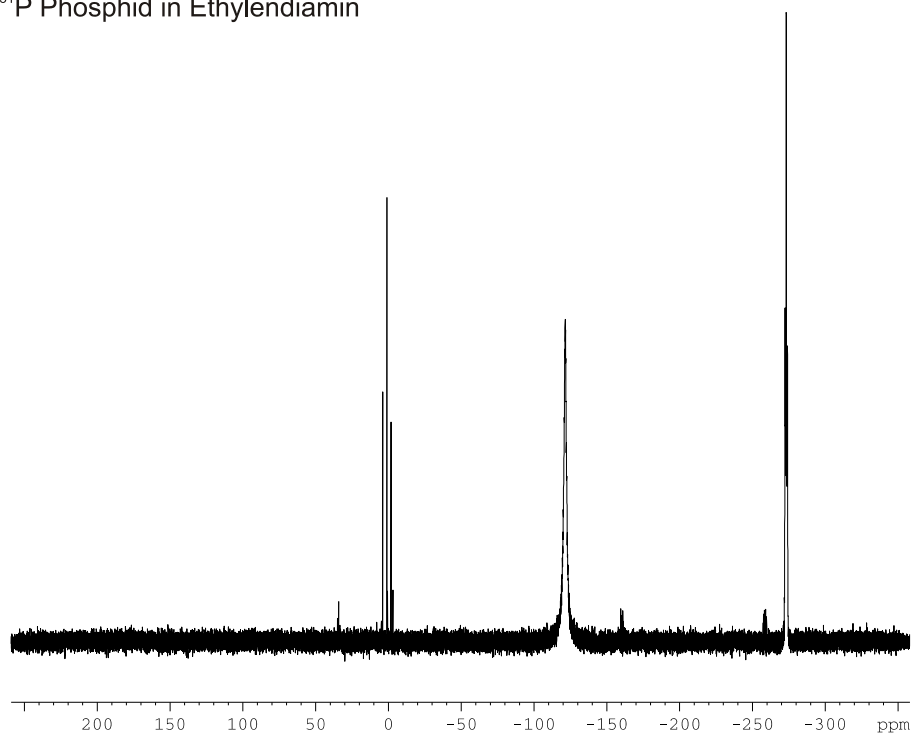
===== CHANNEL f1 ==
NUC1            31
P1              7.2
PL1             3.0
SFO1            161.967474

```

```

===== CHANNEL f2 ==
CPDPRG2         waltz1
NUC2            1
PCPD2           116.0
PL2             -6.0
PL12            18.0
PL13            22.0
SFO2            400.131600
SI              6553
SF              161.975487
WDW             E
SSB
LB              1.0
GB
PC              1.4

```

 $^{31}\text{P}$  Phosphid in Ethylendiamin

```

NAME            XJose004
EXPNO           2
PROCNO          1
Date_           20090116
Time            9.44
INSTRUM         spect
PROBHD          5 mm PABBO BB-
PULPROG         zg30
TD              65536
SOLVENT         C6D6
NS              256
DS              4
SWH             100000.000 Hz
FIDRES         1.525879 Hz
AQ              0.3277350 sec
RG              9195.2
DW              5.000 usec
DE              6.00 usec
TE              300.0 K
D1              2.00000000 sec
TD0             1

```

```

===== CHANNEL f1 =====
NUC1            31P
P1              7.20 usec
PL1             3.00 dB
SFO1            161.9674742 MHz
SI              65536
SF              161.9754875 MHz
WDW             EM
SSB             0
LB              1.00 Hz
GB              0
PC              1.40

```

## Literaturverzeichnis

- [1] W. Weyl, *Ann. Physik* **1864**, 121, 606.
- [2] C. A. Seely, *J. Franklin Inst.* **1871**, 61, 110.
- [3] A. C. Joannis, *C. R. Acad. Sci.* **1891**, 29, 795.
- [4] H. P. Cady, *J. Phys. Chem.* **1897**, 1, 707.
- [5] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, 29, 1557.
- [6] E. C. Franklin, C. A. Kraus, *Am. Chem. J.* **1899**, 21, 8.
- [7] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. phys. Chem.* **1931**, 154, 1; E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. phys. Chem.* **1932**, B16, 195; E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. phys. Chem.* **1932**, B15, 183.
- [8] E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem., Abt. A* **1931**, 154, 47.
- [9] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, 9, 895.
- [10] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *Chem. Comm.* **1975**, 99, 984.
- [11] C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99.
- [12] F. Teixidor, M. L. Luetkens, R. W. Rudolph, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105, 149.
- [13] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8704.
- [14] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [15] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171.
- [16] D. R. Gardner, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 2852.
- [17] E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. Eichhorn, *Polyhedron* **2006**, 25, 521.
- [18] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9245.
- [19] A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, 443, 320; T. F. Fassler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2572.
- [20] N. Chandrasekharan, S. C. Sevov, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, C140.
- [21] SHELXS-97, University of Göttingen 1997, Sheldrick, G. M.
- [22] SHELXL-97, University of Göttingen 1997, Sheldrick, G. M.
- [23] X-RED, STOE & Cie GmbH Darmstadt 1998, X-RED Data Reduction for STADI4 and IPDS; X-SHAPE, STOE & Cie GmbH Darmstadt 1998, Numerical Absorption Correction.
- [24] PLATON, Version 1.12 Utrecht University 2006, Spek, A. L.
- [25] Diamond, Version 2.1e Bonn 1998, Brandenburg, K.
- [26] WinXPOW, Vol. [1.08], STOE & Cie 2000 Darmstadt.
- [27] R. P. Software, Molecular Spectroscopy Solutions, Version 4.1.0.101, 2006, Varian Inc.
- [28] TopSpin, Version 2.1 (2008), Bruker.
- [29] L. Hackspill, *Helv. Chim. Acta* **1928**, 11, 1003.
- [30] N. Korber, A. Fleischmann, *Dalton Trans.* **2001**, 383.
- [31] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 508.
- [32] N. Korber, J. Daniels, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 2083.
- [33] T. Hanauer, M. Grothe, M. Reil, N. Korber, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 950.
- [34] M. Reil, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1599.
- [35] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4030.
- [36] T. Hanauer, F. Kraus, M. Reil, N. Korber, *Chemical Monthly* **2006**, 137, 147.
- [37] L. Brandsma, J. A. van Doorn, R.-J. de Lang, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, *Mendeleev Commun.* **1995**, 5(1), 14; L. Brandsma, S. Arbusova, R.-J. de Lang, N. Gusarova, B. Trofimov, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1997**, 126, 125.
- [38] D. Stein, A. Dransfeld, M. Flock, H. Ruedger, H. Grutzmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4157; H. Grutzmacher, J. Geier, D. Stein, T. Ott, H. Schonberg, R. H. Sommerlade, S. Boulmaaz, J. P. Wolf, P. Murer, T. Ulrich, *Chimia* **2008**, 62, 18.
- [39] A. Fleischmann, Dissertation, Universität Regensburg (Regensburg), **2002**.
- [40] M. Baitinger, Y. Grin, H. G. von Schnering, R. Kniep, *Z. Kristallogr. - New Crystal Structures* **1999**, 457.
- [41] W. Müller, K. Volk, *Z. Naturf. 32b* **1977**, 32, 709.
- [42] Y. Grin, M. Baitinger, R. Kniep, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. - New Crystal Structures* **1999**, 214, 453.
- [43] K. Brandl, Dissertation, Universität Regensburg (Regensburg), **2009**.

- [44] T. J. Scheubeck, Dissertation, Universität Regensburg (Regensburg), **2009**; T. Roßmeier, Dissertation, Universität Regensburg (Regensburg), **2005**.
- [45] K. Wiesler, Dissertation, Universität Regensburg (Regensburg), **2007**.
- [46] F. Kraus, Dissertation, Universität Regensburg **2005**.
- [47] R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, *Acta Cryst.* **1953**, 197.
- [48] T. Hanauer, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6723.
- [49] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1117; F. Kraus, N. Korber, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5945.
- [50] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, T. Klamroth, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1911.
- [51] N. Korber, M. Reil, *Chem. Comm.* **2002**, 84.
- [52] R. R. Dewald, R. V. Tsina, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 4520.
- [53] J. L. Poiseuille, *Ann. Chim. Phys.* **1847**, *21*, 76.
- [54] W. Ostwald, *Z. phys. Chem.* **1895**, *17*, 427.
- [55] W. Kunz, R. Neueder, in *Specific Ion Effects* (Ed.: W. Kunz), World Scientific, Regensburg, **2010**, pp. 3.
- [56] W. Kunz, P. Lo Nostro, B. W. Ninham, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2004**, *9*, 1; W. Kunz, J. Henle, B. W. Ninham, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2004**, *9*, 19; W. Kunz, *Pure and Applied Chemistry* **2006**, *78*, 1611.
- [57] P. Lo Nostro, A. Lo Nostro, B. W. Ninham, G. Pesavento, L. Fratoni, P. Baglioni, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2004**, *9*, 97; B. W. Ninham, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **2006**, *133*, 65.
- [58] J. Jander, *Chemistry in Anhydrous Liquid Ammonia*, Friedr. Vieweg., Braunschweig, **1966**.
- [59] A. C. Joannis, *C. R. Acad. Sci.* **1892**, 114.
- [60] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383.
- [61] T. F. Fassler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 347.
- [62] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2442; A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14059.
- [63] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3727; M. W. Hull, A. Ugrinov, I. Petrov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2704; M. W. Hull, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6695; D. J. Chapman, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6009; M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9026.
- [64] R. Hauptmann, T. F. Fassler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2266; C. Suchentrunk, J. Daniels, M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, N. Korber, *Z. Naturforsch. B* **2005**, *60*, 277.
- [65] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fassler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1149; A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10990.
- [66] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5789.
- [67] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8*, 1878.
- [68] A. M. Guloy, Z. J. Tang, R. Ramlau, B. Bohme, M. Baitinger, Y. Grin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2455.
- [69] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fassler, *Z. Kristallogr. NCS* **2005**, *220*, 49.
- [70] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5715.
- [71] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3313.
- [72] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 373.
- [73] R. Hauptmann, R. Hoffmann, T. F. Fassler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2220.
- [74] R. Hauptmann, T. F. Fassler, *Z. Kristallogr. NCS* **2003**, *218*, 455.
- [75] R. Hauptmann, T. F. Fassler, *Z. Kristallogr. NCS* **2003**, *218*, 458.
- [76] R. Hauptmann, T. F. Fassler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1500.
- [77] R. C. Burns, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1489.
- [78] T. F. Fassler, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 543.
- [79] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *313*, 90; E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *313*, 90; T. Goebel, Y. Prots, F. Haarmann, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, *223*, 187.
- [80] J. Witte, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 327.
- [81] I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 328, 283.
- [82] C. Hoch, M. Wendorff, C. Rohr, *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, *361*, 206.

- [83] S. Ponou, T. F. Fassler, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2007**, 633, 393; V. Queneau, S. C. Sevov, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1997**, 36, 1754.
- [84] K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1976**, 18; D. M. P. Mingos, *Nature* **1972**, 236; R. E. Williams, *Chem. Rev.* **1992**, 92.
- [85] L. J. Guggenberger, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7221.
- [86] V. Queneau, E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3263.
- [87] H. G. von Schnering, M. Schwarz, J.-H. Chang, K. Peters, E.-M. Peters, R. Nesper, *Z. Kristallogr. NCS* **2005**, 220, 525.
- [88] H. G. von Schnering, M. Somer, M. Kaupp, W. Carrillo-Cabrera, M. Baitinger, A. Schmeding, Y. Grin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2359.
- [89] S. Joseph, C. Suchenrunk, F. Kraus, N. Korber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 4641.
- [90] M. Schwarz, Dissertation Universität Stuttgart (Stuttgart), **1987**.
- [91] H. G. v. Schnering, M. Schwarz, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1986**, 6, 558.
- [92] T. Goebel, F. Haarmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2040.
- [93] Goebel, T., P. Jeglic, F. Haarmann, *Z. Kristallogr. Suppl. 28* **2008**; T. Goebel, F. Haarmann, *Z. Kristallogr. Suppl. 29* **2009**, 132.
- [94] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, F. Parker, R. C. Taylor, D. C. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4629.
- [95] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, R. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2480.
- [96] M. Somer, U. Aydemir, M. Baitinger, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1281; H. G. von Schnering, M. Baitinger, U. Bolle, W. CarrilloCabrera, J. Curda, Y. Grin, F. Heinemann, J. Llanos, K. Peters, A. Schmeding, M. Somer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1037.
- [97] G. Kliche, M. Schwarz, H. G. Vonschnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 349; G. Kliche, H. G. Vonschnering, M. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 131.
- [98] S. Joseph, Diplomarbeit, Universität Regensburg (Regensburg), **2007**.
- [99] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6860.
- [100] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2654.
- [101] J. Llanos, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, 22, 998.
- [102] L. A. Stearns, J. Gryko, J. Diefenbacher, G. K. Ramachandran, P. F. McMillan, *J. Solid State Chem.* **2003**, 173, 251.
- [103] C. Suchentrunk, Dissertation, Universität Regensburg (Regensburg), **2006**.
- [104] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E. M. Peters, K. Peters, M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 37.
- [105] M. Somer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, 625, 37.
- [106] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 903.
- [107] R. A. Ogg, J. D. Ray, *J. chem. Phys.* **1957**, 26, 1515; R. A. J. Ogg, *J. chem. Phys.* **1954**, 22, 560; R. A. J. Ogg, *Discuss. Faraday Soc.* **1954**, 17, 215.
- [108] T. Matsuo, A. Sekiguchi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2004**, 77, 211; S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Chemistry Letters* **2005**, 34, 1564; B. A. Shainyan, A. Sekiguchi, *Journal of Molecular Structure-Theochem* **2005**, 728, 1; K. Takanashi, V. Y. Lee, T. Matsuno, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5768; K. Takanashi, V. Y. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3269; V. Y. Lee, K. Takanashi, R. Kato, T. Matsuno, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, 692, 2800; I. Bejan, S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7119; M. Igarashi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Heteroatom Chemistry* **2008**, 19, 649; K. Takanashi, V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2009**, 28, 1248.
- [109] N. Wiberg, H. Auer, H. Noth, J. Knizek, K. Polborn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2869.
- [110] T. F. Fassler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6242; N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3216.
- [111] S. Scharfe, T. F. Fassler, S. Stegmaier, S. D. Hoffmann, K. Ruhland, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4479.
- [112] B. B. Zhou, M. S. Denning, D. L. Kays, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem.Soc.* **2009**, 131, 2802.
- [113] J. Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Fassler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1998.
- [114] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *Chem. Comm.* **1990**, 937.

- [115] B. Kesanli, J. Fettinger, B. Eichhorn, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5277.
- [116] B. Kesanli, J. Fettinger, D. R. Gardner, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4779.
- [117] E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9178.
- [118] F. S. Kocak, P. Zavalij, Y. F. Lam, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3515.
- [119] B. Kesanli, J. E. Halsig, P. Zavalij, J. C. Fettinger, Y. F. Lam, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4567.
- [120] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7676.
- [121] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fassler, I. Krossing, U. Preiss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5310; A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, F. Kraus, T. F. Fassler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1638.
- [122] E. M. Esenturk, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *128*(1), 12.
- [123] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4026.
- [124] D. O. Dowing, P. Zavalij, B. W. Eichhorn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 890.
- [125] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2010**, 1793.
- [126] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Organometallics* **2006**, *25*, 4530.
- [127] Y. Kang, J. Lee, Y. K. Kong, S. O. Kang, J. Ko, *Chem. Comm.* **1998**, *8*, 2343.
- [128] S. Shimada, M. L. N. Rao, T. Hayashi, M. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 213.
- [129] S. Shimada, M. L. N. Rao, N. Tanaka, *Organometallics* **1999**, *18*, 291.
- [130] J. M. Ducere, C. Lepetit, B. Silvi, R. Chauvin, *Organometallics* **2008**, *27*, 5263.
- [131] S. Joseph, M. Hamberger, F. Mutzbauer, O. Härtl, M. Meier, N. Korber, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8926; S. Joseph, M. Hamberger, F. Mutzbauer, O. Hartl, M. Meier, N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8770.
- [132] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4155.
- [133] J. Rosdahl, T. F. Fassler, L. Kloo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2888.
- [134] R. A. Ogg, *J. chem. Phys.* **1946**, *14*.
- [135] W. L. Jolly, *Chem. Rev.* **1952**, *50*.
- [136] E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1905**, *27*.