





**Zintl-Anionen der vierten Hauptgruppe –  
Synthese neuer Verbindungen mit Nonagermanid- und  
Pentagermanidkäfigen**



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

vorgelegt von  
Christof Suchentrunk  
aus Egming

Regensburg, im Juli 2006

Promotionsgesuch eingereicht am: 18. Juli 2006

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. N. Korber

Prüfungsausschuß: Prof. Dr. M. Scheer (Vorsitzender)

Prof. Dr. N. Korber

Prof. Dr. A. Pfitzner

Prof. Dr. G. Schmeer

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Nikolaus Korber für die Aufnahme in den Arbeitskreis und die Überlassung dieses interessanten Themas, für wichtige wissenschaftliche Anregungen und die Möglichkeit zu eigenständigem Arbeiten.

Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Erstellung des Zweitgutachtens und die Möglichkeit zur Nutzung von Geräten seines Lehrstuhles.

Herrn Dr. Manfred Zabel für die unkomplizierte Absprache bei der gemeinsamen Nutzung der Röntgendiffraktometer und für die Hilfestellung in kristallographischen Fragestellungen. Frau Dr. Martina Andratschke für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme und Hilfestellung bei deren Auswertung.

Herrn Dr. Thomas Rossmeier und Herrn Dr. Thomas Bernert für die gute Zusammenarbeit sowie interessante Diskussionen während der gemeinsamen Studienzeit. Herrn Dr. Florian Kraus für wertvolle fachliche Anmerkungen. Den Mitgliedern des Arbeitskreises Tobias Hanauer, Katharina Wiesler, Karoline Brandl und Thomas Scheubeck für die Zusammenarbeit und die gemeinsam verbrachte Zeit.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhles Prof. Dr. A. Pfitzner für ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Den Glasbläsern für ihre rasche und sorgfältige Anfertigung von Glasgeräten.

Meiner Familie, die sich immer für meine Arbeit interessierte und mir jegliche Unterstützung zukommen ließ.

Meiner Freundin Andrea Schüssele.

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

Christof Suchentrunk

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung .....</b>	<b>2</b>
1.1 Zintl-Anionen.....	2
1.2 Literaturübersicht .....	3
1.3 Der Nonagermanidkäfig.....	6
1.4 Methoden .....	11
1.5 Zielstellung .....	15
<b>2 Solvate .....</b>	<b>16</b>
2.1 $K_4Ge_9 \cdot 9 NH_3$ .....	16
2.2 $K_5[(Ge_9)(OH)] \cdot 8 NH_3$ .....	22
2.3 $[Rb_4][K_{0.2}Rb_{0.8}][(Ge_9)(OH)] \cdot 8 NH_3$ .....	30
2.4 $Cs_6Ge_{18} \cdot 4 NH_3$ .....	38
<b>3 Verbindungen mit Kronenethern .....</b>	<b>44</b>
3.1 $[K(C_{12}H_{24}O_6)]_3Ge_9 \cdot 4 NH_3$ .....	44
3.2 $[K(C_{12}H_{24}O_6)][Rb(C_{12}H_{24}O_6)]_2Ge_9 \cdot 6 NH_3$ .....	49
3.3 $[Rb(C_{12}H_{24}O_6)]_3Ge_9 \cdot 9 NH_3$ .....	56
3.4 $[Cs(C_{12}H_{24}O_6)]_3Ge_9 \cdot 6 NH_3$ .....	62
3.5 $[K(C_{20}H_{24}O_6)]_2K_2Ge_9 \cdot 11 NH_3$ .....	68
3.6 $[K(C_{12}H_{24}O_6)]K_3Ge_9 \cdot 6 NH_3$ .....	77
<b>4 Verbindungen mit Kryptanden.....</b>	<b>81</b>
4.1 $[K(C_{18}H_{36}N_2O_6)]_3Ge_9 \cdot 8 NH_3$ .....	81
4.2 $[K_{0.4}Rb_{0.6}(C_{18}H_{36}N_2O_6)]_3Ge_9 \cdot 8 NH_3$ .....	86
4.3 $[K(C_{18}H_{36}N_2O_6)]_2Ge_5 \cdot 4 NH_3$ .....	92
4.4 $[Rb(C_{18}H_{36}N_2O_6)]_3Ge_5 \cdot 4 NH_3$ .....	97
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>103</b>
5.1 Germanidkäfige.....	103
5.2 Ausblick .....	108
<b>6 Zusätzliche Verbindungen.....</b>	<b>110</b>
6.1 $[K_2(NH_3)_{12}]Sn_6Ph_{12} \cdot 4 NH_3$ .....	110
6.2 $C_{12}H_{24}O_6 \cdot 2 NH_3$ .....	115
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>119</b>
<b>A Anhang .....</b>	<b>124</b>
A 1 Hergestellte Festkörperphasen .....	124
A 2 Pulverdiffraktogramme .....	126
A 3 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter .....	128

# Einleitung

## 1.1 Zintl-Anionen

Aus der Kombination von Elementen der ersten und zweiten Hauptgruppe mit den schwereren Elementen rechts der Zintl-Linie zwischen der dritten und vierten Hauptgruppe entstehen intermetallische Verbindungen <sup>[1]</sup>, die durch die Ausbildung anionischer Teilstrukturen und damit einem salzartigen Aufbau gekennzeichnet sind <sup>[2]</sup>. Viele dieser anionischen Teilstrukturen erfüllen die in der Hauptgruppenchemie etablierte (8–N)-Regel <sup>[2]</sup> und werden deshalb zu den Valenzverbindungen gezählt <sup>[3]</sup>. N entspricht dabei der Valenzelektronenzahl der anionischen Teilstruktur. Durch Aufnahme von n zusätzlichen Elektronen im Vergleich zu ihrem Grundzustand nehmen die anionischen Teilstrukturen die Strukturen der um n Hauptgruppen im Periodensystem weiter rechts liegenden Elemente an. Diese anionischen Strukturen treten zum einen in Festkörperphasen auf, die als Zintl-Phasen bezeichnet werden. Sie besitzen zahlreiche intermetallische Bindungen und können Anionen mit hoher negativer Ladung pro Einzelatom stabilisieren. Diese Phasen können mit Ammoniak oder Ethylendiamin extrahiert werden, wobei einige Anionen in diesen Lösungen im Gegensatz zu wässrigen Medien stabil sind. Aus den Lösungen können dann Verbindungen mit Zintl-Anionen durch Kristallisation gewonnen werden, bei denen eine klarere Trennung zwischen Kationen und Anionen vorliegt.

Letztere lassen sich in drei Gruppen einteilen. Lagern die aus den Lösungen kristallisierenden Verbindungen Lösungsmittelmoleküle ein, werden sie als Solvate bezeichnet. In Solvaten ist das Netzwerk der reinen Festkörperverbindungen aufgeweitet, es liegen aber immer noch zahlreiche intermetallische Kontakte vor. Die Solvate stellen aufgrund ihrer schwierigeren Isolierbarkeit seltener anzutreffende Verbindungen dar. Die zweite Gruppe stellen die häufig aus Lösungen mit Hilfe von Kronenethern kristallisierenden Verbindungen dar <sup>[4]</sup>. In diesen Verbindungen sind die intermetallischen Kontakte nochmals verringert und es kommt zur Ausbildung isolierter Anionen, Ketten oder Schichten. Zusätzlich zu den Kronenethern werden häufig noch Solvatmoleküle eingelagert. Die dritte Untergruppe sind die mit Hilfe von Kryptanden kristallisierenden Verbindungen. Kryptanden wurden von *J. M. Lehn* entwickelt <sup>[5]</sup>. In Form einer „Wirt-Gast“-Beziehung bilden sie stabile Chelatkomplexe der Alkalimetallkationen und führen zur vollständigen Trennung der intermetallischen Bindungen zwischen dem Anion und dem Kation. In vielen Fällen geht dies mit einer weiteren Stabilisierung der Verbindung einher. Der Komplex aus Alkalimetall und Kryptand stellt ein großes nicht koordinierendes Kation dar, welches auch größere Anionen im Kristallverband besser stabilisieren kann. Ihre Möglichkeiten bei der Isolation von Zintl-Anionen wurden von *J. D. Corbett* erkannt <sup>[6]</sup>. Diese Gruppe von Verbindungen stellt wegen ihrer vergleichsweise hohen Stabilität den größten Anteil isolierter Zintl-Anionen-Verbindungen.

Auch Germanium bildet in Kombination mit Alkali- oder Erdalkalimetallen Metallgermanide, die in Form von Zintl-Phasen oder Verbindungen mit Zintl-Anionen auftreten. Im folgenden Abschnitt findet sich eine Übersicht über die in der Literatur bekannten Verbindungen.



## 1.2 Literaturübersicht

### 1.2.1 Zintl-Phasen des Germaniums

In den Zintl-Phasen des Germaniums existiert eine Vielzahl anionischer Teilstrukturen. Das in der Verbindung  $\text{Sr}_2\text{Ge}_2$  <sup>[7]</sup> gefundene isolierte  $\text{Ge}^{4-}$  erlangt unter Annahme eines vollständigen Elektronenübertrags sein Elektronenoktett. Hanteln aus  $\text{Ge}_2^{6-}$  mit drei negativen Ladungen pro Atom finden sich in der Verbindung  $\text{BaMg}_2\text{Ge}_2$  <sup>[8]</sup>. Die Verbindung  $\text{CaGe}$  <sup>[9]</sup> enthält zickzackförmige Ketten  $[\text{Ge}^{2-}]_x$ . Einfach negativ geladene  $[\text{Ge}^-]_x$ -Einheiten in Form gewellter Sechsringschichten analog zum schwarzen Phosphor sind in der Verbindung  $\text{CaGe}_2$  <sup>[10]</sup> enthalten. Solche Einheiten finden sich auch in einem dreidimensionalen Netzwerk aus Achtringen in  $\text{LiGe}$  <sup>[11]</sup>. Mit der gleichen Ladung pro Atom existiert noch das zum weißen Phosphor analoge Anion  $\text{Ge}_4^{4-}$  in  $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$  <sup>[12]</sup>. Deutlich niedrigere Ladung pro Atom weist das  $\text{Ge}_9^{4-}$  Anion auf, das unter anderem in der Verbindung  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  <sup>[13]</sup> auftritt. Die Verbindung  $\text{K}_8\text{Ge}_{46}$  enthält ein dreidimensionales Netzwerk aus vierfach gebundenen Germaniumatomen <sup>[14]</sup>. Die acht Elektronen pro Formeleinheit sind dabei über das Gerüst delokalisiert. Als größere Einheit ist das  $[\text{Ge}_{12}]^{12-}$ -Anion dokumentiert, welches in Form eines *closo*- $[\text{Li}_4\text{Ge}_{12}]^{8-}$  isoliert werden konnte <sup>[15]</sup>. Für diese Arbeit sind vor allem die Verbindungen interessant, die  $\text{Ge}_9^{x-}$  ( $x = 2, 3, 4$ ) Käfige enthalten. Allerdings konnten in Zintl-Phasen bisher nur Nonagermanidkäfige mit vierfach negativer Ladung gefunden werden. Untersuchungen der binären Systeme  $\text{A}_4\text{Ge}_9$  und  $\text{A}_{12}\text{Ge}_{17}$  ( $\text{A} = \text{Na}$  bis  $\text{Cs}$ ) wurden durch *H. G. von Schnering* durchgeführt <sup>[13]</sup>. Darin wurden die genannten Phasen mit Hilfe von Schwingungsspektroskopie und Pulverdiffraktometrie charakterisiert. Die Phasen  $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$ ,  $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$  und  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  wurden darüber hinaus mit Hilfe von Einkristallstrukturmessungen untersucht. Erstere zeigen dabei neben  $\text{Ge}_9^{4-}$  die gleichzeitige Anwesenheit von  $\text{Ge}_4^{4-}$ -Käfigen. Die Anwesenheit des  $\text{Ge}_9^{4-}$ -Anions konnte auch in der Festkörperphase  $\text{Cs}_4\text{Ge}_9$  zweifelsfrei festgestellt werden <sup>[16]</sup>. Sehr umfangreich wurden zuletzt die Systeme  $\text{A}_{12}\text{Ge}_{17}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) von *C. Röhr et al.* mit Hilfe von Einkristallstrukturuntersuchungen charakterisiert und deren Darstellungswege beschrieben <sup>[17]</sup>. Die Phasen werden im Regelfall durch Zusammenschmelzen der Elemente in Tantal- oder Niobampullen, sowie Korundtiegeln hergestellt. Dabei wird auf Temperaturen bis zu 1000 °C aufgeheizt. Genau festgelegte Aufheiz- und Abkühlprogramme liefern schließlich die gewünschten Einkristalle.

### 1.2.2 Phasendiagramme

Die gezielte Herstellung von Festkörperphasen erfolgt auf Basis von Phasendiagrammen. Die Anzahl und Vollständigkeit binärer Phasendiagramme von Systemen bestehend aus Alkali- oder Erdalkalimetallen mit Germanium ist allerdings begrenzt. Pseudobinäre oder ternäre Phasendiagramme dieser Systeme sind überhaupt nicht bekannt. Für binäre Systeme  $\text{A-Ge}$  ( $\text{A} = \text{Li}$  bis  $\text{Cs}$ ) existieren Phasendiagramme von *J. Sangster* <sup>[18-22]</sup>, welche die in der Literatur vorhandenen Daten zusammenfassen. Die Daten gelten jedoch nach Aussage der Autoren als

teilweise sehr unsicher, da die den ausgezeichneten Punkten aus den thermischen Messungen zugeordneten Verbindungen bezüglich ihrer Schmelz- und Phasenübergangstemperatur nur sehr ungenau bestimmt sind <sup>[18]</sup>. Zusätzlich existieren noch Phasendiagramme von *M. E. Drits*, die sich ebenfalls mit den Systemen A-Ge (A = Na, K, Rb, Cs) beschäftigen <sup>[23]</sup>. Häufigstes Problem der bisher genannten Phasendiagramme stellt die fehlende Datenlage auf Basis von Röntgenstrukturanalysen dar, die diese Phasen zweifelsfrei identifizieren. So mussten beispielsweise die in älteren Phasendiagrammen auftretenden metallreichen Phasen  $AM_2$  und  $A_2M_3$  (M = Tetrel) als  $A_4M_9$  und  $A_{12}M_{17}$  korrigiert werden <sup>[24]</sup>. Aktuellere Phasendiagramme finden sich für die Systeme Ca-Ge <sup>[25]</sup>, Sr-Ge <sup>[7]</sup> und Yb-Ge <sup>[26]</sup>, allerdings wird auch hier teilweise die große Unsicherheit der Daten angemerkt.

### 1.2.3 Kristallisation aus der Lösung

Wegen der hohen Ladung pro Atom sind viele der in Kapitel 1.2.1 beschriebenen anionischen Teilstrukturen nur in Festkörperphasen stabil, nicht aber in Lösung und in ionengetrennter Form. Deshalb treten bei der Kristallisation aus der Lösung hauptsächlich Nonagermanidkäfige  $Ge_9^{x-}$  ( $x = 2, 3, 4$ ) und Pentagermanidkäfige  $Ge_5^{2-}$  auf. Häufig werden dazu Kronenether oder Kryptanden zur Abschirmung der Kationen verwendet. Bei den im Folgenden vorgestellten Anionen handelt es sich also ausschließlich um solche, die in ihren Verbindungen durch Lösungsmittelmoleküle, Kronenether oder Kryptanden von den Kationen separiert werden.

Als nackte monomere Käfige konnten bisher die Anionen  $Ge_9^{2-}$  <sup>[27]</sup>,  $Ge_9^{3-}$  <sup>[28-31]</sup>,  $Ge_9^{4-}$  <sup>[27;32-34]</sup> und bisher erst zweimal  $Ge_5^{2-}$  <sup>[35;36]</sup> und einmal  $Ge_4^{2-}$  <sup>[37]</sup> isoliert werden. Auch wurde von einem  $Ge_{10}^{2-}$  Käfig berichtet <sup>[38]</sup>, der sich allerdings wegen Fehlordnung nicht eindeutig verfeinern ließ. In den letzten Jahren haben sich zahlreiche Reaktionsmöglichkeiten vor allem der Nonagermanidkäfige gezeigt. Im Rahmen von Redoxreaktionen mit Hilfe zugesetzter Oxidationsmittel oder des Lösungsmittels gelang die Verknüpfung von Nonagermanidkäfigen zu Dimeren  $[Ge_9-Ge_9]^{6-}$  <sup>[34;39-41]</sup>, Trimeren  $[Ge_9=Ge_9=Ge_9]^{6-}$  <sup>[42;43]</sup>, Tetrameren  $[Ge_9=Ge_9=Ge_9=Ge_9]^{8-}$  <sup>[44]</sup> und Kettenstrukturen  $^1_{\infty}[-(Ge_9)^{2-}]$  <sup>[45;46]</sup>. Dabei liegen die Nonagermanidkäfige über Germanium-Bindungen miteinander verknüpft vor. Ausgedehnte Netzwerke lassen sich auch mit Hilfe einer Verknüpfung über ionische Wechselwirkungen mit Kationen erreichen. So gelang die Isolation von  $^1_{\infty}[Rb_2Ge_9^{2-}]$  <sup>[33]</sup> und  $^1_{\infty}[HgGe_9^{2-}]$ -Ketten <sup>[47]</sup> sowie zweidimensionalen  $^2_{\infty}[K_3Ge_9^{1-}]$ -Schichten <sup>[32]</sup>. Viele Verbindungen, die diese Anionen enthalten, sind in einem Übersichtsartikel von *T. F. Fässler* über Nonatetrelid-Käfige der vierten Hauptgruppe zusammengefasst <sup>[48]</sup>. Im Weiteren besteht die Möglichkeit der nukleophilen Addition verschiedener Anionen an den Nonagermanidkäfig. Hierbei entstehen Anionen wie  $[Ph_2Bi-(Ge_9)-BiPh_2]^{2-}$  <sup>[49]</sup>,  $[Ph-(Ge_9)-SbPh_2]^{2-}$  und  $[Ph_2Sb-(Ge_9-Ge_9)-SbPh_2]^{4-}$  <sup>[50]</sup>,  $[Ge_9-GeR_3]^{3-}$ ,  $[R_3Ge-(Ge_9)-GeR_3]^{2-}$  und  $[R_3Ge-(Ge_9-Ge_9)-GeR_3]^{4-}$  (R = Me, Ph) <sup>[51]</sup>. Ligandenaustauschreaktionen mit organometallischen Verbindungen führen zur Addition von Übergangsmetallen an die Ecken eines Polyeders und damit zur Verbindung

$[\text{Ge}_9\text{Ni-CO}]^{3-}$  <sup>[52]</sup>. Die zusätzliche Aufnahme eines Übergangsmetallatoms in das Zentrum des Nonagermanidkäfiges führt zur Ausbildung endohedraler Zintl-Ionen. Von diesen existieren für das Germanium bisher die Verbindungen  $[(\text{Ni-Ni-Ni})@(\text{Ge}_9)_2]^{4-}$  <sup>[53]</sup>,  $[\text{Ni}@(\text{Ge}_9\text{Ni-CO})]^{2-}$  und  $[\text{Ni}@(\text{Ge}_9\text{Ni-en})]^{3-}$  <sup>[52]</sup> oder  $[(\text{Pd-Pd})@\text{Ge}_{18}]^{4-}$  <sup>[54]</sup>. Zusätzlich konnte ein durch Silylliganden stabilisiertes  $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ -Anion hergestellt werden <sup>[55]</sup>. Für die erfolgreiche Isolation der gewünschten Anionen aus der Lösung wird die Rolle verschiedener Kronenether und Kryptanden ausführlich diskutiert <sup>[32;56]</sup>.

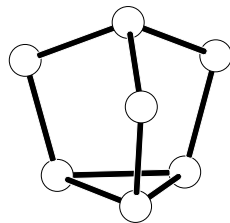
#### 1.2.4 Zugangswege zu Germaniden in Lösung

Über viele in der Literatur beschriebene Wege zu Polyanionen der vierten Hauptgruppe in Lösung sind die Polygermanide nur schlecht oder überhaupt nicht zugänglich. Die klassische Methode der direkten Reduktion eines Metalls rechts der Zintl-Linie mit einer Lösung eines Alkalimetalls in flüssigem Ammoniak, wie sie beispielsweise für die schwereren Homologen Zinn und Blei beschritten wurde <sup>[57]</sup>, führt zu keiner nennenswerten Bildung von Germaniden in Lösung. Die Lösungen besitzen auch nach mehr als zwei Jahren noch eine dunkelblaue Färbung und es können keine Kristalle darin gefunden werden. Der von *E. Zintl* für verschiedene Elemente beschrittene Weg der elektrochemischen Reduktion blieb für das Germanium ohne Erfolg. Das als Kathode geschaltete Germanium blieb unaufgelöst und in der Lösung war kein Germanium nachzuweisen <sup>[58]</sup>. Für einige Hauptgruppenelemente, wie auch Zinn und Blei, konnte *F. W. Bergstrom* zeigen, dass sich diese mit ammoniakalischen Lösungen von Alkaliamiden unter Bildung polyanionischer Verbindungen umsetzen <sup>[59]</sup>. Seinen Versuchen nach wird jedoch Germanium durch solche Alkaliamidlösungen nicht angegriffen. Bestätigt wurden diese Beobachtungen durch Versuche von *E. Zintl*, bei denen sich entsprechende Lösungen zwar nach längerer Zeit schwach gelblich färbten, die Existenz von Germanium in der Lösung allerdings nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte <sup>[58]</sup>. Ebenfalls möglich ist die Reaktion von Alkalimetallen in ammoniakalischer Lösung mit darin löslichen Salzen wie beispielsweise Bleiiodid <sup>[60]</sup>. Die Reduktion des Bleiiodids führt zur Bildung von fein verteiltem Blei, welches anschließend mit weiterem Natrium unter Bildung polyanionischer Salze reagiert. *E. Zintl* baute dieses Prinzip zu einem Titrationsverfahren aus <sup>[61]</sup>. Als Nebenprodukt können Germanide auch bei der Reduktion binärer Tetrelchalkogenide auftreten, wobei dieser Ansatz wenig zielführend erscheint <sup>[36]</sup>. In seiner zweiten Mitteilung berichtete *E. Zintl* von der Möglichkeit der Gewinnung von Polyplumbiden und Polystanniden in Lösung durch Extraktion salzartiger Na-Pb- und Na-Sn-Legierungen mit flüssigem Ammoniak <sup>[62]</sup>. Dieses Verfahren hat sich auch zur Darstellung von Polygermaniden in Lösung als praktikabel erwiesen <sup>[48]</sup> und fand aus diesem Grund bei der Herstellung der in dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen Verwendung.

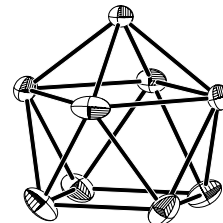
## 1.3 Der Nonagermanidkäfig

### 1.3.1 Bindungsbeschreibung mit Hilfe der Wade-Regeln

Der Bindungszustand eines Nonagermanidkäfiges lässt sich im Sinne der klassischen Valenzverbindungen nicht eindeutig beschreiben. Für die allgemeine Verbindung  $A_4Ge_9$  ( $A$  = Alkalimetall) wird ein vollständiger Elektronenübertrag der Elektronen der Alkalimetalle auf den Nonagermanidkäfig angenommen. Die Valenzelektronenkonfiguration jedes Germaniumatoms VEK(Ge) beträgt dann 4.44. Als polyanionische Verbindung ergibt sich eine Anzahl von 8-VEK(Ge), also 3.56 Bindungen pro Käfigatom. Wie in Abbildung 1.3.1 gezeigt, lässt sich beispielsweise der  $P_7^{3-}$  Käfig in  $Na_3P_7$  <sup>[63]</sup> mit einer Bindungsordnung von 2.57 als Mittelwert aus vier dreifach gebundenen und drei zweifach gebundenen Phosphoratomen beschreiben. Die Herkunft von 3.56 Bindungen in dem rechts davon abgebildeten  $Ge_9^{4-}$ -Käfig <sup>[34]</sup> ist nicht ersichtlich.



$P_7^{3-}$  in  $Na_3P_7$



$Ge_9^{4-}$  in  $K_4Ge_9 \cdot 9 NH_3$

Abbildung 1.3.1: Vergleich des Bindungszustandes eines  $P_7^{3-}$ -Käfigs mit einem  $Ge_9^{4-}$ -Käfig.

Die Verbindung  $A_3P_7$  ist elektronenpräzise, die Verbindung  $A_4Ge_9$  stellt dagegen eine Elektronenmangelverbindung dar. Da nicht jede der eingezeichneten Bindungslinien einer  $2e2c$ -Bindung entsprechen kann, werden Mehrzentrenbindungen ausgebildet. Die von *K. Wade* aufgestellten Regeln für Deltaeder mit Elektronenmangel sind ein Modell, welches nicht nur den Bindungszustand beschreibt, sondern auch einen Zusammenhang zwischen der Zahl der Valenzelektronen und der Struktur erkennen lässt <sup>[64]</sup>. Nach diesem Modell richten alle beteiligten Gerüstatome die  $z$ -Achse ihres Achsensystems in Richtung der Mitte des Käfigs aus. Die Hybridisierung des  $p_z$ - mit dem  $s$ -Orbital an jedem Atom führt zu einem  $sp_z$ -Hybridorbital, von dem ein Orbitallappen zur Mitte des Deltaeders hin ausgerichtet ist, während der zweite nach außen zeigt und zu externer Bindungsbildung dient oder mit einem freien Elektronenpaar besetzt werden kann. Bei  $n$  Gerüstatomen sind eine bindende Kombination, sowie  $(n-1)$  nichtbindende Orbitalkombinationen möglich. Pro Gerüstatom bleiben ein  $p_x$ - und ein  $p_y$ -Orbital, die beide senkrecht auf dem  $sp_z$ -Hybridorbital sowie zueinander senkrecht stehen. Die  $2n$  bezüglich ihrer Bindung prinzipiell als gleichartig zu betrachtenden  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbitale führen zu  $n$  bindenden und  $n$  nichtbindenden Orbitalkombinationen. Somit ergeben sich für ein Käfiggerüst aus  $n$  Atomen insgesamt  $(n+1)$  bindende Orbitale. Bei gleicher Anzahl an besetzten sowie unbesetzten Käfigecken und  $n$

Käfigatomen sind also für einen geschlossenen *closo*-Käfig ( $2n+2$ ), für einen *nido*-Käfig mit einer unbesetzten Ecke ( $2n+4$ ) und einen *arachno*-Käfig mit zwei unbesetzten Ecken ( $2n+6$ ) Gerüstbindungselektronen für die Stabilität erforderlich. Analog zu den aus der Chemie der Borane bekannten Verbindungen  $B_6H_6^{2-}$  (*closo*),  $B_5H_9$  (*nido*) und  $B_4H_{10}$  (*arachno*) sind diese Regeln auch auf Käfige anderer Hauptgruppenelemente übertragbar und dienen unter anderen zur Beschreibung der Käfige  $Ge_9^{2-}$  (*closo*),  $Ge_5^{2-}$  (*closo*),  $Ge_9^{4-}$  (*nido*) oder  $Sn_8^{6-}$  (*arachno*)<sup>[65]</sup>. Beispielsweise besitzt ein  $Ge_9^{2-}$  Käfig ( $9\cdot4+2$ ) Valenzelektronen. Davon befinden sich ( $9\cdot2$ ) Elektronen in den nach außen gerichteten  $sp_z$ -Orbitalen, während 20 Elektronen als Gerüstbindungselektronen zur Verfügung stehen. Das entspricht nach den Wade-Regeln ( $2\cdot9+2$ ) Gerüstbindungselektronen und es liegt ein *closo*-Käfig vor. In  $Ge_9^{4-}$  sind 40 Valenzelektronen vorhanden. Abzüglich der 18 freien Elektronen verbleiben 22 Gerüstbindungselektronen entsprechend ( $2\cdot9+4$ ). Hierbei handelt es sich um einen *nido*-Käfig, der sich von einem Polyeder mit ( $n+1$ ) Ecken, also einem zweifach überkappten, quadratischen Antiprisma ableitet, dem eine überkappende Ecke fehlt. Auffallend ist die Fähigkeit des Nonagermanidkäfiges, bei gleicher Anzahl an Gerüstatomen sowohl *closo*- als auch *nido*-Käfige auszubilden. Ein *arachno*-Polyeder in Form eines vom *nido*-Polyeder  $Ge_9^{4-}$  abgeleiteten  $Ge_8^{6-}$  oder eines von der *closo*-Form  $Ge_9^{2-}$  abgeleiteten  $Ge_7^{6-}$  wurde bisher nicht beobachtet.

### 1.3.2 Gestalt von Nonagermanidkäfigen

Für Käfige aus neun Atomen gibt es zwei grundlegende Polyeder, von denen einer das dreifach überkappte, trigonale Prisma (**I**) mit  $D_{3h}$ -Symmetrie (*closo*), der andere das einfach überkappte, quadratische Antiprisma (**II**) mit  $C_{4v}$ -Symmetrie (*nido*) ist. Die beiden Polyeder sind in Abbildung 1.3.2 dargestellt.

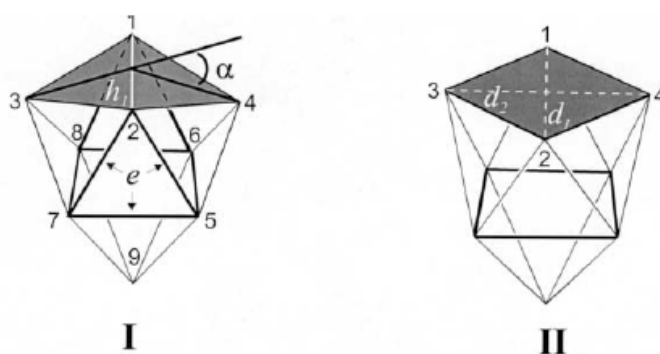


Abbildung 1.3.2: Hypothetische Käfige aus neun Atomen zur Verdeutlichung von  $D_{3h}$  (**I**, *closo*) und  $C_{4v}$  (**II**, *nido*) Symmetrie. Abbildung entnommen aus Übersichtsartikel von T. F. Fässler<sup>[48]</sup>.

Das Prisma in Polyeder **I** ist mit dicker eingezeichneten Kanten hervorgehoben. Die Atome 3, 4 und 9 stellen die drei überkappenden Atome dar. Die zur Punktsymmetrie dieses Polyeders gehörende  $C_3$ -Achse verläuft durch die Mittelpunkte der beiden Dreiecksflächen 2-5-7 und 1-6-8. Deshalb müssen unter anderem die Prismenhöhen  $h_1$  (1-2),  $h_2$  (5-6) und  $h_3$  (7-8), wie auch die Kanten  $e$  innerhalb der Dreiecksflächen die gleiche Länge besitzen. Der Winkel  $\alpha$ ,

der die Verkipfung der Dreiecksflächen 1-2-3 und 1-2-4 gegeneinander beschreibt, muss dann den gleichen Wert wie die beiden analogen Winkel besitzen, die die Verkipfung an den Kanten  $h_2$  und  $h_3$  beschreiben. Die drei zusätzlich erforderlichen senkrecht zur  $C_3$ -Achse liegenden  $C_2$ -Achsen verlaufen jeweils durch den Mittelpunkt einer der drei Höhen  $h_1$ ,  $h_2$  oder  $h_3$  und durch den Mittelpunkt des entsprechenden gegenüberliegenden überkappenden Atoms. Zusätzlich weist das Polyeder **I** noch drei vertikal zur  $C_3$ -Achse verlaufende Spiegelebenen  $\sigma_v$ , sowie eine horizontal dazu verlaufende Spiegelebene  $\sigma_h$  auf.

Polyeder **II** besteht aus einem quadratischen Antiprisma, das von den beiden dick eingezeichneten Vierecksflächen begrenzt und durch ein weiteres Atom überkappt wird. Die Symmetrieelemente dieses Polyeders sind eine  $C_4$ -Achse durch den Schnittpunkt der Diagonalen  $d_1$  und  $d_2$  und das überkappende Atom. Deshalb müssen vor allem die beiden Vierecksflächen planar und die Diagonalen innerhalb jeder Fläche gleich groß sein. Zusätzlich müssen vier vertikal zur  $C_4$ -Achse verlaufende Spiegelebenen  $\sigma_v$  vorhanden sein. Bei Vorhandensein dieser Symmetrie liegt nach den Wade-Regeln ein *nido*-Käfig, wie beispielsweise in  $B_5H_9$  oder  $Ge_9^{4-}$ , vor. In diesem Käfig fehlt ein überkappendes Atom über der planaren Vierecksfläche 1-3-2-4, das in dem entsprechenden *closo*-Käfig  $Ge_{10}^{2-}$  vorhanden wäre.

Die beiden Polyeder **I** und **II** können über einen „Diamond-Square“-Prozess genannten Vorgang ineinander überführt werden [66]. Sichtbarster Bestandteil dieser Umwandlung ist hierbei der sich verkürzende Abstand 1-2 beim Übergang von **II** zu **I**, der in Polyeder **I** auch mit  $h_1$  bezeichnet wurde. Dabei durchschreitet das Polyeder allerdings auch Zwischenstufen, die die Symmetrie der Punktgruppen  $C_{2v}$ ,  $C_s$  und  $C_1$  aufweisen können [48]. Eine weitere Möglichkeit zu deren Systematisierung stellt eine von S. C. Sevov für Nonaplumbidkäfige vorgestellte Methode dar. Diese beschreibt alle dazwischen auftretenden Polyeder ausgehend von einem dreifach überkappten, trigonalen Prisma mit einer, zwei oder drei verlängerten Kanten [67].

### 1.3.3 Theoretische Rechnungen

Neben den mittlerweile zahlreichen isolierten Nonagermanidkäfigen gibt es eine Reihe theoretischer Berechnungen, die sich mit dem Bindungszustand sowie der Gestalt von Nonagermanidkäfigen befassen. So bestätigen die DFT-Rechnungen von R. B. King [68] die Wade-Regeln, wonach ein dreifach überkapptes, trigonales Prisma mit  $D_{3h}$ -Symmetrie das stabilste Polyeder für  $Ge_9^{2-}$  darstellt. Für einen  $Ge_9^{4-}$ -Käfig ergibt sich zwar auch  $D_{3h}$ -Symmetrie als das energetische Minimum, allerdings besteht zwischen dieser und der  $C_{4v}$ -symmetrischen Form nur ein geringer Unterschied von 0.21 kcal/mol. Andere Rechnungen bestätigen den geringen energetischen Unterschied, deuten aber auf das  $C_{4v}$ -symmetrische Polyeder als das energetische Minimum für  $Ge_9^{4-}$  hin [69]. Der geringe Energieunterschied könnte auf rasche Umwandlung mit ausgeprägtem Atomaustausch hinweisen, wie es in den verwandten  $Sn_9^{4-}$ - und  $Pb_9^{4-}$ -Käfigen in Lösung aus NMR-Untersuchungen bekannt ist [70]. Ein  $Ge_9^{3-}$ -Anion besitzt laut den Ergebnissen von R. B. King als energetisches Minimum ein Polyeder der

Symmetrie  $C_I$ . Strukturell ähnliche Ergebnisse für  $Tt_9^{4-}$  ( $Tt = Ge, Sn, Pb$ ) liefern die REX-Rechnungen von *L. L. Lohr* <sup>[71]</sup>, wonach  $C_{4v}$ -Symmetrie energetisch nur leicht gegenüber  $D_{3h}$  bevorzugt ist. Die Ladungen an den einzelnen Atomen können in drei unterschiedliche Bereiche unterteilt werden. Diejenigen an der nicht überkappten Vierecksfläche sind mit  $-0.57$  negativen Ladungen die Höchstgeladenen, gefolgt vom überkappenden Atom mit  $-0.45$ . Die geringste Ladung besitzen die Atome in der überkappten Vierecksfläche mit  $-0.32$ . Für  $Ge_9^{2-}$  berechnet er das  $D_{3h}$ -symmetrische Polyeder als die energetisch günstigste Symmetrie. Im Mittelpunkt der Symmetriebetrachtung stehen meist das HOMO sowie das LUMO eines  $Ge_9^{2-}$ -Käfigs. Es handelt sich dabei um das mit  $(2 \cdot 9 + 2)$  Gerüstbindungselektronen besetzte zehnte, sowie das unbesetzte elfte Orbital entsprechend den nach den Wade-Regeln hergeleiteten Gerüstbindungsoptionen. Das LUMO ist innerhalb der Dreiecksflächen des Prismas  $\pi$ -bindend,  $\sigma$ -bindend zu den drei das Prisma überkappenden Atomen und  $\sigma$ -nichtbindend zwischen den beiden Dreiecksflächen des Prismas <sup>[72]</sup>. Die bei  $Ge_9^{3-}$  oder  $Ge_9^{4-}$  hinzukommenden ein oder zwei Elektronen besetzen dann das LUMO, mit der Folge einer Abstandsverkürzung der Kanten  $e$  des Prismas und einer Verlängerung von dessen Kanten  $h_x$  ( $x = 1$  bis  $3$ ). Das entsprechende Orbital wird dabei in seiner Energie weiter abgesenkt <sup>[38]</sup>. Bei voller Besetzung des elften Orbitals wird dann je nach Rechenmethode die Struktur eines einfach überkappten, quadratischen Antiprismas mit  $C_{4v}$ -Symmetrie stabiler. Das besetzte elfte Orbital stellt dann das HOMO dar.

### 1.3.4 Symmetriebetrachtungen an Nonagermanidkäfigen

Im Falle der Nonagermanidkäfige wurden Polyeder, die aufgrund ihrer Punktlage einer der Punktgruppen  $C_{4v}$  oder  $D_{3h}$  angehören, bisher nicht beobachtet. In den meisten Fällen liegen für diese Anionen, die in den drei unterschiedlichen Ladungszuständen  $Ge_9^{2-}$ ,  $Ge_9^{3-}$  und  $Ge_9^{4-}$  vorkommen können, Zwischenzustände zwischen diesen beiden Extremen vor. Für die Beschreibung angenäherter Symmetrie existieren in der Literatur zahlreiche Parameter.

Die **Prismenhöhen**  $h_1$ ,  $h_2$  und  $h_3$  eines in das Polyeder hineingedachten Prismas, wie sie in Abbildung 1.3.2 dargestellt sind, besitzen bei kristallographischer  $D_{3h}$ -Symmetrie gleiche Werte. Werden diesem System zusätzliche Elektronen zugeführt, führt dies wie in Kapitel 1.3.3 beschrieben zu einer Verkürzung der Bindungen innerhalb der Dreiecksflächen und einer Verlängerung der Prismenhöhen  $h_x$ . Die Prismenhöhen korrelieren mit experimentell gemessenen Werten <sup>[72]</sup>, geben aber letztlich nur einen Hinweis auf die Anzahl an Gerüstbindungselektronen in *closo*-Käfigen. Im Grenzfall eines quadratischen Antiprismas ( $C_{4v}$ ) ist dann die Höhe  $h_1$  deutlich länger oder kürzer als die beiden anderen gleich großen Höhen  $h_2$  und  $h_3$ . Häufig werden diese Werte auf den kleinsten Wert skaliert, der dann den Wert 1.0 besitzt.

Das  **$h/e$ -Verhältnis** ist ein von *E. L. Muetterties* <sup>[66]</sup> eingeführter Parameter, der mit den unter Prismenhöhen beschriebenen Verzerrungen eng verbunden ist. Dabei werden der Mittelwert  $h$  aus den drei Prismenhöhen sowie der Mittelwert aus den sechs die zwei Dreiecksflächen des

Prismas bildenden Kantenlängen, häufig mit  $e$  bezeichnet, gebildet. Anschließend wird dann der Quotient  $h/e$  berechnet. Die berechneten Werte für Nonagermanidkäfige liegen meist im Bereich zwischen 1.07<sup>[45]</sup> und 1.21<sup>[6]</sup>. Je weiter der Wert von 1.0 entfernt ist, desto mehr besteht eine Abweichung von  $D_{3h}$ - hin zu  $C_{4v}$ -Symmetrie.

**Torsionswinkel** geben einen Hinweis auf die angenäherte Planarität einer Anordnung von vier Atomen. Mit diesem Wert lassen sich besonders gut die beiden Vierecksflächen 1-3-2-4 der Polyeder **I** und **II** beschreiben. Die Werte geben zwar einen eindeutigen Hinweis darauf, ob die Anordnung planar ist, allerdings sind diese Werte zwischen unterschiedlichen Verbindungen nur vergleichbar, wenn der Winkel an der gleichen Stelle angesetzt wird. Vor allem bei Käfigen, deren Grundfläche nur geringfügig von einer Ebene abweicht, ist das nicht immer leicht zu entscheiden.

**Diederwinkel**  $\alpha_x$  ( $x = 1$  bis 5) dienen zur Beschreibung der Verkipfung zweier Dreiecksflächen in Polyedern gegeneinander. Sie sind aussagekräftiger als Torsionswinkel. Ein solcher Winkel  $\alpha$  ist in Abbildung 1.3.2 in das Polyeder **I** eingezeichnet. Der hier angesetzte Winkel der Verkipfung an  $h_1$  wird in dieser Arbeit durchgängig mit  $\alpha_1$  bezeichnet. Da die beiden äußeren Ecken mit den überkappenden Atomen übereinstimmen, werden diese Winkel im Englischen meist auch als „cap to cap“<sup>[73]</sup> bezeichnet. Dazu sind noch zwei analoge Winkel  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  vorhanden, die die Verkipfung der Dreiecksflächen an den Höhen  $h_2$  und  $h_3$  beschreiben. Der Winkel  $\alpha_1$  liefert einen sehr guten Hinweis auf die Abweichung von der Ebenheit dieser Polyederseite, wie sie in Polyeder **II** vorherrscht. Je näher dieser Winkel sowie diejenigen, die die Verkipfung an den Prismenhöhen  $h_2$  und  $h_3$  beschreiben, beieinander liegen, desto näher liegt das Polyeder an der  $D_{3h}$ -Symmetrie. Für die tatsächliche Festlegung der Punktgruppe sind aber auch noch die beiden übrigen Diederwinkel zu berücksichtigen, die die Verkipfung an den Kanten 6-8 und 5-7 ( $\alpha_4$  und  $\alpha_5$ ) beschreiben, da diese nicht selten starke Abweichungen voneinander aufweisen.

Der **Diederwinkel**  $\gamma$  beschreibt die Verkipfung der beiden Dreiecksflächen 2-5-7 und 1-6-8 des im Polyeder **I** eingezeichneten Prismas zueinander<sup>[73]</sup>. Der angegebene Wert berechnet sich allerdings häufig nicht wie der Winkel  $\alpha$ , sondern als  $(180^\circ - \alpha)$ . In einem Polyeder mit  $D_{3h}$ -Symmetrie ist keine Verkipfung vorhanden, der Winkel  $\gamma$  beträgt also  $180^\circ$ . Beim Übergang in Richtung  $C_{4v}$  entsteht durch Verlängerung der Höhe  $h_1$  eine Verkipfung und der Wert des Winkels  $\gamma$  verschiebt sich zu kleineren Werten. Da diese Verkipfung in vielen Fällen stark ausgeprägt ist, ist die Angabe des Winkels  $\gamma$  nur zu Vergleichszwecken sinnvoll. Er liefert keinen Hinweis auf eventuell vorhandene Symmetrieelemente. Seine Aussagekraft beschränkt sich auf das Vorhanden- oder Nicht-Vorhandensein von  $D_{3h}$ -Symmetrie.

Das **Diagonalenverhältnis**  $d_1/d_2$  beschreibt das Verhältnis der Diagonalen 1-2 ( $d_1$ ) und 3-4 ( $d_2$ ) zueinander. Bei einem Verhältnis nahe an 1.0 stellt die nicht überkappte Vierecksfläche des quadratischen Antiprismas in Polyeder **II** ein relativ ideales Viereck dar, dessen Mittelpunkt unter Umständen von einer  $C_4$ -Achse geschnitten werden kann. Dabei ist



allerdings auch noch das Diagonalenverhältnis der überkappten Vierecksfläche zu berücksichtigen.

## 1.4 Methoden

### 1.4.1 Eigene Festkörperphasen

Zur Herstellung der binären Festkörperphasen dienten Duran- oder Quarzglas- sowie Edelstahllampullen. Darin wurden die Elemente im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis miteinander vermengt. Die abgeschmolzenen Ampullen wurden in geeignete Schutzampullen überführt und in Röhrenöfen auf geeignete Temperaturen erhitzt. Auch wenn die Handhabung von Alkalimetallen in Quarzglas kritisch ist, wurden einige Phasen erfolgreich hergestellt. Da die hergestellten Phasen in Ammoniak aufgelöst wurden, bestand kein Zwang zur Phasenreinheit. Eine Zusammenstellung aller im Rahmen der Arbeit dargestellten Phasen und der Präparationsbedingungen findet sich in Tabelle A 1 im Anhang. Im wesentlichen wurden Phasen der nominellen Zusammensetzung  $\text{Li}_4\text{Ge}_9$ ,  $\text{Na}_4\text{Ge}_9$ ,  $\text{K}_4\text{Ge}_9$ ,  $\text{K}_{5.38}\text{Ge}_9$ ,  $\text{Rb}_4\text{Ge}_9$ ,  $\text{Cs}_4\text{Ge}_9$ ,  $\text{Ca}_2\text{Ge}_9$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ge}_9$ ,  $\text{Ba}_2\text{Ge}_9$ ,  $\text{Li}_2\text{Cs}_2\text{Ge}_9$ ,  $\text{Li}_2\text{Rb}_2\text{Ge}_9$ ,  $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ge}_9$ ,  $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ge}_9$ ,  $\text{Na}_2\text{Cs}_2\text{Ge}_9$ ,  $\text{K}_2\text{Rb}_2\text{Ge}_9$ ,  $\text{K}_2\text{Cs}_2\text{Ge}_9$ ,  $\text{Rb}_2\text{Cs}_2\text{Ge}_9$ ,  $\text{K}_6\text{Ge}_8\text{Zn}$  und  $\text{Rb}_4\text{Ge}_7\text{Sn}_2$  hergestellt und dienten anschließend zur Extraktion und weiteren Umsetzung in Lösung.

### 1.4.2 Arbeiten unter Schutzgas

Die Empfindlichkeit der eingesetzten Festkörperphasen, der ammoniakalischen Lösungen und der daraus erhaltenen Kristalle gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit erfordert eine Handhabung und Lagerung sämtlicher Substanzen unter Inertbedingungen in Schlenkgefäßen (Abbildung 1.4.1) oder in einem Handschuhkasten (Labmaster MB 130G, Fa. M. Braun, gefüllt mit Argon 4.8,  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} < 1$  ppm).

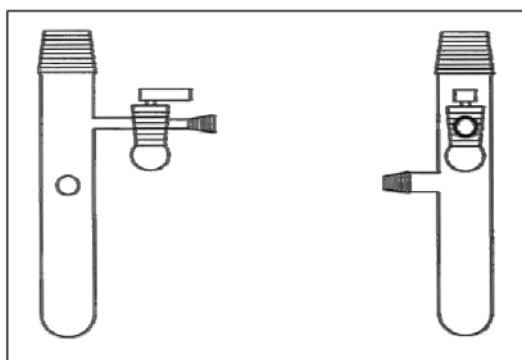


Abbildung 1.4.1: Schlenkgefäß mit seitlichem Abgriff zur Handhabung von Substanzen unter Inertgas.

Eine Schutzgasanlage (Abbildung 1.4.2) ermöglicht dabei den Umgang mit den Schlenkgefäßen, in dem man diese mit ihrer Hilfe unter Vakuum ( $\sim 10^{-3}$  mbar) oder unter Inertgas (Argon 4.6) setzen kann. Somit ist das Ausheizen oder Befüllen von Schlenkgefäßen im Gegenstrom möglich.

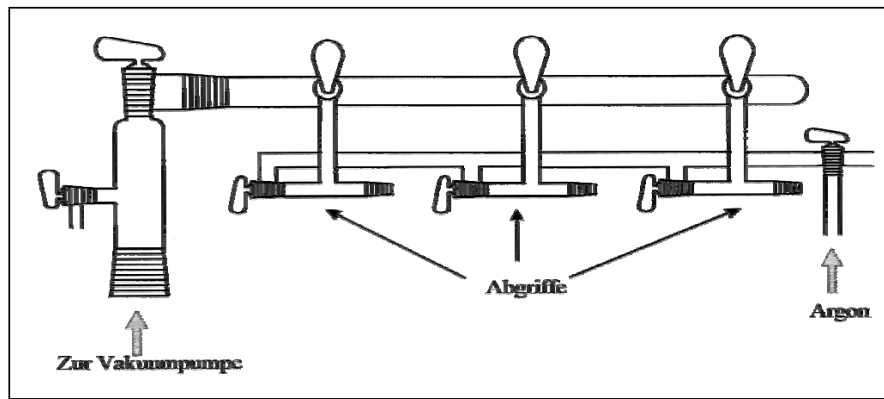


Abbildung 1.4.2: Schutzgasanlage mit getrennten Strängen für Argongas und Vakuum.

Das der Schutzgasanlage zu entnehmende Argongas (Argon 4.6, Linde) entstammt einer Stahlflasche und wird noch vor der Schutzgasanlage auf einer Gasreinigungsstrecke von restlichen Spuren von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit (Abbildung 1.4.3). Zur Trocknung strömt das Argon durch mehrere Säulen, die mit Kieselgel (2), Kaliumhydroxidplättchen (3), Molekularsieb (4) und Phosphorpentoxid (5) befüllt sind. Die restlichen Spuren von Sauerstoff werden von einem Titanschwammgranulat (7) entfernt, dessen Aktivität bei einer Temperatur von 650 °C beginnt. Diese Temperatur wird durch einen Ofen, der über einen Regler gesteuert wird, kontinuierlich aufrechterhalten. Zum Schutz vor Überdruck ist die Anlage mit einem Quecksilber-Überdruckventil (6) ausgestattet.

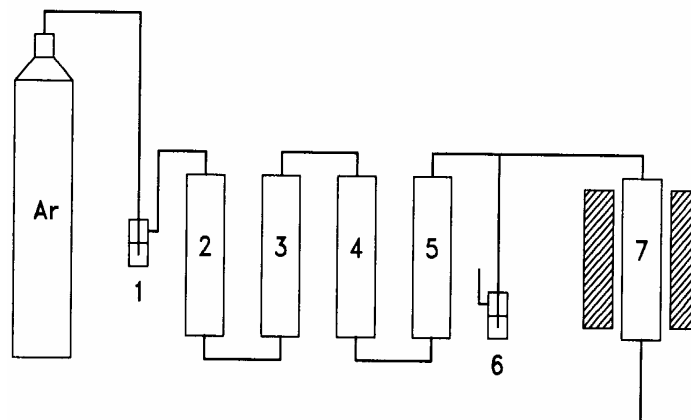


Abbildung 1.4.3: Gasreinigungsstrecke zum Reinigen von Argon 4.6 vor der Schutzgasanlage.

Das verwendete Lösungsmittel Ammoniak wird in der in Abbildung 1.4.4 gezeigten Anlage über elementarem Natrium oder Kalium vorrätig gehalten. Diese ist mit einer Schutzgasanlage derart verbunden, dass das Lösungsmittel unter Inertbedingungen direkt in das Schlenkgefäß kondensiert werden kann. Die Kühlfalle wird durch eine Mischung aus Ethanol und Trockeneis auf 195 K gehalten. Zum Einkondensieren in Schlenkgefäße dienen entweder eine Ethanol-Trockeneis Mischung oder flüssiger Stickstoff, der gleichzeitig die Reaktivität des bei diesen Temperaturen festen Ammoniaks herabsetzt.

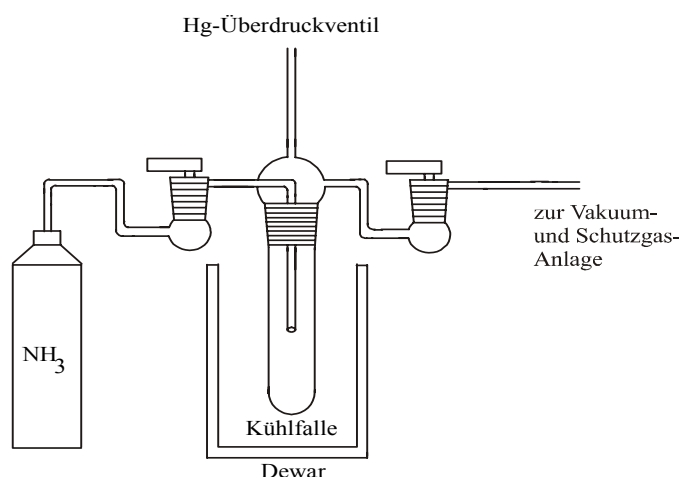


Abbildung 1.4.4: Ammoniakanlage zur Bevorratung von getrocknetem Ammoniak über Natrium.

Die zur Extraktion der vorliegenden Eduktphasen mit Ammoniak gefüllten Schlenkgefäße werden in Tiefkühltruhen bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Die entstandenen Kristalle müssen aufgrund ihrer Sauerstoff-, Feuchtigkeits- und Temperaturempfindlichkeit nach einer Methode von *T. Kottke* und *D. Stalke* <sup>[74]</sup> präpariert werden (Abbildung 1.4.5). Dabei können die Kristalle auf einem Uhrglas in einem gekühlten Öl (Ausimont, Galden HAT 230) unter einem Mikroskop selektiert werden. Die Kühlung des Öls sowie die Inertbedingungen werden hierbei sowohl durch einen mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar unterhalb, sowie einen gekühlten Stickstoffgasstrom oberhalb des Uhrglases hergestellt. Der übergeleitete Stickstoff wird durch eine in flüssigen Stickstoff eintauchende Kupferspirale vorgekühlt. Mit einem Metalllöffel werden die Kristalle aus dem Schlenkgefäß rasch in das vorher gekühlte und temperaturbedingt zähe Öl auf dem Uhrglas überführt. Nach der Auswahl eines geeigneten Kristalls wird dieser durch einen zähen Öltropfen an der Spitze einer Glaskapillare an einem Goniometerkopf befestigt und unter Kühlung durch verdampfenden Stickstoff auf das Röntgendiffraktometer (STOE IPDS I) überführt. Der Kristall kann dort durch einen gekühlten und getrockneten Stickstoffstrom (Oxford Cryosystems) bei einer Temperatur von 123 K mehrere Tage stabil gehalten werden.

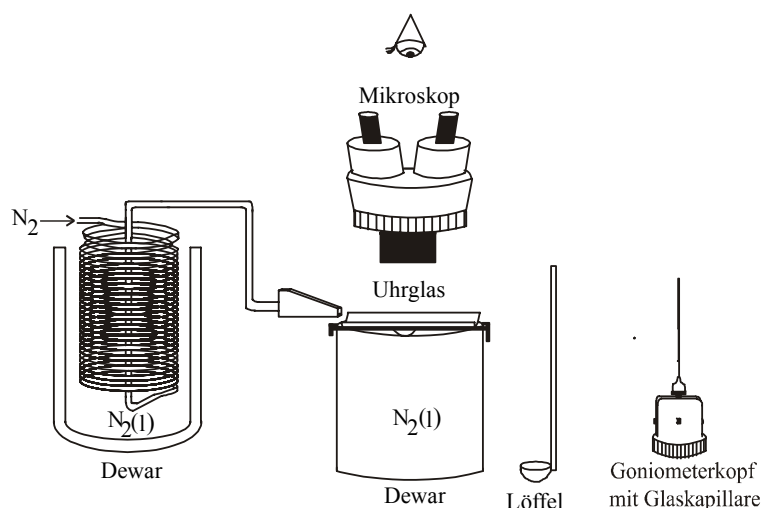


Abbildung 1.4.5: Apparatur zur Präparation temperaturempfindlicher Kristalle.

### 1.4.3 Pulverdiffraktometrie

Von einigen Phasen wurden Pulverdiffraktogramme angefertigt um die Phasenreinheit zu überprüfen. Die Messungen wurden an einem STOE STADI-P mit linearem, orts-empfindlichem Detektor und monochromatisierter (Ge-Monochromator) Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung der Wellenlänge 1.5406 Å durchgeführt. Der Winkelbereich betrug in der Regel  $2\theta = 5-90^\circ$ . Mit Ausnahme der Phase K<sub>2</sub>Cs<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub>, einer Mehrfachmessung, wurden Einfachmessungen durchgeführt. Wegen der Empfindlichkeit der Probensubstanzen gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff wurden diese in abgeschmolzenen Glaskapillaren (Markröhrchen, Fa. Hilgenberg) vermessen. Wegen der starken Absorption der Phasen wurden sehr dünne Glaskapillaren mit Durchmessern zwischen 0.02 und 0.03 mm verwendet.

Die Pulverdiffraktogramme der Phasen, die erfolgreich extrahiert und von denen anschließend Kristalle erhalten wurden, sind im Anhang unter A 2 zusammengestellt. Sie wurden mit Hilfe des Programmes WINXPOW<sup>[75]</sup> erstellt. Die hergestellten Phasen sind in der JCPDS Datenbank<sup>[76]</sup> nicht enthalten. Da es sich bei den hergestellten Festkörpern um mehrphasige Gemische handelt, bleibt eine Zuordnung einzelner Phasen, wie auch eine Indizierung und Zellbestimmung erfolglos. Ein Vergleich mit der Messung des eingesetzten elementaren Germaniums zeigt jedoch große Mengen von diesem, noch unumgesetzten Metall. Ebenso zeigen sich vor allem bei den in Quarzglasampullen hergestellten Phasen deutlich Anteile der alkali-metallärmeren Verbindung K<sub>8</sub>Ge<sub>46</sub><sup>[14]</sup>.

### 1.4.4 Edukte

Die in dieser Arbeit eingesetzten Edukte sind im Folgenden zusammengefasst.

Kalium	Merck Eurolab GmbH, Darmstadt, Reinheit 99.95 %
Rubidium	Eigene Darstellung nach der Methode von Hackspill <sup>[77]</sup>
Cäsium	Eigene Darstellung nach der Methode von Hackspill <sup>[77]</sup>
Germanium	Haines & Maassen GmbH, Bonn, Ge-Block, Reinheit 99 %
18-Krone-6	Merck Eurolab GmbH, Darmstadt. Systematischer Name: 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
Dibenzo-18-Krone-6	Merck Eurolab GmbH, Darmstadt. Systematischer Name: 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadeca-2,11-dien
Kryptofix [2.2.2]	Merck Eurolab GmbH, Darmstadt, Systematischer Name: 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]-hexacosan
(Ph) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	Alfa Aesar, Karlsruhe
NH <sub>3</sub>	Staub & Co Chemiehandelsgesellschaft, Nürnberg
PPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphin, im Arbeitskreis vorhanden
N(Bu) <sub>3</sub> Me-Br <sub>2</sub> I	im Arbeitskreis vorhanden

## **1.5 Zielstellung**

Im Rahmen dieser Arbeit werden zahlreiche neue aus Lösungen kristallisierte Verbindungen vorgestellt, die Nonagermanid- und Pentagermanidkäfige enthalten. Sie stellen einen weiteren Beitrag zur experimentell erarbeiteten Datenlage dar. Die Verbindungen werden in Solvate, sowie Verbindungen mit Kronenethern und Kryptanden eingeteilt und entsprechend ihren strukturellen Gegebenheiten diskutiert. Im Mittelpunkt steht dabei die Symmetrie der Nonagermanidkäfige. Bei ihnen besteht ein Zusammenhang zwischen der Elektronenkonfiguration und der ausgebildeten Struktur, die sich im Sinne der Wade-Regeln <sup>[64]</sup> beschreiben lässt. Die dort vorgegebenen idealen Polyeder werden häufig durch zahlreiche Einflüsse verzerrt, weshalb in der Literatur Versuche existieren, die dadurch entstehenden Polyeder zu systematisieren. Dazu existieren Parameter, deren Nützlichkeit überprüft und die den Bedürfnissen angepasst werden. Abschließend werden die in dieser Arbeit isolierten Nonagermanidkäfige in Form einer Tabelle systematisch zusammengefasst. Anhand dieser Tabelle werden die Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit des Wade-Konzeptes und die strukturellen Eigenheiten der Käfige diskutiert. Bezüglich der ausgebildeten Punktgruppe wird ein Vergleich mit den in der Literatur vorgestellten Nonagermanidkäfigen durchgeführt. Entsprechend der Möglichkeiten soll die Packung der Polyeder im Kristall untersucht werden. Im Ausblick werden zahlreiche bisher durchgeführte Versuche kurz erläutert und noch nicht durchgeführte Versuche und Ideen vorgestellt. In einem zusätzlichen Kapitel werden weitere Verbindungen vorgestellt, die im Rahmen der Darstellung der Germanidkäfige entstanden.

## 2 Solvate

### 2.1 $K_4Ge_9 \cdot 9 NH_3$

#### 2.1.1 Darstellung

$K_4Ge_9 \cdot 9 NH_3$  wurde durch Extraktion einer binären Phase der nominellen Zusammensetzung  $K_4Ge_9$  mit flüssigem Ammoniak dargestellt. Zur Darstellung dieser Phase wurden 0.28 g (7.16 mmol) Kalium und 1.16 g (15.9 mmol) Germanium in einer Quarzglasampulle miteinander vermengt und diese unter Argonatmosphäre abgeschmolzen. Das Gemenge wurde mit einer Geschwindigkeit von 10 °C pro Stunde auf 650 °C aufgeheizt, 96 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten und anschließend mit 10 °C pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene Produkt war pulverförmig und hatte eine rot-violette Farbe. Das Pulverdiffraktogramm findet sich in Abbildung A 2.1 im Anhang.

In einem vakuumgetrockneten Schlenkgefäß wurden 0.25 g (0.31 mmol) dieser Phase mit 30 ml getrocknetem Ammoniak versetzt, wobei sich die gute Löslichkeit der Verbindung in einer sich rasch bildenden Braunfärbung zeigte. Das Gefäß wurde zwei Monate lang bei -40 °C gelagert. Während dieser Zeit hatten sich an der Gefäßwand gelbbraune Kristalle gebildet. Einer der thermisch instabilen und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle wurde unter Schutzgasatmosphäre mit Hilfe eines perfluorierten Polyethers am Glasfaden eines Goniometerkopfes befestigt und mit einem Imaging Plate Diffraction System (IPDS) einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen.

#### 2.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die erfassten Reflexe wurden mit Hilfe einer orthorhombischen Elementarzelle integriert. Die nicht vorhandenen allgemeinen Auslöschungsbedingungen, in Verbindung mit den zonalen Auslöschungen  $0kl \ k+l=2n$ ,  $hk0 \ h=2n$  und den seriellen Auslöschungen  $h00 \ h=2n$ ,  $0k0 \ k=2n$  und  $00l \ l=2n$  wiesen auf die Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62) hin, in der die Struktur mit Hilfe des Programmes SHELXS-97<sup>[78]</sup> gelöst werden konnte. In der asymmetrischen Einheit befinden sich drei Kalium- und sechs Germaniumatome. Zwei der Kaliumatome liegen auf den Wyckoff Positionen  $4c$ , eines auf  $8d$ . Von den Germaniumatomen befinden sich drei auf den Lagen  $4c$ , die drei anderen auf  $8d$ , weshalb sich pro Formeleinheit die Zusammensetzung  $K_4Ge_9$  ergibt. In der folgenden Differenzfouriersynthese mit Hilfe von SHELXL-97<sup>[79]</sup> konnten die Lagen von fünf Stickstoffatomen bestimmt werden, von denen vier die Lagen  $8d$  und eines die Lage  $4c$  besetzen. Die ursprünglich isotrop verfeinerten Atome wurden anschließend anisotrop verfeinert und darauf eine Absorptionskorrektur mit Hilfe von DIFABS im Programmpaket PLATON<sup>[80]</sup> durchgeführt. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden direkt der Differenzfouriersynthese entnommen und isotrop verfeinert. Die gesammelten Daten zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung finden sich in Tabelle 2.1.1.

Summenformel	$\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$
Anzahl gemessener Platten	300
$\varphi$ - Inkrement / °	1.2
Belichtungszeit (min.) / Frame	2.5
Messtemperatur / °C	−150
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
<i>a</i>	18.213(1)
<i>b</i>	15.778(1)
<i>c</i>	9.525(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2737.2(5)
<i>Z</i>	4
<i>M</i> / g mol <sup>−1</sup>	963.06
$\rho_c$ / g cm <sup>−3</sup>	2.337
<i>F</i> (000)	1816
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0.71073
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>−1</sup>	10.348
$\theta$ -Bereich / °	2.50 - 25.95
Completeness to $\theta$ (25.95 °) / %	99.5
Gesamtzahl der Reflexe	39247
Zahl der unabhängigen Reflexe	2771
Zahl der Parameter, Restraints	164, 0
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0669
<i>R</i> <sub>I</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0413, 0.0896
<i>R</i> <sub>I</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0572, 0.0953
GooF	1.037
Restelektronendichte / e Å <sup>−3</sup>	3.17 / −1.66

Tabelle 2.1.1: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von  $\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$ .

### 2.1.3 Strukturbeschreibung

Eine Formeleinheit der Verbindung  $\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$  besteht aus einem Nonagermanidkäfig (Abbildung 2.1.1), vier Kaliumkationen und neun Molekülen Ammoniak und ist insgesamt vier Mal pro Elementarzelle vorhanden. Von den sechs Germaniumatomen der asymmetrischen Einheit liegen die Atome Ge(1), Ge(2) und Ge(4) auf einer Spiegelebene. Die Atome Ge(3), Ge(5) und Ge(6) liegen auf einer allgemeinen Lage und werden durch Spiegelung ein weiteres Mal erzeugt, so dass der komplette Nonagermanidkäfig entsteht. Aufgrund von vier Kaliumkationen pro Formeleinheit besitzt jeder Nonagermanidkäfig vier negative Ladungen. Die Käfige liegen in monomerer Form vor. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Nonagermanidkäfigen beträgt 4.547(2) Å. Seine intramolekularen Bindungslängen liegen zwischen 2.5747(1) Å und 2.910(1) Å und sind detailliert in Tabelle 2.1.2 aufgeführt. Sie stehen im Einklang mit bisher bekannten Strukturen wie  $\text{Rb}_4\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{en}$  [27].

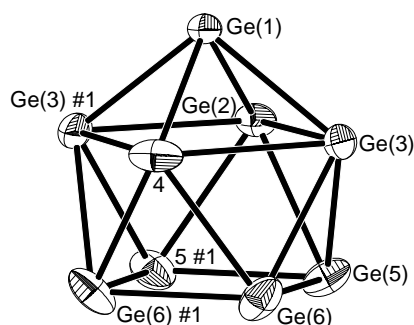


Abbildung 2.1.1: Der Nonagermanidkäfig in der Verbindung  $\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$ . Symmetrieeoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1  $x, -y+0.5, z$ .

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Ge(1)-Ge(3)	2.5471(9)	Ge(1)-Ge(4)	2.547(1)
Ge(1)-Ge(2)	2.578(1)	Ge(2)-Ge(5)	2.592(1)
Ge(2)-Ge(3)	2.809(1)	Ge(4)-Ge(6)	2.583(1)
Ge(3)-Ge(4)	2.910(1)	Ge(5)-Ge(6)	2.570(1)
Ge(3)-Ge(5)	2.571(1)	Ge(5)-Ge(5) #1	2.643(1)
Ge(6)-Ge(6) #1	2.568(1)	Ge(3)-Ge(6)	2.591(1)

Tabelle 2.1.2 : Intramolekulare Bindungslängen (Å) von  $\text{Ge}_9^{4-}$  in der Verbindung  $\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$ . Symmetrieeoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1  $x, -y+0.5, z$ .

Der  $\text{Ge}_9^{4-}$ -Käfig besitzt 22 Gerüstbindungselektronen, entsprechend  $2n+4$ , und sollte gemäß den Wade-Regeln <sup>[64]</sup> die Struktur eines *nido*-Polyeders besitzen. Im Falle des hier beschriebenen Nonagermanidkäfiges müsste dann unter anderem eine  $C_4$ -Achse durch das überkappende Atom Ge(1) und den Schnittpunkt der beiden Diagonalen Ge(5)-Ge(6)#1 und Ge(6)-Ge(5)#1 vorliegen.

Die nicht überkappte Grundfläche, bestehend aus den Atomen Ge(5), Ge(5)#1, Ge(6) und Ge(6)#1, ist aufgrund der durch den Käfig verlaufenden Spiegelebene planar und die Diagonalen Ge(5)#1-Ge(6) ( $d_1$ ) und Ge(5)-Ge(6)#1 ( $d_2$ ) besitzen aus demselben Grund mit 3.659(1) Å die gleiche Länge. Die überkappte Vierecksfläche Ge(2)-Ge(3)-Ge(4)-Ge(3)#1 besitzt einen Torsionswinkel von  $-0.50(4)^\circ$ , ein Diagonalenverhältnis von 1.01 und die Flächen Ge(2)-Ge(3)-Ge(4) sowie Ge(2)-Ge(4)-Ge(3)#1 sind mit einem Winkel von  $0.72(5)^\circ$  nur geringfügig gegeneinander verkippt. Die Winkel innerhalb der überkappten Vierecksfläche besitzen Werte zwischen  $87.69(4)^\circ$  und  $91.73(4)^\circ$ , diejenigen innerhalb der nicht überkappten Vierecksfläche symmetriebedingt zwei unterschiedliche Winkel von  $89.16(3)^\circ$  und  $90.84(3)^\circ$ . Die im Zuge derartiger Betrachtungen meist berücksichtigten Winkel  $\alpha_x$ , deren Bedeutung in Kapitel 1.3.4 näher erläutert wird, sind in Tabelle 2.1.3 zusammengefasst. Die Winkel  $\alpha_2$  und  $\alpha_5$ , sowie  $\alpha_3$  und  $\alpha_4$  sind aufgrund der Spiegelebene zueinander äquivalent. Die Winkelwerte von  $32.08(4)^\circ$  und  $31.45(3)^\circ$  können dabei als sehr ähnlich angesehen werden. Auch das überkappende Atom Ge(1) der Vierecksfläche kommt aufgrund seiner speziellen Lage annähernd mittig über dieser zu liegen. Aufgrund der sehr planaren Vierecksflächen, sowie deren nahe an  $90^\circ$  liegenden Winkel und den vergleichbaren



Winkelwerten von  $\alpha_x$  ( $x = 2, 3, 4, 5$ ), besitzt dieser Nonagermanidkäfig nicht nur die Punktgruppensymmetrie  $C_s$ , wie es ihm durch die anwesende Spiegelebene vorgegeben wird, sondern zusätzlich annähernd  $C_{4v}$ -Symmetrie. Auch die Atomabstände, die bei Ausführung der Symmetrieoperation einer vierzähligen Achse ineinander überführt werden, sind mit Ausnahme von Ge(2)-Ge(3) mit 2.809(1) Å und Ge(3)-Ge(4) mit 2.910(1) Å sehr ähnlich. Dieser Käfig stellt eines der wenigen Beispiele dar, welches vergleichsweise gering von der idealen Punktgruppe  $C_{4v}$  abweicht. Das Polyeder besitzt ein  $h/e$  Verhältnis von 1.16.

Winkel	Gegeneinander verkippte Dreiecksflächen		Wert / °
$\alpha_1$	Ge(5)-Ge(6)-Ge(5)#1	Ge(6)-Ge(6)#1-Ge(5)#1	0
$\alpha_2$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)	Ge(2)-Ge(3)-Ge(5)	32.08(4)
$\alpha_3$	Ge(1)-Ge(3)#1-Ge(4)	Ge(3)#1-Ge(4)-Ge(6)#1	31.45(4)
$\alpha_4$	Ge(1)-Ge(3)-Ge(4)	Ge(3)-Ge(4)-Ge(6)	31.45(4)
$\alpha_5$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)#1	Ge(2)-Ge(3)#1-Ge(5)#1	32.08(4)

Tabelle 2.1.3: Die Winkel  $\alpha_x$  im Nonagermanidkäfig der Verbindung  $\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$ . Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1  $x, -y+0.5, z$ .

Der Käfig bildet als anionische Teilstruktur zahlreiche Wechselwirkungen mit den Kaliumkationen aus, von denen die Wichtigsten in Abbildung 2.1.2 dargestellt sind. Ausgewählte Kalium-Germanium Bindungslängen sind in Tabelle 2.1.4 zusammengefasst.

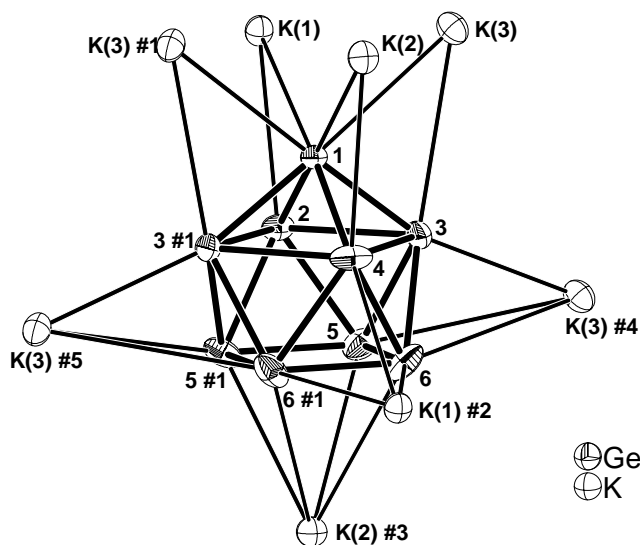


Abbildung 2.1.2: Koordination des  $\text{Ge}_9^{4-}$  Käfigs in der Verbindung  $\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$ . Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1  $x, -y+0.5, z$ ; #2  $x, y, z+1$ ; #3  $x-0.5, -y+0.5, -z+0.5$ ; #4  $-x, -y, -z$ ; #5  $-x, 0.5+y, -z$ .

Die Kationen K(1), K(2), K(3) und K(3)#1 überbrücken die Kanten der überlappenden Pyramide des Käfigs, während die Kationen K(1)#2, K(3)#4 und K(3)#5 jeweils eine Dreiecksfläche des Käfigs überspannen. Die vierte, zu den drei bisherigen als äquivalent zu betrachtende Dreiecksfläche Ge(2)-Ge(5)-Ge(5)#1 besitzt kein überkappendes Kaliumkation innerhalb von 5 Å. Das Kation K(2)#3 überspannt die nicht überkappte Grundfläche in einer  $\eta^4$ -artigen Koordinationsweise, die bereits vorher in der Verbindung  $[\text{K}-(2,2)\text{diaz}-18\text{-Krone-6}]\text{KGe}_9 \cdot 3 \text{en}$  [56] beschrieben wurde. Der Abstand des Kations K(2)#3 vom Mittelpunkt der

Polyedergrundfläche beträgt 3.223(2) Å. Dies ist doppelt so groß wie der Abstand des überlappenden Germaniumatoms Ge(1) zu dessen benachbarter Vierecksfläche mit 1.560(1) Å.

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Ge(1)-K(1)	3.531(2)	Ge(5)-K(3) #4	4.055(1)
Ge(1)-K(2)	3.566(2)	Ge(6)-K(3) #4	4.304(1)
Ge(1)-K(3)	3.475(1)	Ge(4)-K(1) #2	3.480(2)
Ge(2)-K(1)	3.593(2)	Ge(6)-K(1) #2	3.557(2)
Ge(4)-K(2)	3.854(2)	Ge(5)-K(2) #3	3.620(2)
Ge(3)-K(3)	3.806(1)	Ge(6)-K(2) #3	3.816(2)
Ge(3)-K(3) #4	3.468(1)		

Tabelle 2.1.4: Ausgewählte Kalium-Germanium Atomabstände in der Verbindung  $\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$ . Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #2  $x, y, z+1$ ; #3  $x-0.5, -y+0.5, -z+0.5$ , #4  $-x, -y, -z$ .

Der hohe Ammoniakgehalt der Verbindung zeigt sich bei Betrachtung der Kalium-Ammoniak-Komplexierung in Abbildung 2.1.3, die zur vollständigen Separierung der einzelnen Nonagermanidkäfige führt.

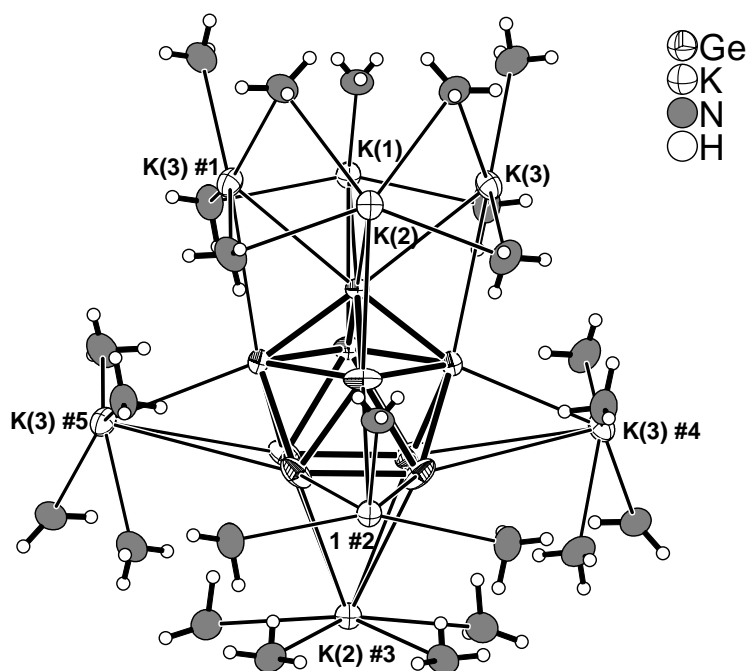


Abbildung 2.1.3: Kalium-Ammoniak Koordination in der Umgebung eines Nonagermanidkäfiges. Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1  $x, -y+0.5, z$ ; #2  $x, y, z+1$ ; #3  $x-0.5, -y+0.5, -z+0.5$ ; #4  $-x, -y, -z$ ; #5  $-x, 0.5+y, -z$ .

Abbildung 2.1.4 zeigt die Kaliumkationen K(1), K(2) und K(3) und deren zu den Nonagermanidkäfigen sowie zu den Stickstoffatomen von Ammoniak ausgebildeten Kontakte. Alle Kaliumkationen besitzen Kontakte zu zwei Nonagermanidkäfigen, wodurch ein dreidimensionales Netzwerk erzeugt wird. Die freien Koordinationsstellen der Kaliumkationen werden durch zusätzliche Ammoniakmoleküle besetzt. Die Kationen K(1) und K(3) besitzen eine Gesamtkoordinationszahl von acht, das Kaliumkation K(2) eine von zehn. Stickstoff-

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ammoniakmolekülen innerhalb relevanter Abstandsbereiche werden nicht beobachtet. Atomabstände zwischen Kaliumkationen und Stickstoffatomen von Ammoniak finden sich in Tabelle 2.1.5.

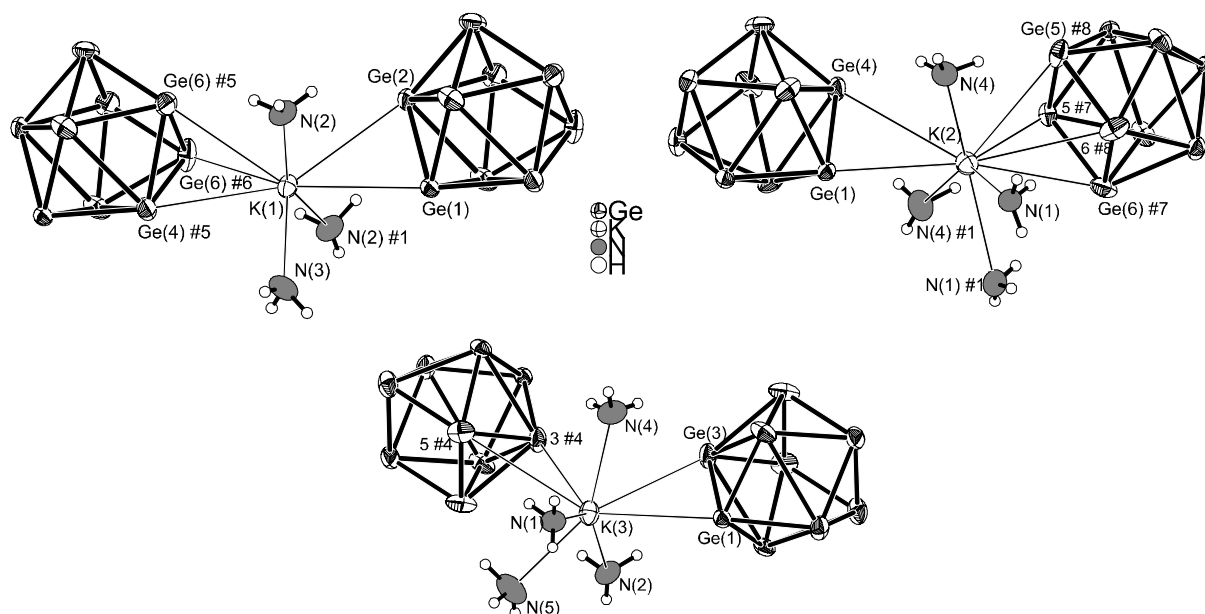


Abbildung 2.1.4: Koordination der Kaliumkationen K(1), K(2) und K(3) in der Verbindung  $\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$ . Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $x, 0.5-y, z$ ; #4  $-x, -y, -z$ ; #5  $x, y, z-1$ ; #6  $x, 0.5-y, z-1$ ; #7  $0.5+z, 0.5-y, 0.5-z$ ; #8  $0.5+x, y, 0.5-z$ .

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
K(1)-N(2)	2.951(7)	K(3)-N(1)	3.024(8)
K(1)-N(3)	2.79(1)	K(3)-N(2)	2.951(7)
K(2)-N(1)	3.071(8)	K(3)-N(4)	2.941(8)
K(2)-N(4)	3.066(8)	K(3)-N(5)	2.826(9)

Tabelle 2.1.5: Kalium-Stickstoffabstände bezüglich Abbildung 2.1.4. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $x, 0.5-y, z$ ; #4  $-x, -y, -z$ ; #5  $x, y, z-1$ ; #6  $x, 0.5-y, z-1$ ; #7  $0.5+z, 0.5-y, 0.5-z$ ; #8  $0.5+x, y, 0.5-z$ .

Die Verbindung ist eines der wenigen bisher isolierten Solvate, die Germanide enthalten. Bis jetzt sind in der Literatur nur die beiden Verbindungen  $\text{Rb}_4\text{Ge}_9 \cdot 5 \text{NH}_3$  <sup>[34;81]</sup> und  $\text{Rb}_4\text{Ge}_9 \cdot \text{en}$  <sup>[27]</sup> bekannt.

## 2.2 $K_5[(Ge_9)(OH)] \cdot 8 NH_3$

### 2.2.1 Darstellung

$K_5[(Ge_9)(OH)] \cdot 8 NH_3$  wurde durch Extraktion einer binären Phase der nominellen Zusammensetzung  $K_4Ge_9$  mit flüssigem Ammoniak in Anwesenheit von Triphenylphosphin und Kryptofix [2.2.2] dargestellt. Zur Darstellung der binären Phase wurden 1.0 g (25.6 mmol) Kalium mit 3.5 g (48.2 mmol) Germanium in einer Duranglasampulle miteinander vermengt und diese unter Argonatmosphäre abgeschmolzen. Das Gemenge wurde mit einer Geschwindigkeit von 20 °C pro Stunde auf 450 °C aufgeheizt, 24 Stunden auf dieser Temperatur gehalten und anschließend mit 30 °C pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene Produkt war dunkelgrau und pulverförmig. Das angefertigte Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung A 2.2 im Anhang gezeigt.

0.15 g (0.19 mmol) dieser binären Phase, 0.097 g (0.37 mmol)  $P(C_6H_5)_3$  und 0.069 g (0.18 mmol) Kryptofix [2.2.2] wurden in einem vakuumgetrockneten Schlenkgefäß mit 30 ml getrocknetem Ammoniak versetzt, woraufhin sich eine klare, tief dunkelrot gefärbte Lösung bildete. Das Gefäß wurde drei Monate lang bei -40 °C gelagert. Während dieser Zeit hatten sich an der Gefäßwand braune, transparente Kristalle gebildet. Einer der thermisch instabilen und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle wurde mit Hilfe eines perfluorierten Polyethers an einem Glasfaden auf einem Goniometerkopf befestigt und mit einem Röntgendiffraktometer (STOE IPDS I) vermessen.

### 2.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die erfassten Reflexe wurden mit Hilfe einer orthorhombischen Elementarzelle integriert. Die nicht vorhandenen allgemeinen Auslöschungsbedingungen, in Verbindung mit den zonalen Auslöschungen  $0kl$   $k+l=2n$ ,  $hk0$   $h=2n$  und den seriellen Auslöschungen  $h00$   $h=2n$ ,  $0k0$   $k=2n$  und  $00l$   $l=2n$  wiesen auf die Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62) hin, in der die Struktur gelöst wurde<sup>[78]</sup>. In der asymmetrischen Einheit sind vier Kalium- und sechs Germaniumatome vorhanden. Drei der Kaliumatome liegen auf den Wyckoff Positionen  $4c$ , eines auf  $8d$ . Bei den Germaniumatomen liegen drei auf den Wyckoff Positionen  $4c$ , die drei anderen auf  $8d$ . In der folgenden Differenzfouriersynthese konnten ein Sauerstoffatom auf der Lage  $4c$  sowie vier Stickstoffatome auf der Lage  $8d$  bestimmt werden<sup>[79]</sup>. Die ursprünglich isotrop verfeinerten Atome wurden anschließend anisotrop verfeinert und darauf einer numerischen Absorptionskorrektur mit Hilfe des Programmpaketes X-Red<sup>[82]</sup> unterworfen. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden direkt der Differenzfouriersynthese entnommen und isotrop verfeinert. Die Zuordnung zur Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62) wurde anschließend mit Hilfe des Programmpaketes PLATON<sup>[80]</sup> überprüft. Die gesammelten Daten zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung befinden sich in Tabelle 2.2.1.

Summenformel	$\text{K}_5[(\text{Ge}_9)(\text{OH})] \cdot 8 \text{NH}_3$
Anzahl gemessener Platten	360
$\varphi$ - Inkrement / °	1.0
Belichtungszeit (min.) / Frame	12
Messtemperatur / °C	−150
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
<i>a</i>	12.739(1)
<i>b</i>	15.477(1)
<i>c</i>	14.371 (2)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2833.7(4)
<i>Z</i>	4
<i>M</i> / g mol <sup>−1</sup>	934.04
$\rho_c$ / g cm <sup>−3</sup>	2.347
<i>F</i> (000)	1884
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0.71073
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>−1</sup>	10.146
$\theta$ -Bereich / °	1.93 - 25.92
Completeness to $\theta$ (25.92 °) / %	99.4
Gesamtzahl der Reflexe	38732
Zahl der unabhängigen Reflexe	2850
Zahl der Parameter, restraints	162, 0
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0712
<i>R</i> <sub>I</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0419, 0.0957
<i>R</i> <sub>I</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0548, 0.1000
GooF	1.056
Restelektronendichte / e Å <sup>−3</sup>	1.793 / −1.926

Tabelle 2.2.1: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von  $\text{K}_5[(\text{Ge}_9)(\text{OH})] \cdot 8 \text{NH}_3$ .

### 2.2.3 Strukturbeschreibung

Eine Formeleinheit der Verbindung  $\text{K}_5[(\text{Ge}_9)(\text{OH})] \cdot 8 \text{NH}_3$  besitzt als anionische Komponenten einen Nonagermanidkäfig (Abbildung 2.2.1) und ein Hydroxidion, insgesamt fünf Kaliumkationen sowie acht Moleküle Ammoniak. Sie ist insgesamt vier Mal pro Elementarzelle vorhanden. Die Germaniumatome Ge(1), Ge(4) und Ge(6) der asymmetrischen Einheit liegen auf einer Spiegelebene. Die Atome Ge(2), Ge(3) und Ge(5) liegen auf einer allgemeinen Lage und erzeugen durch Spiegelung einen vollständigen Nonagermanidkäfig. Gegenüber der Verbindung  $\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$  (Kapitel 2.1), die in der gleichen Raumgruppe kristallisiert und deren Nonagermanid Käfig ebenfalls aus sechs kristallographisch in-äquivalenten Germaniumatomen gebildet wird, ist die Lage der Spiegelebene um 45° verdreht. Sie geht durch zwei Atome der überkappten Vierecksfläche, sowie das überkappende Atom. Wegen der einfach negativen Ladung des Hydroxidions  $\text{OH}^-$  besitzt der Nonagermanidkäfig die Formel  $\text{Ge}_9^{4-}$ . Die Käfige liegen in der Verbindung als Monomere vor. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Käfigen beträgt 5.136(1) Å. Die intramolekularen

Bindungslängen liegen zwischen 2.567(1) Å und 2.912(1) Å und damit in der Größenordnung vergleichbarer Bindungslängen in bisher bekannten Verbindungen wie  $K_4Ge_9 \cdot 9 NH_3$ . Die intramolekularen Bindungslängen sind in Tabelle 2.2.2 zusammengefasst.

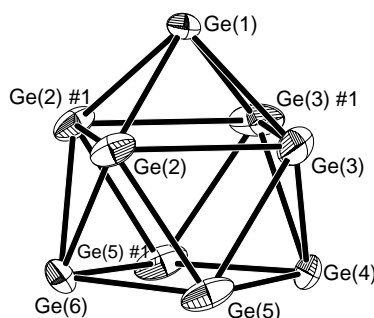


Abbildung 2.2.1: Der Nonagermanidkäfing  $Ge_9^{4-}$  in der Verbindung  $K_5[(Ge_9)(OH)] \cdot 8 NH_3$ . Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1  $x, 1.5-y, z$ . Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Ge(1)-Ge(2)	2.575(1)	Ge(2)-Ge(6)	2.587(1)
Ge(1)-Ge(3)	2.600(1)	Ge(3)-Ge(4)	2.598(1)
Ge(2)-Ge(3)	2.771(1)	Ge(3)-Ge(5)	2.577(1)
Ge(2)-Ge(2) #1	2.912(1)	Ge(4)-Ge(5)	2.567(1)
Ge(3)-Ge(3) #1	2.901(2)	Ge(5)-Ge(6)	2.572(1)
Ge(2)-Ge(5)	2.5816(9)		

Tabelle 2.2.2: Intramolekulare Bindungslängen (Å) von  $Ge_9^{4-}$  in der Verbindung  $K_5[(Ge_9)(OH)] \cdot 8 NH_3$ . Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1  $x, 1.5-y, z$ .

Aufgrund seiner vier negativen Ladungen besitzt der Nonagermanidkäfing 22 Gerüstbindungselektronen. Gemäß den Wade-Regeln<sup>[64]</sup> sollte der Käfing also die Struktur eines *nido*-Polyeders aufweisen. Während die überkappte Vierecksfläche Ge(2)#1-Ge(2)-Ge(3)-Ge(3)#1 aufgrund der Spiegelebene einen Torsionswinkel von null Grad besitzt, weist die nicht überkappte Grundfläche Ge(5)#1-Ge(6)-Ge(5)-Ge(4) einen Torsionswinkel von 2.84(4) ° auf. Der Winkel  $\alpha_I$  zwischen den Dreiecksflächen Ge(5)#1-Ge(6)-Ge(5) sowie Ge(5)#1-Ge(4)-Ge(5) beträgt 3.88(3) ° und weist auf einen schwachen Knick der Kante zwischen den Gerüstatomen Ge(5) und Ge(5)#1 nach außen hin. Das Verhältnis der Diagonalen der überkappten Vierecksfläche besitzt symmetriebedingt einen Wert von 1.00, dasjenige der nicht überkappten Grundfläche Ge(5)-Ge(5)#1 (3.515(1) Å) ( $d_2$ ) sowie Ge(4)-Ge(6) (3.748(1) Å) ( $d_1$ ) einen Wert von 1.07. Die Winkel innerhalb der überkappten Vierecksfläche besitzen Werte von 89.88(3) ° und 90.12(3) °, diejenigen der Grundfläche Werte von 86.19(5) ° bis 93.64(3) °. Die Annahme einer  $C_4$ -Achse durch das überkappende Atom Ge(1) und den Schnittpunkt der beiden Diagonalen  $d_1$  und  $d_2$  ist wegen der stärker voneinander abweichenden Winkel innerhalb der Grundfläche, deren Diagonalenverhältnis von 1.07 sowie stärker voneinander abweichender Atomabstände wie beispielsweise Ge(2)-Ge(3) von 2.771(1) Å und Ge(2)-Ge(2)#1 mit 2.912(1) Å voneinander nicht gerechtfertigt. Die im Zuge derartiger Betrachtungen zu berücksichtigenden Winkel  $\alpha_x$  ( $x = 2, 3, 4, 5$ ) sind in Tabelle

2.2.3 aufgelistet. Aufgrund der Lage der Spiegelebene ergeben sich hier drei verschiedene Winkel  $\alpha_x$ , von denen zwei symmetrieäquivalent  $33.64(3)^\circ$ , die anderen beiden  $27.79(6)^\circ$  und  $26.63(4)^\circ$  betragen. Da auch diese Winkel unter Annahme einer vierzähligen Achse ineinander überführt werden müssten, sprechen auch sie gegen eine vorliegende angenäherte  $C_{4v}$ -Symmetrie. In der Punktgruppe  $C_{2v}$  müsste eine  $C_2$ -Achse durch das überkappende Atom Ge(1) und den Schnittpunkt der beiden Diagonalen  $d_1$  und  $d_2$  vorliegen. Dazu müssten unter anderem die nicht symmetrieäquivalenten Winkel  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  ineinander überführt werden, die leicht voneinander abweichende Werte besitzen. Aufgrund aller durch eine  $C_2$ -Achse und die zugehörigen Spiegelebenen ineinander überführten Atomabstände und Winkel scheint die Annahme einer angenäherten  $C_{2v}$ -Symmetrie für den Nonagermanidkäfig gerechtfertigt. Das  $h/e$  Verhältnis beträgt 1.18. Kristallographisch liegt jedoch die Punktgruppe  $C_s$  vor.

Winkel	Gegeneinander verkippte Dreiecksflächen		Wert / $^\circ$
$\alpha_1$	Ge(5)#1-Ge(6)-Ge(5)	Ge(4)-Ge(5)-Ge(5)#1	3.88(3)
$\alpha_2$	Ge(1)-Ge(3)-Ge(3) #1	Ge(4)-Ge(3)-Ge(3) #1	27.70(6)
$\alpha_3$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(2) #1	Ge(6)-Ge(2)-Ge(2) #1	26.63(4)
$\alpha_4$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)	Ge(5)-Ge(2)-Ge(3)	33.64(3)
$\alpha_5$	Ge(1)-Ge(2)#1-Ge(3)#1	Ge(5)#1-Ge(2)#1-Ge(3)#1	33.64(3)

Tabelle 2.2.3: Die Winkel  $\alpha_x$  im Nonagermanidkäfig der Verbindung  $\text{K}_5[(\text{Ge}_9)(\text{OH})] \cdot 8 \text{NH}_3$ . Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1  $x, -y+0.5, z$ .

Die zweite anionische Komponente der Verbindung ist das Hydroxid-Anion, dessen Koordination in Abbildung 2.2.2 dargestellt ist. Dessen Proton wurde in der Differenzfouriersynthese lokalisiert. Die O(1)–H1O1 Bindungslänge beträgt  $0.6(1) \text{ \AA}$ . Das Sauerstoffatom O(1) wird durch insgesamt fünf Kaliumkationen über ionische Wechselwirkungen nach dem Schema eines Oktaeders mit einer fehlenden Ecke koordiniert. Dabei liegen die Atome K(1), K(2), K(4), sowie O(1) und H1O1 auf einer Spiegelebene.

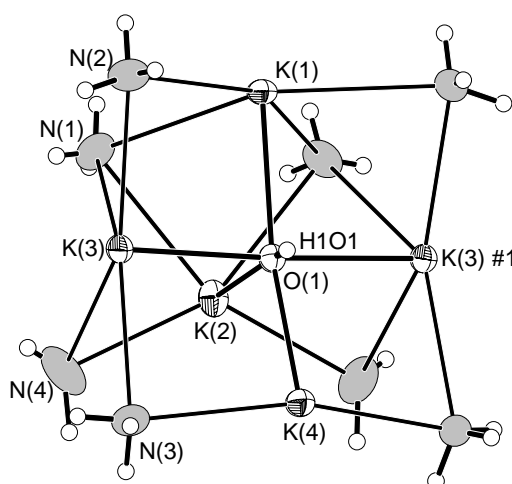


Abbildung 2.2.2: Koordination des Hydroxid-Anions in der Verbindung  $\text{K}_5[(\text{Ge}_9)(\text{OH})] \cdot 8 \text{NH}_3$ . Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1  $x, 1.5-y, z$ .

Die wichtigsten Winkel dieses Polyeders sind in Tabelle 2.2.4 zusammengefasst. Fast alle der darin aufgeführten Winkel haben Beträge in der Nähe von  $90^\circ$ . Lediglich der Winkel K(4)-

O(1)-K(2) besitzt einen Wert von  $104.7(2)^\circ$ , da das Kaliumkation K(4) aus der durch die Kationen K(1), K(3) und K(3) #1 gebildeten Ebene herausragt.

Winkel	Wert / $^\circ$	Winkel	Wert / $^\circ$
K(1)-O(1)-K(2)	$92.1(2)^\circ$	K(4)-O(1)-K(3)	$91.6(1)^\circ$
K(4)-O(1)-K(2)	$104.7(2)^\circ$	K(3)-O(1)-K(2)	$89.6(2)^\circ$
K(1)-O(1)-K(3)	$88.36(1)^\circ$		

Tabelle 2.2.4: Winkel der Koordination des Hydroxid Anions der Verbindung  $K_5[(Ge_9)(OH)] \cdot 8 NH_3$ .

Die Kaliumkationen werden darüber hinaus von Ammoniakmolekülen über Ionen-Dipol-Wechselwirkungen koordiniert. Während ein Ammoniakmolekül mit seinem Stickstoffatom N(1) eine Dreiecksfläche des oktaederähnlichen Polyeders überbrückt, besitzen die restlichen Ammoniakmoleküle N(2), N(3) und N(4) nur Wechselwirkungen mit zwei Kaliumkationen. Die Bindungslängen aller beschriebenen Kontakte finden sich in Tabelle 2.2.5.

Bindung	Länge / $\text{\AA}$	Bindung	Länge / $\text{\AA}$
K(1)-N(2)	$3.066(6)$	K(3)-N(4)	$3.098(7)$
K(1)-N(1)	$3.108(7)$	K(4)-N(3)	$2.897(7)$
K(2)-N(1)	$3.070(7)$	K(1)-O(1)	$2.741(6)$
K(2)-N(4)	$2.872(8)$	K(2)-O(1)	$2.509(7)$
K(3)-N(2)	$2.854(6)$	K(3)-O(1)	$2.672(1)$
K(3)-N(1)	$3.226(8)$	K(4)-O(1)	$2.618(6)$
K(3)-N(3)	$2.972(6)$		

Tabelle 2.2.5: Kalium-Stickstoff-Bindungslängen in der Koordinationssphäre des Hydroxid-Anions in der Verbindung  $K_5[(Ge_9)(OH)] \cdot 8 NH_3$ .

Die unsymmetrische Form dieses Oktaeders und seine Kontakte zu Hydroxidionen und Ammoniakmolekülen erklärt sich durch die zusätzlich ausgebildeten Kontakte mit den Nonagermanidkäfigen, wie sie in Abbildung 2.2.3 dargestellt sind. Das Kaliumkation K(1) überkappt die Vierecksfläche eines benachbarten Nonagermanidkäfiges in einer  $\eta^4$ -artigen Koordinationsweise mit einem Abstand von  $3.260(2) \text{ \AA}$  zu deren Mittelpunkt, wie es bereits schon in  $[K-(2,2)\text{diaz-18-Krone-6}]KGe_9 \cdot 3 \text{ en}^{[56]}$  beobachtet wurde. Mit der Wechselwirkung zu einem weiteren Käfig sowie den zusätzlichen vier Ammoniakmolekülen und dem Hydroxidion ergibt sich eine Gesamtkoordinationszahl von zehn. Das Kaliumkation K(2) überkappt eine Dreiecksfläche eines Nonagermanidkäfiges und besitzt eine Gesamtkoordinationszahl von acht. Das Kation K(3) überkappt die Dreiecksfläche eines nicht dargestellten in die Papierebene hinein gerichteten Nonagermanidkäfiges und besitzt eine Wechselwirkung mit einem weiteren Nonagermanidkäfig. Inklusive der Kontakte mit Ammoniakmolekülen und dem Hydroxidion ergibt sich für dieses Kation eine Gesamtkoordinationszahl von neun. Das Kaliumkation K(4) bildet mehr Kontakte zu Nonagermanidkäfigen aus, wobei es bei zwei benachbarten Käfigen jeweils eine Dreiecksfläche überkappt. Zusammen mit den Ammoniakmolekülen und dem Hydroxidion ergibt sich hier eine Gesamtkoordinationszahl von neun. Eine Liste der zugehörigen Kalium-Germanium-Bindungslängen befindet sich in Tabelle 2.2.6.



Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
K(1)-Ge(4)	3.651(2)	K(3)-Ge(3) #8	4.060(2)
K(1)-Ge(5)	3.687(2)	K(3)-Ge(5) #8	3.639(1)
K(1)-Ge(6)	3.943(2)	K(4)-Ge(1) #4	3.539(2)
K(1)-Ge(6) #6	3.774(2)	K(4)-Ge(3) #4	4.055(2)
K(2)-Ge(3) #2	4.220(2)	K(4)-Ge(1) #6	3.685(2)
K(2)-Ge(4) #2	3.434(2)	K(4)-Ge(2) #6	3.727(2)
K(3)-Ge(2) #8	3.823(2)		

Tabelle 2.2.6: Kalium-Germanium Bindungslängen in der Verbindung  $K_5[(Ge_9)(OH)] \cdot 8 NH_3$ . Die Auflistung bezieht sich auf die Abbildungen 2.2.3 und 2.2.4. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2  $0.5+x, 1.5-y, 0.5-z$ ; #4  $x, y, 1+z$ ; #6  $-0.5+x, 1.5-y, 0.5-z$ ; #8  $0.5-x, 1-y, 0.5+z$ .

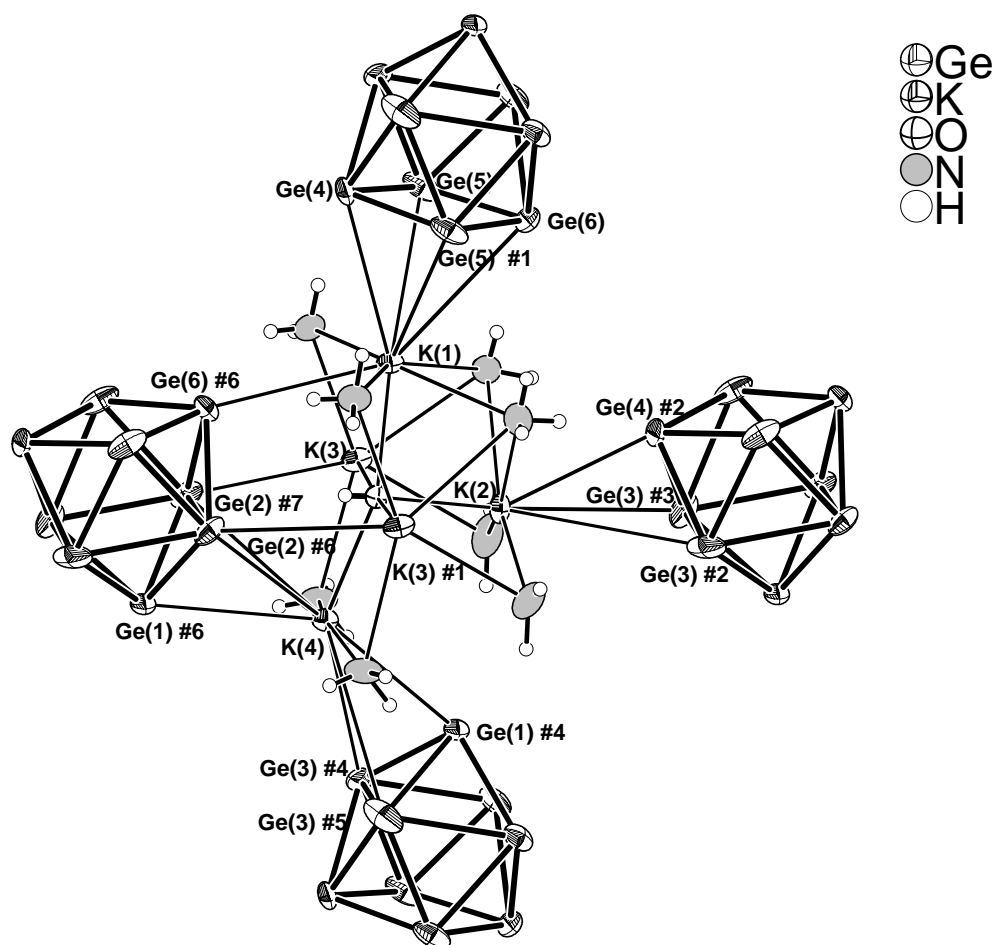


Abbildung 2.2.3: Koordination der Nonagermanidkäfge durch die Kaliumkationen ohne die zwei Nonagermanidkäfge ober- und unterhalb der Papierebene. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $x, 1.5-y, z$ ; #2  $0.5+x, 1.5-y, 0.5-z$ ; #3  $0.5+x, y, 0.5-z$ ; #4  $x, y, 1+z$ ; #5  $x, 1.5-y, 1+z$ ; #6  $-0.5+x, 1.5-y, 0.5-z$ ; #7  $-0.5+x, y, 0.5-z$ .

Werden die in Abbildung 2.2.3 weggelassenen Nonagermanidkäfge wieder eingefügt, stattdessen aber der Übersichtlichkeit halber die Ammoniakmoleküle weggelassen, ergibt sich eine Koordinationssphäre, wie sie in Abbildung 2.2.4 dargestellt ist. Darin wird auch die pseudo-oktaedrische Umgebung der Hydroxidkoordination ersichtlich.

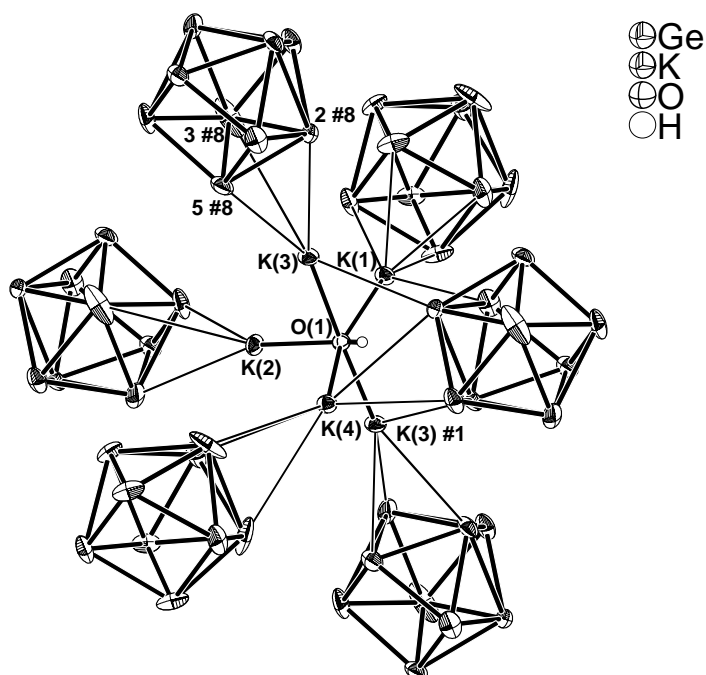


Abbildung 2.2.4: Gesamtdarstellung aller Kalium-Germanium-Kontakte in der Verbindung  $K_5[(Ge_9)(OH)] \cdot 8 NH_3$ . Darstellung ohne Ammoniakmoleküle. Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1  $x, 1.5-y, z$ ; #8  $0.5-x, 1-y, 0.5+z$ .

In Abbildung 2.2.5 ist eine Aufsicht auf die Elementarzelle der Verbindung zu sehen, die die Lage der zwei Baueinheiten im Kristallgitter zeigt. Der Anschaulichkeit halber wurden die Bindungen innerhalb der kationischen Komplexe in gleicher Strichbreite wie diejenigen innerhalb der Nonagermanidkäfige gezeichnet. Die Schwerpunkte dieser beiden Einheiten liegen auf der speziellen Lage  $4c$  mit einer Spiegelebene senkrecht zu  $b$  in  $x, 0.25, z$  und  $x, 0.75, z$ . Die beiden ionischen Einheiten umgeben sich immer mit sechs Einheiten der anderen Sorte. Betrachtet man die kationischen und anionischen Einheiten jeweils als Teilchen, dann ähnelt die Anordnung einer verzerrten NaCl-Struktur. Die beiden ionischen Teileinheiten werden dabei über Kalium-Germanium-Kontakte zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft.

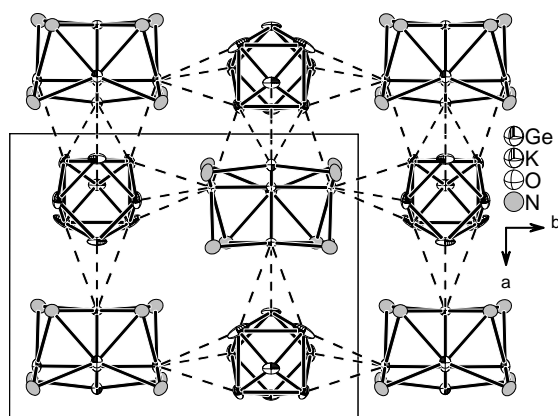


Abbildung 2.2.5: Aufsicht auf die Elementarzelle der Verbindung  $K_5[(Ge_9)(OH)] \cdot 8 NH_3$  zur Verdeutlichung der Lage der beiden ionischen Teileinheiten.

Eine NaCl-Struktur entspricht kantenverknüpften Polyedern. In Abbildung 2.2.6 sind die kationischen Einheiten in der Mitte von Oktaedern dargestellt, deren Eckpunkte den Schwerpunkten der Nonagermanidkäfige entsprechen. Die Lage der Spiegelebene stimmt nicht mit den Ecken des oktaedrischen Polyeders überein, weshalb sich zahlreiche unterschiedliche Kantenlängen ergeben. Zwischen den Wasserstoffatomen und den Stickstoffatomen benachbarter kationischer Komplexe liegen keine Wasserstoffbrückenbindungen vor.

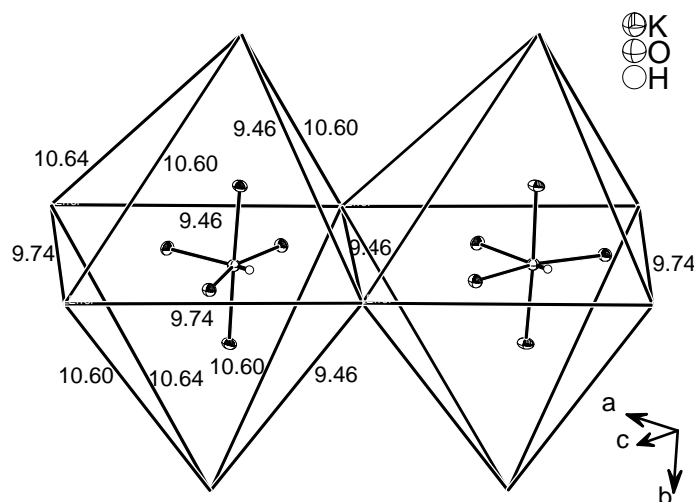


Abbildung 2.2.6: Darstellung der kationischen Komplexe  $[K_5(OH)]^{4+}$  in der Mitte verzerrierter Oktaeder, die über Kanten miteinander verknüpft sind. Die Ecken entsprechen den Schwerpunkten von Nonagermanidkäfigen.

## 2.2.4 Einbau von Hydroxidionen

Ein zusätzlich in die Verbindung eingebautes Hydroxidion konnte bereits in der Verbindung  $Rb_7[AsSe_3]_2OH \cdot 14 NH_3$  beobachtet werden <sup>[83]</sup>. Dabei handelt es sich um Elektronendichte im Mittelpunkt eines Oktaeders aus Rubidiumkationen, die als Sauerstoffatom verfeinert wurde. Aus Gründen der Erhaltung der Elektroneutralität wurde die Elektronendichte mit dem Vorliegen eines Hydroxidions gedeutet. Wegen der Lage des Anions auf einem Inversionszentrum der in der Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  (Nr. 205) vorhandenen dreizähligen Drehinversionsachse konnte das zugehörige Proton jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden. Das Vorhandensein von Feuchtigkeit im System lässt sich aufgrund der wasserfreien Arbeitsweise nur durch Undichtigkeit des Gefäßes, anhaftende Feuchtigkeit oder Kristallwasser an einem der Edukte erklären. Da es bei der in Kapitel 2.3 beschriebenen Verbindung  $[Rb_4][K_{0.2}Rb_{0.8}][(Ge_9)(OH)] \cdot 8 NH_3$  auch zum Einbau eines Hydroxidions in die Kristallstruktur kommt, scheint es an der verwendeten Charge Kryptofix [2.2.2] zu liegen, die in beiden Ansätzen die gleiche war. Da im System  $H_2O/NH_3$  das Amid  $NH_2^-$ , welches sich in kleinen Mengen bildet, eine stärkere Brönstedt-Base als das Hydroxidion  $OH^-$  darstellt, ist das Hydroxidion in dieser Lösung stabiler und in größerer Menge vorhanden. Als Anion und als harte Lewis-Base wird es in die Kristallstruktur eingebaut und von der harten Lewis-Säure  $K^+$  koordiniert.

## 2.3 $[\text{Rb}_4][\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{0.8}][\text{Ge}_9(\text{OH})] \cdot 8 \text{NH}_3$

### 2.3.1 Darstellung

$[\text{Rb}_4][\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{0.8}][\text{Ge}_9(\text{OH})] \cdot 8 \text{NH}_3$  wurde in Anwesenheit von Kryptofix [2.2.2] durch Extraktion einer ternären Phase der nominalen Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{Rb}_2\text{Ge}_9$  mit flüssigem Ammoniak dargestellt. Zur Darstellung der ternären Phase wurden 0.4 g (10.2 mmol) Kalium, 0.8 g (10.0 mmol) Rubidium und 3.2 g (44.0 mmol) Germanium in einer Quarzglasampulle miteinander vermengt und diese anschließend unter Argon abgeschmolzen. Das Gemenge wurde mit einer Geschwindigkeit von 5 °C pro Stunde auf 650 °C aufgeheizt, 120 Stunden auf dieser Temperatur gehalten und schließlich mit 5 °C pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die entstandene Phase war pulverförmig und dunkelgrau. Das angefertigte Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung A 2.3 im Anhang gezeigt.

0.15 g (0.19 mmol) dieser ternären Phase und 0.031 g (0.08 mmol) Kryptofix [2.2.2] wurden in einem vakuumgetrockneten Schlenkgefäß mit 30 ml getrocknetem Ammoniak versetzt, worauf sich eine dunkelbraun gefärbte Lösung bildete. Das Gefäß wurde zwölf Monate lang bei -40 °C gelagert. Während dieser Zeit hatten sich an der Gefäßwand gelblich bis braune, transparente, stabförmige Kristalle gebildet. Ein Kristall wurde auf einem Einkristalldiffraktometer IPDS I der Firma STOE vermessen.

### 2.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die erfassten Reflexe wurden mit Hilfe einer orthorhombischen Elementarzelle integriert. Die nicht vorhandenen allgemeinen Auslöschungsbedingungen, in Verbindung mit den zonalen Auslöschungen  $0kl \ k+l=2n$ ,  $hk0 \ h=2n$  und den seriellen Auslöschungen  $h00 \ h=2n$ ,  $0k0 \ k=2n$  und  $00l \ l=2n$  wiesen auf die Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62) hin, in der die Struktur gelöst werden konnte [78]. In der asymmetrischen Einheit befinden sich vier Alkalimetallkationen. Zwei Rubidiumkationen besetzen die Lage  $4c$ , eines die Lage  $8d$ . Eine vierte Alkalimetallkationen-Lage  $4c$  unterliegt einer Besetzungsfehlordnung und ist zu 80 % mit Rubidium- und zu 20 % mit Kaliumkationen besetzt. Darüber hinaus enthält die asymmetrische Einheit sechs Germaniumatome, von denen sich drei auf der Lage  $4c$ , die restlichen auf der Lage  $8d$  befinden. Bezüglich der Schweratome ergibt sich somit die Formeleinheit  $[\text{Rb}_4][\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{0.8}]\text{Ge}_9$ . Eine Verfeinerung aller kationischen Positionen mit Kalium liefert einen  $wR_2$ -Wert von 0.40. Eine Verfeinerung aller Positionen ausschließlich mit Rubidium als auch mit einer Mischbesetzung der vierten Lage führt zu fast gleichen  $wR_2$ -Werten um 0.10. Da jedoch das Ergebnis der Verfeinerung mit Hilfe des Befehles SUMP in SHELXL-97 [79] auf eine Mischbesetzung hindeutet, sowie ein Sauerstoff-Kontakt zu dieser Lage im Gegensatz zu den anderen Rubidiumlagen zu kürzeren Werten verschoben ist, scheint eine Mischbesetzung vorzuliegen. Während der Verfeinerung wurden die Lage sowie die Schwingungsparameter der beiden unterschiedlichen Atome der mischbesetzten Lage bei gleichen Werten gehalten.

In der Differenzfouriersynthese konnten im weiteren ein Sauerstoffatom auf der Lage *4c* sowie vier Stickstoffatome auf den Lagen *8d* gefunden werden <sup>[79]</sup>. Die ursprünglich isotrop verfeinerten Atome wurden anschließend anisotrop verfeinert und darauf eine numerische Absorptionskorrektur mit Hilfe der Programmpakete X-Shape <sup>[84]</sup> und X-Red <sup>[82]</sup> durchgeführt. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden mit Hilfe eines „Riding“-Modells geometrisch konstruiert, da sich ihre Lagen in der Differenzfouriersynthese nicht eindeutig lokalisieren ließen. Die Zuordnung der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) wurde anschließend mit Hilfe des Programmpaketes PLATON <sup>[80]</sup> überprüft. Die gesammelten Daten zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung finden sich in Tabelle 2.3.1.

Summenformel	[Rb <sub>4</sub> ][K <sub>0.2</sub> Rb <sub>0.8</sub> ][(Ge <sub>9</sub> )(OH)] · 8 NH <sub>3</sub>
Anzahl gemessener Platten	360
$\varphi$ - Inkrement / °	1.0
Belichtungszeit (min.) / Frame	8
Messtemperatur / °C	−150
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
<i>a</i>	12.888(4)
<i>b</i>	15.875(5)
<i>c</i>	14.714(4)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3010(2)
<i>Z</i>	4
<i>M</i> / g mol <sup>−1</sup>	1231.99
$\rho_c$ / g cm <sup>−3</sup>	2.809
<i>F</i> (000)	2324
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0.71073
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>−1</sup>	17.030
$\theta$ -Bereich / °	2.10 - 25.95
Completeness to $\theta$ (25.95 °) / %	99.6
Gesamtzahl der Reflexe	41216
Zahl der unabhängigen Reflexe	3040
Zahl der Parameter, Restraints	124, 2
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1091
<i>R</i> <sub>I</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0383, 0.1009
<i>R</i> <sub>I</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0490, 0.1046
GooF	1.056
Restelektronendichte / e Å <sup>−3</sup>	1.462 / −1.507

Tabelle 2.3.1: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von [Rb<sub>4</sub>][K<sub>0.2</sub>Rb<sub>0.8</sub>][(Ge<sub>9</sub>)(OH)] · 8 NH<sub>3</sub>.

### 2.3.3 Strukturbeschreibung

Eine Formeleinheit der Verbindung [Rb<sub>4</sub>][K<sub>0.2</sub>Rb<sub>0.8</sub>][(Ge<sub>9</sub>)(OH)] · 8 NH<sub>3</sub> besitzt als anionische Komponenten einen Nonagermanidkäfing und ein Hydroxidion, zum Ladungsausgleich vier vollständig mit je einem Rubidiumkation besetzte Lagen, sowie eine Lage, die zu 80 %

mit Rubidium- und zu 20 % mit Kaliumkationen besetzt ist. Darüber hinaus sind acht Moleküle Ammoniak enthalten. Eine Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Die Germaniumatome Ge(1), Ge(4) und Ge(6) der asymmetrischen Einheit liegen auf einer Spiegelebene. Die Atome Ge(2), Ge(3) und Ge(5) liegen auf einer allgemeinen Lage und werden durch Spiegelung ein weiteres Mal erzeugt (Abbildung 2.3.1). Die Verbindung ist isostruktural zu der in Kapitel 2.2 beschriebenen Verbindung K<sub>5</sub>[(Ge<sub>9</sub>)(OH)] · 8 NH<sub>3</sub>. Wegen der einfach negativen Ladung des Hydroxidions OH<sup>−</sup> besitzt der Nonagermanidkäfig die Formel Ge<sub>9</sub><sup>4−</sup>. Die Käfige liegen in dieser Verbindung als Monomere vor. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Käfigen beträgt 5.222(2) Å. Die intramolekularen Bindungslängen liegen zwischen 2.580(1) Å und 2.903(2) Å. Einzelne Bindungslängen sind in Tabelle 2.3.2 aufgelistet.

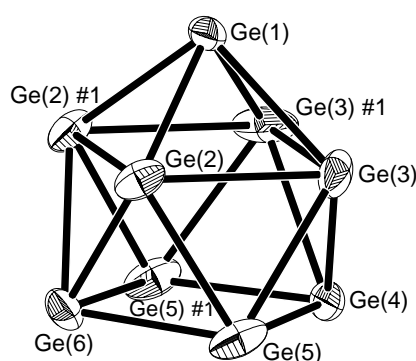


Abbildung 2.3.1: Der Nonagermanidkäfig Ge<sub>9</sub><sup>4−</sup> in der Struktur [Rb<sub>4</sub>][K<sub>0.2</sub>Rb<sub>0.8</sub>][(Ge<sub>9</sub>)(OH)] · 8 NH<sub>3</sub>. Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 x, 1.5−y, z. Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Ge(1)-Ge(2)	2.580(1)	Ge(2)-Ge(6)	2.597(1)
Ge(1)-Ge(3)	2.603(1)	Ge(3)-Ge(4)	2.600(1)
Ge(2)-Ge(3)	2.788(1)	Ge(3)-Ge(5)	2.586(1)
Ge(2)-Ge(2) #1	2.887(2)	Ge(4)-Ge(5)	2.585(1)
Ge(3)-Ge(3) #1	2.903(2)	Ge(5)-Ge(6)	2.582(1)
Ge(2)-Ge(5)	2.594(1)		

Tabelle 2.3.2: Intramolekulare Bindungslängen (Å) von Ge<sub>9</sub><sup>4−</sup> in der Verbindung [Rb<sub>4</sub>][K<sub>0.2</sub>Rb<sub>0.8</sub>][(Ge<sub>9</sub>)(OH)] · 8 NH<sub>3</sub>.

Der Nonagermanid Käfig besitzt 22 Gerüstbindungselektronen. Nach den Wade-Regeln<sup>[64]</sup> sollte er die Struktur eines *nido*-Polyeders aufweisen. Die Lage der Spiegelebene, die die beiden Bindungen Ge(2)-Ge(2)#1 und Ge(3)-Ge(3)#1 in der Mitte schneidet, führt dazu, dass die überkappte Vierecksfläche Ge(2)#1-Ge(2)-Ge(3)-Ge(3)#1 einen Torsionswinkel von null Grad besitzt, während die nicht überkappte Grundfläche Ge(5)#1-Ge(6)-Ge(5)-Ge(4) einen kleinen Torsionswinkel von 2.37(5) ° aufweist. Der Winkel  $\alpha_1$  zwischen den Dreiecksflächen Ge(5)#1-Ge(6)-Ge(5) sowie Ge(5)#1-Ge(4)-Ge(5) beträgt 3.26(4) ° und weist auf einen schwachen Knick der Kante zwischen den Gerüstatomen Ge(5) und Ge(5)#1 nach außen hin. Das Verhältnis der Diagonalen der überkappten Vierecksfläche besitzt symmetriebedingt

einen Wert von 1.00, dasjenige der nicht überkappten Grundfläche Ge(5)-Ge(5)#1 (3.556(2) Å) ( $d_2$ ) sowie Ge(4)-Ge(6) (3.748(2) Å) ( $d_1$ ) einen Wert von 1.05. Die Winkel innerhalb der überkappten Vierecksfläche betragen 89.84(3) ° und 90.16(3) °. Diejenigen der Grundfläche reichen von 86.89(5) ° bis 92.99(4) °, wobei sich die gegenüberliegenden sehr ähnlich sind. Wegen der isostrukturellen Verwandtschaft ist der Nonagermanidkäfig dieser Verbindung demjenigen der in Kapitel 2.2 beschriebenen Verbindung K<sub>5</sub>[(Ge<sub>9</sub>)(OH)] · 8 NH<sub>3</sub> sehr ähnlich, wobei der hier beschriebene Käfig etwas symmetrischer ist. Mit Ausnahme der beiden stärker voneinander abweichenden Bindungen Ge(2)-Ge(3) und Ge(3)-Ge(3)#1 mit 2.788(1) Å und 2.903(2) Å wären die übrigen Bindungslängen von ihren Werten her so ähnlich, dass sie durch eine  $C_4$ -Achse, die durch das überkappende Atom Ge(1) sowie den Mittelpunkt der Diagonalen  $d_1$  und  $d_2$  geht, ineinander überführt werden könnten. Die im Zuge derartiger Betrachtungen ebenfalls zu berücksichtigenden Winkel  $\alpha_x$  ( $x = 2, 3, 4, 5$ ) sind in Tabelle 2.3.3 aufgelistet.

Winkel	Gegeneinander verkippte Dreiecksflächen		Wert / °
$\alpha_1$	Ge(5)#1-Ge(6)-Ge(5)	Ge(4)-Ge(5)-Ge(5)#1	3.26(4)
$\alpha_2$	Ge(1)-Ge(3)-Ge(3) #1	Ge(4)-Ge(3)-Ge(3) #1	27.69(7)
$\alpha_3$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(2) #1	Ge(6)-Ge(2)-Ge(2) #1	27.46(4)
$\alpha_4$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)	Ge(5)-Ge(2)-Ge(3)	32.77(4)
$\alpha_5$	Ge(1)-Ge(2)#1-Ge(3) #1	Ge(5)#1-Ge(2)#1-Ge(3) #1	32.77(4)

Tabelle 2.3.3: Die Winkel  $\alpha_x$  im Nonagermanidkäfig der Verbindung [Rb<sub>4</sub>][K<sub>0.2</sub>Rb<sub>0.8</sub>][(Ge<sub>9</sub>)(OH)] · 8 NH<sub>3</sub>. Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1  $x, -y+0.5, z$ .

Aufgrund der Lage der Spiegelebene ergeben sich hier drei verschiedene Winkel  $\alpha_x$ , von denen zwei symmetrieäquivalent einen Wert von 32.77(4) ° aufweisen und die anderen beiden 27.46(4) ° und 27.69(7) ° betragen. Da auch diese Winkel unter Annahme einer vierzähligen Achse ineinander überführt werden müssten, sprechen sie gegen  $C_{4v}$ -Symmetrie.  $D_{3h}$ -Symmetrie, die sich vornehmlich durch eine dreizählige Achse durch die Mittelpunkte der Dreiecksflächen Ge(2)-Ge(3)-Ge(5) sowie Ge(2)#1-Ge(3)#1-Ge(5)#1 auszeichnet, liegt ebenfalls nicht vor, da hierfür die Winkel  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  zu unterschiedliche Beträge aufweisen. In der Punktgruppe  $C_{2v}$  müsste eine  $C_2$ -Achse durch das überkappende Atom Ge(1) und den Schnittpunkt der beiden Diagonalen  $d_1$  und  $d_2$  vorliegen. Die dazu notwendige Ähnlichkeit der beiden nicht symmetrieäquivalenten Winkel  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  ist aufgrund nur geringfügig voneinander abweichender Beträge gegeben. Die Kantenhöhen eines in das vorliegende Polyeder hineingedachten Prismas Ge(5)-Ge(5)#1 ( $h_1$ ), Ge(2)-Ge(2)#1 ( $h_2$ ) und Ge(3)-Ge(3)#1 ( $h_3$ ) betragen 3.556(2) Å, 2.887(2) Å und 2.903(2) Å. Aufgrund vergleichbarer Prismenhöhen  $h_2$  und  $h_3$ , sowie aller weiteren durch eine  $C_2$ -Achse ineinander überführten Atomabstände und Winkel scheint die Annahme angenäherter  $C_{2v}$ -Symmetrie für den Nonagermanidkäfig gerechtfertigt. Dessen  $h/e$  Verhältnis beträgt 1.17. Kristallographisch liegt die Punktgruppe  $C_s$  vor, da der Schwerpunkt des Nonagermanidkäfiges auf einer Spiegelebene liegt. Die höhere Symmetrie des Nonagermanidkäfiges könnte ihren Ursprung in dem Effekt der gemischten Alkalimetalle haben. Da eine der Alkalimetall-Lagen zu 80 % mit Rubidium- und zu 20 %

mit Kaliumkationen besetzt ist, kann sich der Käfig, der durch diese Alkalimetalle koordiniert wird, besser den strukturellen Gegebenheiten anpassen.

Die zweite anionische Komponente der Verbindung ist das Hydroxid-Anion, dessen Koordination in Abbildung 2.3.2 dargestellt ist.

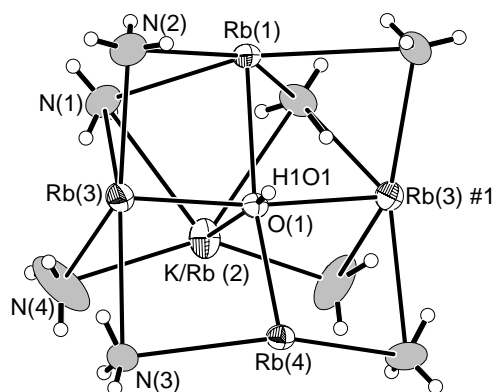


Abbildung 2.3.2: Koordination des Hydroxid Anions in der Verbindung  $[\text{Rb}_4][\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{0.8}][(\text{Ge}_9)(\text{OH})] \cdot 8 \text{NH}_3$ . Symmetrioperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 x, 1.5–y, z.

Das Proton des Hydroxid Anions wurde in der Differenzfouriersynthese lokalisiert. Die bestimmte O(1)–H1O1 Bindungslänge beträgt 0.7(1) Å. Das Sauerstoffatom O(1) wird durch die Rubidiumkationen Rb(1), Rb(3), Rb(3) #1 und Rb(4) über ionische Wechselwirkungen koordiniert. Die fünfte Lage K/Rb(2) ist zu 80 % von Rb(2) und zu 20 % von K(2) besetzt. Wie bereits in Abbildung 2.2.2 beobachtet, ergibt sich auch hier die Form eines Oktaeders, an dem eine Ecke unbesetzt bleibt. Die Atome Rb(1), K/Rb(2) und Rb(4), sowie O(1) und H1O1 liegen auf einer Spiegelebene. Die wichtigsten Winkel sind in Tabelle 2.3.4 zusammengefasst. Der Winkel Rb(4)–O(1)–K/Rb(2) als auch Rb(1)–O(1)–K/Rb(2) zeigen an, dass die Atome Rb(1) und Rb(4) in Richtung aus der Papierebene herausragen.

Winkel	Wert / °	Winkel	Wert / °
Rb(1)–O(1)–K/Rb(2)	96.5(2)	Rb(4)–O(1)–Rb(3)	93.2(1)
Rb(4)–O(1)–K/Rb(2)	102.5(2)	Rb(3)–O(1)–K/Rb(2)	90.5(1)
Rb(1)–O(1)–Rb(3)	86.5(1)		

Tabelle 2.3.4: Winkel der Koordination des Hydroxid Anions der Verbindung  $[\text{Rb}_4][\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{0.8}][(\text{Ge}_9)(\text{OH})] \cdot 8 \text{NH}_3$ .

Die Rubidium- wie auch Kaliumkationen werden darüber hinaus von Ammoniakmolekülen über Ionen-Dipol-Wechselwirkungen koordiniert. Während ein Ammoniakmolekül mit seinem Stickstoffatom N(1) drei Kationen koordiniert, besitzen die restlichen Ammoniakmoleküle N(2), N(3) und N(4) nur Wechselwirkungen mit zwei Kationen. Die Längen der Kontakte zwischen den Kationen und den Stickstoffatomen von Ammoniak, sowie mit dem Sauerstoffatom des Hydroxid-Anions sind in Tabelle 2.3.5 aufgeführt. Die Werte für die Kontakte mit Stickstoff liegen bei Werten zwischen 2.985(6) Å und 3.353(1) Å und diejenigen mit dem Sauerstoffatom O(1) zwischen 2.620(6) Å und 2.898(6) Å. Damit liegen



die oberen wie die unteren Grenzwerte in ihrem Bereich jeweils um circa 0.1 Å höher als die vergleichbaren Werte der isostrukturellen Verbindung K<sub>5</sub>[(Ge<sub>9</sub>)(OH)] · 8 NH<sub>3</sub>. Der Abstand des Kontaktes des Sauerstoffatoms O(1) mit dem Alkalimetallatom der mischbesetzten Lage liegt mit 2.620(6) Å hingegen im Vergleich zu den anderen Kontakten mit den Rubidiumkationen bei einem deutlich niedrigeren Wert.

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Rb(1)-N(2)	3.252(6)	Rb(3)-N(4)	3.308(1)
Rb(1)-N(1)	3.211(6)	Rb(4)-N(3)	3.099(6)
K/Rb(2)-N(1)	3.344(6)	Rb(1)-O(1)	2.898(6)
K/Rb(2)-N(4)	3.005(8)	K/Rb(2)-O(1)	2.620(6)
Rb(3)-N(2)	2.985(6)	Rb(3)-O(1)	2.817(1)
Rb(3)-N(1)	3.353(1)	Rb(4)-O(1)	2.833(6)
Rb(3)-N(3)	3.115(1)		

Tabelle 2.3.5: Kalium/Rubidium-Stickstoff-Bindungslängen in der Koordinationssphäre des Hydroxid-Anions der Verbindung [Rb<sub>4</sub>][K<sub>0.2</sub>Rb<sub>0.8</sub>][(Ge<sub>9</sub>)(OH)] · 8 NH<sub>3</sub>.

Die unsymmetrische Form des Clusters aus Rubidium- und Kaliumkationen und deren Wechselwirkungen mit den Hydroxidionen sowie den Ammoniakmolekülen erklärt sich durch die zusätzlich ausgebildeten Kontakte mit den Nonagermanidkäfigen, wie sie in Abbildung 2.3.3 dargestellt sind. Der Übersichtlichkeit halber wurden in dieser Abbildung der in die Papierebene hinein und der aus der Ebene herausragende Nonagermanidkäfig, sowie die Wasserstoffatome an den Ammoniakmolekülen weggelassen.

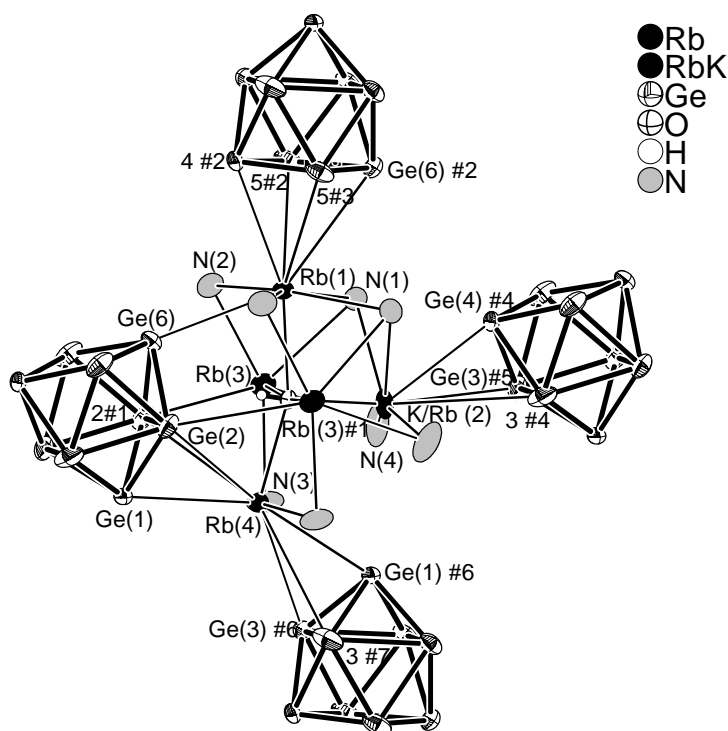


Abbildung 2.3.3: Koordination der Nonagermanidkäfige durch die Rubidium- und Kaliumkationen. Zwei Nonagermanidkäfige ober- und unterhalb der Papierebene wurden weggelassen. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $x, 1.5-y, z$ ; #2  $-0.5+x, 1.5-y, -0.5-z$ ; #3  $-0.5+x, y, -0.5-z$ ; #4  $-1+x, y, z$ ; #5  $-1+x, 1.5-y, z$ ; #6  $-0.5+x, 1.5-y, 0.5-z$ ; #7  $-0.5+x, y, 0.5-z$ .

Auch die Koordination der Nonagermanidkäfige gleicht derjenigen der isotypen Verbindung K<sub>5</sub>[(Ge<sub>9</sub>)(OH)] · 8 NH<sub>3</sub>. Das Rubidiumkation Rb(1) überlappt die Vierecksfläche eines benachbarten Nonagermanidkäfiges in einer  $\eta^4$ -artigen Koordinationsweise mit einem Abstand von 3.336(1) Å zu deren Mittelpunkt und ist damit etwas länger als derjenige der isostrukturellen Verbindung, in der die überlappende Position von einem Kaliumkation eingenommen wird. Zusätzlich besitzt dieses Kation eine Wechselwirkung zu einem weiteren Käfig und wird durch vier Ammoniakmoleküle und ein Hydroxidion koordiniert. Es besitzt eine Gesamtkoordinationszahl von zehn. Das Kation Rb(3) überlappt die Dreiecksfläche eines in die Papierebene hinein gerichteten Nonagermanidkäfiges und besitzt eine Wechselwirkung mit einem weiteren Nonagermanidkäfig. Inklusiv der Kontakte zu vier Ammoniakmolekülen und dem Hydroxidion ergibt sich für dieses Kation eine Gesamtkoordinationszahl von neun. Das Rubidiumkation Rb(4) bildet im Vergleich zu den anderen Kationen mehr Kontakte zu Nonagermanidkäfigen aus, wobei es bei zwei benachbarten Käfigen jeweils eine Dreiecksfläche überlappt. Zusammen mit den Ammoniakmolekülen und dem Hydroxidion ergibt sich hier eine Gesamtkoordinationszahl von neun. Die beiden Kationen K(2) beziehungsweise Rb(2), die die mischbesetzte Lage besetzen, überlappen eine Dreiecksfläche eines Nonagermanidkäfiges und besitzen eine Gesamtkoordinationszahl von acht. Zugehörige Kalium/Rubidium-Germanium Bindungslängen finden sich in Tabelle 2.3.6.

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Rb(1)-Ge(4) #2	3.672(2)	Rb(3)-Ge(3) #9	4.194(2)
Rb(1)-Ge(5) #2	3.756(1)	Rb(3)-Ge(5) #9	3.735(1)
Rb(1)-Ge(6)	3.786(2)	Rb(4)-Ge(1) #6	3.630(2)
Rb(1)-Ge(6) #2	4.018(2)	Rb(4)-Ge(3) #6	4.103(2)
K/Rb(2)-Ge(3) #4	4.198(2)	Rb(4)-Ge(1)	3.675(2)
K/Rb(2)-Ge(4) #2	3.595(2)	Rb(4)-Ge(2)	3.823(1)
Rb(3)-Ge(2) #8	3.824(1)		

Tabelle 2.3.6: Rubidium/Kalium-Germanium-Bindungslängen in der Verbindung [Rb<sub>4</sub>][K<sub>0.2</sub>Rb<sub>0.8</sub>][(Ge<sub>9</sub>)(OH)] · 8 NH<sub>3</sub>. Die Werte beziehen sich auf die Abbildungen 2.3.3 und 2.3.4. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2 0.5+x, 1.5-y, 0.5-z; #4 x, y, 1+z; #6 -0.5+x, 1.5-y, 0.5-z; #8 0.5-x, 1-y, 0.5+z.

Werden die in Abbildung 2.3.3 weggelassenen Nonagermanidkäfige dargestellt, stattdessen aber der Übersichtlichkeit halber die Ammoniakmoleküle weggelassen, ergibt sich eine Koordinationssphäre, wie sie in Abbildung 2.3.4 dargestellt ist. Sie zeigt die kationische [Rb<sub>4.8</sub> K<sub>0.2</sub>(OH)]<sup>4+</sup> Einheit, die oktaedrisch von sechs Nonagermanidkäfigen umgeben ist.

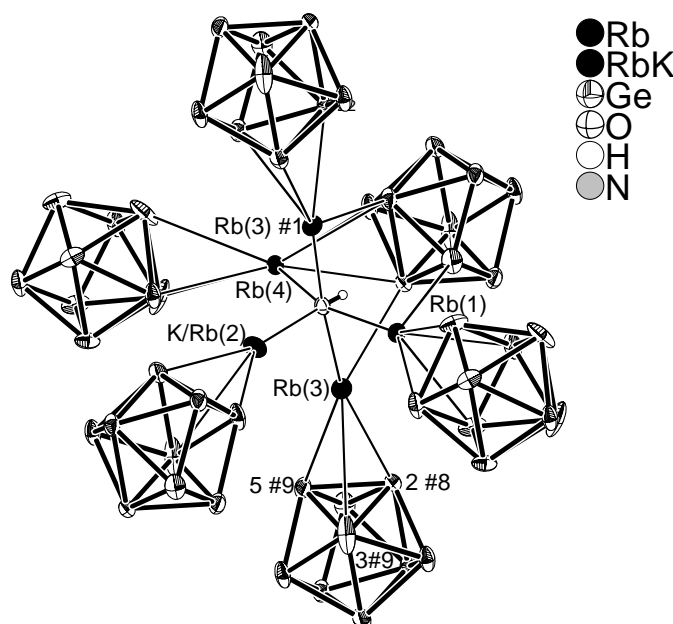


Abbildung 2.3.4: Darstellung aller Rubidium/Kalium-Germanium-Kontakte in der Verbindung  $[\text{Rb}_4][\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{0.8}][(\text{Ge}_9)(\text{OH})] \cdot 8 \text{NH}_3$ . Die Ammoniakmoleküle wurden weggelassen. Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #8  $0.5-x, 1-y, 0.5+z$ .

In Abbildung 2.3.5 ist eine Aufsicht auf die Elementarzelle der Verbindung zu sehen, die die Lage der zwei ionischen Baueinheiten im Kristallgitter zeigt. Der Aufbau ist der gleiche wie in der kristallchemisch isostrukturellen Verbindung  $\text{K}_5[(\text{Ge}_9)(\text{OH})] \cdot 8 \text{NH}_3$ , deren Aufbau bereits in Abbildung 2.2.5 gezeigt wurde. Der Anschaulichkeit halber wurden die Bindungen innerhalb der kationischen Komplexe in gleicher Strichbreite wie die Bindungen innerhalb des Nonagermanidkäfiges gezeichnet. Die Schwerpunkte der beiden Einheiten liegen auf der Spiegelebene senkrecht zu  $b$  in  $x, 0.25, z$  und  $x, 0.75, z$ . Jede Einheit wird von der anderen oktaedrisch umgeben, womit sich wieder die an eine verzerrte NaCl-Struktur erinnernde Anordnung ergibt. Die beiden ionischen Teileinheiten werden dabei über Kalium-Germanium-Wechselwirkungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft.

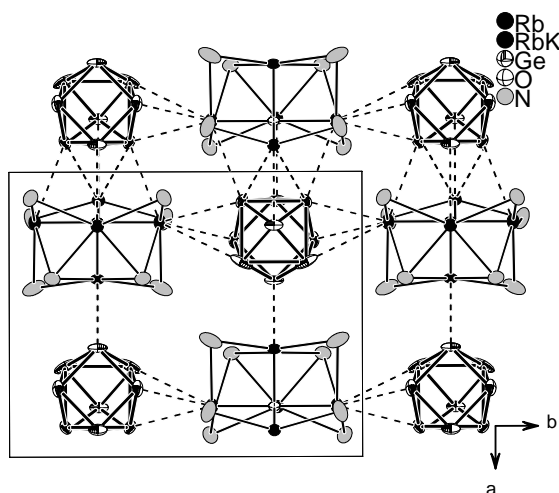


Abbildung 2.3.5: Aufsicht auf die Elementarzelle der Verbindung  $[\text{Rb}_4][\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{0.8}][(\text{Ge}_9)(\text{OH})] \cdot 8 \text{NH}_3$  zur Verdeutlichung der Lage der beiden ionischen Teileinheiten. Die Wasserstoffatome wurden weggelassen.

## 2.4 Cs<sub>6</sub>Ge<sub>18</sub> · 4 NH<sub>3</sub>

### 2.4.1 Darstellung

Cs<sub>6</sub>Ge<sub>18</sub> · 4 NH<sub>3</sub> wurde durch Extraktion einer ternären Phase der nominellen Zusammensetzung K<sub>2</sub>Cs<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub> mit flüssigem Ammoniak in Anwesenheit des quartären Ammoniumsalzes [N(Bu)<sub>3</sub>Me]Br<sub>2</sub>I als Oxidationsmittel hergestellt. Zur Darstellung der ternären Phase wurden 0.2 g (5.11 mmol) Kalium, 0.7 g (5.2 mmol) Cäsium und 1.72 g (23.7 mmol) Germanium in einer Quarzglasampulle miteinander gemischt und diese unter Argon abgeschmolzen. Das Gemenge wurde mit einer Geschwindigkeit von 10 °C pro Stunde auf 650 °C aufgeheizt, 120 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und anschließend mit 10 °C pro Stunde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene pulverförmige Produkt besaß violetten Schimmer. Ein Pulverdiffraktogramm der entsprechenden Phase ist in Abbildung A 2.4 im Anhang abgebildet.

0.19 g (0.19 mmol) der Phase K<sub>2</sub>Cs<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub> wurden mit 0.08 g [N(Bu)<sub>3</sub>Me]Br<sub>2</sub>I in einem vakuumgetrockneten Schlenkgefäß vorgelegt und mit 30 ml getrocknetem Ammoniak versetzt. Die entstandene Lösung war hellbraun, ein ebenfalls hellbrauner Bodenkörper hatte sich am Boden des Gefäßes abgesetzt. Das Gefäß wurde zwei Monate bei –40 °C gelagert. Während dieser Zeit hatten sich an der Gefäßwandung rote prismenförmige Kristalle gebildet. Einer der thermisch instabilen und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle wurden mit Hilfe eines perfluorierten Polyethers an dem Glasfaden eines Goniometerkopfes befestigt und mit einem Einkristalldiffraktometer IPDS I der Firma STOE vermessen.

### 2.4.2 Röntgenographische Charakterisierung

Aufgrund der Auslöschungsbedingungen wurde die Kristallstruktur zunächst in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* (Nr. 14) gelöst<sup>[78]</sup>. In der asymmetrischen Einheit wurden die Lagen von drei Cäsiumatomen und neun Germaniumatomen gefunden. In der folgenden Fouriersynthese konnten die Lagen zweier Stickstoffatome gefunden werden<sup>[79]</sup>. Anschließend wurden die bisher isotrop verfeinerten Atome anisotrop verfeinert und daraufhin eine Absorptionskorrektur mit Hilfe von DIFABS im Programmpaket PLATON<sup>[80]</sup> durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden mit Hilfe eines „Riding“-Modells geometrisch konstruiert. Anschließend wurde die Raumgruppe mit Hilfe des ADDSYM Befehles des Programmpaketes PLATON in die Standardaufstellung *P*2<sub>1</sub>/*c* (Nr. 14) überführt. Darin befinden sich alle Atome auf den Lagen mit der höchsten Zähligkeit 4*e*. Die Zuordnung zur Raumgruppe wurde mit Hilfe des Programmpaketes PLATON überprüft. Die gesammelten Daten zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung befinden sich in Tabelle 2.4.1.

Summenformel	Cs <sub>6</sub> Ge <sub>18</sub> · 4 NH <sub>3</sub>
Anzahl gemessener Platten	360
$\varphi$ - Inkrement / °	1.0
Belichtungszeit (min.) / Frame	4.5
Messtemperatur / °C	– 150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr. 14)
<i>a</i>	8.9640(8)
<i>b</i>	14.175(1)
<i>c</i>	16.963(2)
$\beta$ / °	118.12(8)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1901.0(3)
<i>Z</i>	2
<i>M</i> / g mol <sup>–1</sup>	2172.5
$\rho_c$ / g cm <sup>–3</sup>	3.796
<i>F</i> (000)	1891
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0.71073
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>–1</sup>	19.654
$\theta$ -Bereich / °	1.98 - 25.83
Completeness to $\theta$ (25.83 °) / %	99.0
Gesamtzahl der Reflexe	26172
Zahl der unabhängigen Reflexe	3630
Zahl der Parameter, Restraints	127 / 0
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0466
<i>R</i> <sub>I</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0293, 0.0593
<i>R</i> <sub>I</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0508, 0.0733
GooF	1.010
Restelektronendichte / e Å <sup>–3</sup>	1.205 / -1.298

Tabelle 2.4.1: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von Cs<sub>6</sub>Ge<sub>18</sub> · 4 NH<sub>3</sub>.

### 2.4.3 Strukturbeschreibung

Der anionische Bestandteil der Verbindung ist das in Abbildung 2.4.1 gezeigte Dimer Ge<sub>18</sub><sup>6–</sup>. Es wird aus zwei Nonagermanid-Untereinheiten aufgebaut, wobei der eine Nonagermanid-käfig der asymmetrischen Einheit entspricht, die durch ein Inversionszentrum verdoppelt wird. Die beiden Untereinheiten sind über eine Einfachbindung zwischen ihren Atomen Ge(7) und Ge(7) #1 verbunden, die als *exo*-Bindung eines Nonagermanidkäfiges bezeichnet werden kann. Diese weist eine Bindungslänge von 2.468(1) Å auf. Die Bindungslänge in dem entsprechenden Dimer der Verbindung [K([2.2.2]crypt)]<sub>2</sub>Cs<sub>4</sub>[(Ge<sub>9</sub>-Ge<sub>9</sub>)] · 6 en<sup>[39]</sup> beträgt 2.488 Å. Der Wert für eine Bindung in elementarem  $\alpha$ -Germanium liegt mit 2.445 Å<sup>[2]</sup> ebenfalls in dieser Größenordnung. Weitere intramolekulare Bindungslängen liegen zwischen 2.513(1) Å bis 2.871(1) Å und sind detailliert in Tabelle 2.4.2 zusammengefasst. Eine Formeleinheit der Verbindung enthält ein Ge<sub>18</sub><sup>6–</sup> Anion, sechs Cäsiumkationen und vier

Moleküle Ammoniak und ist insgesamt zweimal pro Elementarzelle vorhanden. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Dimeren beträgt 4.657(1) Å.

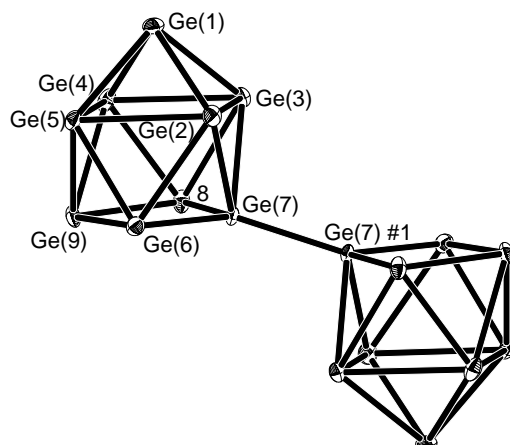


Abbildung 2.4.1: Das Nonagermanid Dimer in der Verbindung  $\text{Cs}_6\text{Ge}_{18} \cdot 4 \text{NH}_3$ . Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1  $-x+2, -y, -z$ . Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Ge(1)-Ge(2)	2.594(1)	Ge(4)-Ge(8)	2.573(1)
Ge(1)-Ge(3)	2.598(1)	Ge(4)-Ge(9)	2.612(1)
Ge(1)-Ge(4)	2.612(2)	Ge(5)-Ge(6)	2.541(1)
Ge(1)-Ge(5)	2.596(1)	Ge(5)-Ge(9)	2.574(1)
Ge(2)-Ge(3)	2.779(1)	Ge(6)-Ge(7)	2.513(1)
Ge(2)-Ge(5)	2.872(1)	Ge(6)-Ge(9)	2.667(1)
Ge(2)-Ge(6)	2.685(1)	Ge(7)-Ge(8)	2.516(1)
Ge(2)-Ge(7)	2.610(1)	Ge(8)-Ge(9)	2.665(1)
Ge(3)-Ge(4)	2.819(1)	Ge(6)-Ge(8)	3.999(1)
Ge(3)-Ge(7)	2.611(1)	Ge(7)-Ge(9)	3.287(1)
Ge(3)-Ge(8)	2.710(2)	Ge(7)-Ge(7) #1	2.467(2)
Ge(4)-Ge(5)	2.811(1)		

Tabelle 2.4.2: Intramolekulare Atomabstände im  $\text{Ge}_{18}^{6-}$  Anion der Verbindung  $\text{Cs}_6\text{Ge}_{18} \cdot 4 \text{NH}_3$ . Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1  $-x+2, -y, -z$ .

Die nicht überkappte Grundfläche Ge(7)-Ge(8)-Ge(9)-Ge(6) besitzt einen Torsionswinkel mit einen Wert von 2.15(4) ° und stellt eine fast ebene Fläche dar. Die Verkipfung der beiden Dreiecksflächen Ge(7)-Ge(6)-Ge(9) und Ge(7)-Ge(8)-Ge(9) zueinander ( $\alpha_I$ ), beträgt 2.15(8) °. Die Diagonalen derselben Grundfläche, Ge(6)-Ge(8) ( $d_1$ ) und Ge(7)-Ge(9) ( $d_2$ ), besitzen Werte von 3.999(1) Å und 3.287(1) Å und liefern ein Diagonalenverhältnis von 1.21. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen beim Austausch eines freien Elektronenpaares gegen eine *exo*-Bindung, wonach sich die kürzere Diagonale innerhalb der Grundfläche des Nonagermanidkäfiges in linearer Verlängerung zu dieser befindet <sup>[40]</sup>. Bereits aufgrund der deutlich voneinander abweichenden Diagonalen dieser Grundfläche kann keine der beiden Untereinheiten des Dimers für sich genommen die Symmetrie der Punktgruppe  $C_{4v}$  aufweisen. Die überkappte Vierecksfläche Ge(2)-Ge(3)-Ge(4)-Ge(5) kann mit einem Torsionswinkel von

−0.33(4) ° als annähernd planar angesehen werden. Die Winkel  $\alpha_x$  ( $x = 2$  bis 5) der Verkipfung weiterer Dreiecksflächen zueinander sind mit ihren Werten und ihrer Lage innerhalb des Käfigs in Tabelle 2.4.3 angegeben.

Winkel	Gegeneinander verkippte Dreiecksflächen		Wert / °
$\alpha_1$	Ge(6)-Ge(7)-Ge(9)	Ge(7)-Ge(8)-Ge(9)	2.15(8)
$\alpha_2$	Ge(1)-Ge(3)-Ge(4)	Ge(3)-Ge(4)-Ge(8)	25.21(5)
$\alpha_3$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(5)	Ge(2)-Ge(5)-Ge(6)	23.06(4)
$\alpha_4$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)	Ge(2)-Ge(3)-Ge(7)	41.18(4)
$\alpha_5$	Ge(1)-Ge(4)-Ge(5)	Ge(4)-Ge(5)-Ge(9)	28.07(6)

Tabelle 2.4.3: Die Winkel  $\alpha_x$  im Nonagermanidkäfig der Verbindung Cs<sub>6</sub>Ge<sub>18</sub> · 4 NH<sub>3</sub>.

Die mögliche Punktgruppensymmetrie  $C_{2v}$  einer Nonagermanid-Untereinheit würde eine  $C_2$ -Achse durch das überkappende Atom und den Schnittpunkt der beiden Diagonalen  $d_1$  und  $d_2$  erfordern. Dabei müssten dann unter anderem die Winkel  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$ , beziehungsweise  $\alpha_4$  und  $\alpha_5$  gleiche Beträge aufweisen, was schon aufgrund der stark voneinander abweichenden Winkel  $\alpha_4$  und  $\alpha_5$  mit Werten von 41.18(4) ° und 28.07(6) ° nicht der Fall ist. Die nächstniedere Punktgruppe  $C_s$  erfordert eine Spiegelebene durch die Atome Ge(1), Ge(6) und Ge(8) oder die Atome Ge(1), Ge(7) und Ge(9). Ersterer Fall ist dabei aufgrund der stark voneinander abweichenden Winkel  $\alpha_4$  und  $\alpha_5$  nicht möglich. Der zweite Fall würde eine Spiegelebene auch durch die zweite Untereinheit bedeuten und damit für das gesamte Dimer Ge<sub>18</sub><sup>6−</sup> zur angenäherten Punktgruppensymmetrie  $C_s$  führen. Hierbei liegen die beiden Winkel  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  mit 25.21(5) ° und 23.06(4) ° bei leicht unterschiedlichen Werten, wie auch die Atomabstände, allerdings liegen alle diese Werte so nahe beieinander, dass man von einer leicht von  $C_s$  abweichenden Symmetrie des gesamten Dimers und seiner Untereinheiten sprechen kann. Die Winkel innerhalb der überkappten Vierecksfläche liegen zwischen 89.37(4) ° und 91.28(4) °. Bei denjenigen der nicht überkappten Grundfläche besitzen die Winkel Ge(7)-Ge(8)-Ge(9) und Ge(7)-Ge(6)-Ge(9) Werte von 78.69(4) ° und 78.70(4) °. Der Winkel Ge(6)-Ge(7)-Ge(8) ist mit 105.36(4) ° deutlich gegenüber Ge(8)-Ge(9)-Ge(6) mit 97.17(4) ° aufgeweitet. Kristallographisch liegt jedoch für das gesamte Dimer die Punktgruppensymmetrie  $C_i$  und für jede Untereinheit die Punktgruppe  $C_1$  vor. Alleine die Betrachtung der Höhen der Prismenkanten, also die Abstände der Atome Ge(7)-Ge(9) ( $h_1$ ), Ge(2)-Ge(5) ( $h_2$ ) und Ge(3)-Ge(4) ( $h_3$ ) mit Werten von 3.287(1) Å, 2.872(1) Å und 2.819(1) Å, sowie der Winkel  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  würde in diesem Fall zu einem falschen Ergebnis bezüglich der angenäherten Punktgruppe führen. Das  $h/e$  Verhältnis einer Nonagermanid Untereinheit beträgt 1.12.

Für das gesamte Anion Ge<sub>18</sub><sup>6−</sup> stehen insgesamt (18·4+6) Elektronen zur Verfügung. Wegen Inversionssymmetrie der beiden Untereinheiten und da beide Einheiten nur über eine Einfachbindung verbunden sind, kann die Gesamtzahl von 78 Elektronen durch zwei geteilt werden. Dadurch stehen pro Nonagermanid-Einheit 39 Elektronen zur Verfügung. Nach Abzug von neun freien Elektronenpaaren für die monomere Einheit bleiben für jede





### 2.4.4 Oxidation von Käfigverbindungen

Bei dem hier vorgestellten Ge<sub>18</sub><sup>6-</sup>-Dimer handelt es sich um das erste, das als reines Solvat ohne Kryptanden oder Kronenether isoliert werden konnte. Zur Oxidation wurde der Reaktion [N(Bu)<sub>3</sub>Me]Br<sub>2</sub>I mit dem gemischten Polyhalogenid-Anion Br<sub>2</sub>I<sup>-</sup> zugesetzt, welches in der Lösung Br<sub>2</sub> freisetzt. Durch die Freisetzung kleinerer Mengen Broms direkt in Ammoniak wird die unerwünschte Reaktion der Bildung von explosiven NBr<sub>3</sub> verhindert. Diese Methode wurde in der Chemie der Polyphosphide bereits erfolgreich zur oxidativen Kupplung zweier P<sub>11</sub><sup>3-</sup>-Käfige zu P<sub>22</sub><sup>4-</sup> angewandt<sup>[85]</sup>. In den in der Literatur bekannten Verbindungen wurden eine Vielzahl anderer Wege zur Erzeugung oxidierter Käfige verwendet. Allen Methoden gemeinsam ist die vorherige Extraktion von Alkalimetall-Germanium-Phasen. Aus diesen Lösungen konnten dann die in der Literatur bekannten Dimere Ge<sub>18</sub><sup>6-</sup> mit Hilfe von Kryptofix [2.2.2]<sup>[39;41]</sup> oder 18-Krone-6<sup>[40]</sup> isoliert werden. Mit Hilfe von Kryptofix [2.2.2] sind aus diesen Lösungen auch die entsprechenden Monomere Ge<sub>9</sub><sup>3-</sup> zugänglich<sup>[28-30]</sup>. Größere Struktureinheiten, wie Tetramere oder Ketten aus Ge<sub>9</sub><sup>2-</sup> Käfigen, lassen sich aus diesen Lösungen unter Zugabe von 18-Krone-6 auskristallisieren<sup>[44;45;56]</sup>. Als Oxidationsmittel können den Lösungen auch PPh<sub>3</sub> und AsPh<sub>3</sub> zugesetzt werden, was zur Ausbildung von Ge<sub>9</sub><sup>2-</sup>-Trimeren<sup>[42]</sup> sowie dem Monomer Ge<sub>9</sub><sup>3-</sup> führt<sup>[38]</sup>. Die Zugabe von Quecksilber führte zur Bildung eines linearen <sup>1</sup><sub>∞</sub>[HgGe<sub>9</sub>] Polymers<sup>[47]</sup>. Durch Zugabe einer Lösung von GeI<sub>2</sub>/K und 18-Krone-6 zu einem Alkalimetall-Germanium Extrakt konnte ein weiteres Mal ein Ge<sub>9</sub><sup>2-</sup>-Trimer erhalten werden<sup>[43]</sup>.

Viele der oxidierten anionischen Strukturelemente bilden sich ohne Zugabe weiterer Oxidationsmittel, augenscheinlich nur durch Zugabe von 18-Krone-6 oder Kryptofix. Die überschüssigen Elektronen werden allerdings entweder durch den Kryptanden<sup>[46]</sup> oder das in diesen Reaktionen häufig verwendete Lösungsmittel Ethylendiamin<sup>[86]</sup> unter Entwicklung von Wasserstoff abgefangen. Die anwesenden großen Kationen, wie beispielsweise die Komplexe aus Alkalimetallen und Kryptanden, können dann mit den oxidierten Di-, Tri- oder Tetrameren oder Ketten, die große Anionen darstellen, in stabile Packungen eingebaut werden. Die Art und Größe der Kationen entscheidet also darüber, welche der unterschiedlichen Nonagermanid Spezies, die mit ihren Oxidationszuständen Ge<sub>9</sub><sup>2-</sup>, Ge<sub>9</sub><sup>3-</sup> und Ge<sub>9</sub><sup>4-</sup> in Lösung miteinander im Gleichgewicht stehen, auskristallisiert<sup>[50]</sup>. Auch in flüssigem Ammoniak können Oxidationsreaktionen unter Beteiligung des Lösungsmittels stattfinden. Die zur Amid- und Wasserstoffbildung führende Reaktion des Ammoniaks kann allerdings nur durch sehr kräftige Reduktionsmittel wie Alkalimetalle erzwungen werden<sup>[87]</sup>. Zusätzlich scheinen die höheren Temperaturen, mit denen im Lösungsmittel Ethylendiamin gearbeitet wird, Redoxreaktionen zu begünstigen. Bei flüssigem Ammoniak kann diesem Problem durch Verwendung von Extraktoren oder abgeschmolzenen Glasampullen zur Reaktion bei Raumtemperatur begegnet werden, was in diesem Fall allerdings noch nicht erfolgreich zur Oxidation von Nonagermanidkäfigen diente.

## 3 Verbindungen mit Kronenethern

### 3.1 $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 4 \text{NH}_3$

#### 3.1.1 Darstellung

$[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 4 \text{NH}_3$  wurde durch Extraktion einer binären Verbindung der nominellen Zusammensetzung  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  in flüssigem Ammoniak dargestellt, wobei der Lösung 18-Krone-6 zugesetzt wurde. Zur Darstellung der binären Phase wurden 0.33 g (8.44 mmol) Kalium und 1.38 g (19.0 mmol) Germanium in einer Quarzglasampulle miteinander vermengt und diese unter Argon abgeschmolzen. Das Gemenge wurde mit einer Geschwindigkeit von 10 °C pro Stunde auf eine Temperatur von 650 °C aufgeheizt, 120 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten und anschließend mit 10 °C pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Es konnte eine pulverförmige dunkelgraue Phase isoliert werden. Das angefertigte Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung A 2.1 im Anhang gezeigt.

0.2 g (0.05 mmol) dieser Phase wurden mit 0.26 g (0.98 mmol) 18-Krone-6 in einem vakuumgetrockneten Schlenkgefäß mit 30 ml getrocknetem Ammoniak versetzt. Die gute Löslichkeit der Verbindung führte rasch zu einer dunkelorange Färbung der Lösung. Das Gefäß wurde zwei Monate lang bei –40 °C gelagert. Während dieser Zeit hatten sich an der Gefäßwand längliche, dunkelrote und transparente Kristalle gebildet. Mit einem der thermisch relativ stabilen und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle wurde mit Hilfe eines Imaging Plate Diffraction System (IPDS) eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

#### 3.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die erfassten Reflexe wurden mit Hilfe einer monoklinen Elementarzelle integriert. Die nicht vorhandenen allgemeinen Auslöschungsbedingungen  $hkl$ , in Verbindung mit den zonalen Auslöschungen  $h0l$   $l=2n$  und den seriellen Auslöschungen  $0k0$   $k=2n$  und  $00l$   $l=2n$  wiesen auf die Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) hin, in der die Struktur gelöst werden konnte. In der asymmetrischen Einheit wurden zunächst drei Kalium- und neun Germaniumatome auf den Wyckoff Lagen  $4e$  gefunden, weshalb sich bezüglich der Schweratome die Zusammensetzung  $\text{K}_3\text{Ge}_9$  ergibt. In der folgenden Differenzfouriersynthese konnten die Lagen der Atome von drei vollständigen Molekülen 18-Krone-6, sowie von vier Stickstoffatomen bestimmt werden, von denen alle Atome die Lagen  $4e$  einnehmen. Da direkt am Nonagermanidkäfig große Mengen an Restelektronendichte vorhanden waren und sich die Kristallstruktur nicht auf einen  $wR_2$  Wert unter 0.25 verfeinern ließ, wurde der Nonagermanidkäfig unter Annahme einer Fehlordnung mit Hilfe von Splitlagen beschrieben. Für jedes Germaniumatom wurden zwei getrennte Lagen mit einer Besetzung von 60 % und 40 % verfeinert. Wegen nicht berücksichtigter Überstrukturreflexe wurde die Verbindung bei zu kurzer Messzeit und einem für die größere Zelle zu groß gewählten  $\varphi$ -Inkrementes vermessen. Eine eventuell vorhandene

Überstruktur konnte daher nicht mehr berücksichtigt werden. Die ursprünglich isotrop verfeinerten Atome wurden anisotrop verfeinert und eine Absorptionskorrektur mit DIFABS im Programmpaket PLATON <sup>[80]</sup> durchgeführt. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden mit Hilfe eines „Riding“-Modells geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die gesammelten Daten zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung finden sich in Tabelle 3.1.1.

Summenformel	$[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_9]_3\text{Ge}_9 \cdot 4 \text{NH}_3$
Anzahl der Platten	400
$\varphi$ - Inkrement / °	0.9
Belichtungszeit (min.) / Frame	2.0
Messtemperatur / °C	−150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
$a$	15.172(1)
$b$	15.3970(7)
$c$	28.073(1)
$\beta$ / °	93.847(8)
$V$ / Å <sup>3</sup>	6542.2(6)
$Z$	4
$M$ / g mol <sup>−1</sup>	1631.68
$\rho_c$ / g cm <sup>−3</sup>	1.656
$F(000)$	3268
$\lambda$ (Mo- $K_\alpha$ ) / Å	0.71073
$\mu$ (Mo- $K_\alpha$ ) / mm <sup>−1</sup>	4.322
$\theta$ -Bereich / °	1.97 - 25.94
Completeness to $\theta$ (25.94 °) / %	96.8
Gesamtzahl der Reflexe	87674
Zahl der unabhängigen Reflexe	12247
Zahl der Parameter, Restraints	717, 0
$R_{int}$	0.0837
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0388, 0.0871
$R_1, wR_2$ (alle Daten)	0.0640, 0.0937
GooF	0.913
Restelektronendichte / e Å <sup>−3</sup>	1.695 / −0.946

Tabelle 3.1.1: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 4 \text{NH}_3$ .

### 3.1.3 Strukturbeschreibung

Die Formeleinheit der Verbindung besteht aus einem Nonagermanidkäfig, der mit der doppelten Menge an Lagen verfeinert wurde, drei von 18-Krone-6 umgebenen Kaliumkationen und vier Molekülen Ammoniak. Für den Germaniumkäfig ergibt sich die Formel  $\text{Ge}_9^{3-}$ . Die Käfige liegen als Monomere vor. Eine Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten der Verbindung. In Abbildung 3.1.1 sind die sich aus den Splitlagen ergebenden Nonagermanidkäfige **A** und **B** gezeigt. Das Polyeder **A** liegt zu 60 %, **B** zu 40 % vor. Die Atomabstände innerhalb der beiden Käfigformen sind in Tabelle 3.1.2 aufgeführt.

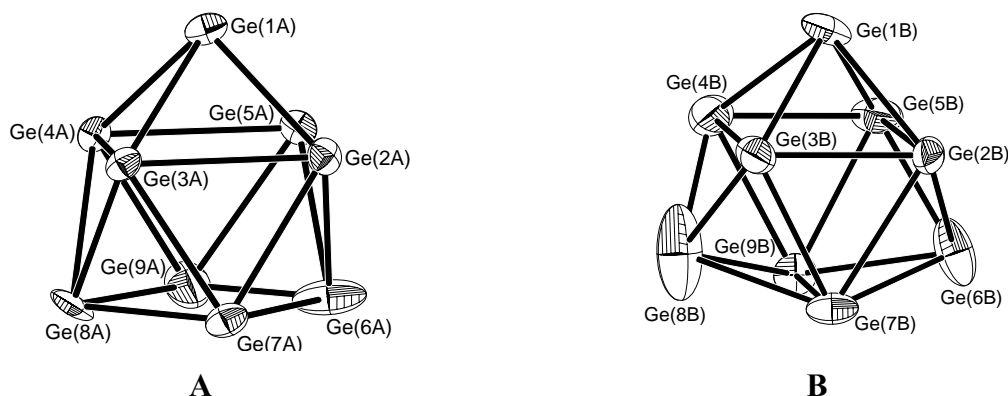


Abbildung 3.1.1: Ansicht der mit Hilfe von Splitlagen verfeinerten Nonagermanidkäfige **A** und **B** in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 4 \text{NH}_3$ . Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Bindung in <b>A</b>	Länge / Å	Bindung in <b>B</b>	Länge / Å
Ge(1A)-Ge(2A)	2.587(8)	Ge(1B)-Ge(2B)	2.64(1)
Ge(1A)-Ge(3A)	2.586(8)	Ge(1B)-Ge(3B)	2.65(1)
Ge(1A)-Ge(4A)	2.583(7)	Ge(1B)-Ge(4B)	2.74(1)
Ge(1A)-Ge(5A)	2.606(5)	Ge(1B)-Ge(5B)	2.70(1)
Ge(2A)-Ge(3A)	2.784(7)	Ge(2B)-Ge(3B)	2.61(1)
Ge(2A)-Ge(5A)	2.858(4)	Ge(2B)-Ge(5B)	3.49(1)
Ge(2A)-Ge(6A)	2.663(5)	Ge(2B)-Ge(6B)	2.677(8)
Ge(2A)-Ge(7A)	2.653(6)	Ge(2B)-Ge(7B)	2.74(1)
Ge(3A)-Ge(4A)	2.886(5)	Ge(3B)-Ge(4B)	3.40(1)
Ge(3A)-Ge(7A)	2.579(6)	Ge(3B)-Ge(7B)	2.73(1)
Ge(3A)-Ge(8A)	2.671(6)	Ge(3B)-Ge(8B)	2.650(9)
Ge(4A)-Ge(5A)	2.824(4)	Ge(4B)-Ge(5B)	2.530(8)
Ge(4A)-Ge(8A)	2.642(3)	Ge(4B)-Ge(8B)	2.506(6)
Ge(4A)-Ge(9A)	2.658(3)	Ge(4B)-Ge(9B)	2.716(5)
Ge(5A)-Ge(6A)	2.592(4)	Ge(5B)-Ge(6B)	2.591(7)
Ge(5A)-Ge(9A)	2.745(4)	Ge(5B)-Ge(9B)	2.658(7)
Ge(6A)-Ge(7A)	2.585(3)	Ge(6B)-Ge(7B)	2.642(5)
Ge(6A)-Ge(9A)	2.568(3)	Ge(6B)-Ge(9B)	2.622(3)
Ge(7A)-Ge(8A)	2.687(3)	Ge(7B)-Ge(8B)	2.589(6)
Ge(8A)-Ge(9A)	2.711(4)	Ge(8B)-Ge(9B)	2.552(5)
Ge(6A)-Ge(8A)	3.564(4)	Ge(6B)-Ge(8B)	4.170(5)
Ge(7A)-Ge(9A)	3.887(6)	Ge(7B)-Ge(9B)	2.877(6)

Tabelle 3.1.2: Intramolekulare Germanium-Atomabstände in den Nonagermanidkäfigen der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 4 \text{NH}_3$ .

Die intramolekularen Bindungslängen reichen für die Form **A** von 2.583(7) Å bis 2.886(5) Å, für die Form **B** von 2.591(7) Å bis 3.49(1) Å. Das Polyeder **A** besitzt eine nicht überkappte Grundfläche mit einen Torsionswinkel Ge(6A)-Ge(7A)-Ge(8A)-Ge(9A) von 0.8(1)°. Die beiden Dreiecksflächen Ge(6A)-Ge(7A)-Ge(9A) und Ge(7A)-Ge(8A)-Ge(9A) sind um den Winkel  $\alpha_I$  mit einem Betrag von 1.3(1) ° gegeneinander verkippt. Weitere derartige Werte finden sich in Tabelle 3.1.3. Die Diagonalen Ge(6A)-Ge(8A) ( $d_1$ ) und Ge(7A)-Ge(9A) ( $d_2$ )

besitzen mit 3.564(4) Å und 3.887(6) Å ein Verhältnis von 0.92. Normalerweise ist die Festlegung von  $d_1$  und  $d_2$  willkürlich, in dieser Arbeit aber kontinuierlich äquivalent geführt. In diesem Fall drückt der Wert aus, dass sich die beiden Diagonalenlängen in Polyeder **A** und **B** umgekehrt verhalten. Die überkappte Vierecksfläche Ge(2A)-Ge(3A)-Ge(4A)-Ge(5A) besitzt einen Torsionswinkel von 0.1(2) °. Das Diagonalenverhältnis  $d_1/d_2$  erniedrigt die Symmetrie auf  $C_{2v}$ . Für eine  $C_2$ -Achse liegen aber die beiden Winkel  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  mit 35.3(2) ° und 26.0(2) ° zu weit auseinander. Angenähert liegt aber eine Spiegelebene durch die Atome Ge(1A), Ge(6A) und Ge(8A) und die damit verbundene Punktgruppe  $C_s$  vor, da die Atomabstände Ge(2A)-Ge(7A) mit 2.653(6) Å und Ge(5A)-Ge(9A) mit 2.745(4) Å mit dem größten Unterschied nur innerhalb von 5 % voneinander abweichen. Somit besitzt der Nonagermanidkäfig angenähert die Punktgruppe  $C_s$ , kristallographisch aber  $C_1$ . Sein  $h/e$  Verhältnis beträgt 1.14.

Winkel	Gegeneinander verkippte Dreiecksflächen		X = A / °	X = B / °
$\alpha_1$	Ge(6X)-Ge(7X)-Ge(9X)	Ge(7X)-Ge(8X)-Ge(9X)	1.3(1)	31.6(2)
$\alpha_2$	Ge(1X)-Ge(2X)-Ge(5X)	Ge(2X)-Ge(5X)-Ge(6X)	35.3(2)	11.3(5)
$\alpha_3$	Ge(1X)-Ge(3X)-Ge(4X)	Ge(3X)-Ge(4X)-Ge(8X)	26.0(2)	17.4(5)
$\alpha_4$	Ge(1X)-Ge(2X)-Ge(3X)	Ge(2X)-Ge(3X)-Ge(7X)	29.2(1)	54.3(3)
$\alpha_5$	Ge(1X)-Ge(4X)-Ge(5X)	Ge(4X)-Ge(5X)-Ge(9X)	27.2(3)	53.2(3)

Tabelle 3.1.3: Die Winkel  $\alpha_x$  in den Nonagermanidkäfigen der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$ .

Das Polyeder **B** besitzt eine Grundfläche Ge(6B)-Ge(7B)-Ge(8B)-Ge(9B) mit einem Torsionswinkel von 27.0(3) °. Der entsprechende Winkel  $\alpha_1$  beträgt 31.6(2) °. Das Verhältnis der darin liegenden Diagonalen Ge(6B)-Ge(8B) ( $d_1$ ) mit 4.170(5) Å und Ge(7B)-Ge(9B) ( $d_2$ ) mit 2.876(6) Å ist 1.45. Die überkappte Vierecksfläche Ge(2B)-Ge(3B)-Ge(4B)-Ge(5B) besitzt einen Torsionswinkel von 0.2(4) °. Von seiner äußeren Gestalt besitzt dieses Polyeder eher  $D_{3h}$ -Symmetrie, allerdings ist eine  $C_3$ -Achse aufgrund unterschiedlicher Werte für  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  nicht vorhanden. Von den drei dazu senkrecht stehenden  $C_2$ -Achsen bleibt dann nur diejenige mit ihrer Achse durch das Atom Ge(1B) und den Schnittpunkt der beiden Diagonalen  $d_1$  und  $d_2$  übrig. Dazu müssten unter anderem die Winkel  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  ähnliche Werte besitzen. Sie weichen aber um 6.1 ° voneinander ab. Von den vier möglichen Spiegelebenen, die man in den Käfig legen könnte, bleibt wegen der Unterschiede in  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  nur noch diejenige durch die Atome Ge(1B), Ge(6B) und Ge(8B) übrig. Diese ist trotz unterschiedlicher Bindungslängen wie beispielsweise Ge(1B)-Ge(3B) und Ge(1B)-Ge(4B) mit 2.65(1) Å und 2.74(1) Å trotzdem noch gerechtfertigt, da die Werte um weniger als 5 % voneinander abweichen. Aus diesem Grund besitzt auch der Käfig **B** die Punktgruppe  $C_s$ . Seine kristallographische Punktgruppe ist aber  $C_1$ . Das  $h/e$  Verhältnis des Polyeders **B** beträgt 1.22.

Der  $\text{Ge}_9^{3-}$  Käfig besitzt 21 Gerüstbindungselektronen und sollte nach den Wade-Regeln<sup>[64]</sup> eine Form zwischen den Grenzfällen eines einfach überkappten, quadratischen Antiprismas mit  $C_{4v}$ -Symmetrie und der des dreifach überkappten, trigonalen Primas mit  $D_{3h}$ -Symmetrie

besitzen. Käfig **A** ist einem einfach überkappten, quadratischen Antiprisma, Käfig **B** eher einem dreifach überkappten, trigonalen Prisma ähnlicher. Unter Berücksichtigung der vorliegenden Überstruktur würden die Schwerpunkte der beiden Polyeder in einer in eine Richtung verlängerten Elementarzelle unterschiedliche Lagen einnehmen, anstatt sich auf derselben Lage zu befinden. Aufgrund der in dieser Messung nicht berücksichtigten Überstruktur und der daraus resultierenden Fehlordnung wird eine eingehende Diskussion der Koordination der beiden Polyeder durch die umgebenden Komplexe aus Kationen und 18-Krone-6 nicht geführt.

### 3.1.4 Diskussion

Eine Verbindung, die zwei Nonagermanid Käfige mit Polyedern verschiedener Symmetrie enthält, wurde erstmalig von *J. D. Corbett* vorgestellt. Es handelt sich dabei um die Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_6(\text{Ge}_9)_2 \cdot 2.5 \text{ en}$  <sup>[6]</sup>. Diese enthält in ihrer asymmetrischen Einheit zwei Käfige, von denen einer die Punktgruppe  $C_{4v}$ , der andere  $C_{2v}$  besitzt, wobei sich letzterer von einem Polyeder mit  $D_{3h}$ -Symmetrie ableitet. Aufgrund der Symmetrie wurde demnach entsprechend den Wade-Regeln <sup>[64]</sup> der erste Käfig als ein 22-Elektronen-Käfig  $\text{Ge}_9^{4-}$  und der zweite mit 20 Elektronen als  $\text{Ge}_9^{2-}$  beschrieben. In den Verbindungen  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_6(\text{Ge}_9)_2 \cdot x \text{ en}$  ( $x = 0.5, 1.5$ ) <sup>[29]</sup> konnte auch *T. F. Fässler* zwei kristallographisch inäquivalente Nonagermanid-Käfige beobachten, die jedoch in beiden Verbindungen jeweils  $C_{2v}$ -Symmetrie aufweisen. Ihm zu Folge besteht kein zwingender Zusammenhang zwischen der Symmetrie des Polyeders und der Anzahl der Gerüstbindungselektronen. Durch ESR-Messungen konnte darüber hinaus für die Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_6(\text{Ge}_9)_2 \cdot 0.5 \text{ en}$  <sup>[29]</sup> wie bereits vorher für  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 0.5 \text{ en}$  <sup>[28]</sup> der Aufbau aus paramagnetischen  $\text{Ge}_9^{3-}$ -Anionen nachgewiesen werden.

Wegen der nicht berücksichtigten Überstruktur der in diesem Abschnitt vorgestellten Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 4 \text{NH}_3$  wurde ein weiterer Versuch durchgeführt, einen vergleichbaren Kristall dieser Verbindung bei verschiedenen Belichtungszeiten zu vermessen. Die Kristalle des ursprünglichen Ansatzes waren mittlerweile nicht mehr intakt. Ein nachpräparierter Ansatz mit den gleichen eingesetzten Mengen führte zu Kristallen, die nach der Verfeinerung die gleiche Kristallstruktur bei leicht erhöhten Gitterkonstanten lieferten. Allerdings war auch hier der  $wR_2$ -Wert nicht unter 0.22 zu verfeinern und es zeigten sich größere Mengen an Elektronendichte um die Käfigatome herum. Im reziproken Gitter, wie auch beim Indizieren zeigten sich in diesem Fall keine Hinweise auf eine Überstruktur. Die manuelle Verlängerung einzelner Gitterkonstanten führte ebenfalls zu keinem befriedigenden Ergebnis.

## 3.2 $[K(C_{12}H_{24}O_6)][Rb(C_{12}H_{24}O_6)]_2Ge_9 \cdot 6 NH_3$

### 3.2.1 Darstellung

$[K(C_{12}H_{24}O_6)][Rb(C_{12}H_{24}O_6)]_2Ge_9 \cdot 6 NH_3$  wurde durch Extraktion einer ternären Phase der nominellen Zusammensetzung  $K_2Rb_2Ge_9$  mit flüssigem Ammoniak unter Zugabe von 18-Krone-6 dargestellt. Zur Darstellung der ternären Phase wurden 0.4 g (10.2 mmol) Kalium, 0.8 g (10.0 mmol) Rubidium und 3.2 g (44.0 mmol) Germanium in einer Quarzglasampulle miteinander vermengt und diese unter Argon abgeschmolzen. Das Gemenge wurde mit einer Geschwindigkeit von 5 °C pro Stunde auf eine Temperatur von 650 °C aufgeheizt, 120 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten und anschließend mit 5 °C pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt war ein dunkelgraues Pulver. Das angefertigte Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung A 2.3 im Anhang gezeigt.

0.22 g (0.24 mmol)  $K_2Rb_2Ge_9$  wurden mit 0.13 g (0.48 mmol) 18-Krone-6 in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Die dadurch erhaltene dunkelrote und klare Lösung wurde für zehn Monate bei -40 °C gelagert. Nach diesem Zeitraum hatten sich an der Wandung des Gefäßes dunkelrote, mäßig luft- sowie feuchtigkeitsempfindliche Kristalle gebildet, von denen einer mit einem Imaging Plate Diffraction System (IPDS) vermessen wurde.

### 3.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Indizierung der erfassten Reflexe gelang mit Hilfe einer monoklinen Elementarzelle. Die nicht vorhandenen allgemeinen Auslöschungsbedingungen  $hkl$ , in Verbindung mit den zonalen Auslöschungen  $h0l \ l=2n$  und den seriellen Auslöschungen  $0k0 \ k=2n$  und  $00l \ l=2n$  wiesen auf die Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) hin, in der die Struktur gelöst werden konnte<sup>[78]</sup>. Zunächst wurden ein Kalium-, zwei Rubidium- und neun Germaniumatome gefunden. Alle diese Atome befinden sich auf den Lagen  $4e$ . Die Zusammensetzung der Schweratome entspricht  $KRb_2Ge_9$ . In der folgenden Differenzfouriersynthese konnten die Lagen von drei vollständigen Molekülen 18-Krone-6, sowie von sechs Stickstoffatomen bestimmt werden, von denen sich ebenfalls alle Atome auf den Lagen  $4e$  befinden. Die ursprünglich isotrop verfeinerten Atome wurden anschließend anisotrop verfeinert und darauf eine Absorptionskorrektur mit Hilfe von DIFABS im Programmpaket PLATON<sup>[80]</sup> durchgeführt. Alle Wasserstoffatome der Kronenether, sowie fast aller Ammoniakmoleküle wurden mit Hilfe eines „Riding“-Modells geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome des Ammoniakmoleküls mit dem Stickstoffatom N(1) wurden direkt der Differenzfouriersynthese entnommen. Die gesammelten Daten zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung befinden sich in Tabelle 3.2.1.

Summenformel	[K(C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )] [Rb(C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )] <sub>2</sub> Ge <sub>9</sub> · 6 NH <sub>3</sub>
Anzahl gemessener Platten	514
$\varphi$ - Inkrement / °	0.7
Belichtungszeit (min.) / Frame	2.0
Messtemperatur / °C	−150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr. 14)
<i>a</i>	13.072(1)
<i>b</i>	19.035(1)
<i>c</i>	26.950 (2)
$\beta$ / °	90.54(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	6705.5 (1)
<i>Z</i>	4
<i>M</i> / g mol <sup>−1</sup>	1758.6
$\rho_c$ / g cm <sup>−3</sup>	6.741
<i>F</i> (000)	3532
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0.71073
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>−1</sup>	5.5
$\theta$ -Bereich / °	2.03 - 26.12
Completeness to $\theta$ (26.12 °) / %	94.7 %
Gesamtzahl der Reflexe	90729
Zahl der unabhängigen Reflexe	12647
Zahl der Parameter, Restraints	660, 0
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0574
<i>R</i> <sub>I</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0393, 0.0942
<i>R</i> <sub>I</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0647, 0.1012
GooF	0.948
Restelektronendichte / e Å <sup>−3</sup>	1.885 / −1.228

Tabelle 3.2.1: Kristall. Daten zur Strukturbestimmung von [K(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)] [Rb(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub> · 6 NH<sub>3</sub>.

### 3.2.3 Strukturbeschreibung

Die ionischen Komponenten der asymmetrischen Einheit sind ein Nonagermanidkäfig, zwei Rubidiumkationen und ein Kaliumkation. Die ungeladenen Bausteine sind drei vollständige Moleküle 18-Krone-6 sowie sechs Moleküle Ammoniak. Die asymmetrische Einheit entspricht einer Formeleinheit und ist vier Mal in einer Elementarzelle enthalten. Aus Gründen der Elektroneutralität besitzt ein Nonagermanidkäfig drei negative Ladungen. Die Käfige werden durch die Komplexe aus Alkalimetallkationen und Kronenether vollständig voneinander separiert und liegen als Monomere vor. Der kürzeste Abstand zwischen ihnen beträgt 7.3458(9) Å. In Abbildung 3.2.1 ist der in der Verbindung enthaltene Nonagermanidkäfig Ge<sub>9</sub><sup>3−</sup> gezeigt. Die zugehörigen Bindungslängen finden sich in Tabelle 3.2.2.



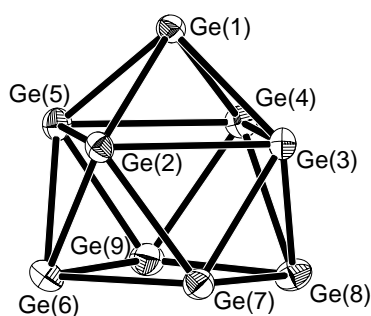


Abbildung 3.2.1: Das Nonagermanidanion Ge<sub>9</sub><sup>3-</sup> in der Verbindung [K(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)] [Rb(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub> · 6 NH<sub>3</sub>. Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Ge(1)-Ge(2)	2.5841(8)	Ge(4)-Ge(5)	2.9079(8)
Ge(1)-Ge(3)	2.6148(8)	Ge(4)-Ge(8)	2.7248(9)
Ge(1)-Ge(4)	2.5723(9)	Ge(4)-Ge(9)	2.5772(9)
Ge(1)-Ge(5)	2.5956(8)	Ge(5)-Ge(6)	2.6777(9)
Ge(2)-Ge(3)	2.8921(8)	Ge(5)-Ge(9)	2.5897(9)
Ge(2)-Ge(5)	2.7782(8)	Ge(6)-Ge(7)	2.7236(8)
Ge(2)-Ge(6)	2.5572(9)	Ge(6)-Ge(9)	2.5003(9)
Ge(2)-Ge(7)	2.6113(9)	Ge(7)-Ge(8)	2.6333(9)
Ge(3)-Ge(4)	2.7758(8)	Ge(8)-Ge(9)	2.5412(9)
Ge(3)-Ge(7)	2.5917(9)	Ge(6)-Ge(8)	3.8964(9)
Ge(3)-Ge(8)	2.5756(9)	Ge(7)-Ge(9)	3.4355(9)

Tabelle 3.2.2: Intramolekulare Atomabstände im Nonagermanidkäf der Verbindung [K(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)] [Rb(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub> · 6 NH<sub>3</sub>.

Der Käfig Ge<sub>9</sub><sup>3-</sup> besitzt 21 Valenzelektronen und ist nach den Wade-Regeln<sup>[64]</sup> zwischen einem Ge<sub>9</sub><sup>4-</sup>-Käfigs mit *C<sub>4v</sub>*- und einem Ge<sub>9</sub><sup>2-</sup>-Käfig mit *D<sub>3h</sub>*-Symmetrie einzuordnen. Der Torsionswinkel der nicht überkappten Grundfläche Ge(6)-Ge(7)-Ge(8)-Ge(9) besitzt einen Wert von 2.91(3) °, die Anordnung ist fast planar. Die Kante Ge(7)-Ge(9) ist leicht nach innen versetzt. Der Winkel  $\alpha_1$ , der die Verkipfung der beiden Dreiecksflächen Ge(6)-Ge(7)-Ge(9) und Ge(7)-Ge(8)-Ge(9) zueinander beschreibt, beträgt 4.03(3) °. Die überkappte Vierecksfläche Ge(2)-Ge(3)-Ge(4)-Ge(5) ist mit einem Torsionswinkel von 0.26(3) ° nahezu planar. Weitere Winkel  $\alpha_x$  (x = 2 bis 5) zueinander verkippter Dreiecksflächen finden sich in Tabelle 3.2.3.

Winkel	Zueinander verkippte Dreiecksflächen		Wert / °
$\alpha_1$	Ge(6)-Ge(7)-Ge(9)	Ge(7)-Ge(8)-Ge(9)	4.03(3)
$\alpha_2$	Ge(1)-Ge(3)-Ge(4)	Ge(3)-Ge(4)-Ge(8)	28.96(3)
$\alpha_3$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(5)	Ge(2)-Ge(5)-Ge(6)	28.27(3)
$\alpha_4$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)	Ge(2)-Ge(3)-Ge(7)	25.17(4)
$\alpha_5$	Ge(1)-Ge(4)-Ge(5)	Ge(4)-Ge(5)-Ge(9)	37.70(2)

Tabelle 3.2.3: Die Winkel  $\alpha_x$  im Nonagermanidkäf der Verbindung [K(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)] [Rb(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub> · 6 NH<sub>3</sub>.

Aufgrund des großen Unterschiedes zwischen den Winkeln  $\alpha_1$  sowie  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  wird bei der Ableitung der Punktgruppensymmetrie von der höchstmöglichen Punktgruppe für ein einfach überkappedes, quadratisches Antiprisma mit  $C_{4v}$  ausgegangen. Die leicht nach innen versetzte Kante Ge(7)-Ge(9), sowie ein Diagonalenverhältnis Ge(6)-Ge(8) ( $d_1$ ) und Ge(7)-Ge(9) ( $d_2$ ) von 1.13, reduzieren die Punktgruppe auf  $C_{2v}$ . Die um die Winkel  $\alpha_2$  sowie  $\alpha_3$  gegeneinander verkippten Flächen würden eine  $C_2$ -Achse aufgrund ihrer betragsmäßigen Nähe ermöglichen, da sich jedoch die Winkel  $\alpha_4$  und  $\alpha_5$  in ihren Beträgen merklich unterscheiden, reduziert sich die Punktgruppe auf  $C_s$ , die eine Spiegelebene durch die Atome Ge(1), Ge(7) und Ge(9) besitzt. Da die durch diese Spiegelung ineinander überführten Bindungslängen bei sehr ähnlichen Werten liegen und selbst die am stärksten voneinander abweichenden Bindungen Ge(6)-Ge(7) mit 2.7236(8) Å und Ge(7)-Ge(8) mit 2.6333(9) Å um weniger als 5 % voneinander entfernt liegen, scheint die Annahme einer angenäherten Punktgruppe  $C_s$  gerechtfertigt. Dabei darf nicht vergessen werden, dass kristallographisch die Lage des Schwerpunktes des Nonagermanidkäfiges der Punktgruppe  $C_1$  entspricht. Das  $h/e$  Verhältnis des Käfigs beträgt 1.11.

Zur Erklärung der unterschiedlichen Werte für die Winkel  $\alpha_4$  und  $\alpha_5$  ist in Abbildung 3.2.2 die Koordination eines Nonagermanidkäfiges durch die beiden kristallographisch inäquivalenten Rubidiumkationen Rb(1) und Rb(2) gezeigt. Das in der Verbindung ebenfalls enthaltene Kaliumkation K(1) besitzt keine Wechselwirkungen mit dem Käfiggerüst. Daten zu kristallographischen Abständen zwischen Rubidiumkationen und Germaniumatomen des Käfigs befinden sich in Tabelle 3.2.4. Üblicherweise liegen die berücksichtigten Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Atomsorten im Bereich von 3.6 Å bis 3.9 Å <sup>[27]</sup>. Die Rubidiumkationen sind aus der Ebene des Kronenethers heraus in Richtung des Nonagermanidkäfiges ausgelenkt.

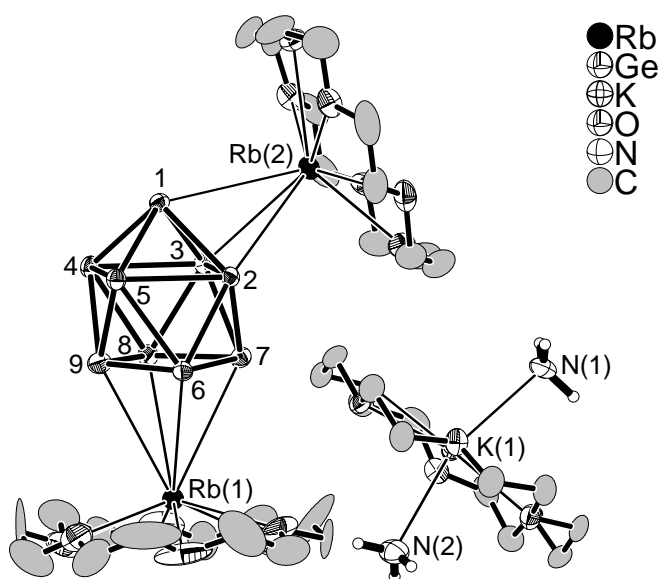


Abbildung 3.2.2: Koordination des Nonagermanidkäfiges durch die Rubidiumkationen in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$ . Die Wasserstoffatome von 18-Krone-6 wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Das Rubidiumkation Rb(2) bildet Kontakte mit den Germaniumatomen Ge(1), Ge(2) und Ge(3) in der Größenordnung von 3.4828(9) Å bis 3.6691(8) Å aus. Die durch diese drei Atome gebildete Dreiecksfläche ist gegen die durch die Atome Ge(2)-Ge(3)-Ge(7) gebildete Ebene um den Winkel  $\alpha_4$  verkippt. Die auf der gegenüberliegenden Seite des Nonagermanidkäfes liegenden Dreiecksflächen, die um den Winkel  $\alpha_5$  gegeneinander verkippt sind, besitzen mit Ausnahme von Ge(9) keine Wechselwirkung mit Rubidiumkationen. Der nächst kleinste Abstand eines der Germaniumatome Ge(1), Ge(4), Ge(5) und Ge(9) zu einem Rubidiumkation liegt nach Rb(1)-Ge(9) mit 3.6926(9) Å bei 7.1163(9) Å. Allerdings hat die Koordination durch das Rubidiumkation Rb(2) keinen eindeutigen Einfluss auf die Bindungslängen innerhalb der koordinierten Dreiecksfläche in dem Sinne, dass diese im Vergleich zu denen der unkoordinierten Dreiecksfläche zu höheren oder niedrigeren Werten verschoben wäre. Die allgemeine Verzerrung des Käfigs in Richtung niederer Symmetrie lässt sich mit Hilfe des Jahn-Teller-Effektes erklären<sup>[88]</sup>. Ein Nonagermanidkäfig mit 22 Gerüstbindungselektronen und  $C_{4v}$ -Symmetrie besitzt ein zweifach entartetes und mit vier Elektronen besetztes HOMO. Die Entfernung eines Elektrons bei der Oxidation zu  $\text{Ge}_9^{3-}$  führt dazu, dass eines der HOMO nur noch halb besetzt ist. Die resultierende Verzerrung hebt die Entartung im Zuge der Anhebung des einen Orbitales und der Absenkung des anderen auf, was letztlich durch eine Verzerrung im Gerüst des Polyeders geschieht. Das zweite Rubidiumkation Rb(1) überkappt die Vierecksfläche des Polyeders in einer  $\eta^4$ -artigen Weise, wie sie mittlerweile bereits mehrfach beobachtet wurde. Der Abstand vom Mittelpunkt der überkappten Vierecksfläche beträgt 3.251(1) Å und ist nur geringfügig länger wie der vergleichbare Wert in der Verbindung  $\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$  mit 3.223(2) Å. Die Bindungslängen zwischen den Rubidiumkationen und den Sauerstoffatomen des Kronenethers liegen zwischen 2.750(4) Å und 2.856(4) Å.

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Rb(1)-Ge(6)	3.6537(9)	Rb(2)-Ge(1)	3.6691(8)
Rb(1)-Ge(7)	3.7232(9)	Rb(2)-Ge(2)	3.4828(9)
Rb(1)-Ge(8)	3.8664(9)	Rb(2)-Ge(3)	3.6229(9)
Rb(1)-Ge(9)	3.6926(9)		

Tabelle 3.2.4: Kristallographische Abstände zwischen Rubidiumkationen und Germaniumatomen des Käfigs in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$ .

Das in Abbildung 3.2.2 ebenfalls gezeigte Kaliumkation K(1) besitzt keinerlei Kontakte mit dem Nonagermanidkäfig. Es liegt in der Mitte eines Kronenethers und ist nicht wie die Rubidiumkationen aus der Ebene ausgelenkt. Es wird beidseitig durch je ein Molekül Ammoniak koordiniert, dessen Stickstoffatome die Bezeichnung N(1) und N(2) tragen. Die Abstände zwischen dem Kaliumkation und den Sauerstoffatomen von 18-Krone-6 liegen zwischen 2.750(4) Å bis 2.856(4) Å. Diejenigen zwischen dem Kaliumkation und den Stickstoffatomen der koordinierenden Moleküle Ammoniak bei 2.878(6) Å und 2.918(6) Å. Eines der Ammoniakmoleküle an dem Kaliumkation bildet „van-der-Waals“-Kontakte zu einem zweiten Molekül 18-Krone-6, wie es in Abbildung 3.2.3 gezeigt ist.

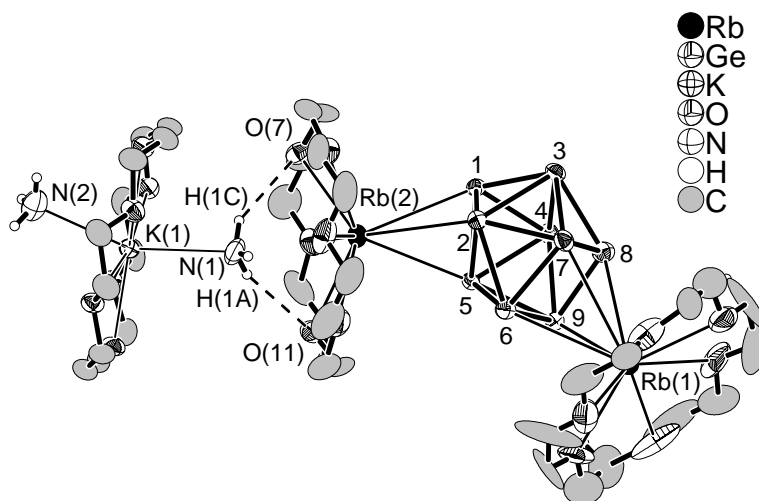


Abbildung 3.2.3: „Van-der-Waals“-Kontakte zwischen Ammoniak und einem Molekül 18-Krone-6 in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$ . Die übrigen Wasserstoffatome der Kronenether wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Das Wasserstoffatom H(1C) bildet einen Kontakt mit dem Sauerstoffatom O(7) und das Wasserstoffatom H(1A) einen Kontakt mit dem Sauerstoffatom O(11) eines benachbarten, das Rubidiumkation Rb(2) umgebenden Moleküls 18-Krone-6 aus. Der „van-der-Waals“-Radius von Sauerstoff beträgt 1.4 Å, derjenige von Wasserstoff 1.2 Å<sup>[89;90]</sup>. Der Abstand H(1C)-O(7) beträgt 2.6(1) Å, derjenige zwischen H(1A) und O(11) 2.70(8) Å. Die zugehörigen Winkel N(1)-H(1A)-O(11) und N(1)-H(1C)-O(7) besitzen Werte von 158(7) ° und 150(8) °. Da einer der Kontakte gerade der Summe der „van-der-Waals“-Abstände entspricht, der zweite sogar etwas länger ist und die ausgebildeten Winkel weiter von 180 ° entfernt sind, handelt es sich nur um schwache Wechselwirkungen. Vergleichbare, aber stärkere Wasserstoffbrückenbindungen konnten bereits in der Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot 2 \text{NH}_3$ <sup>[91]</sup> beobachtet werden.

Die Nonagermanidkäfige packen sich im Kristallgitter derart, so dass in der *ab*-Ebene jeder Käfig verzerrt von sechs weiteren Käfigen in einer hexagonalen Anordnung umgeben ist, wie es in Abbildung 3.2.4 dargestellt ist.

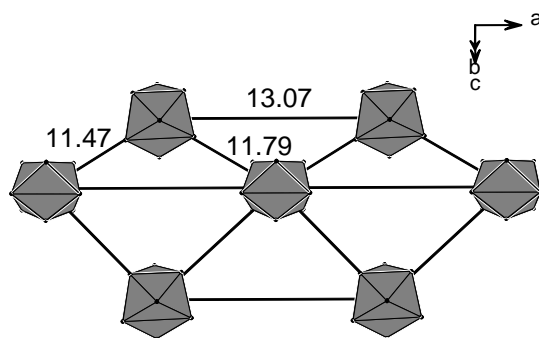


Abbildung 3.2.4: Hexagonal verzerrte Anordnung der Nonagermanidkäfige in der Kristallstruktur der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$ . Perspektivische Sicht auf die *ab*-Ebene.

Allerdings ist diese hexagonale Anordnung nicht planar, sondern in der *ab*-Ebene gewellt, wie es auch in Abbildung 3.2.5 ersichtlich ist. Darin sind die hexagonalen Ebenen nicht horizontal, sondern vertikal dargestellt. Die Symmetrieelemente innerhalb der eingezeichneten Elementarzelle stimmen mit der in der Abbildung ersichtlichen Orientierung der Käfige überein. Es folgt, dass die Lage der Käfige jeder zweiten Ebene in Richtung  $[001]$  nur um eine Gittertranslation versetzt ist. Es liegt also ein ABAB-Packungstyp vor. Die Mittelpunkte der Polyeder zweier benachbarter Ebenen liegen mit  $13.51 \text{ \AA}$  aufgrund der Symmetrie alle gleich weit voneinander entfernt. Wie aus Abbildung 3.2.4 ersichtlich ist, liegen die Abstände innerhalb einer hexagonalen Ebene zwischen  $11.47 \text{ \AA}$  und  $13.07 \text{ \AA}$ , während die Ebenen  $13.51 \text{ \AA}$  voneinander entfernt sind. Die Werte zeigen aber auch an, dass die Polyeder in alle drei Richtungen vollständig und recht gleichmäßig voneinander separiert werden. Die Lagen der Komplexe aus Alkalimetall Kationen und den Kronenethern wurden aus Gründen der Darstellung der gemeinsamen Packung der Ionen in die Abbildung mit eingezeichnet.

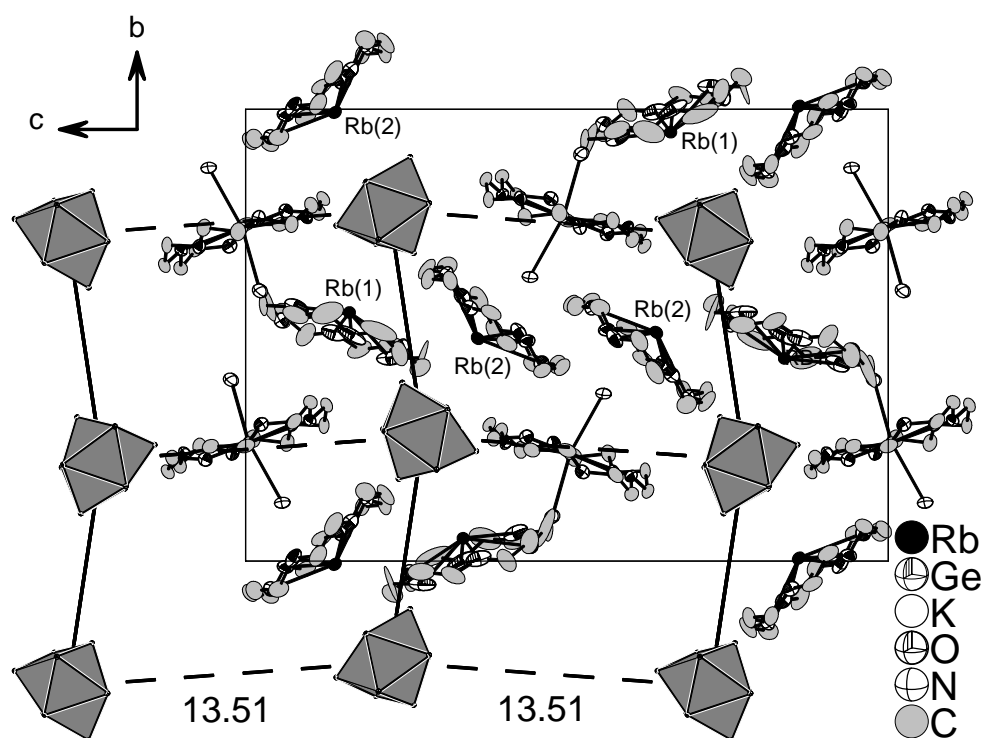


Abbildung 3.2.5: Packung der hexagonalen Ebenen im Kristallgitter der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$ . Die Komplexe aus Alkalimetallkationen und Kronenethern packen sich zwischen die Nonagermanidkäfige. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Außer den beiden an das Kaliumkation koordinierenden Ammoniakmolekülen mit den Stickstoffatomen N(1) und N(2) besitzen die restlichen Ammoniakmoleküle keine Kontakte zu Rubidium- oder Kaliumkationen. Da die Lagen der Wasserstoffatome teilweise mit Hilfe eines „Riding“-Modells geometrisch konstruiert sowie teilweise nur schlecht lokalisiert werden konnten, wird keine Untersuchung auf eventuelle weitere Wasserstoffbrückenbindungen im System durchgeführt.

### 3.3 $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$ .

#### 3.3.1 Darstellung

$[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$  wurde durch Extraktion einer binären Phase der nominellen Zusammensetzung  $\text{Rb}_4\text{Ge}_9$  mit flüssigem Ammoniak unter Zugabe von 18-Krone-6 dargestellt. Zur Darstellung der binären Phase wurden 1.1 g (12.8 mmol) Rubidium und 2.1 g (28.9 mmol) Germanium in einer Quarzglasampulle miteinander vermengt und diese unter Argon abgeschmolzen. Das Gemenge wurde mit einer Geschwindigkeit von 10 °C pro Stunde auf eine Temperatur von 650 °C aufgeheizt, 120 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten und anschließend mit 10 °C pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene Produkt war pulverförmig und hatte einen dunkelvioletten Schimmer.

0.2 g (0.2 mmol) dieser Phase und 0.106 g (0.4 mmol) 18-Krone-6 wurden in einem Schlenkgefäß mit 30 ml getrocknetem Ammoniak versetzt. Die entstandene Lösung hatte eine klare gelbe Farbe und wurde zwölf Monate bei −40 °C gelagert. Nach dieser Zeit hatten sich an der Wandung rote Kristalle gebildet.

#### 3.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Der Datensatz wurde im orthorhombischen Kristallsystem integriert. Aufgrund der nicht vorhandenen allgemeinen Auslöschungsbedingungen  $hkl$ , in Verbindung mit den zonalen Auslöschungen  $0kl$   $k=2n$ ,  $h0l$   $l=2n$ ,  $hk0$   $h=2n$  und den seriellen Auslöschungen  $h00$   $h=2n$ ,  $0k0$   $k=2n$  und  $00l$   $l=2n$  wurde die Verbindung in der Raumgruppe  $Pbca$  (Nr. 61) gelöst <sup>[78]</sup>. Zunächst wurden drei Rubidium- und neun Germaniumatome gefunden. Sämtliche Atome befinden sich auf allgemeinen Lagen mit dem Wyckoff Symbol  $8c$ . Die Zusammensetzung der Schweratome entspricht daher  $\text{Rb}_3\text{Ge}_9$ . In der folgenden Differenzfouriersynthese konnten die Lagen der Atome von drei Molekülen 18-Krone-6 sowie von neun Stickstoffatomen bestimmt werden, von denen sich alle Atome auf den Lagen  $8c$  befinden. Die ursprünglich isotrop verfeinerten Atome wurden anisotrop verfeinert und darauf eine numerische Absorptionskorrektur mit Hilfe der Programmpakete X-RED <sup>[82]</sup> und X-SHAPE <sup>[84]</sup> durchgeführt. Die Lagen der Wasserstoffatome an den Kronenether- sowie den Ammoniakmolekülen wurden mit Hilfe eines „Riding“-Modells geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die gesammelten Daten zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung befinden sich in Tabelle 3.3.1.

Summenformel	[Rb(C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )] <sub>3</sub> Ge <sub>9</sub> · 9 NH <sub>3</sub>
Anzahl gemessener Platten	414
$\varphi$ - Inkrement / °	0.7
Belichtungszeit (min.) / Frame	28.0
Messtemperatur / °C	−150
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
<i>a</i>	24.031(2)
<i>b</i>	23.003 (5)
<i>c</i>	25.669 (3)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	14189 (3)
<i>Z</i>	8
<i>M</i> / g mol <sup>−1</sup>	1856.0
$\rho_c$ / g cm <sup>−3</sup>	1.703
<i>F</i> (000)	7076
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0.71073
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>−1</sup>	5.8
$\theta$ -Bereich / °	2.07 - 25.94
Completeness to $\theta$ (25.94 °) / %	99.1 %
Gesamtzahl der Reflexe	98168
Zahl der unabhängigen Reflexe	13733
Zahl der Parameter, restraints	685, 0
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1238
<i>R</i> <sub>I</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0797, 0.1900
<i>R</i> <sub>I</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1056, 0.2095
GooF	1.047
Restelektronendichte / e Å <sup>−3</sup>	3.932 / −3.436

Tabelle 3.3.1: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von [Rb(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>3</sub>Ge<sub>9</sub> · 9 NH<sub>3</sub>.

### 3.3.3 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit besitzt als ionische Komponenten einen Nonagermanidkäfig und drei Rubidiumkationen. Zusätzlich enthält sie drei Moleküle 18-Krone-6, die die Rubidiumkationen umgeben, sowie neun Moleküle Ammoniak. Die asymmetrische Einheit entspricht einer Formeleinheit und ist achtmal in der Elementarzelle vorhanden. Aus Gründen der Elektroneutralität besitzt jeder Nonagermanidkäfig drei negative Ladungen. Die Nonagermanidkäfige liegen als Monomere vor. Der kürzeste Abstand zwischen ihnen beträgt 8.206(2) Å. In Abbildung 3.3.1 ist der in der Verbindung enthaltene Nonagermanidkäfig Ge<sub>9</sub><sup>3−</sup> gezeigt. Die zugehörigen Bindungslängen liegen zwischen 2.552(2) Å und 2.873(2) Å. Detaillierte Angaben hierzu finden sich in Tabelle 3.3.2.

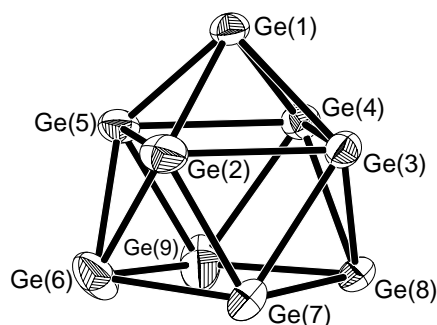


Abbildung 3.3.1: Das Nonagermanidanion  $\text{Ge}_9^{3-}$  in der Verbindung  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$ . Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Ge(1)-Ge(2)	2.599(2)	Ge(4)-Ge(5)	2.818(1)
Ge(1)-Ge(3)	2.615(1)	Ge(4)-Ge(8)	2.595(1)
Ge(1)-Ge(4)	2.604(1)	Ge(4)-Ge(9)	2.639(2)
Ge(1)-Ge(5)	2.556(1)	Ge(5)-Ge(6)	2.552(2)
Ge(2)-Ge(3)	2.793(2)	Ge(5)-Ge(9)	2.592(2)
Ge(2)-Ge(5)	2.873(2)	Ge(6)-Ge(7)	2.509(2)
Ge(2)-Ge(6)	2.659(2)	Ge(6)-Ge(9)	2.643(2)
Ge(2)-Ge(7)	2.618(2)	Ge(7)-Ge(8)	2.543(2)
Ge(3)-Ge(4)	2.818(1)	Ge(8)-Ge(9)	2.635(2)
Ge(3)-Ge(7)	2.688(2)	Ge(6)-Ge(8)	4.046(2)
Ge(3)-Ge(8)	2.648(1)	Ge(7)-Ge(9)	3.199(2)

Tabelle 3.3.2: Intramolekulare Atomabstände im Nonagermanidkäfing der Verbindung  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$ .

Der Nonagermanidkäfing besitzt 21 Gerüstbindungselektronen. Bezüglich seiner Elektronenkonfiguration sollte er also eine Zwischenform zwischen den Punktgruppen  $C_{4v}$  und  $D_{3h}$  einnehmen. Der Torsionswinkel der nicht überkappten Grundfläche Ge(6)-Ge(7)-Ge(8)-Ge(9) hat einen Betrag von  $-5.51(6)^\circ$  und diese ist damit nicht mehr als eben zu betrachten. Die Kante Ge(7)-Ge(9) besitzt einen Knick nach außen hin, der durch den Winkel  $\alpha_1$  mit einem Wert von  $6.58(7)^\circ$  beschrieben werden kann und der die Verkipfung der beiden Dreiecksflächen Ge(6)-Ge(7)-Ge(9) und Ge(7)-Ge(8)-Ge(9) zueinander beschreibt. Das Diagonalenverhältnis Ge(6)-Ge(8) ( $d_1$ ) und Ge(7)-Ge(9) ( $d_2$ ) beträgt 1.26. Die überkappte Vierecksfläche Ge(2)-Ge(3)-Ge(4)-Ge(5) ist mit einem Torsionswinkel von  $-0.23(4)^\circ$  nahezu planar. Weitere Winkel  $\alpha_x$  ( $x = 2$  bis 5) zueinander verkippter Dreiecksflächen für die Bestimmung der Punktgruppe sind in Tabelle 3.3.3 aufgeführt.

Winkel	Gegeneinander verkippte Dreiecksflächen	Wert / °
$\alpha_1$	Ge(6)-Ge(7)-Ge(9)      Ge(7)-Ge(8)-Ge(9)	6.58(7)
$\alpha_2$	Ge(1)-Ge(3)-Ge(4)      Ge(3)-Ge(4)-Ge(8)	26.16(6)
$\alpha_3$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(5)      Ge(2)-Ge(5)-Ge(6)	21.60(8)
$\alpha_4$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)      Ge(2)-Ge(3)-Ge(7)	41.08(5)
$\alpha_5$	Ge(1)-Ge(4)-Ge(5)      Ge(4)-Ge(5)-Ge(9)	31.21(8)

Tabelle 3.3.3: Die Winkel  $\alpha_x$  im Nonagermanidkäfing der Verbindung  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$ .



Der Knick an der Kante Ge(7)-Ge(9) verzerrt den Polyeder in Richtung eines dreifach überkappten, trigonalen Prismas, allerdings ist der Unterschied von  $\alpha_1$  im Vergleich zu den Werten  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  so groß, dass bei der Ableitung der Punktgruppe von einem einfach überkappten, quadratischen Antiprisma mit  $C_{4v}$ -Symmetrie ausgegangen wird. Das Diagonalenverhältnis  $d_1/d_2$  ist mit einer  $C_4$ -Achse nicht in Einklang zu bringen, so dass im Folgenden auf  $C_{2v}$ -Symmetrie untersucht wird. Die Punktgruppen  $C_{2v}$  und  $C_s$  sind aufgrund der vier unterschiedlichen Winkel  $\alpha_x$  ( $x = 2$  bis 5) nicht gerechtfertigt. Daher besitzt der Käfig trotz der relativ hochsymmetrischen Raumgruppe im Vergleich zu vielen anderen Verbindungen lediglich die Punktgruppensymmetrie  $C_1$ , wie man es auch aufgrund der Lage seines Schwerpunktes auf einer allgemeinen Lage erwartet. Sein  $h/e$  Verhältnis beträgt 1.10.

Im Vergleich zu anderen Nonagermanidkäfigen ist dieser Käfig schon bezüglich seiner Winkel  $\alpha_x$  deutlich stärker verzerrt, als es nur aus der Betrachtung ausgewählter Bindungslängen ersichtlich wäre. Für diese Erscheinung werden häufig Kontakte mit den Alkalimetallen verantwortlich gemacht <sup>[92]</sup>. In Abbildung 3.3.2 ist die Koordination des Nonagermanidkäfiges durch die beiden ihn direkt umgebenden [Rb(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]<sup>+</sup>-Einheiten dargestellt. Die Rubidiumkationen sind aufgrund ihrer Größe wie erwartet deutlich aus der Ebene des Kronenethers heraus ausgelenkt und weisen in Richtung des Nonagermanidkäfiges. Üblicherweise liegen die berücksichtigten Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Atomsorten zwischen 3.6 Å und 3.9 Å <sup>[27]</sup>. Das Rubidiumkation Rb(3) überkappt die durch die Atome Ge(1), Ge(2) und Ge(3) gebildete trigonale Fläche. Das Rubidiumkation Rb(2) besitzt hingegen nur einen sehr schwachen Kontakt von 4.188(1) Å zu dem Käfigatom Ge(8) neben den Ionen-Dipol-Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen des Kronenethers und zweier Moleküle Ammoniak mit den Stickstoffatomen N(1) und N(2). Das dritte Kation Rb(1) besitzt analog der in Kapitel 3.2 beschriebenen Verbindung [K(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]-[Rb(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub> · 6 NH<sub>3</sub> keine Kontakte mit dem Nonagermanidkäfig. Es wurde der Übersichtlichkeit halber in einem gesonderten Kasten dargestellt. Es ist ebenfalls aus der Ebene des Kronenethers hinaus ausgelenkt, besitzt Kontakte zu drei Molekülen Ammoniak und bildet so einen molekularen [Rb(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> Komplex. Die in der Verbindung beobachteten Bindungslängen zwischen den Rubidiumkationen und den Stickstoffatomen von Ammoniak liegen zwischen 3.14(1) Å und 3.43(1) Å, diejenigen zwischen den Kationen und den Sauerstoffatomen der Kronenether zwischen 2.893(3) Å und 3.149(6) Å. Daten zu kristallographischen Abständen zwischen Rubidiumkationen und Germaniumatomen des Käfigs befinden sich in Tabelle 3.3.4.

Im Gegensatz zu dem Käfig der in Kapitel 3.2 beschriebenen Verbindung ist hier die dreifach überkappte Fläche Ge(1)-Ge(2)-Ge(3) um einen deutlich größeren Winkel  $\alpha_4$  gegen die Fläche Ge(2)-Ge(3)-Ge(7) verkippt, als es auf der gegenüberliegenden Seite durch den Winkel  $\alpha_5$  beschrieben wird. Folglich kann die stärkere Verkipfung nicht durch die Koordination eines Alkalimetalls erklärt werden, da es sich zusätzlich noch in beiden Verbindungen um das gleiche Alkalimetall Rubidium handelt. Der nächst kleinste Abstand

eines der Germaniumatome Ge(1), Ge(4) oder Ge(5) zu einem Rubidiumkation beträgt 5.828(1) Å. Damit ist er zwar deutlich kürzer als derjenige in der Vergleichsverbindung, allerdings immer noch zu groß für die gerechtfertigte Annahme von Wechselwirkungen. Die beschriebene Überkappung zeigt auch keine Auswirkungen auf die betroffenen Kantenlängen, die innerhalb der überkappten Dreiecksflächen durch partiellen Elektronenübertrag bei höheren Werten liegen müssten.

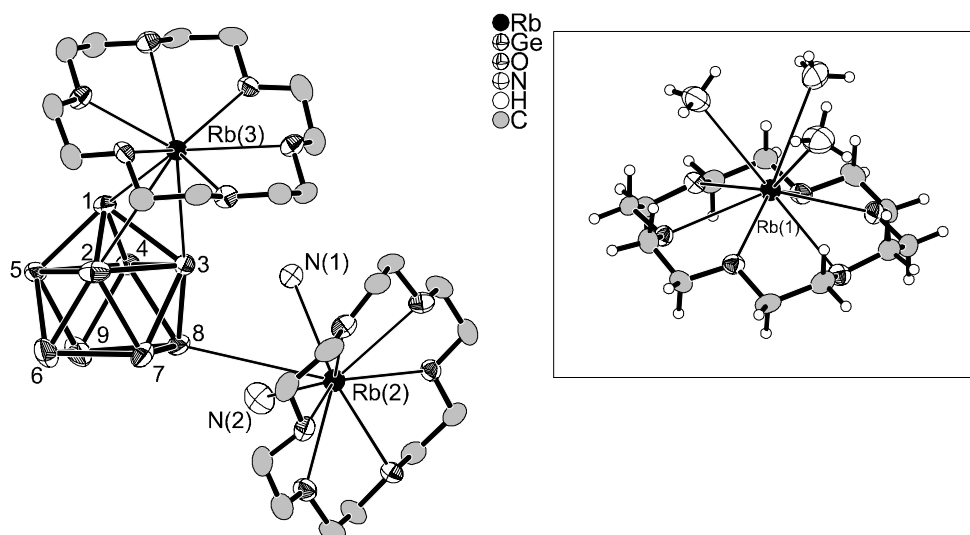


Abbildung 3.3.2: Koordination des Nonagermanidkäfiges durch die Rubidiumkationen in der Verbindung  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$ . Die Wasserstoffatome von 18-Krone-6 und  $\text{NH}_3$  wurden der Übersichtlichkeit halber teilweise weggelassen. Im Kasten ist eine gesonderte Abbildung der  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)(\text{NH}_3)_3]^+$  Einheit dargestellt. Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Rb(3)-Ge(1)	3.600(1)	Rb(3)-Ge(3)	3.804(1)
Rb(3)-Ge(2)	3.898(2)	Rb(2)-Ge(8)	4.188(1)

Tabelle 3.3.4: Kristallographische Abstände zwischen Rubidiumkationen und Germaniumatomen des Käfigs in der Verbindung  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$ .

Obwohl die hier beschriebene Verbindung in der Raumgruppe  $Pbca$  (Nr. 61) und die im Kapitel 3.2 beschriebene in  $P2_1/c$  (Nr. 14) kristallisieren, scheinen sie strukturell verwandt zu sein. Da  $P2_1/c$  eine nicht isomorphe Untergruppe von  $Pbca$  darstellt, erscheint die strukturelle Verwandtschaft erklärbar. „Van-der-Waals“-Kontakte oder -bindungen zwischen Wasserstoffatomen und Stickstoff- oder Sauerstoffatomen sind nicht zu beobachten.

Die Packung der Nonagermanidkäfige im Kristall ist in Abbildung 3.3.3 gezeigt. Darin sind Ebenen hexagonaler Art zu erkennen, die durch ausgezogene Verbindungslinien zwischen den Mittelpunkten der Polyeder gekennzeichnet sind. Allerdings liegen die Mittelpunkte zwischen den Polyedern einer Ebene mit Beträgen zwischen 11.74 Å und 14.30 Å unterschiedlich weit voneinander entfernt. Die Abstände zwischen Polyedern benachbarter Ebenen, die durch gestrichelte Verbindungslinien angedeutet wurden, liegen mit Beträgen von 13.53 Å und 13.79 Å zum Teil bei kürzeren Werten als die Abstände innerhalb einer Ebene. In der  $bc$ -

Ebene sind immer zwei Polyeder entsprechend der orthorhombischen Elementarzelle in Richtung  $[100]$  um eine volle Gittertranslation verschoben. Es ergibt sich somit eine Packung nach dem Typ ABAB. In Abbildung 3.3.4 wird der schichtartige Aufbau noch besser ersichtlich. Die  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]^+$ -Einheiten mit den drei unterschiedlichen Rubidiumkationen sind in einer Ebene zwischen den Polyedern eingelagert. Während zwei der Ammoniakmoleküle an das Rubidiumkation Rb(2) und drei an das Kation Rb(1) koordinieren, besitzen die restlichen vier Ammoniakmoleküle der asymmetrischen Einheit keine Kontakte zu einem Rubidiumkation.

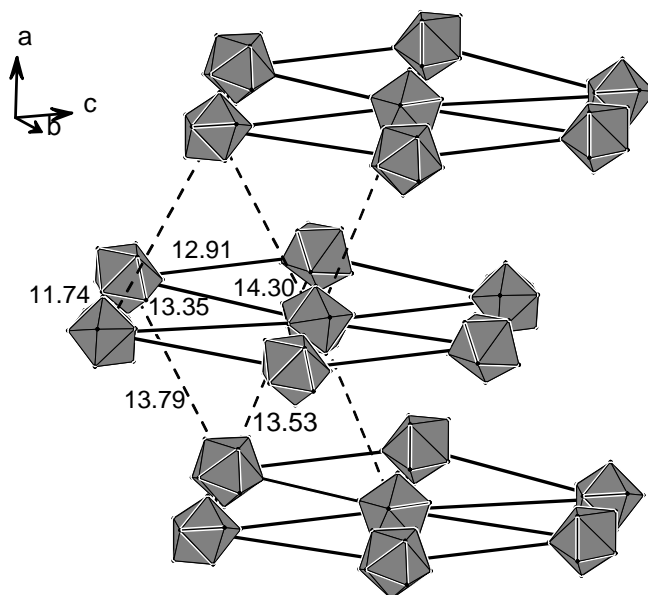


Abbildung 3.3.3: Packung der Nonagermanid Polyeder im Kristall der Verbindung  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$  in perspektivischer Sicht auf die  $bc$ -Ebene.

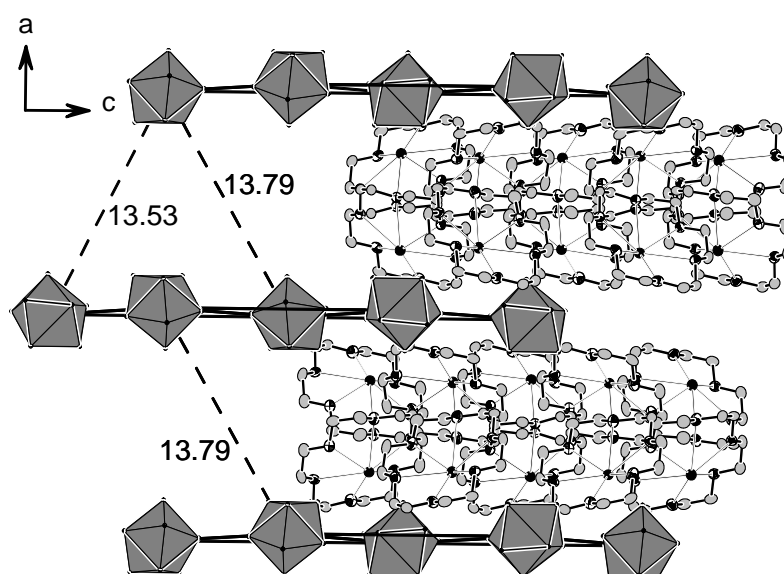


Abbildung 3.3.4: Darstellung des Aufbaus der Verbindung  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$  aus Schichten von Nonagermanidkäfigen und  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]^+$ -Einheiten

### 3.4 $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$ .

#### 3.4.1 Darstellung

$[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$  wurde durch Extraktion einer ternären Phase der nominellen Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{Cs}_2\text{Ge}_9$  mit flüssigem Ammoniak unter Zugabe von 18-Krone-6 synthetisiert. Zur Darstellung der ternären Phase wurden 0.2 g (5.1 mmol) Kalium, 0.7 g (5.29 mmol) Cäsium und 1.72 g (23.7 mmol) Germanium in einer Quarzglasampulle miteinander vermengt und unter Argon abgeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer Geschwindigkeit von 10 °C pro Stunde auf eine Temperatur von 650 °C aufgeheizt, 120 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten und anschließend mit 10 °C pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Pulverdiffraktogramm findet sich in Abbildung A 2.4 im Anhang.

0.3 g (0.3 mmol) der Phase  $\text{K}_2\text{Cs}_2\text{Ge}_9$  und 0.075 g (0.28 mmol) 18-Krone-6 wurden in einem Schlenkgefäß mit 30 ml getrocknetem Ammoniak versetzt. Die entstandene Lösung hatte eine bräunliche Farbe und wurde sechs Monate bei -40 °C gelagert. Nach dieser Zeit hatten sich temperatur- und feuchtigkeitsempfindliche, rote, plättchenförmige Kristalle an der Wandung gebildet, die auf einem IPDS I der Firma STOE vermessen wurden.

#### 3.4.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die erfassten Reflexe wurden mit einer orthorhombischen Elementarzelle integriert. Die nicht vorhandenen allgemeinen Auslöschungsbedingungen  $hkl$  in Verbindung mit den zonalen Auslöschungen  $0kl$   $k=2n$ ,  $h0l$   $l=2n$ ,  $hk0$   $h=2n$  und den seriellen Auslöschungen  $h00$   $h=2n$ ,  $0k0$   $k=2n$  und  $00l$   $l=2n$  weisen auf die Raumgruppe  $Pbca$  (Nr. 61) hin, in der die Struktur gelöst wurde<sup>[78]</sup>. Zunächst wurden drei Cäsium und neun Germaniumatome gefunden. Alle Atome befinden sich auf allgemeinen Lagen  $8c$ . Die Zusammensetzung bezüglich der Schweratome entspricht  $\text{Cs}_3\text{Ge}_9$ . In der folgenden Differenzfouriersynthese wurden drei Moleküle 18-Krone-6 sowie sechs Stickstoffatome auf den Lagen  $8c$  lokalisiert. Die ursprünglich isotrop verfeinerten Atome wurden anschließend anisotrop verfeinert und darauf eine numerische Absorptionskorrektur mit Hilfe der Programmpakete X-Red<sup>[82]</sup> und X-Shape<sup>[84]</sup> durchgeführt. Die Lagen der Wasserstoffatome an den Kronenether- sowie den Ammoniakmolekülen wurden mit Hilfe eines „Riding“-Modells geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die gesammelten Daten zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung befinden sich in Tabelle 3.4.1.

Summenformel	[Cs(C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )] <sub>3</sub> Ge <sub>9</sub> · 6 NH <sub>3</sub>
Anzahl gemessener Platten	550
$\varphi$ - Inkrement / °	0.6
Belichtungszeit (min.) / Frame	8.0
Messtemperatur / °C	−150
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
<i>a</i>	22.959(2)
<i>b</i>	25.711 (2)
<i>c</i>	24.261 (2)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	14321 (2)
<i>Z</i>	8
<i>M</i> / g mol <sup>−1</sup>	1947.3
$\rho_c$ / g cm <sup>−3</sup>	1.806
<i>F</i> (000)	7560
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0.71073
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>−1</sup>	5.3
$\theta$ -Bereich / °	1.94 - 25.91
Completeness to $\theta$ (25.91 °) / %	99.3
Gesamtzahl der Reflexe	180531
Zahl der unabhängigen Reflexe	13834
Zahl der Parameter, Restraints	655, 0
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1180
<i>R</i> <sub>I</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0624, 0.1820
<i>R</i> <sub>I</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0756, 0.1928
GooF	1.046
Restelektronendichte / e Å <sup>−3</sup>	4.485 / −2.414

Tabelle 3.4.1: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von [Cs(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>3</sub>Ge<sub>9</sub> · 6 NH<sub>3</sub>.

### 3.4.3 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit enthält einen Nonagermanidkäfig, drei Cäsiumkationen, jeweils umgeben von einem Molekül 18-Krone-6, sowie sechs kristallographisch inäquivalente Moleküle Ammoniak. Das entspricht einer Formeleinheit, die pro Elementarzelle achtmal vorhanden ist. Wegen der Elektroneutralität besitzt der Nonagermanidkäfig drei negative Ladungen. Die Nonagermanidkäfige werden durch die [Cs(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]<sup>+</sup>-Einheiten vollständig separiert und liegen daher in monomerer Form vor. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Nonagermanidkäfigen beträgt 8.367(1) Å. In Abbildung 3.4.1 ist der in der Verbindung enthaltene Nonagermanidkäfig Ge<sub>9</sub><sup>3−</sup> gezeigt. Die zugehörigen Bindungslängen liegen zwischen 2.543(2) Å und 2.879(1) Å und sind in Tabelle 3.4.2 detailliert aufgeführt.

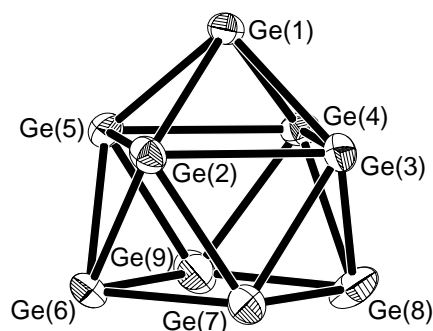


Abbildung 3.4.1: Das Nonagermanidanion  $\text{Ge}_9^{3-}$  in der Verbindung  $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$ . Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Ge(1)-Ge(2)	2.618(1)	Ge(4)-Ge(5)	2.879(1)
Ge(1)-Ge(3)	2.593(1)	Ge(4)-Ge(8)	2.596(1)
Ge(1)-Ge(4)	2.563(1)	Ge(4)-Ge(9)	2.586(1)
Ge(1)-Ge(5)	2.577(1)	Ge(5)-Ge(6)	2.614(1)
Ge(2)-Ge(3)	2.852(1)	Ge(5)-Ge(9)	2.590(1)
Ge(2)-Ge(5)	2.789(1)	Ge(6)-Ge(7)	2.564(2)
Ge(2)-Ge(6)	2.630(1)	Ge(6)-Ge(9)	2.613(2)
Ge(2)-Ge(7)	2.629(1)	Ge(7)-Ge(8)	2.543(2)
Ge(3)-Ge(4)	2.781(1)	Ge(8)-Ge(9)	2.618(2)
Ge(3)-Ge(7)	2.593(1)	Ge(6)-Ge(8)	3.941(1)
Ge(3)-Ge(8)	2.648(2)	Ge(7)-Ge(9)	3.345(2)

Tabelle 3.4.2: Intramolekulare Atomabstände im Nonagermanidkäfig der Verbindung  $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$ .

Der Nonagermanidkäfig besitzt inklusive seiner drei negativen Ladungen 39 Valenzelektronen, von denen 21 Gerüstbindungselektronen sind. Der  $\text{Ge}_9^{3-}$ -Käfig sollte eine der Zwischenformen zwischen den Polyedern der Punktgruppe  $C_{4v}$  und  $D_{3h}$  einnehmen. Der Torsionswinkel der nicht überkappten Grundfläche Ge(6)-Ge(7)-Ge(8)-Ge(9) besitzt einen Wert von  $0.24(5)^\circ$ , die Anordnung ist nahezu planar. Der Winkel  $\alpha_1$  der Verkipfung der Dreiecksflächen Ge(6)-Ge(7)-Ge(9) und Ge(7)-Ge(8)-Ge(9) gegeneinander beträgt  $0.31(5)^\circ$ . Das Verhältnis der beiden Diagonalen  $d_1$  (Ge(6)-Ge(8)) und  $d_2$  (Ge(7)-Ge(9)) beträgt 1.18. Die überkappte Vierecksfläche Ge(2)-Ge(3)-Ge(4)-Ge(5) ist mit einem Torsionswinkel von  $0.25(3)^\circ$  ebenfalls nahezu eben, das Verhältnis der Diagonalen Ge(3)-Ge(5) und Ge(2)-Ge(4) entspricht 1.00. Weitere Winkel  $\alpha_x$  ( $x = 2$  bis 5) zueinander verkippter Dreiecksflächen sind in Tabelle 3.4.3 aufgeführt.

Winkel	Gegeneinander verkippte Dreiecksflächen	Wert / °
$\alpha_1$	Ge(6)-Ge(7)-Ge(9)      Ge(7)-Ge(8)-Ge(9)	0.31(5)
$\alpha_2$	Ge(1)-Ge(3)-Ge(4)      Ge(3)-Ge(4)-Ge(8)	26.43(6)
$\alpha_3$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(5)      Ge(2)-Ge(5)-Ge(6)	27.74(5)
$\alpha_4$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)      Ge(2)-Ge(3)-Ge(7)	35.79(5)
$\alpha_5$	Ge(1)-Ge(4)-Ge(5)      Ge(4)-Ge(5)-Ge(9)	29.90(6)

Tabelle 3.4.3: Die Winkel  $\alpha_x$  im Nonagermanidkäfig der Verbindung  $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$ .

Aufgrund des sehr kleinen Winkels  $\alpha_1$  kann bei der Ableitung der Symmetrie des Nonagermanidkäfiges von einem einfach überkappten, quadratischen Antiprisma der Punktgruppe  $C_{4v}$  ausgegangen werden. Das ist allerdings aufgrund der unterschiedlichen Winkel  $\alpha_4$  und  $\alpha_5$  und des Diagonalenverhältnisses  $d_1/d_2$  nicht gerechtfertigt. Die Winkel  $\alpha_4$  und  $\alpha_5$  sprechen auch gegen die Annahme einer  $C_2$ -Achse durch das Atom Ge(1) und den Mittelpunkt der nicht überkappten Vierecksfläche. Ein weiterer Symmetrieabstieg führt zur Punktgruppe  $C_s$ , die sich durch eine Spiegelebene durch die Atome Ge(1), Ge(7) und Ge(9) auszeichnet. Bezüglich ihrer Abstände liegen die Winkel und Atomabstände beiderseits der angenommenen Spiegelebene betragsmäßig sehr nahe beieinander. Die Abweichungen voneinander liegen im Bereich zwischen 0.004 Å und 0.036 Å, wobei der Mittelwert der Abweichungen inklusive Standardabweichung  $(0.02 \pm 0.01)$  Å beträgt. Bei Annahme einer Spiegelebene müssten auch die beiden Winkel  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  gleiche Werte besitzen. Diese weichen mit  $26.43(6)^\circ$  und  $27.74(5)^\circ$  etwas voneinander ab und liegen jeweils circa 2.5 Prozent ober- und unterhalb ihres Mittelwertes. Kristallographisch besitzt auch dieser Nonagermanidkäfig die Punktgruppe  $C_1$ . Bei etwas weiter gefasster Betrachtungsweise handelt es sich hierbei um einen im Vergleich zu den bisher betrachteten Käfigen deutlich symmetrischeren mit angenäherter Symmetrie der Punktgruppe  $C_s$ . Sein  $h/e$  Verhältnis beträgt 1.10.

Im Unterschied zu vielen der bisher betrachteten Nonagermanidkäfige, die nicht durch ein Symmetrieelement erzeugt werden, besitzt der hier betrachtete Käfig eine deutlich höhere Symmetrie als beispielsweise der in Verbindung  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$  in Kapitel 3.3 beobachtete. Die Koordination des Nonagermanidkäfiges in der hier beschriebenen Verbindung ist in Abbildung 3.4.2 gezeigt.

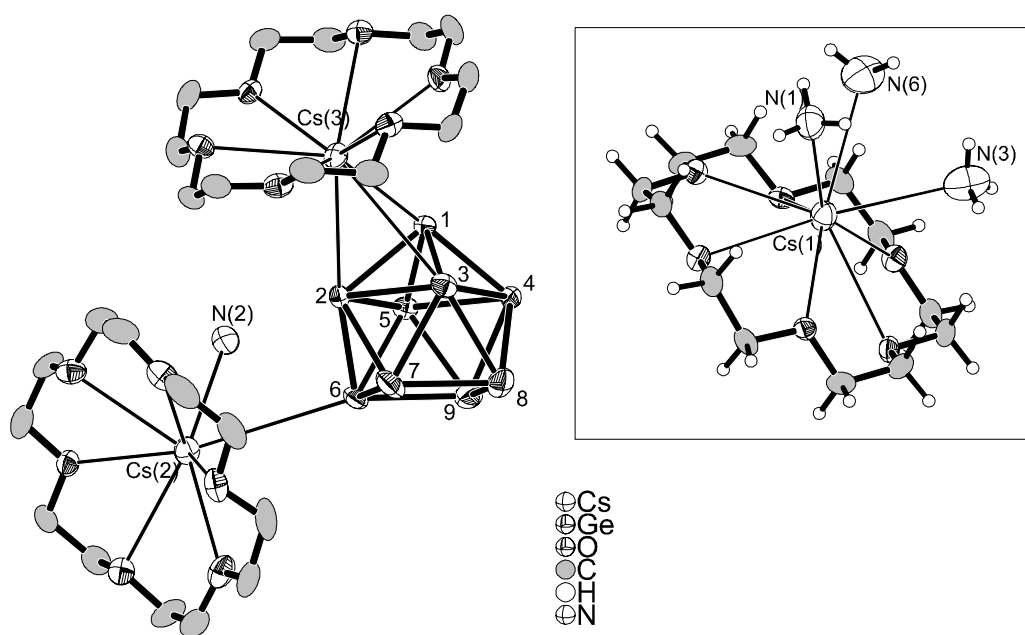


Abbildung 3.4.2: Koordination des Nonagermanidkäfiges durch die Cäsiumkationen in der Verbindung  $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$ . Die Wasserstoffatome von 18-Krone-6 und  $\text{NH}_3$  wurden der Übersichtlichkeit halber teilweise weggelassen. Im Kasten ist eine Abbildung der  $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)(\text{NH}_3)_3]^+$ -Einheit dargestellt. Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Der Nonagermanidkäfig wird durch das Cäsiumkation  $\text{Cs}(3)$  über seiner Dreiecksfläche  $\text{Ge}(1)\text{-Ge}(2)\text{-Ge}(3)$  überkappt. Das Kation  $\text{Cs}(2)$  bildet eine Wechselwirkung zu dem Käfigatom  $\text{Ge}(6)$  und darüber hinaus zu einem Ammoniakmolekül aus. Wie auch in den letzten beiden Kapiteln beobachtet, bildet das dritte Kation  $\text{Cs}(1)$  keine Kontakte mit dem anionischen Käfig aus. Es ragt aus der Ebene eines Moleküls 18-Krone-6 heraus und besitzt Kontakte zu drei Ammoniakmolekülen mit den Stickstoffatomen  $\text{N}(1)$ ,  $\text{N}(3)$  und  $\text{N}(6)$  in Form eines  $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)(\text{NH}_3)_3]^+$  Komplexes. Ein Vergleich mit der Koordination des Nonagermanidkäfiges in Abbildung 3.3.2 deutet auf eine strukturelle Verwandtschaft der beiden Verbindungen  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$  und  $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$  hin, die sich auch in der gleichen Raumgruppe mit nahezu gleichen Zellkonstanten in unterschiedlicher Aufstellung zeigt. Die Nonagermanidkäfige der beiden Verbindungen zeigen hingegen strukturell deutliche Unterschiede.

Die hier beobachteten Abstände zwischen den Cäsiumkationen und den Atomen des Nonagermanidkäfiges sind in Tabelle 3.4.4 zusammengefasst. Die Abstände zwischen den Cäsiumkationen und den Stickstoffatomen der Ammoniakmoleküle betragen 3.26(1) Å bis 3.367(9) Å. Die Cäsium-Sauerstoff-Abstände liegen zwischen 2.984(6) und 3.284(6) Å.

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
$\text{Cs}(3)\text{-Ge}(1)$	3.673(1)	$\text{Cs}(3)\text{-Ge}(3)$	3.880(1)
$\text{Cs}(3)\text{-Ge}(2)$	3.776(1)	$\text{Cs}(2)\text{-Ge}(6)$	4.072(2)

Tabelle 3.4.4: Kristallographische Abstände zwischen Rubidiumkationen und Germaniumatomen des Käfigs in der Verbindung  $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$ .

Wie aus Tabelle 3.4.3 ersichtlich, sind in diesem Käfig jene Dreiecksflächen um 35.79(5) ° gegeneinander verkippt, von denen die eine durch  $\text{Cs}(3)$  überkappt wird. Der von den gegenüberliegenden Dreiecksflächen eingeschlossene Winkel besitzt einen kleineren Wert von 29.90(6) °. Dieses Verhalten kann ebenfalls im Nonagermanidkäfig der in Kapitel 3.3 beschriebenen Verbindung  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$  beobachtet werden, wobei die Unterschiede in den Winkeln stärker ausfallen und die Winkel insgesamt bei höheren Werten liegen. Im Käfig der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{Ge}_9 \cdot 4 \text{NH}_3$  in Kapitel 3.2 zeigt sich ein umgekehrtes Phänomen, bei dem die trigonalen Flächen, von denen eine durch ein Rubidiumkation überkappt wird, um einen deutlich kleineren Winkel  $\alpha_4$  gegeneinander verkippt sind als diejenigen der gegenüberliegenden Seite. Aus diesem Grund kann der auftretende Unterschied der beiden gegenüberliegenden Winkel, der die Symmetrie des Käfigs erniedrigt, auch anderweitig seine Ursache haben, wie beispielsweise die Überkappung der Grundfläche oder die Koordination eines Alkalimetalls an ein weiteres Germaniumatom des Käfigs. Die zunehmende Elektropositivität des Alkalimetalls kann hierbei nicht als Erklärung dienen, weil sich der Trend beim Übergang von Kalium zu Rubidium vollständig umdreht. Auch eine Verlängerung einzelner Bindungen innerhalb des Nonagermanidkäfiges in Nachbarschaft zu einem Kontakt mit einem Alkalimetallkation kann nicht beobachtet werden.



Die Nonagermanid Polyeder ordnen sich im Kristall so an, wie es in Abbildung 3.4.3 gezeigt ist. Darin ist zu erkennen, dass jedes Polyeder in der *ab*-Ebene von sechs weiteren Polyedern umgeben wird. Diese Anordnung wiederholt sich in jeder zweiten Ebene, was einer vollen Kantenlänge der orthorhombischen Elementarzelle entlang *c* entspricht und einen ABAB Packungstyp zeigt. Die Abstände innerhalb der Ebenen liegen zwischen 12.28 Å und 13.28 Å und damit etwas höher als diejenigen zwischen den Ebenen. Die  $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]^+$ -Einheiten sind, wie in Abbildung 3.4.4 gezeigt, zwischen die Ebenen der Nonagermanidkäfige eingelagert und zeigen damit den gleichen Aufbau wie die Verbindung  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$ . In der Cäsium enthaltenden Verbindung existiert ein kürzerer Abstand der Polyeder innerhalb der als hexagonal bezeichneten Ebenen und ein etwas größerer Abstand zwischen den Polyedermittelpunkten benachbarter Ebenen, also eine klarere Trennung der *ab*-Ebenen.

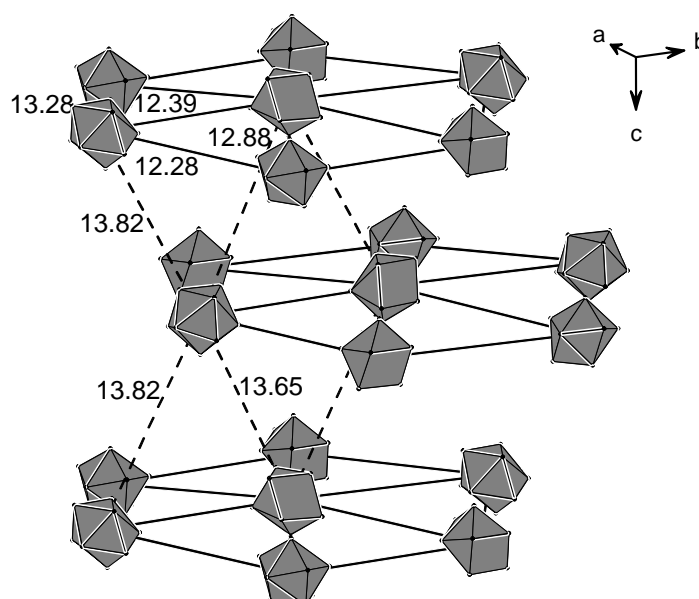


Abbildung 3.4.3: Packung der Nonagermanid Polyeder im Kristall der Verbindung  $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$  in perspektivischer Sicht auf die *ab*-Ebene.

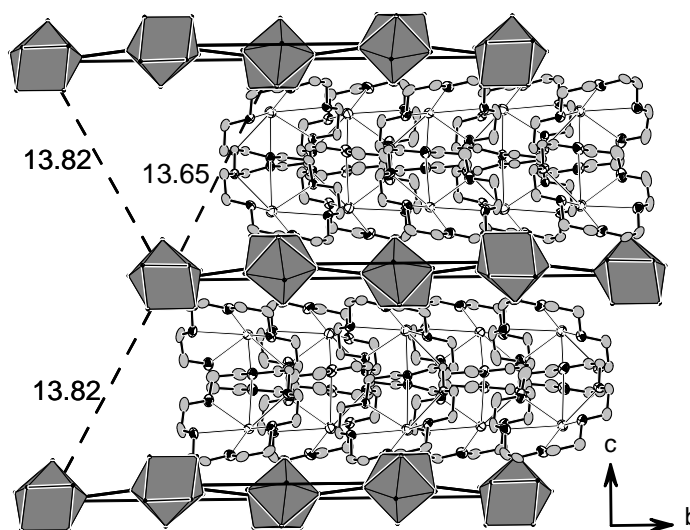


Abbildung 3.4.4: Packung der Nonagermanidkäfige in Ebenen mit dazwischen liegenden  $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]^+$ -Einheiten in der Verbindung  $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$ .

### 3.5 $[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11 \text{NH}_3$ .

#### 3.5.1 Darstellung

$[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11 \text{NH}_3$  wurde durch Extraktion einer binären Phase der nominellen Zusammensetzung  $\text{K}_{5,38}\text{Ge}_9$  mit flüssigem Ammoniak in Anwesenheit von Dibenzo-18-Krone-6 dargestellt. Die verwendete Phase ist identisch mit derjenigen, die zur Darstellung der in Kapitel 4.3 beschriebenen Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2\text{Ge}_5 \cdot 4 \text{NH}_3$  verwendet wurde. Zur Darstellung der binären Phase wurden 0.48 g (12.23 mmol) Kalium und 1.5 g (20.65 mmol) Germanium in einer Duranglasampulle miteinander vermengt und diese unter Argon abgeschmolzen. Das Gemenge wurde mit einer Geschwindigkeit von 25 °C pro Stunde auf eine Temperatur von 450 °C aufgeheizt, 240 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten und anschließend mit 25 °C pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene Produkt hatte eine dunkelgraue, leicht schwarz glänzende Beschaffenheit. Ein Pulverdiffraktogramm der entstandenen Phase ist in Abbildung A 2.6 im Anhang gezeigt.

0.15 g (0.17 mmol) dieser Phase und 0.125 g (0.35 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 wurden in einem Schlenkgefäß mit 30 ml getrocknetem Ammoniak versetzt. Die entstandene Lösung hatte eine orange bis rote Farbe und wurde zwölf Monate bei -40 °C gelagert. Nach dieser Zeit hatten sich temperatur- und feuchtigkeitsempfindliche, orange, stabförmige Kristalle an der Wandung gebildet. Einer wurde mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers vermessen.

#### 3.5.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die erfassten Reflexe wurden mit Hilfe einer orthorhombischen Elementarzelle integriert. Die nicht vorhandenen allgemeinen Auslöschungsbedingungen  $hkl$  in Verbindung mit den zonalen Auslöschungen  $0kl$   $k+l = 2n$ ,  $hk0$   $h = 2n$  und den seriellen Auslöschungen  $h00$   $h = 2n$ ,  $0k0$   $k = 2n$  und  $00l$   $l = 2n$  wiesen auf die Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62) hin, in der die Struktur gelöst werden konnte <sup>[78]</sup>. In der asymmetrischen Einheit wurden zunächst drei Kalium und sechs Germaniumatome gefunden. Das Kaliumkation K(1) befindet sich auf der Lage  $8d$ , die Kationen K(2) und K(3) auf den Lagen  $4c$ . Von den Germaniumatomen befinden sich Ge(1), Ge(4) und Ge(5) auf den Lagen  $4c$ , die übrigen Ge(2), Ge(3) und Ge(6) auf den Lagen mit dem Wyckoff Symbol  $8d$ . Die Zusammensetzung bezüglich der Schweratome entspricht  $\text{K}_4\text{Ge}_9$ . In der folgenden Differenzfouriersynthese konnten die Lagen der Atome eines Moleküls Dibenzo-18-Krone-6 sowie von sechs Stickstoffatomen bestimmt werden. Die Atome des Kronenethers befinden sich alle auf den Lagen  $8d$ . Die Stickstoffatome der Ammoniakmoleküle N(1), N(2), N(3), N(4) und N(5) befinden sich ebenfalls auf den Lagen  $8d$ , ein Ammoniakmolekül mit dem Stickstoffatom N(6) auf der Lage  $4c$ . Die ursprünglich isotrop verfeinerten Atome wurden anisotrop verfeinert und eine numerische Absorptionskorrektur mit Hilfe der Programmpakete X-RED <sup>[82]</sup> und X-SHAPE <sup>[84]</sup> durchgeführt. Die Lagen der Wasserstoffatome an den Kronenethermolekülen wurden mit

Hilfe eines „Riding“-Modells geometrisch konstruiert, diejenigen der Ammoniakmoleküle direkt der Differenzfouriersynthese entnommen und isotrop verfeinert. Die gesammelten Daten zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung befinden sich in Tabelle 3.5.1.

Summenformel	$[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11 \text{NH}_3$
Anzahl gemessener Platten	480
$\varphi$ - Inkrement / °	0.6
Belichtungszeit (min.) / Frame	8.0
Messtemperatur / °C	−150
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
<i>a</i>	22.349(2)
<i>b</i>	29.491(3)
<i>c</i>	10.0845(9)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	6646(1)
<i>Z</i>	4
<i>M</i> / g mol <sup>−1</sup>	1709.8
$\rho_c$ / g cm <sup>−3</sup>	1.709
<i>F</i> (000)	3400
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0.71073
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>−1</sup>	4.3
$\theta$ -Bereich / °	2.29 - 25.94
Completeness to $\theta$ (25.94 °) / %	99.5
Gesamtzahl der Reflexe	73093
Zahl der unabhängigen Reflexe	6597
Zahl der Parameter, Restraints	419, 0
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1071
<i>R</i> <sub>I</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0346 , 0.0892
<i>R</i> <sub>I</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0447, 0.0925
GooF	1.009
Restelektronendichte / e Å <sup>−3</sup>	1.038 / −1.085

Tabelle 3.5.1: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von  $[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11 \text{NH}_3$ .

### 3.5.3 Strukturbeschreibung

Da einzelne Bausteine der Verbindung auf speziellen kristallographischen Lagen liegen, entspricht die asymmetrische Einheit nicht einer Formeleinheit. Eine Formeleinheit, die in der Elementarzelle viermal vorhanden ist, besitzt als ionische Komponenten einen Nonagermanidkäfig und vier Kaliumkationen. Zwei der Kaliumkationen, die kristallographisch äquivalent sind, werden jeweils von einem Molekül Dibenzo-18-Krone-6 umgeben. Darüber hinaus enthält eine Formeleinheit elf Moleküle Ammoniak. Da pro Formeleinheit vier Kaliumkationen pro Nonagermanidkäfig enthalten sind, besitzt dieser vier negative Ladungen. Während die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen, die Kronenether oder Kryptanden enthalten,  $\text{Ge}_9^{3-}$  Käfige enthalten, handelt es sich hierbei um einen  $\text{Ge}_9^{4-}$  Käfig. Die Käfige liegen in monomerer Form vor. In Abbildung 3.5.1 ist der Nonagermanidkäfig der

hier beschriebenen Verbindung dargestellt. Seine intramolekularen Bindungslängen liegen zwischen 2.5765(7) Å und 2.9036(7) Å und sind detailliert in Tabelle 3.5.2 aufgeführt.

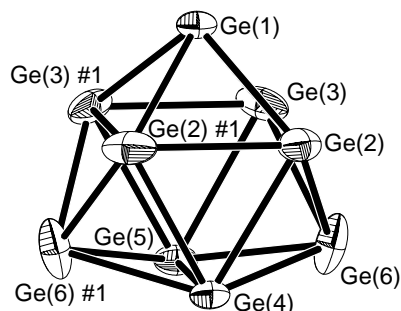


Abbildung 3.5.1: Der Nonagermanidkäfig in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11 \text{NH}_3$ . Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1  $x, 0.5-y, z$ . Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Ge(1)-Ge(2)	2.6006(6)	Ge(2)-Ge(6)	2.6003(7)
Ge(1)-Ge(3)	2.5792(5)	Ge(3)-Ge(5)	2.6876(6)
Ge(1)-Ge(6)	3.9844(6)	Ge(3)-Ge(6)	2.5765(7)
Ge(2)-Ge(3)	3.2542(7)	Ge(4)-Ge(6)	2.5977(5)
Ge(2)-Ge(2) #1	2.578(1)	Ge(5)-Ge(6)	2.5876(5)
Ge(3)-Ge(3) #1	2.616(1)	Ge(4)-Ge(5)	2.9036(7)
Ge(2)-Ge(4)	2.6509(6)	Ge(6)-Ge(6) #1	4.1890(9)

Tabelle 3.5.2 : Intramolekulare Atomabstände (Å) von  $\text{Ge}_9^{4-}$  in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11 \text{NH}_3$ . Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1  $x, 0.5-y, z$ .

Der Käfig enthält eine Spiegelebene, die die Atome Ge(1), Ge(4) und Ge(5) schneidet und die Atome Ge(2), Ge(3) und Ge(6) ein zweites Mal erzeugt. Die Spiegelebene geht durch die Mittelpunkte von Atomen der nicht überkappten Grundfläche, wie es bereits in der Verbindung  $\text{K}_5[(\text{Ge}_9)(\text{OH})] \cdot 8 \text{NH}_3$  in Kapitel 2.2 beobachtet wurde. Im Käfig der hier beschriebenen Verbindung sind die beiden Höhen Ge(2)#1-Ge(3)#1 ( $h_2$ ) und Ge(2)-Ge(3) ( $h_3$ ) eines in das Polyeder hineingedachten Prismas mit 3.2542(7) Å größer, als die dritte Höhe  $h_1$  zwischen den Käfigatomen Ge(4)-Ge(5) mit 2.9036(7) Å. Diese Erscheinung kann auch bei dem in Kapitel 2.1 beschriebenen  $\text{Ge}_9^{4-}$  der Verbindung  $\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$  beobachtet werden. Dagegen ist beispielsweise der in der Verbindung  $\text{K}_5[(\text{Ge}_9)(\text{OH})] \cdot 8 \text{NH}_3$  (Kapitel 2.2) beschriebene  $\text{Ge}_9^{4-}$  Käfig durch einen längeren Atomabstand  $h_1$  innerhalb der nicht überkappten Grundfläche, im Vergleich zu den beiden Höhen  $h_2$  und  $h_3$  gekennzeichnet. Für den Prozess der intramolekularen Umorganisation von Bindungen existieren zwei verschiedene  $C_{2v}$ -symmetrische Zustände, von denen einer nur eine verlängerte Prismenhöhe, der andere zwei verlängerte Prismenhöhen aufweist<sup>[48]</sup>.

Der Nonagermanidkäfig  $\text{Ge}_9^{4-}$  besitzt 22 Gerüstbindungselektronen und sollte daher der Struktur eines einfach überkappten, quadratischen Antiprismas mit  $C_{4v}$ -Symmetrie ähnlich sein. Der Torsionswinkel der nicht überkappten Grundfläche Ge(4)-Ge(6)-Ge(5)-Ge(6)#1 besitzt einen Wert von 22.19(3) ° und weicht damit deutlich von einer Ebene ab. Dies kann

auch durch den Winkel  $\alpha_1$ , der Verkipfung der Dreiecksflächen Ge(4)-Ge(5)-Ge(6) und Ge(4)-Ge(5)-Ge(6)#1 zueinander mit einem Betrag von 25.63(2) ° ausgedrückt werden. Die überkappte Vierecksfläche Ge(2)-Ge(3)-Ge(3)#1-Ge(2)#1 ist aufgrund der Spiegelebene planar. Wichtige Winkel  $\alpha_x$  (x = 2 bis 5) zueinander verkippter Dreiecksflächen, die einen Teil der Symmetriebetrachtung von Nonagermanidkäfigen darstellen, sind in Tabelle 3.5.3 aufgeführt.

Winkel	Gegeneinander verkippte Dreiecksflächen		Wert / °
$\alpha_1$	Ge(4)-Ge(5)-Ge(6)	Ge(4)-Ge(5)-Ge(6)#1	25.63(2)
$\alpha_2$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)	Ge(2)-Ge(3)-Ge(6)	16.86(3)
$\alpha_3$	Ge(1)-Ge(2)#1-Ge(3)#1	Ge(2)#1-Ge(3)#1-Ge(6)#1	16.86(3)
$\alpha_4$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(2)#1	Ge(2)-Ge(2)#1-Ge(4)	51.34(2)
$\alpha_5$	Ge(1)-Ge(3)-Ge(3)#1	Ge(3)-Ge(3)#1-Ge(5)	50.41(2)

Tabelle 3.5.3: Die Winkel  $\alpha_x$  im Nonagermanidkäfig der Verbindung [K(C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub> · 11 NH<sub>3</sub>. Symmetrieeoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 x, 0.5-y, z.

Bei den bisher in dieser Arbeit beschriebenen Nonagermanidkäfigen lag der Winkel  $\alpha_1$  bei niedrigeren Werten als die beiden Winkel  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$ . Diese Tatsache erschwert die Entscheidung darüber, ob sich die vorliegende Symmetrie von der eines einfach überkappten, quadratischen Antiprismas oder von der eines dreifach überkappten, trigonalen Prismas ableitet. Bei letzterem stellen die Gerüstatome Ge(1), Ge(6) oder Ge(6)#1 die überkappenden Ecken dar. Bei einem einfach überkappten, quadratischen Antiprisma können hingegen diese drei Atome das eine, die Vierecksflächen überkappende Atom darstellen. Hierbei ist die Betrachtung der Gerüstatome Ge(6) oder Ge(6) #1 als die überkappenden Atome aufgrund der vorhandenen Spiegelebene identisch.

Ein dreifach überkapptes trigonales Prisma besitzt  $D_{3h}$ -Symmetrie. Dabei liegt eine  $C_3$ -Achse durch die Mittelpunkte der beiden trigonalen Flächen Ge(2)-Ge(4)-Ge(2)#1 und Ge(3)-Ge(5)-Ge(3)#1 vor. Da sich aber der Winkel  $\alpha_1$  von  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  deutlich unterscheidet, ist eine derartige Annahme nicht gerechtfertigt. Dadurch verbleiben die drei senkrecht zu dieser  $C_3$ -Achse stehenden  $C_2$ -Achsen, von denen zwei aufgrund der Spiegelebene identisch sind. Am augenblicklichen Punkt der Symmetriebetrachtung wird also von der Punktgruppe  $C_{2v}$  ausgegangen, die durch die zwei soeben herausgearbeiteten  $C_2$ -Achsen und dazu vertikal verlaufende Spiegelebenen erzeugt werden kann.

Zu diesem Ergebnis kommt man auch unter der Annahme einer ursprünglichen  $C_{4v}$ -Symmetrie. Sowohl die dann anzunehmende Grundfläche Ge(4)-Ge(6)-Ge(5)-Ge(6)#1 mit einem deutlichen Knick an der Diagonalen Ge(4)-Ge(5), als auch das Diagonalenverhältnis Ge(6)-Ge(6)#1 ( $d_1$ ) zu Ge(4)-Ge(5) ( $d_2$ ) von 1.44 reduzieren die Symmetrie auf  $C_{2v}$ . Gleiches gilt unter der Annahme von Ge(6)#1 als überkappendes Atom, da die Grundfläche Ge(1)-Ge(2)-Ge(6)-Ge(3) an der Diagonalen ebenfalls einen durch den Winkel  $\alpha_2$  beschriebenen Knick aufweist und ein Diagonalenverhältnis Ge(1)-Ge(6) zu Ge(2)-Ge(3) von 1.22 vorliegt. Der Fall, in der die  $C_2$ -Achse durch das Atom Ge(6) #1 und den Schnittpunkt der beiden

Diagonalen Ge(1)-Ge(6) und Ge(2)-Ge(3) geht fällt auch weg, da hierbei die beiden um die Winkel  $\alpha_1$  und  $\alpha_3$  zueinander als geknickt beschriebenen Flächen zu unterschiedlich sind. Für die letztlich in dieser Richtung noch eventuell vorhandene Spiegelebene müssten die beiden Winkel  $\alpha_1$  und  $\alpha_3$  ebenfalls gleiche Beträge aufweisen. Von beiden Extremen ausgehend bleibt nun zunächst nur noch die Punktgruppe  $C_{2v}$  zur weiteren Betrachtung übrig, die eine  $C_2$ -Achse durch das Atom Ge(1) und den Schnittpunkt der beiden Diagonalen Ge(6)-Ge(6)#1 und Ge(4)-Ge(5) entspricht. Diese würde bei Ausführung der Symmetrioperation  $C_2$  sowohl die Winkel  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$ , als auch  $\alpha_4$  und  $\alpha_5$  ineinander überführen. Erstere sind dabei bereits wegen der Spiegelebene identisch, letztere weisen Winkelwerte von  $51.34(2)^\circ$  und  $50.41(2)^\circ$  auf. Diese beiden Werte können als sehr ähnlich betrachtet werden. In ähnlicher Übereinstimmung befinden sich auch die bei Anwendung dieser Symmetrioperation ineinander überführten Bindungslängen. Aus diesem Grund kann man dem Käfig die angenäherte Punktgruppe  $C_{2v}$  zuordnen. Tatsächlich liegt aber wegen der Lage des Schwerpunktes des Nonagermanidkäfiges auf der Lage  $4c$  der Raumgruppe  $Pnma$  (Nr.62) die Punktgruppe  $C_s$  vor. Das  $h/e$  Verhältnis der Nonagermanidkäfiges beträgt 1.18.

Der hier beschriebene Nonagermanidkäfig unterscheidet sich deutlich von den bisher in dieser Arbeit beschriebenen. Als Nonagermanidkäfig mit vier negativen Ladungen sollte er eher einem einfach überkappten, quadratischen Antiprisma ähneln, besitzt aber mehr Ähnlichkeit mit einem dreifach überkappten, trigonalen Prisma. Im Folgenden soll auf die Koordination des Nonagermanidkäfiges durch die vorhandenen Kaliumkationen eingegangen werden, wie es in Abbildung 3.5.2 dargestellt ist. Zwei der Kaliumkationen K(1), die kristallographisch äquivalent sind, überkappen zwei der trigonalen Flächen des Käfigs, gebildet durch die Gerüstatome Ge(1), Ge(2) und Ge(3), sowie die dazu äquivalenten Atome Ge(1), Ge(2)#1 und Ge(3)#1. Die beiden Kaliumkationen K(1) und K(1)#1 sind ihrerseits von zwei Molekülen Dibenzo-18-Krone-6 umgeben. Zusätzlich besitzen die Gerüstatome Ge(3), Ge(3)#1 und Ge(5) jeweils einen Kontakt zum Kaliumkation K(3), das sich seinerseits mit drei zusätzlichen Ammoniakmolekülen absättigt. Das Kaliumkation K(2) bildet zwei Kontakte mit den Atomen Ge(4) und Ge(5) aus und besitzt darüber hinaus vier weitere Kontakte zu Ammoniakmolekülen. Kristallographisch bestimmte Bindungslängen von Kalium-Germanium-Kontakten finden sich in Tabelle 3.5.4.

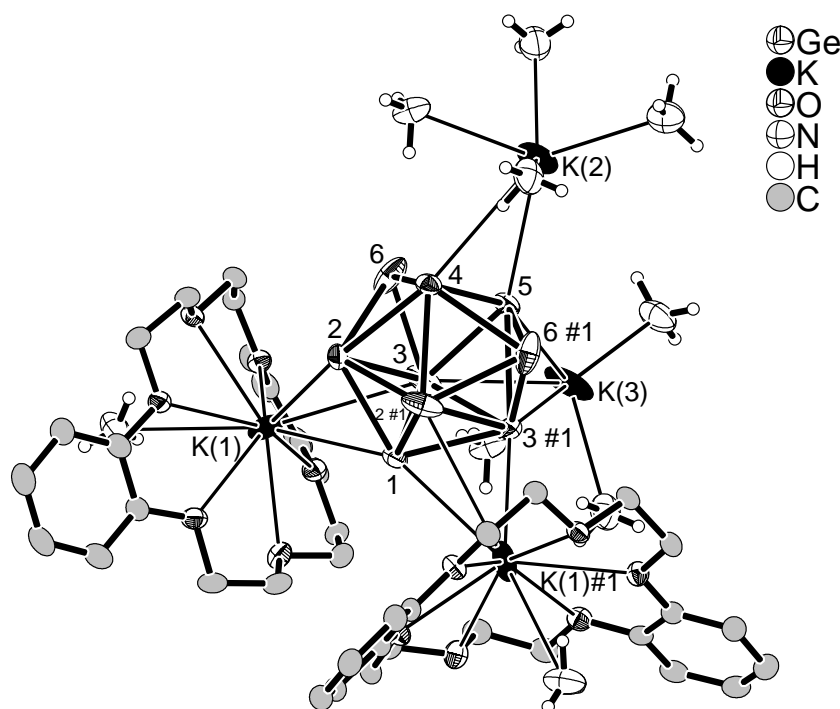


Abbildung 3.5.2: Koordination des  $\text{Ge}_9^{4-}$  Käfigs durch die Kaliumkationen in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11 \text{NH}_3$ . Symmetrieoperation z. Erzeugung äquivalenter Atome: #1 x, 0.5–y, z.

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
K(1)-Ge(1)	3.728(1)	K(2)-Ge(5)	3.461(1)
K(1)-Ge(2)	3.825(1)	K(3)-Ge(3)	3.497(1)
K(1)-Ge(3)	3.589(1)	K(3)-Ge(5)	3.502(1)
K(2)-Ge(4)	3.712(1)		

Tabelle 3.5.4: Kristallographische Abstände zwischen Kaliumkationen und Germaniumatomen des Käfigs in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11 \text{NH}_3$ .

Wie in Abbildung 3.5.3 dargestellt, besitzt das Ammoniakmolekül N(1) gleichzeitig Kontakte zu den Kaliumkationen K(2)#3 und K(3), wirkt also überbrückend. Die Atomabstände zwischen den Kaliumkationen und den Stickstoffatomen der Ammoniakmoleküle betragen für K(3)-N(1) 2.879(5) Å und für K(2)#3-N(1) 3.038(4) Å und liegen im Bereich zu berücksichtigender Kontakte. Da K(2)#3 Kontakte mit zwei Gerüstatomen eines Nonagermanidkäfigs und K(3) drei derartige Kontakte besitzt, werden die Käfige über ionische, wie auch über koordinative Ionen-Dipol-Wechselwirkungen zu Ketten entlang der Spiegelebene in Richtung [001] verknüpft. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Nonagermanidkäfigen einer dieser kettenförmigen Strukturen beträgt 6.3887(8) Å. Obwohl nicht alle Kaliumkationen von Kronenethern umgeben sind, bilden sich trotzdem nur monomere Käfige aus, die keinerlei direkte Wechselwirkungen über Kationen hinweg besitzen. Die Ketten werden durch die  $[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]^+$  Einheiten, die als zentrales Kation K(1) enthalten, in Richtung [010] voneinander separiert. Die Abstände zwischen dem Kaliumkation K(1) und den Sauerstoffatomen von Dibenzo-18-Krone-6 liegen zwischen 2.828(2) Å und 2.921(2) Å. Die Abstände zwischen den Kaliumkationen und zusätzlichen Stickstoffatomen von Ammoniak liegen zwischen 2.879(5) Å und 3.591(5) Å.

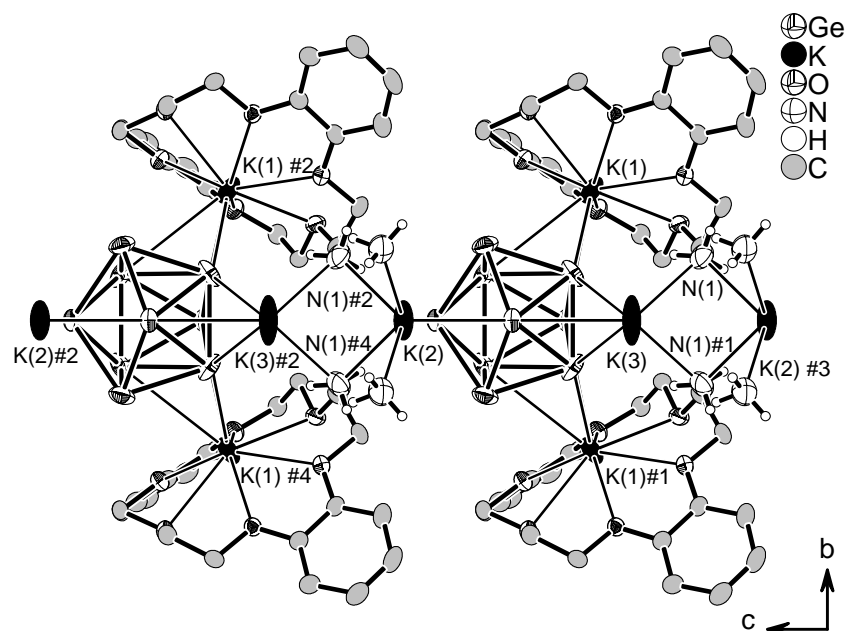


Abbildung 3.5.3: Verknüpfung der Nonagermanidkäfige über ionische und koordinative Wechselwirkungen zu Ketten entlang der  $c$ -Achse in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11 \text{NH}_3$ . Die zusätzlich koordinierenden Ammoniakmoleküle sowie die Wasserstoffatome der Kronenether wurden teilweise weggelassen. Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1  $x, 0.5-y, z$ ; #2  $x, y, 1+z$ ; #3  $x, y, -1+z$ ; #4  $x, 0.5-y, 1+z$ .

Der Kronenether bildet zusätzlich Wasserstoffbrücken mit zwei Molekülen Ammoniak aus, wie es in Abbildung 3.5.4 dargestellt ist. Dabei werden die im Kronenether gegenüberliegenden Sauerstoffatome O(1) und O(5) von jeweils einem Wasserstoffatom eines benachbarten Moleküls Ammoniak koordiniert. Der „van-der-Waals“-Radius von Sauerstoff beträgt  $1.4 \text{ \AA}$ , derjenige von Wasserstoff  $1.2 \text{ \AA}$  <sup>[89;90]</sup>. Zugehörige Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 3.5.5. Der Abstand zwischen H(2A) und O(5) ist im Vergleich zum „van-der-Waals“-Abstand um 16.5 % verkürzt. Der sehr nahe an  $180^\circ$  liegende Winkel rechtfertigt die Annahme einer Wasserstoffbrücke. Der Abstand zwischen H(3A) und O(1) ist nur um 9.2 % verkürzt und der Winkel beträgt  $159(5)^\circ$ . Trotzdem kann auch hier von einer, wenn auch schwächeren, Wasserstoffbrückenbindung ausgegangen werden.

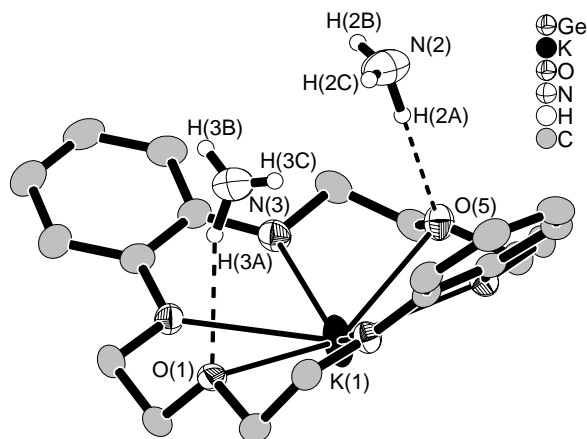


Abbildung 3.5.4: Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Sauerstoffatomen von Dibenzo-18-Krone-6 und Ammoniak in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11 \text{NH}_3$ .



D–H ··· A	d(D–H) / Å	d(H···A) / Å	d(D···A) / Å	< (DHA) / °
N(2)–H(2A) ··· O(5)	0.94(5)	2.17(5)	3.105(5)	176(4)
N(3)–H(3A) ··· O(1)	0.89(6)	2.36(6)	3.213(5)	159(5)

Tabelle 3.5.5: Kristallographische Daten zu den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen von Dibenzo-18-Krone-6 und  $\text{NH}_3$  i. d. Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11 \text{NH}_3$ .

Zwei Wasserstoffatome besitzen Wechselwirkungen mit dem  $\pi$ -System der aromatischen Sechsringe des Kronenethers, deren Mittelpunkt in der Abbildung 3.5.5 mit M bezeichnet wurde. Der Abstand zwischen dem Wasserstoffatom H(3B)#5 und M beträgt 2.79(7) Å, derjenige zwischen H(11) und M 2.618(4) Å. H(3B)#5 ist symmetrieäquivalent zu dem in Abbildung 3.5.4 eingezeichneten H(3B). Das Ammoniakmolekül N(3) bildet also mit zwei seiner Wasserstoffatome Kontakte aus, wie es später in Abbildung 3.5.7 gezeigt wird. Der Winkel N3#5-H(3B)#5-M beträgt 161.95(1) °, der Winkel C(11)-H(11)-M 159.79(1)°. Die Abstände und Winkel liegen in der Größenordnung, wie sie auch in der Verbindung  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{13}\text{B}(\text{Ph}-\text{Ph})_4$  <sup>[93]</sup> beobachtet wurden. Die Verknüpfung der Ketten, wie sie in Abbildung 3.5.3 gezeigt sind, zu *ac*-Ebenen erfolgt unter anderem über das  $\pi$ -Stacking der Punkte M-H(11)-C(11). Der kürzeste Abstand zwischen zwei Nonagermanidkäfigen benachbarter Ketten in der *ac*-Ebene beträgt 7.729(1) Å.

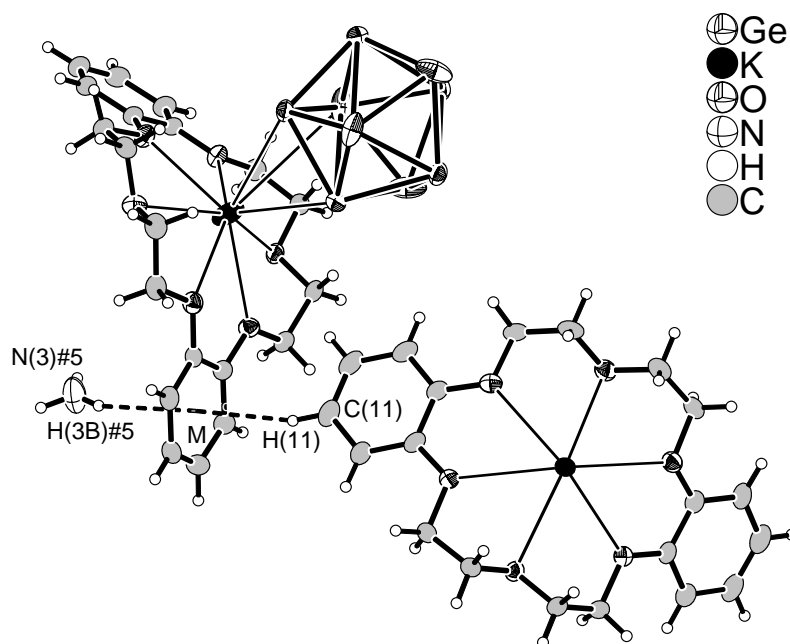


Abbildung 3.5.5:  $\pi$ -Stacking in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11 \text{NH}_3$ . Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #5 -x, 1-y, -z.

Abbildung 3.5.6 zeigt die Anordnung der Nonagermanid-Polyeder im Kristall, die sich in der *ac*-Ebene in verzerrt hexagonaler Form anordnen. Die Abstände der Polyedermittelpunkte innerhalb dieser Ebene liegen zwischen 10.08 Å und 12.68 Å. Die kürzeren Abstände mit 10.08 Å entlang [001] entsprechen den in Abbildung 3.5.3 gezeigten kettenförmigen Strukturen. Die etwas längeren Abstände innerhalb einer Ebene sind Bereiche, in denen die

Ketten nur über Stickstoff-Wasserstoff-Brückenbindungen und  $\pi$ -Stacking zwischen aromatischen H-Atomen und dem  $\pi$ -System miteinander verbunden sind. Im Gegensatz zu vielen der bisher in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen liegt hier eine deutliche Trennung der Ebenen vor. Die Abstände zu den Polyedermittelpunkten der benachbarten Ebene liegen zwischen 16.11 Å und 16.29 Å. Die Trennung findet hierbei durch die in Abbildung 3.5.7 gezeigten Kronenether statt. Ein Polyeder besitzt in jeder benachbarten Ebene drei Nachbarn. Wegen der starken Separation voneinander kann hier jedoch nicht von einer dichten Packung gesprochen werden. Die Ebenen wiederholen sich entlang der *b*-Achse der Elementarzelle entsprechend der Packungsfolge ABAB.

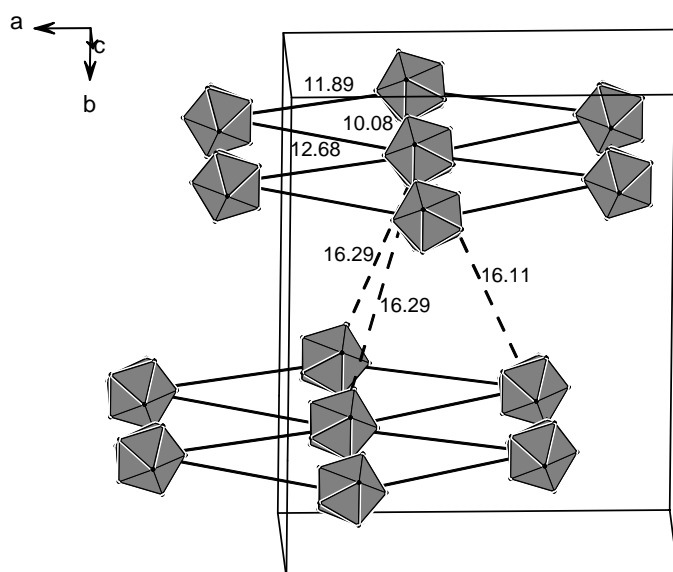


Abbildung 3.5.6: Anordnung der Nonagermanid Polyeder im Kristall der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11 \text{NH}_3$  in perspektivischer Sicht auf die *ac*-Ebene.

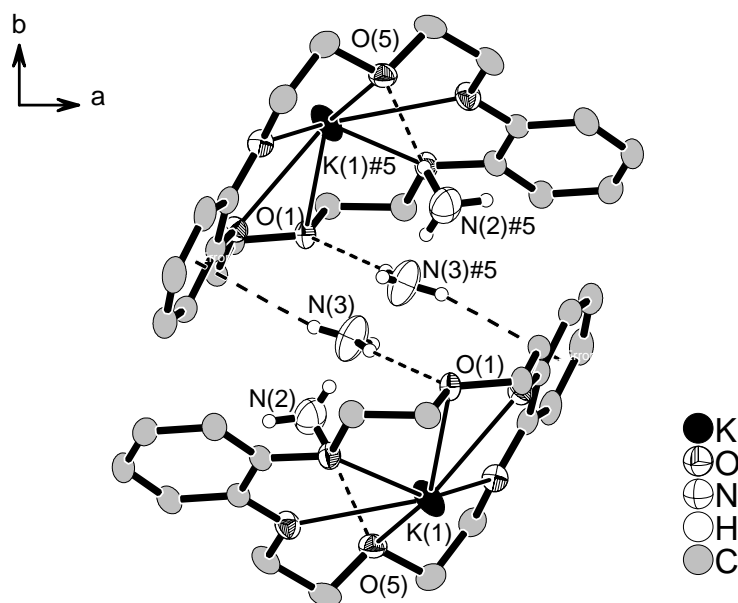


Abbildung 3.5.7: Durch Wasserstoffbrücken und  $\pi$ -Stacking verknüpfte Einheiten zwischen den in Abbildung 3.5.6 eingezeichneten Polyedern in der *ac*-Ebene. Symmetrieeoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #5  $-x$ ,  $1-y$ ,  $-z$ .

## 3.6 $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]\text{K}_3\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$

### 3.6.1 Darstellung

Für die Darstellung von  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]\text{K}_3\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$  wurden in einem Schenkel eines H-förmigen Schlenkgefäßes 0.3 g (0.37 mmol)  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  und 0.048 g (0.185 mmol) 18-Krone-6, im zweiten Schenkel 0.162 g (0.37 mmol)  $\text{BiPh}_3$  und 0.068 g (0.165 mmol) Calcium vorgelegt. Anschließend wurde in beide Schenkel unabhängig voneinander Ammoniak einkondensiert. Im ersten Schenkel bildete sich dabei eine orangerote, im zweiten eine zunächst blaue Lösung. Nach zwei Stunden bei  $-40^\circ\text{C}$  war die Lösung des zweiten Schenkels nicht mehr blau, sondern dunkelgrün. Durch eine dazwischen liegende Glasfritte wurden nun die Inhalte der beiden Schenkel vereinigt. Es entstand eine dunkelbraune Lösung, die zwei Monate bei  $-40^\circ\text{C}$  gelagert wurde. Nach dieser Zeit hatten sich an der Wandung orange Kristalle gebildet. Unmittelbar nach dem Öffnen des Schlenkgefäßes wurden alle Kristalle trüb und verfärbten sich grün. Ein solcher Kristall wurde mit Hilfe eines perfluorierten Polyethers am Glasfaden eines Goniometerkopfes befestigt und mit einem Imaging Plate Diffraction System (IPDS) einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen.

Die extrahierte Eduktphase  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  wurde durch Zusammenschmelzen von 1.0 g (25.6 mmol) Kalium und 2.0 g (27.5 mmol) Germanium in einer Duranglasampulle hergestellt. Diese wurde unter Argon abgeschmolzen und anschließend mit  $20^\circ\text{C}$  pro Stunde auf  $450^\circ\text{C}$  aufgeheizt, 24 Stunden auf dieser Temperatur gehalten und anschließend mit  $30^\circ\text{C}$  pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die verwendete Phase ist identisch mit der zur Darstellung der in Kapitel 2.2 beschriebenen Verbindung  $\text{K}_5[(\text{Ge}_9)(\text{OH})] \cdot 8 \text{NH}_3$  verwendeten. Ein Pulverdiffraktogramm der eingesetzten Phase ist in Abbildung A 2.2 im Anhang gezeigt.

### 3.6.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die erfassten Reflexe wurden mit einer monoklinen Elementarzelle integriert. Im reziproken Raum zeigen sich schwache Hinweise auf nicht-meroedrische Verzwillingung. Die nicht vorhandenen integralen Auslöschungsbedingungen  $hkl$ , sowie die seriellen Bedingungen  $00l$  mit  $l=2n$  und  $h00$   $h=2n$  weisen auf eine der Raumgruppen  $P2_1/a$  (Nr. 14) oder  $P2/c$  (Nr. 13) hin. Mit Hilfe des Programmes SHELXTL<sup>[94]</sup> wurde der Datensatz in die Aufstellung  $P2_1/c$  (Nr. 14) überführt und mit SHELXS-97<sup>[78]</sup> gelöst. Dabei wurden zunächst neun Germaniumatome auf den Lagen  $4e$ , vier Kaliumkationen auf den Lagen  $4e$  und eines auf einem Inversionszentrum mit der Lage  $2c$  gefunden. In der darauf folgenden Differenzfouriersynthese wurden die Lagen eines Moleküls 18-Krone-6 und von sechs Molekülen Ammoniak mit allen Atomen auf den Lagen  $4e$  lokalisiert. Da sich der  $wR_2$ -Wert nicht unter 0.40 verfeinern ließ, wurden sieben Germaniumatome des Nonagermanidkäfiges mit Hilfe von Splitlagen beschrieben. Die beiden Lagen sind mit einer Verteilung von jeweils 50 % vorhanden. Zusätzlich wurden Lösungs- und Verfeinerungsversuche in den Raum-

gruppen  $P2/c$  (Nr. 13),  $Pc$  (Nr. 7),  $P-1$  (Nr. 2) und  $P1$  (Nr. 1) durchgeführt. Ein Test auf Inversionsverzwillingung blieb erfolglos. Da die Zusammensetzung der Schweratome pro Nonagermanidkäfig viereinhalb negative Ladungen verursachen würde, wurde die Lage K(5) in ihrer Besetzung freigegeben. Der erhaltene Wert zeigt eine statistische Unterbesetzung von 47 % dieser Lage an. Daher wurde diese bei halber Besetzung festgehalten, worauf sich der  $wR_2$  Wert um weitere 4 % verbesserte. Die Atome wurden anschließend anisotrop verfeinert und eine Absorptionskorrektur mit Hilfe von DIFABS im Programmpaket PLATON<sup>[80]</sup> durchgeführt. Die Lagen der Wasserstoffatome am Kronenether und den Ammoniakmolekülen wurden geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. Die gesammelten Daten zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung befinden sich in Tabelle 3.6.1.

Summenformel	$[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)] \text{K}_3\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$
Anzahl gemessener Platten	593
$\varphi$ - Inkrement / °	0.6
Belichtungszeit (min.) / Frame	10.0
Messtemperatur / °C	−150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
$a$	19.700(2)
$b$	9.844(1)
$c$	19.933(3)
$\beta$ / °	100.02(1)
$V$ / Å <sup>3</sup>	3806.6(9)
$Z$	4
$M$ / g mol <sup>−1</sup>	1176.2
$\rho_c$ / g cm <sup>−3</sup>	2.050
$F(000)$	2266
$\lambda$ (Mo- $K_\alpha$ ) / Å	0.71073
$\mu$ (Mo- $K_\alpha$ ) / mm <sup>−1</sup>	7.471
$\theta$ -Bereich / °	2.08 - 25.84
Completeness to $\theta$ (25.84 °) / %	99.3
Gesamtzahl der Reflexe	51510
Zahl der unabhängigen Reflexe	7303
Zahl der Parameter, Restraints	410, 0
$R_{int}$	0.1190
$R_I$ , $wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0694, 0.1598
$R_I$ , $wR_2$ (alle Daten)	0.0993, 0.1746
GooF	1.055
Restelektronendichte / e Å <sup>−3</sup>	1.672 / −1.180

Tabelle 3.6.1: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von  $[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11 \text{NH}_3$ .

### 3.6.3 Strukturbeschreibung

Die Verbindung baut sich aus Nonagermanidkäfigen auf, die einer Fehlordnung unterliegen. Die beiden möglichen Orientierungen sind in Abbildung 3.6.1 dargestellt. Lediglich für die beiden Atome Ge(5) und Ge(6) konnten keine Splitlagen gefunden werden, die nach der Verfeinerung sinnvolle Schwingungsparameter liefern. Käfig **A** ist aufgrund seiner eher planaren Grundfläche Ge(6)-Ge(7A)-Ge(8A)-Ge(9A) mehr einem einfach überkappten, quadratischen Antiprisma ähnlich. Ebenso verhält sich Käfig **B**, der auch eine sehr ebene Grundfläche Ge(1B)-Ge(3B)-Ge(8B)-Ge(4B) besitzt. Diese Beobachtung entspricht der Erwartung für Nonagermanidkäfige mit vier negativen Ladungen, wie es aufgrund der Besetzung der einzelnen Alkalimetalllagen der Fall ist. Die beiden Käfige  $\text{Ge}_9^{4-}$  kann man sich als um  $120^\circ$  gegeneinander verdreht vorstellen. Aufgrund kristallographischer Unsicherheiten in der Strukturlösung und -verfeinerung wird hier nicht weiter auf Atomabstände und Winkel eingegangen, sondern die Verbindung vornehmlich qualitativ beschrieben.

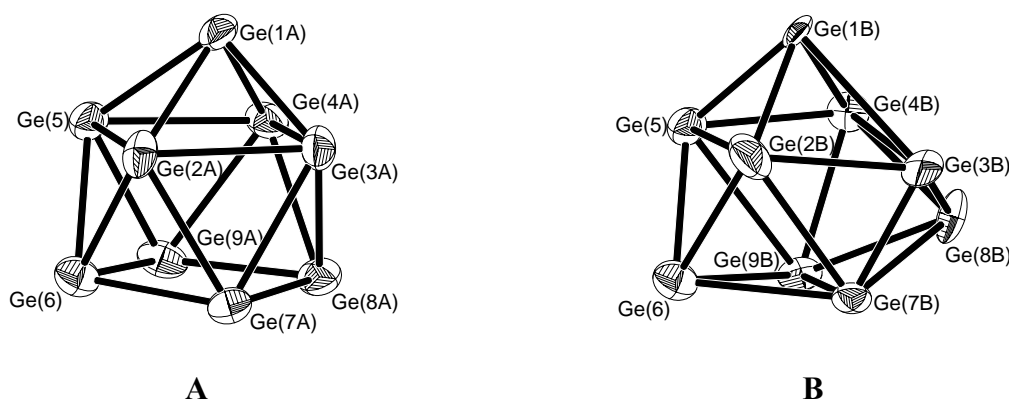


Abbildung 3.6.1: Form der beiden überwiegend durch Splitlagen beschriebenen Nonagermanidkäfige A und B der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]\text{K}_3\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$  und ihre Orientierung zueinander. Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Im Gegensatz zu der in Kapitel 3.5 beschriebenen Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11 \text{NH}_3$ , die wegen der Kronenether kettenähnliche Strukturen ausbildet, führt die Anwesenheit noch mehr freier, nicht durch Kronenether abgeschirmter Alkalimetallkationen pro Formeleinheit zur Ausbildung einer schichtartigen Struktur im Kristall, wie es in Abbildung 3.6.2 dargestellt ist. In der Verbindung sind fünf unterschiedliche Alkalimetalllagen vorhanden. Die Lage K(1) befindet sich in der Mitte von 18-Krone-6. Der Kronenether separiert die Schichten in der *bc*-Ebene. Die beiden Alkalimetallkationen auf den Lagen K(2) und K(4) führen zur Ausbildung der Schichtstruktur in Richtung der *b*-Achse über Kontakte mit den Nonagermanidkäfigen. Das Alkalimetallkation K(4) liegt hierbei auf einem Inversionszentrum. Die restlichen Kaliumkationen K(3) und K(5) führen über Ausbildung von Kontakten mit den Nonagermanidkäfigen zur Verknüpfung entlang der *c*-Achse. Die dazwischen liegenden Ammoniakmoleküle führen hier lediglich zur Absättigung freier Koordinationsstellen an den Kationen. Die statistische Unterbesetzung der Alkalimetalllage K(5) erscheint jedoch nicht sinnvoll, da bei einer derartigen Unterbesetzung Umstellungen im Aufbau der

Struktur stattfinden müssten. Aus diesem Grund wird diese Verbindung an dieser Stelle nicht mehr weiter diskutiert. Sofern diese Verbindung gut verfeinert wäre, würde sie eine Ergänzung zu der in Kapitel 3.5 vorgestellten Verbindung darstellen, da hier die Anzahl der mit Kronenethern umgebenen Alkalimetallkationen weiter verringert ist und damit noch mehr intermetallische Kontakte ausgebildet werden.

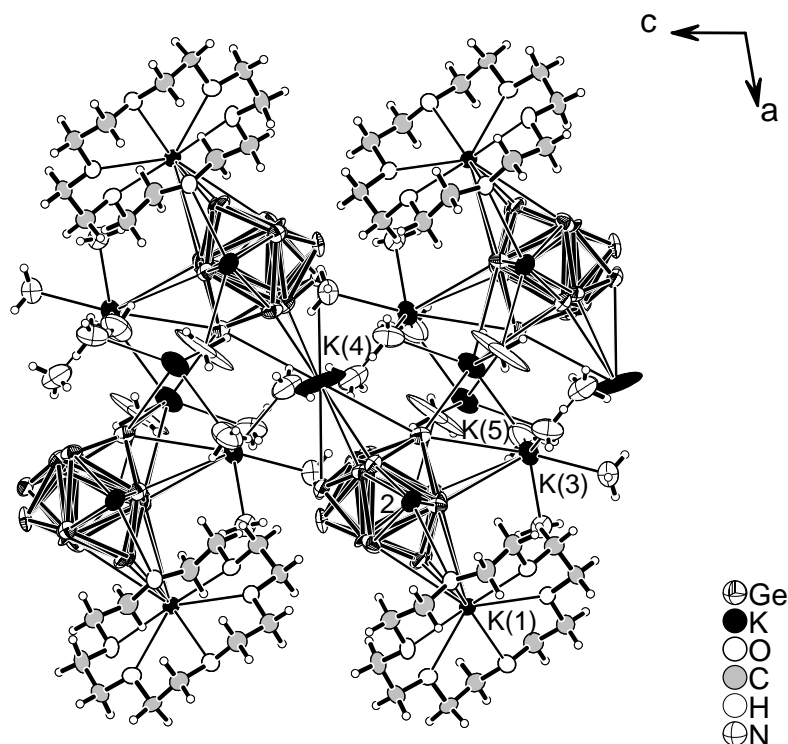


Abbildung 3.6.2: Ausbildung von Schichten in der  $bc$ -Ebene der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]\text{K}_3\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$ .

## 4 Verbindungen mit Kryptanden

### 4.1 $[K(C_{18}H_{36}N_2O_6)]_3Ge_9 \cdot 8 NH_3$

#### 4.1.1 Darstellung

$[K(C_{18}H_{36}N_2O_6)]_3Ge_9 \cdot 8 NH_3$  wurde durch Extraktion einer ternären Phase der nominellen Zusammensetzung  $K_6Ge_8Zn$  mit flüssigem Ammoniak in Anwesenheit von Kryptofix [2.2.2] hergestellt. Zur Darstellung der ternären Phase wurden 0.61 g (15.6 mmol) Kalium, 0.17 g (2.6 mmol) Zink und 1.5 g (20.8 mmol) Germanium in einer Duranglasampulle miteinander vermengt und diese unter Argon abgeschmolzen. Die Reaktionsmischung wurde mit einer Geschwindigkeit von 25 °C pro Stunde auf 450 °C aufgeheizt, 240 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und anschließend mit 25 °C pro Stunde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene pulverförmige Produkt war dunkelgrau. Ein Pulverdiffraktogramm der entsprechenden Phase befindet sich in Abbildung A 2.5 im Anhang.

0.3 g (0.34 mmol) der Phase  $K_6Ge_8Zn$  wurden mit 0.128 g (0.34 mmol) Kryptofix [2.2.2] in einem vakuumgetrockneten Schlenkgefäß vorgelegt und mit 30 ml getrocknetem Ammoniak versetzt. Die entstandene Lösung war dunkelbraun bis fast schwarz. Das Gefäß wurde acht Monate bei -40 °C gelagert. Während dieser Zeit hatten sich an der Wandung braune Kristalle gebildet. Einer der thermisch instabilen und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle wurde mit einem Imaging Plate Diffraction System (IPDS) vermessen.

#### 4.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Indizierung der erfassten Reflexe gelang mit Hilfe einer triklinen Elementarzelle. Da keine Auslöschungsbedingungen vorhanden waren, wurde die Struktur in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) gelöst<sup>[78]</sup>. In der asymmetrischen Einheit wurden die Lagen von drei Kalium und neun Germaniumatomen gefunden. Alle Kalium- und Germaniumatome befinden sich auf den Lagen mit der höchsten Zähligkeit  $2i$ . In der darauf folgenden Fouriersynthese konnten drei vollständige Moleküle Kryptand [2.2.2], sowie acht Moleküle Ammoniak gefunden werden, von denen sich alle Atome auf den Lagen  $2i$  befinden<sup>[79]</sup>. Anschließend wurden die bisher isotrop verfeinerten Atome anisotrop verfeinert und eine Absorptionskorrektur mit Hilfe von DIFABS im Programmpaket PLATON<sup>[80]</sup> durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden direkt der Differenzfouriersynthese entnommen. Anschließend wurde die Zuordnung zur Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit Hilfe des ADDSYM Befehles des Programmpaketes PLATON überprüft. Die Daten zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung befinden sich in Tabelle 4.1.1.

Summenformel	$[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$
Anzahl gemessener Platten	514
$\varphi$ - Inkrement / °	0.7
Belichtungszeit (min.) / Frame	10.0
Messtemperatur / °C	−150
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
$a$	14.184(4)
$b$	15.212(2)
$c$	23.001(3)
$\alpha$ / °	80.09(1)
$\beta$ / °	84.90(2)
$\gamma$ / °	66.61(2)
$V$ / Å <sup>3</sup>	4486(2)
$Z$	2
$M$ / g mol <sup>−1</sup>	2036.35
$\rho_c$ / g cm <sup>−3</sup>	1.507
$F(000)$	2086
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0.71073
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>−1</sup>	3.171
$\theta$ -Bereich / °	2.15 - 25.88
Completeness to $\theta$ (25.88 °) / %	93.3
Gesamtzahl der Reflexe	64159
Zahl der unabhängigen Reflexe	16266
Zahl der Parameter, Restraints	891 / 0
$R_{int}$	0.0593
$R_I, wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0437, 0.1115
$R_I, wR_2$ (alle Daten)	0.0611, 0.1169
GooF	1.038
Restelektronendichte / e Å <sup>−3</sup>	2.741 / −2.525

Tabelle 4.1.1: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$ .

### 4.1.3 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung entspricht einer Formeleinheit und ist zweimal pro Elementarzelle enthalten ist. Diese besteht aus dem in Abbildung 4.1.1 gezeigten Nonagermanidkäfig  $\text{Ge}_9^{3-}$  und drei Kaliumkationen. Die Kaliumkationen sitzen jeweils in der Mitte eines Moleküls Kryptofix [2.2.2]. Darüber hinaus befinden sich in der Formeleinheit acht Moleküle Ammoniak. Die Nonagermanidkäfige sind von den Kationen vollständig separiert und liegen als Monomere ohne intermetallische Kontakte vor. Der kürzeste Abstand zwischen einem Kation und einem Anion beträgt 7.178(2) Å, der kürzeste Abstand zwischen zwei Nonagermanidkäfigen 9.125(2) Å.



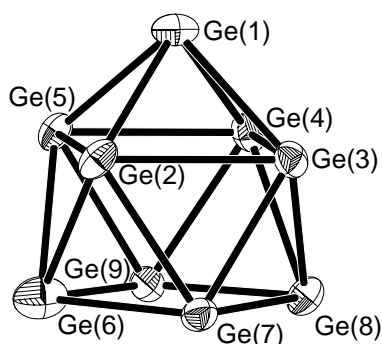


Abbildung 4.1.1: Der Nonagermanidkäfig in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$ . Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Aufgrund seiner drei negativen Ladungen besitzt der Nonagermanidkäfig 21 Valenzelektronen, wodurch ihm nach den Wade-Regeln <sup>[64]</sup> eine Zwischenform zwischen den Punktgruppen  $C_{4v}$  und  $D_{3h}$  zukommen müsste. Die nicht überkappte Grundfläche Ge(6)-Ge(7)-Ge(8)-Ge(9) besitzt einen sehr kleinen Torsionswinkel von  $-1.01(2)^\circ$  und kann damit als annähernd planar angesehen werden. Auch der Winkel  $\alpha_1$ , der die Stärke des Knickes dieser Fläche an der Kante Ge(7)-Ge(9) beschreibt, hat einen sehr kleinen Wert von  $1.40(5)^\circ$ . Die überkappte Vierecksfläche Ge(2)-Ge(3)-Ge(4)-Ge(5) ist mit einem Torsionswinkel von  $-0.01(2)^\circ$  planar. Weitere Winkel  $\alpha_x$  sind in Tabelle 4.1.2 zusammengefasst.

Winkel	Gegeneinander verkippte Dreiecksflächen		Wert / $^\circ$
$\alpha_1$	Ge(6)-Ge(7)-Ge(9)	Ge(7)-Ge(8)-Ge(9)	1.40(5)
$\alpha_2$	Ge(1)-Ge(3)-Ge(4)	Ge(3)-Ge(4)-Ge(8)	25.89(3)
$\alpha_3$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(5)	Ge(2)-Ge(5)-Ge(6)	27.46(2)
$\alpha_4$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)	Ge(2)-Ge(3)-Ge(7)	28.02(3)
$\alpha_5$	Ge(1)-Ge(4)-Ge(5)	Ge(4)-Ge(5)-Ge(9)	37.30(3)

Tabelle 4.1.2: Die Winkel  $\alpha_x$  im Nonagermanidkäfig der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$ .

Aufgrund des großen Unterschiedes zwischen den Winkeln  $\alpha_1$  und  $\alpha_2/\alpha_3$  kann eine dreizählige Achse durch die Mittelpunkte der Dreiecksflächen Ge(2)-Ge(3)-Ge(7) sowie Ge(4)-Ge(5)-Ge(9) ausgeschlossen werden und das Polyeder leitet sich von der Form eines einfach überkappten, quadratischen Antiprismas ab. Die Winkelwerte  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  unterscheiden sich um  $1.57^\circ$ . Die Diagonalen der nicht überkappten Grundfläche Ge(6)-Ge(8) ( $d_1$ ) und Ge(7)-Ge(9) ( $d_2$  bzw.  $h_1$ ) besitzen Werte von  $3.833(1) \text{ \AA}$  und  $3.456(1) \text{ \AA}$ . Es ergibt sich ein Diagonalenverhältnis von 1.11. Dadurch erniedrigt sich die Punktgruppe von  $C_{4v}$  auf  $C_{2v}$ . Die Winkel  $\alpha_4$  und  $\alpha_5$  sprechen allerdings wegen ihres großen betragsmäßigen Unterschiedes gegen die Annahme einer zweizähligen Drehachse. Der Symmetrieabstieg des Käfigs führt zur Punktgruppe  $C_s$ . Die dabei durch die angenommene Spiegelebene durch die Atome Ge(1), Ge(7) und Ge(9) ineinander zu überführenden Bindungslängen auf beiden Seiten sind bis auf kleinere Abweichungen miteinander vergleichbar. Die Winkel innerhalb der überkappten Vierecksfläche liegen zwischen  $89.67(2)^\circ$  und  $90.28(2)^\circ$ . Innerhalb der nicht überkappten Grundfläche liegen die Winkel Ge(7)-Ge(8)-Ge(9) und Ge(7)-Ge(6)-Ge(9) bei  $83.53(3)^\circ$  und  $84.45(3)^\circ$ . Der Winkel Ge(6)-Ge(7)-Ge(8) ist mit  $92.66(3)^\circ$  kleiner als der ihm

gegenüberliegende Winkel Ge(6)-Ge(9)-Ge(8) mit  $99.35(3)^\circ$ . Damit besitzt der Käfig angenähert die Punktgruppe  $C_s$ , kristallographisch jedoch nur die Punktgruppe  $C_1$ . Das  $h/e$  Verhältnis der Nonagermanidkäfiges beträgt 1.14. Zusätzliche Angaben zu Atomabständen innerhalb des Käfigs finden sich in Tabelle 4.1.3.

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Ge(1)-Ge(2)	2.587(1)	Ge(4)-Ge(5)	2.7969(9)
Ge(1)-Ge(3)	2.6050(8)	Ge(4)-Ge(8)	2.6674(9)
Ge(1)-Ge(4)	2.5984(9)	Ge(4)-Ge(9)	2.583(1)
Ge(1)-Ge(5)	2.5714(9)	Ge(5)-Ge(6)	2.674(1)
Ge(2)-Ge(3)	2.7994(9)	Ge(5)-Ge(9)	2.6127(9)
Ge(2)-Ge(5)	2.8496(8)	Ge(6)-Ge(7)	2.6417(8)
Ge(2)-Ge(6)	2.590(1)	Ge(6)-Ge(9)	2.498(1)
Ge(2)-Ge(7)	2.6281(9)	Ge(7)-Ge(8)	2.6579(9)
Ge(3)-Ge(4)	2.8365(8)	Ge(8)-Ge(9)	2.5292(8)
Ge(3)-Ge(7)	2.594(1)	Ge(6)-Ge(8)	3.833(1)
Ge(3)-Ge(8)	2.5721(9)	Ge(7)-Ge(9)	3.456(1)

Tabelle 4.1.3: Intramolekulare Atomabstände (Å) von  $\text{Ge}_9^{3-}$  in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$ .

Die Nonagermanidkäfige ordnen sich, wie in Abbildung 4.1.2 gezeigt, in hexagonalen Ebenen an, innerhalb derer jeder Käfig von sechs weiteren umgeben ist. Allerdings sind die Abstände zwischen den Käfigen mit 14.185 Å bis 16.165 Å sehr unterschiedlich, so dass eine stark verzerrte Anordnung vorliegt.

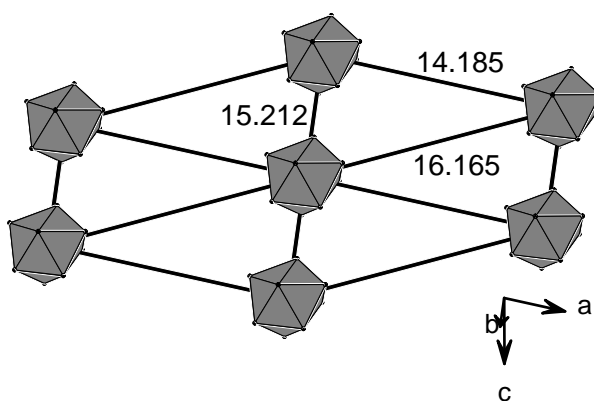


Abbildung 4.1.2: Anordnung der Nonagermanidkäfige der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$  in verzerrt hexagonalen Ebenen. Projektion in perspektivischer Sicht auf die  $ab$ -Ebene. Die eingezeichneten Linien zwischen den Polyedermittelpunkten entsprechen keinen Wechselwirkungen.

In Abbildung 4.1.3 ist eine Aufsicht auf die  $ac$ -Ebene dargestellt, bei der man seitlich auf die in Abbildung 4.1.2 dargestellte  $ab$ -Ebene blickt. Die hier sichtbare hexagonale Anordnung der Polyeder täuscht über die Tatsache hinweg, dass die Polyeder in der  $ac$ -Ebene stark gewellt sind und die abwechselnden Ebenen entlang  $[001]$  Berge und Täler darstellen. Jedes Polyeder besitzt entlang  $c$  ein weiteres Polyeder, dessen Mittelpunkt in Richtung  $[001]$  um genau eine Gittertranslation versetzt ist. Betrachtet man diese Anordnung als gestapelte Ebenen in  $ab$ ,

liegen die Polyeder jeder zweiten Ebene nur leicht verzerrt übereinander, obwohl es sich um ein triklinen Kristallsystem handelt. Zusätzlich besitzt jedes Polyeder in der Ebene ober- und unterhalb jeweils drei nächste Nachbarn, was einer Koordinationszahl von zwölf entspricht. Das Packungsmuster entlang der  $c$ -Achse entspricht dem Muster ABAB und weist auf eine verzerrte und durch die Kryptanden aufgeweitete Form eines hexagonal dichten Packungstyps hin. Dabei darf nicht vergessen werden, dass wegen der großen Abstände zwischen den Polyedern nicht wirklich eine dichte Packung vorliegt. Aufgrund unterschiedlicher Abstände zwischen den Mittelpunkten der Polyeder ist eine genaue Festlegung von Ebenen allerdings mit gewisser Unsicherheit behaftet.

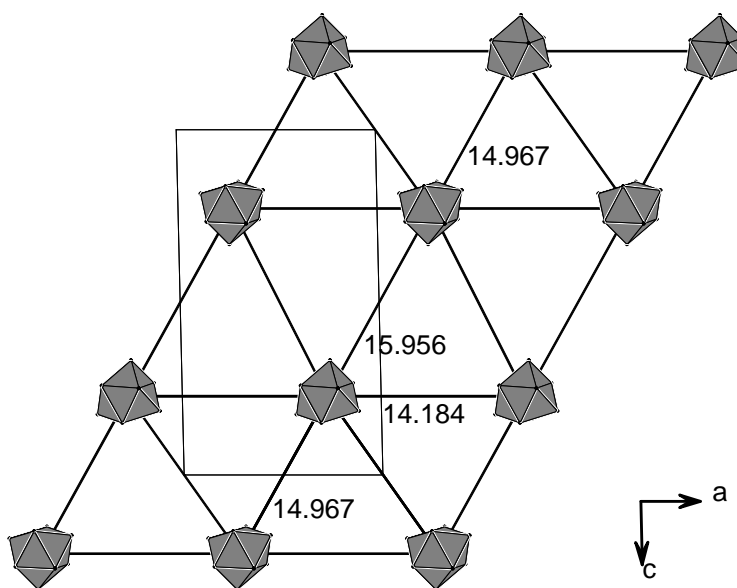


Abbildung 4.1.3: Aufsicht auf die Anordnung der Nonagermanidkäfige in der  $ac$ -Ebene zur Verdeutlichung der verzerrt hexagonalen Packung in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$ .

Die Komplexe aus Kaliumkationen und den Kryptanden befinden sich in den Zwischenräumen des Nonagermanidkäfig Grundgerüsts. Eine sinnvolle Betrachtung im Sinne besetzter Lücken einer dichtesten Packung ist nicht möglich. Außerdem würden hier die größeren Komplexe aus Kationen und Kryptanden die Packung bilden. Der Vergleich der Bindungslängen innerhalb der Komplexe lässt keine merkliche Verzerrung eines Kaliumkations in eine bevorzugte Richtung erkennen wie es für Komplexe des kleineren Natriums mit Kryptand [2.2.2] zu erwarten wäre <sup>[95]</sup>. Alle Kaliumkationen sind achtfach koordiniert durch zwei Stickstoffatome und sechs Sauerstoffatome angesehen werden. Zusätzlich befinden sich zwischen den Kationen und Anionen mehrere Moleküle Ammoniak. Der kürzeste Abstand eines Ammoniakmoleküls zu einem Kaliumkation liegt mit 4.224(4) Å bei deutlich größeren Längen als üblicherweise berücksichtigte Wechselwirkungen in solchen Systemen. Stickstoff-Wasserstoff-Brückenbindungen sind nicht zu beobachten.

## 4.2 $[\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$

### 4.2.1 Darstellung

$[\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$  wurde durch Extraktion einer ternären Phase der nominellen Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{Rb}_2\text{Ge}_9$  mit flüssigem Ammoniak dargestellt. Zur Darstellung der ternären Phase wurden 0.4 g (10.23 mmol) Kalium, 0.85 g (9.95 mmol) Rubidium und 1.67 g (44.1 mmol) Germanium in einer Quarzglasampulle miteinander vermischt und unter Argon abgeschmolzen. Das Gemisch wurde mit einer Geschwindigkeit von 5 °C pro Stunde auf 650 °C aufgeheizt, 120 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten und anschließend mit 5 °C pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Es entstand eine pulverförmige, rot-violette Phase. Das angefertigte Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung A 2.3 im Anhang gezeigt.

0.15 g (0.17 mmol) der ternären Phase  $\text{K}_2\text{Rb}_2\text{Ge}_9$  wurden mit 0.125 g (0.33 mmol) Kryptofix [2.2.2] in einem vakuumgetrockneten Schlenkgefäß vorgelegt und mit 30 ml getrocknetem Ammoniak versetzt. Die entstandene Lösung war rötlich bis braun. Das Gefäß wurde drei Monate bei -40 °C gelagert. Während dieser Zeit hatten sich an der Wandung braune Kristalle gebildet. Einer der thermisch instabilen und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle wurde mit Hilfe eines perfluorierten Polyethers an dem Glasfaden eines Goniometerkopfes fixiert und mit einem Röntgendiffraktometer IPDS I der Firma STOE vermessen.

### 4.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Aufgrund nicht vorhandener allgemeiner Auslöschungsbedingungen wurde die Kristallstruktur zunächst unter der Annahme des ausschließlichen Vorhandenseins von Rubidiumkationen in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) gelöst<sup>[78]</sup>. In der asymmetrischen Einheit wurden die Lagen von drei Rubidiumkationen und neun Germaniumatomen gefunden. Alle Rubidium- und Germaniumatome befinden sich auf den Lagen  $2i$ . Da in der eingesetzten ternären Phase sowohl Kalium als auch Rubidium vorlagen, wurden für die Strukturverfeinerung verschiedene Ansätze getestet. Als Indikator für die Qualität der Strukturverfeinerung<sup>[79]</sup> diente dabei vor allem der  $wR_2$ -Wert. Der Verfeinerungsversuch unter der Annahme des ausschließlichen Vorhandenseins von Kaliumkationen führte zu einem sehr hohen  $wR_2$ -Wert von 0.31. Die Temperaturfaktoren aller drei Kaliumkationen hatten einen Wert nahe null. Ein Verfeinerungsversuch unter Annahme des ausschließlichen Vorhandenseins von Rubidiumkationen lieferte einen  $wR_2$ -Wert von 0.1954 und leicht erhöhte Temperaturfaktoren. Nun wurde unter Zuhilfenahme des SUMP Befehles in SHELXL-97 eine Verfeinerung vorgenommen, in der jede der drei Alkalimetalllagen mit einem ganzen Alkalimetallkation besetzt ist, sich die beiden Alkalimetallsorten aber statistisch abwechseln. Beide Atome erhielten hierbei einen gemeinsamen Satz von Atomparametern  $x$ ,  $y$ ,  $z$  und Temperaturfaktoren  $U_{ij}$ <sup>[96]</sup>. Der  $wR_2$ -Wert ist hier mit 0.15

nochmals geringer. Die Temperaturfaktoren liegen bei normalen Werten im Bereich von 0.03. Die berechneten Besetzungen der einzelnen Lagen sind in Tabelle 4.2.1 aufgeführt. Obwohl die Kaliumkationen etwas besser in den Hohlraum des Kryptanden passen<sup>[97]</sup>, sind die Lagen 2 und 3 etwas stärker mit Rubidiumkationen besetzt. Da alle Besetzungswerte deutlich größer als null Prozent sind, kann von einer Besetzungsfehlordnung aller Lagen ausgegangen werden. In Summe entspricht dies einer Mischbesetzung mit 58.1 % Rubidium- und 41.9 % Kaliumkationen, was gerundet der Summenformel  $[\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$  entspricht. Allerdings berücksichtigt diese Summenformel nicht, dass die drei kristallographisch inäquivalenten Alkalimetall Lagen unterschiedlich stark einer Mischbesetzung unterliegen. Alternativ könnte noch die Summenformel  $[\text{K}_{1.2}\text{Rb}_{1.8}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)_3]\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$  verwendet werden, die zumindest nicht die gleichmäßige Besetzung aller drei Lagen vortäuscht, dafür aber unübersichtlicher ist.

Lage	Wahrscheinlichkeit	Lage	Wahrscheinlichkeit
Rb(1)	65.2 %	K(1)	34.8 %
Rb(2)	59.2 %	K(2)	40.8 %
Rb(3)	50.0 %	K(3)	50.0 %

Tabelle 4.2.1: Berechnete Werte der Besetzung der Alkalimetall-Lagen durch die beiden möglichen Kalium- und Rubidiumkationen.

In der Fouriersynthese konnten während der Verfeinerung drei Moleküle Kryptand [2.2.2], sowie acht Moleküle Ammoniak gefunden werden, von denen sich alle Atome auf den Lagen  $2i$  befinden<sup>[79]</sup>. Anschließend wurden die Atome anisotrop verfeinert und eine Absorptionskorrektur mit Hilfe der Routine DIFABS des Programmpaketes PLATON<sup>[80]</sup> durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden direkt der Differenzfouriersynthese entnommen. Anschließend wurde die Zuordnung zur Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit Hilfe des ADDSYM Befehles des Programmpaketes PLATON überprüft. Die gesammelten Daten zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung befinden sich in Tabelle 4.2.2.

Summenformel	$[\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$
Anzahl gemessener Platten	450
$\varphi$ - Inkrement / °	0.8
Belichtungszeit (min.) / Frame	10.0
Messtemperatur / °C	– 150
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
$a$	25.340(4)
$b$	14.382(2)
$c$	23.046(4)
$\alpha$ / °	84.95(2)
$\beta$ / °	143.65(1)
$\gamma$ / °	80.63(2)
$V$ / Å <sup>3</sup>	4522(1)
$Z$	2
$M$ / g mol <sup>–1</sup>	2032.97
$\rho_c$ / g cm <sup>–3</sup>	1.493
$F(000)$	2065
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0.71073
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>–1</sup>	3.991
$\theta$ -Bereich / °	1.81 - 25.87
Completeness to $\theta$ (25.87 °) / %	93.3
Gesamtzahl der Reflexe	64293
Zahl der unabhängigen Reflexe	16373
Zahl der Parameter, Restraints	897 / 6
$R_{int}$	0.0960
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0550, 0.1296
$R_1, wR_2$ (alle Daten)	0.0995, 0.1429
GooF	0.954
Restelektronendichte / e Å <sup>–3</sup>	2.743 / –1.865

Tabelle 4.2.2: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von  $[\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$ .

### 4.2.3 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung entspricht einer Formeleinheit. Diese besteht aus einem in Abbildung 4.2.1 gezeigten Nonagermanidkäfig  $\text{Ge}_9^{3-}$ , drei voll besetzten Lagen mit je einem Kalium- oder Rubidiumkation, jeweils umgeben von einem kompletten Molekül Kryptand [2.2.2], sowie zusätzlich acht kristallographisch inäquivalenten Molekülen Ammoniak. Eine Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten der Verbindung. Die Alkalimetalllagen unterliegen einer Besetzungsfehlordnung und sind zu circa 60 Prozent mit Rubidium- und circa 40 Prozent mit Kaliumkationen besetzt. Durch die Kryptanden werden die Kationen von den Anionen vollständig separiert. Es liegen keine intermetallischen Kontakte vor. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Nonagermanidkäfigen, die als Monomere vorliegen, beträgt 9.170(4) Å. Die intramolekularen Bindungslängen sind in Tabelle 4.2.3 aufgelistet.

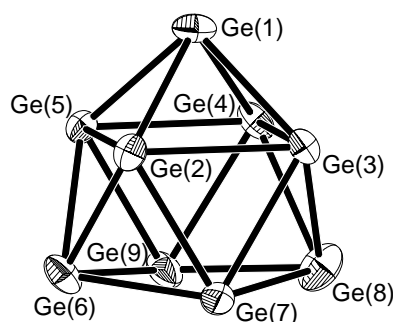


Abbildung 4.2.1: Der Nonagermanidkäfig in der Verbindung  $[\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$ . Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Ge(1)-Ge(2)	2.600(1)	Ge(4)-Ge(5)	2.755(1)
Ge(1)-Ge(3)	2.584(1)	Ge(4)-Ge(8)	2.596(2)
Ge(1)-Ge(4)	2.586(2)	Ge(4)-Ge(9)	2.667(1)
Ge(1)-Ge(5)	2.605(1)	Ge(5)-Ge(6)	2.573(1)
Ge(2)-Ge(3)	2.754(1)	Ge(5)-Ge(9)	2.653(2)
Ge(2)-Ge(5)	2.874(2)	Ge(6)-Ge(7)	2.570(1)
Ge(2)-Ge(6)	2.609(2)	Ge(6)-Ge(9)	2.597(2)
Ge(2)-Ge(7)	2.663(1)	Ge(7)-Ge(8)	2.566(2)
Ge(3)-Ge(4)	2.868(2)	Ge(8)-Ge(9)	2.603(2)
Ge(3)-Ge(7)	2.666(1)	Ge(6)-Ge(8)	4.078(2)
Ge(3)-Ge(8)	2.622(2)	Ge(7)-Ge(9)	3.147(2)

Tabelle 4.2.3: Intramolekulare Atomabstände in der Verbindung  $[\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$ .

Inklusive seiner drei negativen Ladungen besitzt der Nonagermanidkäfig 21 Gerüstbindungselektronen. Damit liegt er elektronisch und strukturell zwischen einem  $\text{Ge}_9^{4-}$ -Käfig ( $C_{4v}$ ) mit 22 und einem hypothetischen  $\text{Ge}_9^{2-}$ -Käfig ( $D_{3h}$ ) mit 20 Gerüstbindungselektronen.

Der Torsionswinkel der nicht überkappten Grundfläche Ge(6)-Ge(7)-Ge(8)-Ge(9) besitzt einen Wert von  $-9.67(5)^\circ$  und weist damit eine starke Abweichung von einer Ebene auf. Der Winkel  $\alpha_1$  der Verkipfung der Dreiecksflächen Ge(6)-Ge(7)-Ge(9) sowie Ge(7)-Ge(8)-Ge(9) gegeneinander beträgt  $11.73(8)^\circ$ . Die überkappte Vierecksfläche Ge(2)-Ge(3)-Ge(4)-Ge(5) ist mit einem Torsionswinkel von  $-0.16(4)^\circ$  nahezu planar. Tabelle 4.2.4 enthält die Werte der zu  $\alpha_1$  analogen Winkel  $\alpha_x$  ( $x = 2$  bis 5), die die Verkipfung der darin genannten Dreiecksflächen zueinander beschreiben.

Winkel	Gegeneinander verkippte Dreiecksflächen		Wert / °
$\alpha_1$	Ge(6)-Ge(7)-Ge(9)	Ge(7)-Ge(8)-Ge(9)	11.73(8)
$\alpha_2$	Ge(1)-Ge(3)-Ge(4)	Ge(3)-Ge(4)-Ge(8)	21.81(4)
$\alpha_3$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(5)	Ge(2)-Ge(5)-Ge(6)	21.87(6)
$\alpha_4$	Ge(1)-Ge(2)-Ge(3)	Ge(2)-Ge(3)-Ge(7)	38.64(8)
$\alpha_5$	Ge(1)-Ge(4)-Ge(5)	Ge(4)-Ge(5)-Ge(9)	35.98(8)

Tabelle 4.2.4: Die Winkel  $\alpha_x$  im Nonagermanidkäfig der Verbindung  $[\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$ .

Da der Winkel  $\alpha_1$  von den beiden Winkeln  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  stark abweicht, ist hier von einer Ableitung der angenäherten Punktgruppe von  $C_{4v}$  auszugehen. Aufgrund der nach außen springenden Kante Ge(7)-Ge(9), sowie des Verhältnisses der beiden Diagonalen der nicht überkappten Vierecksfläche Ge(6)-Ge(8) ( $d_1$ ) und Ge(7)-Ge(9) ( $d_2$ ) von 1.30 erniedrigt sich die Punktgruppe des Käfigs zunächst auf  $C_{2v}$ . Eine hypothetisch angenommene  $C_2$ -Achse durch den Schnittpunkt der Diagonalen  $d_1$  und  $d_2$  und das überkappende Atom Ge(1) würde für gegenüberliegende Flächen und Winkel als Voraussetzung annähernd gleiche Werte erfordern. Die Winkel  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  sind sehr ähnlich, die beiden Winkel  $\alpha_4$  und  $\alpha_5$  weichen um  $2.66^\circ$  voneinander ab. Die hierdurch überführten Atomabstände liegen mit einer Abweichung von maximal etwa  $0.03 \text{ \AA}$  auseinander. Die Winkel innerhalb der überkappten Vierecksfläche liegen alle zwischen  $89.90(5)^\circ$  und  $90.10(5)^\circ$ . Innerhalb der nicht überkappten Grundfläche betragen die Winkel Ge(7)-Ge(8)-Ge(9) und Ge(9)-Ge(6)-Ge(7)  $75.01(5)^\circ$  und  $75.02(5)^\circ$ . Die beiden Winkel Ge(6)-Ge(7)-Ge(8) und Ge(8)-Ge(9)-Ge(6) liegen mit  $105.12(5)^\circ$  und  $103.28(5)^\circ$  leicht auseinander. Die Beträge der durch die beiden vertikal zur  $C_2$ -Achse verlaufenden Spiegelebenen ineinander zu überführenden Atomabstände weichen um etwa  $0.03 \text{ \AA}$  voneinander ab. Aus diesem Grund besitzt der Nonagermanidkäfig angenähert die Punktgruppe  $C_{2v}$ , ist also vergleichsweise symmetrisch. Kristallographisch gesehen besitzt der Käfig jedoch die Punktgruppe  $C_1$ . Das  $h/e$  Verhältnis im Käfig beträgt 1.10.

Wie in Abbildung 4.2.2 gezeigt, umgibt sich jedes Polyeder in der  $ab$ -Ebene verzerrt mit sechs weiteren Polyedern. Die Ebenen sind entlang der  $a$ -Achse leicht gewellt, wie es auch in Abbildung 4.2.3 ersichtlich ist. Die Abstände zwischen den Mittelpunkten der einzelnen Nonagermanidkäfige weichen stark voneinander ab und sind innerhalb des als Ebene bezeichneten Bereiches teilweise länger als der Abstand zu der benachbarten Ebene.

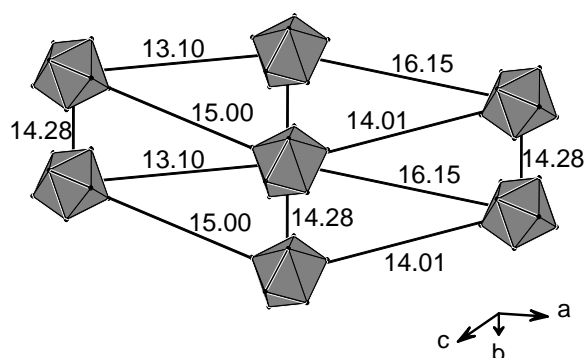


Abbildung 4.2.2: Anordnung der Nonagermanidkäfige der Verbindung  $[\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$  in hexagonalen Ebenen. Perspektivische Sicht auf die  $ab$ -Ebene.

Wie aus Abbildung 4.2.3 ersichtlich wird, ist die Wellenform innerhalb der einzelnen Ebenen bezüglich benachbarter Bereiche immer gegenläufig, so dass zwischen den Mittelpunkten von Käfigen benachbarter Ebenen entlang der  $a$ -Achse zwei verschiedene lange Abstände auftreten. Die Lage der Polyeder zueinander ist in diesem Fall allerdings zu kompliziert, so dass eine Einordnung in bekannte Strukturmuster hier nicht geführt wird. Der Vergleich mit



der in Abbildung 4.1.3 gezeigten Packung zeigt aber, dass trotz einiger Verzerrungen das Packungsmuster der Nonagermanidkäfige in den beiden Verbindungen ähnlich ist.

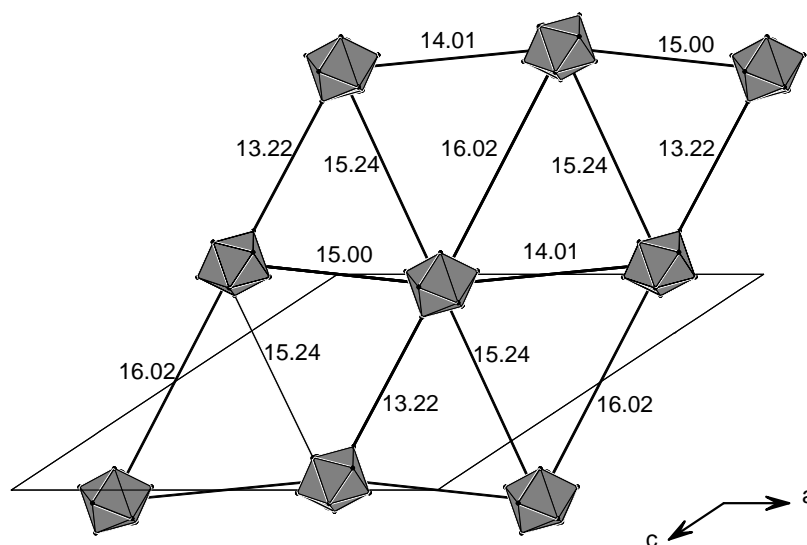


Abbildung 4.2.3: Aufsicht auf die Anordnung der Nonagermanidkäfige in der  $ac$ -Ebene zur Verdeutlichung der Packung in der Verbindung  $[\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$ .

Aufgrund der Summenformeln der Verbindung  $[\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$  und der in Kapitel 4.1 beschriebenen Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$  würde man diese Ähnlichkeit auch erwarten. Sowohl durch das größere Rubidiumkation, als auch durch die gemischte Besetzung durch die beiden Alkalimetalle mit unterschiedlichen Radien ergeben sich aber etwas andere Packungsmöglichkeiten. Auch wenn die Kationen von den Kryptanden umschlossen werden, bestehen bei unterschiedlicher Größe des eingelagerten Kations auch unterschiedlich große Außenradien der Kryptanden, da sich diese in ihrem Radius dem eingelagerten Kation anpassen.

Die Nonagermanidkäfige der beiden Verbindungen weisen deutliche Unterschiede auf. Beispielsweise besitzt die nicht überkappte Grundfläche im Nonagermanidkäfig der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$  einen Torsionswinkel von  $-1.01(2)^\circ$ , während der gleiche Winkel der Verbindung  $[\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$  bereits  $-9.67(5)^\circ$  beträgt. Auch ist in letzter Verbindung die Höhe eines in das Polyeder hineingedachten Prismas  $\text{Ge}(7)\text{-Ge}(9)$  ( $h_I$ ) mit  $3.147(9) \text{ \AA}$  deutlich kleiner als dieselbe Kante in der monokationischen Verbindung mit  $3.456(1) \text{ \AA}$ . Das Verhältnis der Diagonalen  $d_1/d_2$  beträgt für die in diesem Kapitel beschriebene Verbindung 1.30, während es in der anderen 1.11 sind.

Da wegen der Kryptanden keine direkten Kontakte zwischen Kationen und Anionen vorhanden sind, sollten die starken Unterschiede der Form des Nonagermanidkäfiges vornehmlich auf Packungseffekte und nicht auf die unterschiedliche Elektropositivität der Kalium- und Rubidiumkationen zurückzuführen sein.

### 4.3 $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2\text{Ge}_5 \cdot 4 \text{NH}_3$

#### 4.3.1 Darstellung

$[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2\text{Ge}_5 \cdot 4 \text{NH}_3$  wurde durch Extraktion einer binären Phase der nominellen Zusammensetzung  $\text{K}_{5,38}\text{Ge}_9$  mit flüssigem Ammoniak in Anwesenheit von Kryptofix [2.2.2] dargestellt. Zur Darstellung der binären Phase wurden 0.48 g (12.23 mmol) Kalium und 1.50 g (20.65 mmol) Germanium in einer Duranglasampulle miteinander vermengt und diese unter Argon abgeschmolzen. Das Gemenge wurde mit einer Geschwindigkeit von 25 °C pro Stunde auf 450 °C aufgeheizt, 240 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten und anschließend mit 25 °C pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Synthese führte zu einem feinkristallinen, schwarzglänzenden Pulver. Ein Pulverdiffraktogramm findet sich in Abbildung A 2.6 im Anhang.

0.15 g (0.17 mmol) der Phase  $\text{K}_{5,38}\text{Ge}_9$  wurden mit 0.13 g (0.35 mmol) Kryptofix [2.2.2] in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Die dadurch erhaltene dunkelrote und klare Lösung wurde sechs Monate bei -40 °C gelagert. Nach diesem Zeitraum hatten sich an der Wandung des Gefäßes dunkelrote, extrem luft- sowie feuchtigkeitsempfindliche Kristalle gebildet, die beim Öffnen des Schlenkgefäßes sofort trüb und grün wurden. Ein noch orangener Kristall wurde mit Hilfe eines perfluorierten Polyethers am Glasfaden eines Goniometerkopfes befestigt und mit einem Röntgendiffraktometer (IPDS) vermessen.

#### 4.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

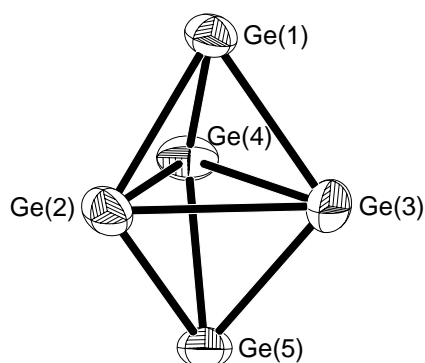
Das Fehlen aller Auslöschungsbedingungen wies auf eine der triklinen Raumgruppen  $P1$  (Nr.1) oder  $P\bar{1}$  (Nr. 2) hin. Aufgrund eines ( $e^2-1$ )-Wertes von 0.717 wurde die chirale Raumgruppe  $P1$  (Nr.1) gewählt, in der die Struktur gelöst werden konnte<sup>[78]</sup>. Die Zuordnung zur Raumgruppe  $P1$  (Nr. 1) wurde mit Hilfe von ADDSYM im Programmpaket PLATON<sup>[80]</sup> überprüft. In der asymmetrischen Einheit, die einer Formeleinheit entspricht, wurden die Lagen von zwei Kaliumkationen und fünf Germaniumatomen gefunden. In der darauf folgenden Fouriersynthese konnten zwei komplette Moleküle Kryptand [2.2.2], sowie vier Moleküle Ammoniak lokalisiert werden<sup>[79]</sup>. Anschließend wurden die bisher isotrop verfeinerten Atome anisotrop verfeinert und daraufhin eine Absorptionskorrektur mit Hilfe von DIFABS im Programmpaket PLATON<sup>[80]</sup> durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden direkt der Differenzfouriersynthese entnommen. Die gesammelten Daten zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 4.3.1 zusammengefasst. Wegen eines Defektes der Röntgenröhre musste die Messung bereits bei einem  $\varphi$ -Winkel von 193.6 ° abgebrochen werden.

Summenformel	$[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2\text{Ge}_5 \cdot 4 \text{NH}_3$
Anzahl gemessener Platten	242
$\varphi$ - Inkrement / °	0.8
Belichtungszeit (min.) / Frame	6.0
Messtemperatur / °C	−150
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P1$ (Nr. 1)
$a$	11.2887(9)
$b$	11.8949(9)
$c$	11.9433(9)
$\alpha$ / °	117.911(8)
$\beta$ / °	98.650(9)
$\gamma$ / °	91.797(9)
$V$ / Å <sup>3</sup>	1391.5(2)
$Z$	1
$M$ / g mol <sup>−1</sup>	1262.26
$\rho_c$ / g cm <sup>−3</sup>	1.506
$F(000)$	650
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0.71073
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>−1</sup>	2.876
$\theta$ -Bereich / °	1.95 - 25.93
Completeness to $\theta$ (25.93 °) / %	92.8
Gesamtzahl der Reflexe	10669
Zahl der unabhängigen Reflexe	8934
Zahl der Parameter, Restraints	572 / 3
$R_{int}$	0.0293
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0449, 0.1181
$R_1, wR_2$ (alle Daten)	0.0501, 0.1205
GooF	1.063
Restelektronendichte / e Å <sup>−3</sup>	1.313 / −0.520

Tabelle 4.3.1: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2\text{Ge}_5 \cdot 4 \text{NH}_3$ .

### 4.3.3 Strukturbeschreibung

Eine Formeleinheit enthält ein in Abbildung 4.3.1 gezeigtes Pentagermanidanion  $\text{Ge}_5^{2-}$  sowie zwei Kaliumkationen, die ihrerseits jeweils von zwei kompletten Molekülen Kryptofix [2.2.2] umgeben sind. Darüber hinaus enthält sie vier Moleküle Ammoniak.

Abbildung 4.3.1: Das Pentagermanidanion  $\text{Ge}_5^{2-}$  in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2\text{Ge}_5 \cdot 4 \text{NH}_3$ . Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Der kürzeste Abstand zwischen zwei  $\text{Ge}_5^{2-}$ -Käfigen beträgt 7.438(1) Å. Das Pentagermanidanion besitzt die Struktur einer trigonalen Bipyramide. Die trigonale Grundfläche wird durch die Atome Ge(2), Ge(3) und Ge(4) gebildet und von den Atomen Ge(1) und Ge(5) überkappt. Das Polyeder besitzt inklusive seiner zwei negativen Ladungen 22 Valenzelektronen. Die Bindungsverhältnisse innerhalb des Polyeders lassen sich auf zwei verschiedene Arten erklären. Zum einen besteht die Möglichkeit der Erklärung nach dem Wade-Konzept <sup>[64]</sup> wonach von den 22 Valenzelektronen zehn Elektronen in Form freier Elektronenpaare auf den fünf Gerüstatomen lokalisiert sind und die restlichen zwölf Elektronen Gerüstbindungselektronen darstellen. Damit weist das Käfiggerüst entsprechend den Wade-Regeln mit  $(2 \cdot 5 + 2)$  Gerüstbindungselektronen die Form eines *closo*-Polyeders auf. Die zwölf Gerüstbindungselektronen lassen sich unter Annahme von  $2e3c$ -Bindungen auf die sechs Dreiecksflächen des Polyeders oder die Molekülorbitale verteilen. Da es sich hierbei nicht um eine Elektronenmangelverbindung handelt, existiert eine zweite Betrachtungsweise, die das Polyeder ohne Mehrzentrenbindungen beschreiben kann. Dabei wird den Atomen der Dreiecksfläche Ge(2), Ge(3) und Ge(4) kein freies Elektronenpaar zugeordnet, da diese bereits vier Bindungen zu den anderen Gerüstatomen aufweisen. So besitzen lediglich die apikalen Atome Ge(1) und Ge(5) je ein freies Elektronenpaar. Es bleiben von den 22 Valenzelektronen neun Elektronenpaare übrig, die sich im Rahmen von  $2e2c$ -Bindungen vollständig auf die vorhandenen Bindungen verteilen lassen <sup>[3]</sup>. Nach dieser Annahme besitzen die Germaniumatome der equatorialen Dreiecksfläche keine Formalladung, die nur dreibindigen apikalen Germaniumatome jeweils eine negative Formalladung, wodurch sich eine zweifach negative Gesamtladung für das Polyeder ergibt. Das entspricht auch der Erwartung nach dem Zintl Konzept. Die Bindungslängen innerhalb des Käfigs sind in Tabelle 4.3.2 zusammengefasst.

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Ge(1)-Ge(2)	2.5000(9)	Ge(4)-Ge(2)	2.688(1)
Ge(1)-Ge(3)	2.505(1)	Ge(2)-Ge(5)	2.504(1)
Ge(1)-Ge(4)	2.511(1)	Ge(3)-Ge(5)	2.5051(9)
Ge(2)-Ge(3)	2.7039(9)	Ge(4)-Ge(5)	2.495(1)
Ge(3)-Ge(4)	2.689(1)		

Tabelle 4.3.2: Intramolekulare Bindungslängen im  $\text{Ge}_5^{2-}$  Anion der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2\text{Ge}_5 \cdot 4 \text{NH}_3$ .

Die Bindungslängen innerhalb der trigonalen Fläche Ge(2)-Ge(3)-Ge(4) weisen mit Beträgen zwischen 2.688(1) Å und 2.7039(9) Å größere Werte auf als die Bindungen zu den überkappenden apikalen Atomen Ge(1) und Ge(5) mit Werten zwischen 2.495(1) Å und 2.511(1) Å. Letztere liegen nur geringfügig höher als eine Bindung im kristallinen  $\alpha$ -Germanium mit 2.445 Å <sup>[2]</sup>, während die equatorialen Bindungslängen zu deutlich höheren Werten verschoben sind. Die gezeigten Unterschiede in den Bindungslängen wurden auch für das Pentagermanidanion der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2\text{Ge}_5 \cdot \text{THF}$  <sup>[35]</sup> beobachtet, wobei dort die equatorialen Bindungslängen innerhalb der trigonalen Grundfläche zwischen 2.678(1) Å und 2.698(1) Å und die Bindungen zu den apikalen Atomen Werte zwischen

2.466(1) Å und 2.506(1) Å aufweisen und so mit den hier beobachteten vergleichbar sind. Eine Auflistung ausgewählter Winkel innerhalb der Pentagermanidanions findet sich in Tabelle 4.3.3.

Winkel	Wert / °	Winkel	Wert / °
Ge(2)-Ge(1)-Ge(3)	65.39(3)	Ge(2)-Ge(5)-Ge(3)	65.33(3)
Ge(3)-Ge(1)-Ge(4)	64.84(3)	Ge(3)-Ge(5)-Ge(4)	65.09(3)
Ge(4)-Ge(1)-Ge(2)	64.88(3)	Ge(4)-Ge(5)-Ge(2)	65.06(3)
Ge(2)-Ge(3)-Ge(4)	59.79(3)	Ge(1)-Ge(2)-Ge(5)	103.26(3)
Ge(3)-Ge(4)-Ge(2)	60.36(3)	Ge(1)-Ge(3)-Ge(5)	103.09(3)
Ge(4)-Ge(2)-Ge(3)	59.85(3)	Ge(1)-Ge(4)-Ge(5)	103.19(4)

Tabelle 4.3.3: Winkel innerhalb des  $\text{Ge}_5^{2-}$  Käfigs der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2\text{Ge}_5 \cdot 4 \text{NH}_3$ .

Die Winkel innerhalb der Dreiecksfläche Ge(2)-Ge(3)-Ge(4) liegen alle sehr nahe bei dem idealen Wert von 60 Grad und die Abstände zwischen den Germaniumatomen dieses Dreiecks weichen nur um maximal 0.02 Å voneinander ab. Die Winkel, die jeweils durch das überkappende Atom mit zwei Atomen der Dreiecksfläche eingeschlossen werden, liegen alle nahe bei 65 °. Die Winkel, die die beiden apikalen Atome über jeweils ein Atom der Dreiecksfläche hinweg einschließen, besitzen alle Werte in der Größenordnung von 103 °. Ein Vergleich der Winkel und Bindungslängen mit denen der bereits in der Literatur beschriebenen Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2\text{Ge}_5 \cdot \text{THF}$  <sup>[35]</sup> zeigt gute Übereinstimmung mit den dort beobachteten Werten.

Trotz der niedrig symmetrischen Raumgruppe *P1* (Nr. 1) weist das Polyeder hohe Symmetrie auf. Die Bindungslängen und -winkel ober- und unterhalb der durch die equatorialen Atome gebildeten Dreiecksfläche liegen alle innerhalb sehr enger Grenzen und lassen die Annahme einer, wenn auch nicht wirklich vorhandenen, Spiegelebene durch die drei Atome Ge(2)-Ge(3)-Ge(4) gerechtfertigt erscheinen. Gleiches gilt für die Annahme einer  $C_3$ -Achse zwischen den Atomen Ge(1) und Ge(5), sowie zusätzlich drei auf dieser senkrecht stehende  $C_2$ -Achsen. Die Symmetrieelemente lassen angenähert die Punktgruppe  $D_{3h}$  erkennen, auch wenn das Polyeder in der Raumgruppe *P1* (Nr. 1) ohne entsprechende Lagesymmetrie kristallisiert. Trotz kleiner Abweichungen von den Idealwerten wurde auch dem von *G. J. Schrobilgen* beschriebenen Pentagermanidanion der in *P1* (Nr. 1) kristallisierenden Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2\text{Ge}_5 \cdot \text{THF}$  <sup>[35]</sup> diese Punktgruppe zugewiesen. Trotz des Unterschiedes zwischen den Solvatmolekülen der beiden Verbindungen, also einerseits Ammoniak und andererseits Tetrahydrofuran im Kristall, scheinen sich beide Verbindungen strukturell sehr ähnlich zu verhalten. Den ausschlaggebenden Effekt der Bildung eines Pentagermanid- im Gegensatz zu dem häufiger beobachteten Nonagermanidanion scheint die Verwendung einer stärker reduzierten Eduktphase, ebenso wie die Verwendung des sterisch anspruchsvollen Kryptanden [2.2.2] auszuüben.

Die  $\text{Ge}_5^{2-}$  Käfige packen sich, wie in Abbildung 4.3.2 gezeigt, in der *bc*-Ebene in Form einer hexagonalen Packung, in der jedes Polyeder von sechs weiteren umgeben ist. Die Abstände

zwischen den Mittelpunkten der einzelnen Polyeder innerhalb einer hexagonalen Ebene sind mit 11.89 Å bis 12.29 Å erwartungsgemäß deutlich kürzer als die in den Verbindungen, die Nonagermanidkäfige enthalten. So erstrecken sich vergleichbare Abstände in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$  über Bereiche zwischen 14.18 Å bis 16.16 Å, da insgesamt drei Komplexe aus Alkalimetallen und Kryptanden dazwischen eingelagert werden müssen und das Nonagermanidanion voluminöser ist.

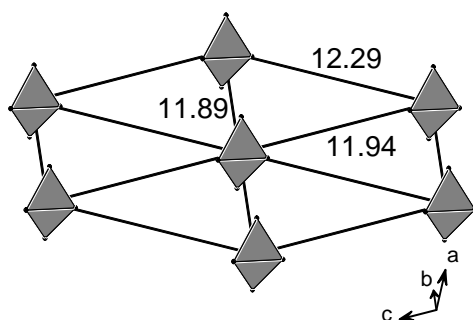


Abbildung 4.3.2: Anordnung der Pentagermanidkäfige der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2\text{Ge}_5 \cdot 4 \text{NH}_3$  in hexagonalen Ebenen. Perspektivische Sicht auf die  $bc$ -Ebene.

Die Packung der hexagonalen Ebenen ist in Abbildung 4.3.3 gezeigt. Darin wurden die Mittelpunkte der Polyeder innerhalb einer Ebene mit durchgezogenen, diejenigen zwischen benachbarten hexagonalen Ebenen mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Zwei Käfige benachbarter Ebenen liegen immer etwas verschoben übereinander. Der Abstand zwischen den Mittelpunkten der Polyeder benachbarter Ebenen beträgt 11.28 Å. Dazwischen sind die Komplexe aus Kaliumkationen und Kryptand [2.2.2] eingelagert. Die Abstände der Polyeder innerhalb der als Ebenen bezeichneten Bereiche liegen teilweise bei höheren Werten als diejenigen zwischen den Ebenen. Die zusätzlich eingelagerten Ammoniakmoleküle wurden wegen der geometrisch konstruierten Wasserstoffatome nicht auf Brückenbindungen untersucht.

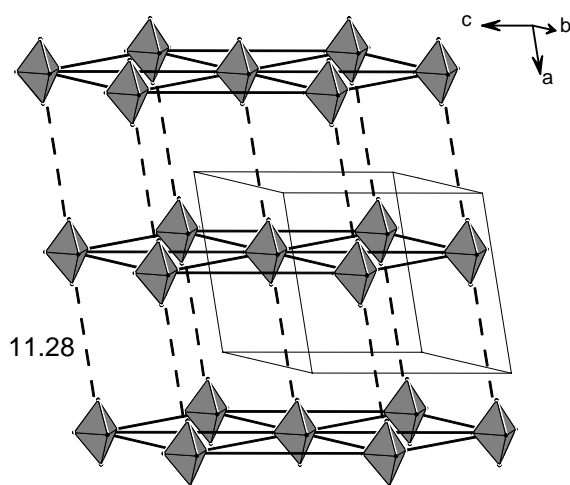


Abbildung 4.3.3: Packung der hexagonalen Ebenen im Kristall der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2\text{Ge}_5 \cdot 4 \text{NH}_3$ . Die Linien zwischen den Polyedern entsprechen keinen Wechselwirkungen.

## 4.4 [Rb(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub>

### 4.4.1 Darstellung

[Rb(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub> wurde durch Extraktion einer ternären Phase der nominellen Zusammensetzung Rb<sub>2</sub>Cs<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub> mit flüssigem Ammoniak in Anwesenheit von Kryptofix [2.2.2] dargestellt. Zur Darstellung der ternären Phase wurden 0.26 g (3.04 mmol) Rubidium, 0.4 g (3.01 mmol) Cäsium und 1.0 g (13.77 mmol) Germanium in einer Edelstahllampulle miteinander vermengt. Die mit einem konischen Deckel verschlossene Ampulle wurde in eine Quarzglasampulle überführt und diese unter Argon abgeschmolzen. Der Ansatz wurde mit einer Geschwindigkeit von 20 °C pro Stunde auf 800 °C aufgeheizt, drei Stunden auf dieser Temperatur gehalten und anschließend mit 30 °C pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene porös brüchige Produkt war schwarz mit leicht violetter Schimmer.

0.15 g (0.14 mmol) Rb<sub>2</sub>Cs<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub> wurden mit 0.026 g (0.069 mmol) Kryptofix [2.2.2] in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Die dadurch erhaltene dunkelrote und klare Lösung wurde für zehn Monate bei -40 °C gelagert. Nach diesem Zeitraum hatten sich an der Wandung des Gefäßes dunkelrote, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle gebildet, von denen einer mit einem Imaging Plate Diffraction System (IPDS) vermessen wurde.

### 4.4.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Indizierung der erfassten Reflexe gelang mit Hilfe einer triklinen Elementarzelle. Aufgrund eines ( $e^2-1$ )-Wertes von 0.943 wurde die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr.2) gewählt, in der die Struktur gelöst werden konnte [78]. Die Zuordnung zu dieser Raumgruppe wurde mit Hilfe des ADDSYM Befehles des Programmpaketes PLATON [80] überprüft. In der asymmetrischen Einheit wurden die Lagen von zwei Rubidiumkationen und fünf Germaniumatomen gefunden. Die Rubidium- und Germaniumatome befinden sich auf den Lagen  $2i$ . Da in der eingesetzten Eduktphase sowohl Rubidium als auch Cäsium enthalten war, wurde eine Strukturverfeinerung durchgeführt, die die Möglichkeit der Besetzung der beiden kristallographisch inäquivalenten Lagen mit je einem der beiden möglichen Kationen zuließ. Bei dieser, mit Hilfe des Befehles SUMP in SHELXL-97 [79] durchgeführten Probe, fiel der  $wR_2$  Wert nur geringfügig von 0.1014 auf 0.0999. Die Besetzung der ersten Lage mit Rubidium betrug 94.45 %, die der zweiten 95.17 %. Da die bei dieser Methode erhaltenen Ergebnisse Fehler bis zu 30 % aufweisen können, wird hier davon ausgegangen, dass keine und wenn nur geringfügige Substitution von Rubidium- durch Cäsiumkationen vorliegt. In der Fouriersynthese konnten zwei Moleküle Kryptand [2.2.2], sowie vier Moleküle Ammoniak gefunden werden, von denen sich sämtliche Atome auf den Lagen  $2i$  befinden [79]. Anschließend wurden die Atome anisotrop verfeinert und eine Absorptionskorrektur mit Hilfe von DIFABS im Programmpaket PLATON [80] durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden

mit Hilfe eines „Riding“-Modells geometrisch konstruiert. Die gesammelten Daten zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 4.4.1 zusammengefasst.

Summenformel	[Rb(C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )] <sub>2</sub> Ge <sub>5</sub> · 4 NH <sub>3</sub>
Anzahl gemessener Platten	410
$\varphi$ - Inkrement / °	0.8
Belichtungszeit (min.) / Frame	7.0
Messtemperatur / °C	−150
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
$a$	11.316(2)
$b$	12.333(2)
$c$	20.915(3)
$\alpha$ / °	89.183(1)
$\beta$ / °	83.60(2)
$\gamma$ / °	78.26(2)
$V$ / Å <sup>3</sup>	2840.3(7)
$Z$	2
$M$ / g mol <sup>−1</sup>	1355.0
$\rho_c$ / g cm <sup>−3</sup>	1.584
$F(000)$	1372
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0.71073
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>−1</sup>	4.374
$\theta$ -Bereich / °	1.94 - 25.92
Completeness to $\theta$ (25.92 °) / %	92.6
Gesamtzahl der Reflexe	36788
Zahl der unabhängigen Reflexe	10249
Zahl der Parameter, Restraints	594 / 0
$R_{int}$	0.0749
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0420, 0.0947
$R_1, wR_2$ (alle Daten)	0.0671, 0.1014
GooF	0.883
Restelektronendichte / e Å <sup>−3</sup>	0.875 / −0.998

Tabelle 4.4.1: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von [Rb(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub>.

#### 4.4.3 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung besteht aus einem Pentagermanidanion Ge<sub>5</sub><sup>2−</sup> und zwei Rubidiumkationen, die jeweils von zwei vollständigen Molekülen Kryptand [2.2.2] umgeben sind. Zusätzlich sind vier Moleküle Kristallammoniak enthalten. Sie entspricht einer Formeleinheit und ist zweimal in der Elementarzelle vorhanden. Kationen und Anionen werden durch die Kryptanden vollständig voneinander separiert. Der kürzeste Abstand zwischen einem Rubidiumkation und einem Käfigatom besitzt einen Wert von 6.826(1) Å. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Ge<sub>5</sub><sup>2−</sup> Käfigen beträgt 7.441(1) Å. In Abbildung 4.4.1 ist ein Pentagermanidanion gezeigt.



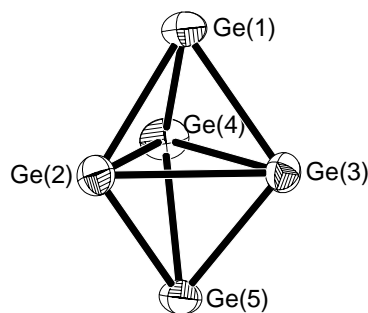


Abbildung 4.4.1: Das Pentagermanidanion Ge<sub>5</sub><sup>2-</sup> in der Verbindung [Rb(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub>. Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Das Pentagermanidanion besitzt wie das in der Verbindung [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub> in Kapitel 4.3 beschriebene die Struktur einer trigonalen Bipyramide. Die Atome Ge(2), Ge(3) und Ge(4) bilden die trigonale Fläche, die durch die Atome Ge(1) und Ge(5) überkappt wird. Für den Käfig stehen 22 Elektronen zur Verfügung. Die Elektronen lassen sich in fünf freie Elektronenpaare an den einzelnen Gerüstatomen und zwölf Gerüstbindungselektronen aufteilen. Nach dem Wade-Konzept <sup>[64]</sup> besitzt auch der hier beschriebene Käfig mit (2·5+2) Gerüstbindungselektronen die Form eines *closo*-Polyeders. Die zwölf Gerüstbindungselektronen lassen sich unter Annahme von *2e3c*-Bindungen auf die sechs Dreiecksflächen des Polyeders oder in Molekülorbitale verteilen. Das Polyeder lässt sich auch durch neun *2e2c*-Bindungen zwischen den Gerüstatomen und je ein freies Elektronenpaar an den überkappenden Atomen Ge(1) und Ge(5) beschreiben. Damit besitzen alle equatorialen Germaniumatome vier und die überkappenden Atome nur drei Bindungen und ein freies Elektronenpaar und werden daher in der Valenzschreibweise mit je einer negativen Formalladung versehen. Intramolekulare Bindungslängen finden sich in Tabelle 4.4.2.

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Ge(1)-Ge(2)	2.5035(9)	Ge(4)-Ge(2)	2.691(1)
Ge(1)-Ge(3)	2.500(1)	Ge(2)-Ge(5)	2.517(1)
Ge(1)-Ge(4)	2.514(1)	Ge(3)-Ge(5)	2.4956(9)
Ge(2)-Ge(3)	2.718(9)	Ge(4)-Ge(5)	2.5348(9)
Ge(3)-Ge(4)	2.697(1)		

Tabelle 4.4.2: Intramolekulare Bindungslängen im Ge<sub>5</sub><sup>2-</sup>-Anion der Verbindung [Rb(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub>.

Die Bindungslängen innerhalb der trigonalen Fläche Ge(2)-Ge(3)-Ge(4) haben Beträge zwischen 2.691(1) Å und 2.718(9) Å und liegen damit bei größeren Werten als die Bindungen zu den überkappenden apikalen Atomen Ge(1) und Ge(5) mit Werten zwischen 2.4956(9) Å und 2.5348(9) Å. Sie erstrecken sich über einen geringfügig größeren Bereich als die vergleichbaren Bindungslängen im Käfig der in Kapitel 4.3 beschriebenen Verbindung [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub>. Auch mit dem Pentagermanidkäfig der Verbindung [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · THF <sup>[35]</sup> besteht gute Übereinstimmung. Eine Auflistung ausgewählter Winkel innerhalb der Pentagermanidanions findet sich in Tabelle 4.4.3.

Winkel	Wert / °	Winkel	Wert / °
Ge(2)-Ge(1)-Ge(3)	65.81(3)	Ge(2)-Ge(5)-Ge(3)	65.68(3)
Ge(3)-Ge(1)-Ge(4)	65.06(3)	Ge(3)-Ge(5)-Ge(4)	64.84(3)
Ge(4)-Ge(1)-Ge(2)	64.88(3)	Ge(4)-Ge(5)-Ge(2)	64.39(2)
Ge(2)-Ge(3)-Ge(4)	59.61(3)	Ge(1)-Ge(2)-Ge(5)	103.19(3)
Ge(3)-Ge(4)-Ge(2)	60.60(2)	Ge(1)-Ge(3)-Ge(5)	103.90(3)
Ge(4)-Ge(2)-Ge(3)	59.80(2)	Ge(1)-Ge(4)-Ge(5)	102.37(3)

Tabelle 4.4.3: Bindungswinkel im Ge<sub>5</sub><sup>2-</sup>-Käfig der Verbindung [Rb(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub>.

Die Winkel innerhalb der Dreiecksfläche Ge(2)-Ge(3)-Ge(4) liegen alle in der Nähe des idealen Wertes von 60 °, weichen aber im Gegensatz zur Verbindung [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub> etwas stärker voneinander ab. Die Winkel, die jeweils durch das überkappende Atom mit zwei Atomen der Dreiecksfläche eingeschlossen werden, liegen alle nahe bei 65 °. Die Winkel, die die beiden apikalen Atome über ein Atom der Dreiecksfläche hinweg einschließen, besitzen alle Werte in der Größenordnung von 103 °. Kristallographisch liegt der Schwerpunkt des Ge<sub>5</sub><sup>2-</sup> Käfigs auf der Lage *2i* mit der Punktgruppe *C*<sub>1</sub>. Die sich entsprechenden Bindungslängen sowie -winkel beiderseits der Dreiecksfläche Ge(2)-Ge(3)-Ge(4) weichen stärker voneinander ab als in der Verbindung [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub>. Im Einzelnen betrachtet sind die Bindungslängen aber in der Größenordnung, wie es auch in der Verbindung [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · THF <sup>[35]</sup> beobachtet wurde. Das Anion in der zuletzt genannten Verbindung wurde angenähert der Punktgruppe *D*<sub>3h</sub> zugeordnet, so dass dies in der hier beschriebenen Verbindung auch getan werden kann.

Die beiden Verbindungen [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub> und [Rb(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub> enthalten sehr ähnliche Käfige. Beide besitzen keine direkten Kontakte zwischen Anionen und Kationen und auch die Anzahl der Solvatmoleküle ist identisch. Trotzdem packen sich die Ge<sub>5</sub><sup>2-</sup> Käfige in beiden Verbindungen unterschiedlich. Da keine Mischbesetzung vorliegt, sind die Komplexe aus Rubidiumkationen und Kryptand [2.2.2] generell voluminöser als diejenigen mit Kaliumkationen in ihrer Mitte. Die Art der Packung um das Pentagermanidanion, welches nun im Vergleich zum kationischen Komplex nochmals kleiner ist, muss sich also ändern. Als Möglichkeit ergibt sich eine Verzerrung, wie sie in Abbildung 4.4.2 in Aufsicht auf die *bc*-Ebene der Elementarzelle gezeigt ist. Das Packungsmuster weist in der *bc*-Ebene die Form einer Welle auf, wobei die drei mittleren Käfige in einem Tal, die zwei Käfige links und rechts davon auf einem Wellenberg sind. Die Abstände zwischen den Mittelpunkten der Polyeder weichen stark voneinander ab.

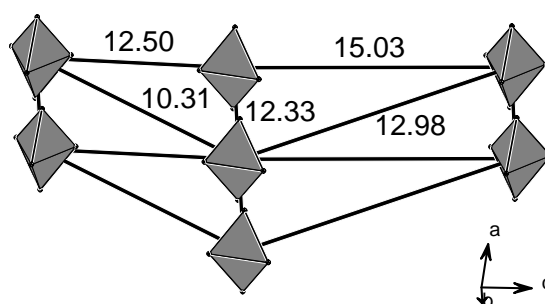


Abbildung 4.4.2: Anordnung der Nonagermanidkäfige der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2\text{Ge}_5 \cdot 4 \text{NH}_3$  in perspektivischer Sicht auf die  $bc$ -Ebene. Die eingezeichneten Linien zwischen den Polyedermittelpunkten entsprechen keinen Wechselwirkungen.

Abbildung 4.4.3 zeigt den Blick auf die  $ac$ -Ebene, in der zwei der wellenförmigen Ebenen übereinander dargestellt sind. Der Abstand zwischen den beiden Ebenen beträgt  $11.31 \text{ \AA}$ . Da der Großteil der Abstände zwischen den Mittelpunkten der Polyeder in der  $bc$ -Ebene deutlich länger ist, als der zwischen den Ebenen, ist eine Einordnung in bekannte Packungsmuster nicht einfach und wird an dieser Stelle auch nicht vorgenommen. Unter Nichtberücksichtigung der wellenförmigen Struktur ist die Packung aber mit der in Abbildung 4.3.3 gezeigten vergleichbar.

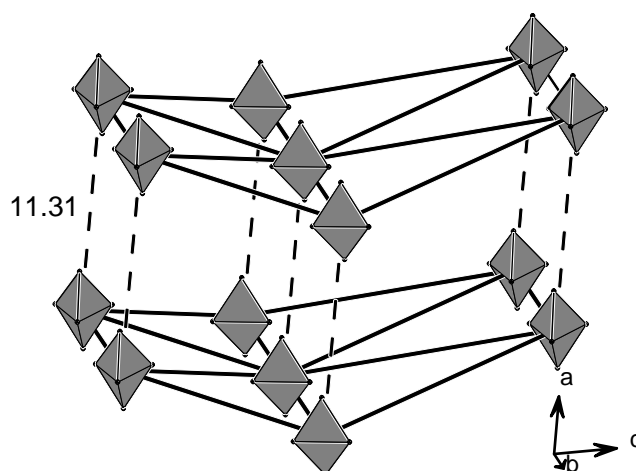


Abbildung 4.4.3: Blick auf die  $ac$ -Ebene im Kristall der Verbindung  $[\text{Rb}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_2\text{Ge}_5 \cdot 4 \text{NH}_3$ .

Die Bindungslängen zwischen den Rubidiumkationen und den Stickstoffatomen der Kryptanden erstrecken sich von  $3.017(5) \text{ \AA}$  bis  $3.039(4) \text{ \AA}$ . Die Bindungen zwischen den Rubidiumkationen und den Sauerstoffatomen der Kryptanden liegen mit  $2.841(4) \text{ \AA}$  bis  $2.930(4) \text{ \AA}$  bei niedrigeren Werten. Eine Auslenkung des Rubidiumkations in eine bevorzugte Richtung ist nicht zu beobachten. Zwischen die Pentagermanidkäfige und die Kryptanden sind Ammoniakmoleküle eingelagert, die jedoch kein Wasserstoffbrücken ausbilden.

#### 4.4.4 Weitere trigonale Bipyramiden

Vergleichbare Fünferkäfige sind in der vierten Hauptgruppe für alle Elemente von Silizium bis Blei bekannt. Ein Si<sub>5</sub><sup>2-</sup> Käfig konnte bereits in der Verbindung [Rb(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Si<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub> <sup>[98]</sup> isoliert werden. Von Germanium ist der in den beiden letzten Abschnitten diskutierte Ge<sub>5</sub><sup>2-</sup> Käfig als anionischer Bestandteil der Verbindungen [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · THF <sup>[35]</sup> und [Na(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[Ge<sub>5</sub>][Ge(OH)<sub>3</sub>] <sup>[36]</sup> bekannt. Über die beiden Fünferkäfige der höheren Homologen Zinn und Blei berichtete *J. D. Corbett*. Ein Sn<sub>5</sub><sup>2-</sup> Käfig findet sich in der Verbindung [Na(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]Sn<sub>5</sub>, ein Pb<sub>5</sub><sup>2-</sup> Käfig in der Verbindung [Na(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Pb<sub>5</sub> <sup>[99]</sup>. Bei letzteren handelt es sich um solvatrei kristallisierende Verbindungen. Allen Verbindungen gemeinsam ist die vorherige Extraktion einer binären Phase aus einem Alkalimetall und dem entsprechenden Element der vierten Hauptgruppe mit einem geeigneten Lösungsmittel. Als binäre Phase wurden hierbei mit Ausnahme der Siliziumverbindung stärker reduzierte Phasen wie KGe<sub>1.67</sub>, NaSn<sub>(1-1.7)</sub> und NaPb<sub>(1.7-2)</sub> verwendet, als es für die Darstellung von Verbindungen mit Nonagermanidkäfigen üblich ist. Hierzu finden, von wenigen Ausnahmen abgesehen <sup>[6]</sup>, vornehmlich die weniger stark reduzierten Eduktphasen KGe<sub>2.25</sub> oder KGe<sub>4</sub> Verwendung <sup>[48]</sup>. Hierin bestätigt sich das Prinzip, dass sich aus den stärker reduzierten Phasen kleinere Käfige bilden. Für die Darstellung der Siliziumverbindung diente die Phase Rb<sub>12</sub>Si<sub>17</sub> als Ausgangsverbindung.

Die in Kapitel 4.3 beschriebene Verbindung [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub> kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe *P1* (Nr. 1). Die gleiche Raumgruppe wurde auch bei den Verbindungen [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · THF <sup>[35]</sup> und [Rb(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Si<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub> <sup>[98]</sup> beobachtet. Die in Kapitel 4.4 beschriebene Verbindung [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub> kristallisiert in der Raumgruppe *P1̄* (Nr. 2). Das in der Literatur beschriebene Ge<sub>5</sub><sup>2-</sup>-Anion wird, wie auch die beiden eigenen Verbindungen, der Punktgruppe *D<sub>3h</sub>* zugeordnet, obwohl deren Schwerpunkte auf einer Punktlage mit niedriger Symmetrie liegen. In der Verbindung [Na(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[Ge<sub>5</sub>][Ge(OH)<sub>3</sub>] <sup>[36]</sup> liegt hingegen ein Ge<sub>5</sub><sup>2-</sup> Anion vor, das in der Raumgruppe *P6<sub>3</sub>/m* (Nr. 176) kristallisiert und auch kristallographisch die Punktgruppe *D<sub>3h</sub>* besitzt. Die entsprechende Zinnverbindung kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe *P3c1* (Nr. 158) und die Bleiverbindung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *P3̄c1* (Nr. 165) <sup>[99]</sup>. Der Pb<sub>5</sub><sup>2-</sup> Käfig besitzt folglich kristallographische *D<sub>3h</sub>*-Symmetrie, der Sn<sub>5</sub><sup>2-</sup> Käfig nur die Punktgruppe *C<sub>3v</sub>*. Vor allem die leichteren Fünferkäfige der vierten Hauptgruppe kristallisieren offensichtlich eher mit niedrigerer Symmetrie.

Über die vierte Hauptgruppe hinaus existiert eine Reihe von Verbindungen, die isoelektronische *closo*-Käfige aus fünf Atomen in Form trigonaler Bipyramiden enthalten. So findet man das Anion Tl<sub>5</sub><sup>7-</sup> in den Verbindungen Na<sub>2</sub>K<sub>21</sub>Tl<sub>19</sub> <sup>[100]</sup> sowie Na<sub>23</sub>K<sub>9</sub>Tl<sub>15.3</sub> <sup>[101]</sup>. Außerdem kennt man das Bi<sub>5</sub><sup>3+</sup> Kation in Lösung sowie in festem Zustand, wie beispielsweise in der Verbindung Bi<sub>5</sub>(GaCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub> <sup>[102]</sup>.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

### 5.1 Germanidkäfige

Eine Zusammenstellung aller im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Germanidkäfige findet sich in Tabelle 5.1.1. Alle wurden durch Extraktion von Festkörperphasen und anschließende Kristallisation der Germanidkäfige mit geeigneten Gegenionen isoliert. Erwartungsgemäß konnten aus diesen Lösungen nur Käfige isoliert werden, deren negative Ladung an jedem einzelnen Käfigatom nicht zu groß ist. Dabei handelt es sich hauptsächlich um die Nonagermanidkäfige  $\text{Ge}_9^{3-}$  und  $\text{Ge}_9^{4-}$ . In zwei Fällen konnte auch der seltener auftretende Pentagermanidkäfig  $\text{Ge}_5^{2-}$  isoliert werden. Die Art der Verbindungen erstreckt sich von den seltener auftretenden Solvaten über Verbindungen, die Kronenether enthalten, bis zu Verbindungen, die mit Kryptanden zur Kristallisation gebracht wurden. Die  $\text{Ge}_9^{4-}$  Käfige treten hauptsächlich in den Solvaten (2.1-2.3) auf. Der kleine Radius der Kationen ohne umgebende Kronenether oder Kryptanden ermöglicht die Packung einer erhöhten Anzahl von Kationen um das Anion. Sind nicht alle Kationen von Kronenethern umgeben, wie es in Verbindung 3.5 der Fall ist, gelingt ebenfalls die Isolierung von  $\text{Ge}_9^{4-}$  Käfigen. Dies scheint auch bei der in Kapitel 3.6 beschriebenen Verbindung der Fall zu sein, die aufgrund schlechter Verfeinerung nicht in die Zusammenfassung aufgenommen wurde. Die Stabilisierung des  $\text{Ge}_{18}^{6-}$  Dimers in der Verbindung 2.4 scheint die Folge der größeren Cäsiumkationen zu sein. Die  $\text{Ge}_9^{3-}$ -Käfige resultieren aus der Unmöglichkeit, mehr als drei Komplexe aus Alkalimetallkationen und Kronenethern oder Kryptanden um einen Nonagermanidkäfig zu packen. Wie aus der Beschreibung der Koordination der Germanidkäfige durch die Alkalimetallkationen ersichtlich, vollzieht sich ein Übergang von noch stark ausgeprägter intermetallischer Koordination in den Solvaten bis hin zu den Verbindungen mit Kryptanden, die vornehmlich ionisch gebunden sind.

Die Verbindungen sind in Tabelle 5.1.1 mit ihren wesentlichen Parametern zusammengestellt, wie sie in der Literatur zur Charakterisierung von Nonagermanidkäfigen verwendet werden. Die Bedeutung der Parameter und ihrer Abkürzungen wurde ausführlich in Kapitel 1.3.4 vorgestellt. Dabei wird die Liste um die beiden Diederwinkel  $\alpha_4$  und  $\alpha_5$  ergänzt, die für die Bestimmung der Punktgruppe eines Käfigs von Vorteil sind. Die für sich alleine genommen weniger aussagekräftigen Prismenhöhen  $h_x$  ( $x = 1-3$ ) werden aufgrund der Vergleichbarkeit mit anderen Verbindungen mit aufgenommen und auf den kleinsten Wert mit 2.78 Å skaliert. Die Diederwinkel  $\gamma$  werden weggelassen. Die Zuordnung eines Käfigs zu einer bestimmten Punktgruppe wird in zwei Spalten unterteilt. In der einen befindet sich die exakte kristallographische Punktgruppe, in der anderen die angenäherte Punktgruppe, wie sie auf Basis der zahlreichen Parameter festgelegt wurde. Vor allem für praktische Anwendungen ist der Verlauf der kürzesten Abstände der Käfige untereinander interessant und wurde ebenfalls mit in die Liste aufgenommen.

Nr.	Verbindung	GBE <sup>d</sup>	$h_1^a$	$h_2^a$	$h_3^a$	$h/e$	$\alpha_1^b$	$\alpha_2^b$	$\alpha_3^b$	$\alpha_4^b$	$\alpha_5^b$	$d/d_2$	Abst. <sup>f</sup>	$\approx$ PG	PG
2.1	$K_4Ge_9 \cdot 9 NH_3$	22	1.32	1.01	1.05	1.16	0	32	31	31	32	1.0	4.55	$C_{4v}$	$C_s$
2.2	$K_5Ge_9(OH) \cdot 8 NH_3$	22	1.27	1.05	1.04	1.18	4	28	27	34	34	1.07	5.14	$C_{2v}$	$C_s$
2.3	$[Rb_4][K_{0.2}Rb_{0.8}][[(Ge_9)(OH) \cdot 8 NH_3]$	22	1.28	1.04	1.04	1.17	3	28	27	33	33	1.05	5.55	$C_{2v}$	$C_s$
2.4	$Cs_6Ge_{18} \cdot 4 NH_3^e$	21	1.18	1.03	1.01	1.12	2	25	23	41	28	1.21	4.66	$C_s$	$C_1$
3.1a	$[K(C_{12}H_2O_6)]_3Ge_9 \cdot 4 NH_3$ (A)	21	1.40	1.03	1.03	1.14	1	35	26	29	27	0.92		$C_s$	$C_1$
3.1b	$[K(C_{12}H_2O_6)]_3Ge_9 \cdot 4 NH_3$ (B)	21	1.04	1.22	1.26	1.22	32	11	17	54	53	1.45		$C_s$	$C_1$
3.2	$[K(C_{12}H_2O_6)][Rb(C_{12}H_2O_6)]_2Ge_9 \cdot 6 NH_3$	21	1.24	1.00	1.00	1.11	4	29	28	25	38	1.13	7.35	$C_s$	$C_1$
3.3	$[Rb(C_{12}H_2O_6)]_3Ge_9 \cdot 9 NH_3$	21	1.15	1.03	1.01	1.10	7	26	22	41	31	1.26	8.20	$C_1$	$C_1$
3.4	$[Cs(C_{12}H_2O_6)]_3Ge_9 \cdot 6 NH_3$	21	1.21	1.00	1.00	1.10	0	26	28	36	30	1.18	8.37	$C_s$	$C_1$
3.5	$[K(C_{20}H_2O_6)]_2K_2Ge_9 \cdot 11 NH_3$	22	1.04	1.17	1.17	1.18	26	17	17	51	50	1.44	6.39	$C_{2v}$	$C_s$
4.1	$[K(C_{18}H_3N_2O_6)]_3Ge_9 \cdot 8 NH_3$	21	1.24	1.03	1.02	1.14	1	26	27	28	37	1.11	9.13	$C_s$	$C_1$
4.2	$[K_{0.4}Rb_{0.6}(C_{18}H_3N_2O_6)]_3Ge_9 \cdot 8 NH_3$	21	1.13	1.03	1.03	1.10	12	22	22	39	36	1.30	9.17	$C_{2v}$	$C_1$
4.3	$[K(C_{18}H_3N_2O_6)]_2Ge_3 \cdot 4 NH_3$	12											7.43	$D_{3h}$	$C_1$
4.4	$[Rb(C_{18}H_3N_2O_6)]_2Ge_9 \cdot 4 NH_3$	12											7.44	$D_{3h}$	$C_1$

Tabelle 5.1.1: Zusammenstellung aller in dieser Arbeit beschriebenen Germanidkäfige. <sup>a</sup> skaliert auf 2.78 Å <sup>b</sup> 1/° <sup>c</sup> bezogen auf 1 Käfig <sup>d</sup> Gerüstbindungselektronen <sup>e</sup> PG  $\equiv$  Punktgruppe <sup>f</sup> 1/Å.

Die Betrachtung der kristallographischen Punktgruppe zeigt, dass nur die  $\text{Ge}_9^{4-}$ -Käfige mit 22 Gerüstbindungselektronen (2.1-2.3 und 3.5) in der Punktgruppe  $C_s$ , alle anderen Nonagermanidkäfige  $\text{Ge}_9^{3-}$  mit 21 Gerüstbindungselektronen (GBE) in der Punktgruppe  $C_1$  kristallisieren. Die Käfige mit 22 GBE kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem, die mit 21 GBE im triklinen oder monoklinen. Da in diesen Raumgruppen aber teilweise auch höhersymmetrische kristallographische Punktlagen vorhanden sind, scheint dieses Phänomen eher Zufall zu sein. Viele Verbindungen lassen sich allerdings angenähert einer höheren Punktgruppe zuordnen, als es ihrer kristallographischen entspricht. Die Nonagermanidkäfige mit kristallographischer Punktgruppe  $C_s$  lassen sich alle angenähert mit  $C_{2v}$  (2.3, 2.3 und 3.5) oder sogar  $C_{4v}$  (2.1) beschreiben. Die Nonagermanidkäfige mit der Punktgruppe  $C_1$  weisen in vielen Fällen angenähert die höhere Punktgruppe  $C_s$  (2.4, 3.1a/b, 3.2, 3.4, 4.1) oder  $C_{2v}$  auf (4.2). Letzteres ist vor allem in den Verbindungen der Fall, bei denen aufgrund der Kationen mehr Freiheitsgrade bei der Packung möglich sind, wie es in den Verbindungen mit zwei verschiedenen Alkalimetallkationen der Fall ist (3.2, 4.2). Besonders hervorzuheben sind in dieser Aufstellung die Verbindungen 4.3 und 4.4, die  $\text{Ge}_5^{2-}$  Käfige enthalten. Obwohl die beiden  $\text{Ge}_5^{2-}$ -Anionen kristallographisch die Punktgruppe  $C_1$  aufweisen, lassen sie sich sehr gut der deutlich höher symmetrischen Punktgruppe  $D_{3h}$  zuordnen. Das kann unter Umständen damit zusammenhängen, dass es sich hierbei um *closo*-Käfige handelt, während es sich bei den Nonagermanidkäfigen durchwegs um *nido*-Käfige mit noch teilweise ungleichmäßig besetztem HOMO handelt. Für die Einordnung der Nonatetreliid-Käfige wird in der Literatur ein Schema vorgestellt, welches die möglichen Verzerrungen eines Nonagermanidkäfiges systematisiert [48;66]. Zusätzlich werden die bis dahin bekannten Käfige der Literatur zusammengefasst, die dort vornehmlich nach den Parametern  $h_x$  ( $x = 1-3$ ),  $\alpha_x$  ( $x = 1-3$ ) und  $d_1/d_2$  charakterisiert wurden. Eine Untersuchung einzelner Atomabstände oder der wichtigsten Winkel zwischen einzelnen Atomen auf Konformität mit den angenommenen Symmetrieelementen findet bisher keine Erwähnung. Nur nach diesem Schema würden die Nonagermanidkäfige einiger Verbindungen einer zu hochsymmetrischen angenäherten Punktgruppe zugeordnet werden (2.4, 3.2, 3.4, 4.1). In diesen Verbindungen weichen vor allem die in dieser Arbeit zusätzlich eingeführten Winkel  $\alpha_4$  und  $\alpha_5$  stark in ihren Beträgen voneinander ab und sind mit einer  $C_2$ -Achse nicht in Einklang zu bringen. Da eine Bestimmung einer angenäherten Punktgruppe im Vergleich zur kristallographisch festgelegten Punktgruppe sowieso nicht exakt und teilweise auch ungenau ist, sollten wenigstens an dieser Stelle nicht zu viele weitere Ungenauigkeiten eingebaut werden.

Im Gegensatz zu zahlreichen Käfigen, die in der Literatur beschrieben werden, besitzen die hier beschriebenen Käfige geringe Symmetrie, obwohl die Raumgruppen, in denen die Käfige der Literatur kristallisieren häufig auch nur triklin oder monoklin sind. In diesen Raumgruppen können die Käfige kristallographisch keine höhere Punktgruppe als  $C_s$  einnehmen. So wurde beispielsweise der als  $\text{Ge}_9^{4-}$  bezeichnete Käfig in der triklin kristallisierenden Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_6(\text{Ge}_9\text{Ge}_9) \cdot 2.5 \text{ en}$  [6] der Punktgruppe  $C_{4v}$  zugeordnet. Eine

Betrachtung der Atomabstände innerhalb der überkappten Vierecksfläche weist aber teilweise um 8 Prozent voneinander abweichende Beträge auf, die darauf hindeuten, dass der Käfig unter Umständen eine Verzerrung aufweist, die anhand der zusätzlichen Winkel  $\alpha_4$  und  $\alpha_5$  oder genauerer Betrachtung der Atomabstände aufgefallen wäre. Die Bestimmung der angenäherten Punktgruppe ist auch mit einem erweiterten Satz an charakterisierenden Parametern und einer zusätzlichen Betrachtung der wichtigsten Atomabstände und -winkel innerhalb der Käfige sehr kompliziert und müsste eigentlich mit Hilfe von Computerprogrammen vorgenommen werden. Zusätzlich ist es schwierig zu entscheiden, ab wann eine Abweichung vom idealen Wert noch hinnehmbar ist. Für die Prismenhöhen existiert in der Literatur ein Wert von 5 % Abweichung <sup>[48]</sup>. Für die Diederwinkel  $\alpha_x$  ( $x = 1-5$ ) ist das vor allem bei kleinen Beträgen ein zu geringer Wert.

Fast allen Nonagermanidkäfigen gemein ist der Befund, dass bei den drei Prismenhöhen  $h_1$ ,  $h_2$  und  $h_3$  die Höhe  $h_1$  bei einem höheren Wert liegt, als die anderen beiden. Nur in zwei Fällen (**3.1b**, **3.5**) liegt  $h_1$ , die eine der Diagonalen der nicht überkappten Grundfläche darstellt, bei niedrigeren Werten. In einer systematischen Aufstellung aller Verzerrungen innerhalb solcher Käfige in einem Übersichtsartikel von *T. F. Fässler* finden sich zwei mögliche Polyeder mit dort angegebener  $C_{2v}$ -Symmetrie, in denen jeweils eine der beiden Möglichkeiten verwirklicht ist <sup>[48]</sup>. Auch in einer weiteren Betrachtungsweise, alle Nonagermanidkäfige von einem dreifach überkappten, trigonalen Prisma abzuleiten, bei denen dann ein, zwei oder drei der Prismenhöhen verlängert sind, finden sich beide der hier beschriebenen Zustände verwirklicht <sup>[67]</sup>. Zusätzlich sind in den beiden Fällen **3.1b** und **3.5** auch die Winkel  $\alpha_1$  deutlich größer als die Winkel  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$ , die Winkel  $\alpha_4$  und  $\alpha_5$  stärker gegeneinander verkippt und das Diagonalenverhältnis  $d_1/d_2$  viel höher als in den anderen Nonagermanidkäfigen. Die beiden Verbindungen weisen mit 1.18 (**3.5**) und 1.22 (**3.1b**) die größten  $h/e$  Verhältnisse auf, weshalb sie eigentlich näher an der Punktgruppe  $C_{4v}$  liegen sollten. Grund dafür ist aber die Tatsache, dass in die Berechnung zwei große Beträge für  $h$  und nicht nur einer eingeht. Das  $h/e$  Verhältnis besitzt also in dieser Hinsicht eine geringe Aussagekraft. Es muss aber noch einmal darauf hingewiesen werden, dass das Polyeder **3.1b** eine Sorte von Splitlagen einer Verbindung ohne berücksichtigte Überstruktur beschreibt. In allen anderen Nonagermanidkäfigen ist die nicht überkappte Grundfläche meist nur wenig von einer Ebene weg verzerrt, was darauf schließen lässt, dass sich die Punktgruppe doch eher von einem einfach überkappten, quadratischen Antiprisma mit  $C_{4v}$ -Symmetrie ableitet. Auffallend für alle Nonagermanidkäfige, in dieser Aufstellung aber nicht gesondert aufgeführt, ist die in den meisten Fällen geringe Abweichung der überkappten Vierecksfläche von einer Ebene. Die letzten beiden Befunde sind alle gut mit den  $h/e$  Verhältnissen zwischen 1.10 und 1.17 vereinbar, wobei der Wert nichts darüber aussagt, ob eine der Verbindungen jetzt eher die Punktgruppe  $C_1$ ,  $C_s$ ,  $C_{2v}$  oder  $C_{4v}$  aufweist. Die Unterschiede zwischen den Polyedern sind teilweise so verschiedenartig, dass die Entscheidung darüber, ob sich das vorliegende Polyeder nun von einem einfach überkappten, quadratischen Antiprisma oder einem dreifach



überkappten, trigonalen Prisma ableitet häufig nicht möglich ist. In einem Fall würde ein Elektron aus dem HOMO entfernt, im anderen Fall das LUMO mit einem weiteren Elektron besetzt werden

Die kürzesten Abstände zwischen zwei Nonagermanidkäfigen weisen beim Übergang von den Solvaten über die Kronenether- bis zu den Kryptand-Verbindungen steigende Werte auf, wobei die steigende Tendenz einmal von der Verbindung **3.5** durchbrochen wird, die trotz eines sterisch anspruchsvollen Liganden kürzere Abstände zwischen einzelnen Nonagermanidkäfigen zulässt. Allerdings sind, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, innerhalb der Kristallstruktur verschiedene Abstände zwischen einzelnen Bereichen zu unterscheiden. Alle beobachteten Abstände sind aber viel größer als die intramolekularen Bindungen innerhalb der Germanidkäfige.

Die beschriebenen Verbindungen passen in das Bild welches sich aus den Wade-Regeln<sup>[64]</sup> ergibt. Die 22-Elektronen-Käfige besitzen hohe Symmetrie, wenngleich in der Regel nicht die höchst mögliche der Punktgruppe  $C_{4v}$ . Die Käfige mit 21 Gerüstbindungselektronen weisen niedrigere Symmetrie auf. Im Vergleich zu den Festkörperphasen kristallisieren die Solvate in niedriger symmetrischen Raumgruppen. Hingegen kristallisieren beispielsweise das  $K_4Ge_9$  in der Raumgruppe  $R3c$  (Nr. 161)<sup>[13]</sup> oder  $Cs_4Ge_9$  in  $P4_1$  (Nr. 76), wobei die kristallographische Punktgruppe der Nonagermanidkäfige nicht unbedingt höher ist. Da sich die angenäherten Punktgruppen der 21-Elektronen-Käfige von  $C_1$  (**3.3**) über  $C_s$  (**2.4**, **3.1a/b**, **3.2**, **3.4**, **4.1**) bis  $C_{2v}$  (**3.5**, **4.2**) erstrecken, scheinen zusätzlich zu den elektronischen Einflüssen auch die Möglichkeiten einer stabilen Packung einen Einfluss auf die Symmetrie der Nonagermanidkäfige auszuüben. So weisen gerade die letzten beiden Verbindungen mit zwei verschiedenen Sorten an Alkalimetallen die symmetrischsten Polyeder auf.

Die beste und übersichtlichste Weise der Beschreibung der Verzerrungen der Nonagermanidkäfige scheint die von *S. C. Sevov* eingeführte zu sein, in der alle Polyeder ausgehend von dreifach überkappten, trigonalen Prismen beschrieben werden, bei denen keine, eine, zwei oder alle drei Prismenkanten verlängert sind<sup>[67]</sup>. Eine ausführlichere Beschreibung potentieller Zwischenstufen und Umwandlungswege ist höchstens für Untersuchungen interessant, bei denen die fluktuativen Eigenschaften der Käfige eine Rolle spielen.

## 5.2 Ausblick

Nonagermanidkäfige zeigen eine vielseitige Reaktivität, die sich in Oxidationsreaktionen, nukleophilen Additionen und Reaktionen mit Übergangsmetallen zeigt. Der Einstieg über die Extraktion vorher in Festkörpersynthesen hergestellter Alkalimetallgermanide stellt dabei die Methode der Wahl dar. Während zur Herstellung der Festkörperphasen in der Regel Niob- oder Tantal-Ampullen verwendet werden, die eine phasenreine Darstellung der gewünschten Verbindungen ermöglichen, wurden in dieser Arbeit die gewünschten Verbindungen bei niedrigeren Temperaturen in Duran-, Quarzglas- oder Edelstahllampullen hergestellt. Zahlreiche der in der Literatur dargestellten vor allem oxidierten Nonagermanidkäfige wurden nur durch Zugabe von Kronenether oder Kryptanden dargestellt. Die Art des Kronenethers oder des Kryptanden stellt dabei einen ebenso wichtigen Faktor dar<sup>[56]</sup> wie deren Verhältnis zu der eingesetzten Eduktphase. Aufgrund schlechter Reproduzierbarkeit der hergestellten Eduktphase, großer Mengen an unumgesetztem Germanium und eines mehrphasigen Gemisches ist eine Einstellung auf ein optimales Verhältnis sowie der optimalen Menge an zugesetztem Lösungsmittel bei der Herstellung nicht möglich. Zusätzlich stellen das Lösungsmittel Ammoniak und die dafür notwendigen Glasgeräte engere Grenzen bezüglich einer zahlenmäßigen und systematischen Ausweitung derartiger Versuche. Da bei zahlreichen Reaktionen von Nonagermanidkäfigen sehr große Spezies entstehen, kann eine stärkere Fokussierung auf Kryptanden oder Kronenether im Vergleich zu Solvaten eventuell eine Isolierung einiger interessanter Anionen erreichen.

Interessant erscheint auch der Einbau weiterer Alkalimetalle wie Lithium, dessen binäre Eduktphasen sich in keinem der in dieser Arbeit verwendeten Tiegelmaterialien herstellen ließen, oder des Cäsiums, dessen binäre Phasen mit Germanium in Ammoniak unlöslich sind. Dabei wurde versucht, ternäre Eduktphasen mit Beimengungen besser löslicher Alkalimetalle wie  $\text{K}_2\text{Cs}_2\text{Ge}_9$  herzustellen, was im Falle des  $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$  (Kapitel 3.4) auch gelang. Im Falle von  $\text{Na}_2\text{Cs}_2\text{Ge}_9$  konnte ein Kristall der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{Cs}_{13}(\text{Ge}_9)_4 \cdot x \text{NH}_3$  isoliert, wegen der schlechten Qualität des Kristalls aber nicht gut verfeinert werden. Damit in solchen Fällen nur das gewünschte Kation kristallisiert, besteht die Möglichkeit der Herstellung ternärer Phasen mit gut löslichen, aber schlechter kristallisierenden Alkalimetallen, wie beispielsweise  $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ge}_9$ ,  $\text{Na}_2\text{Cs}_2\text{Ge}_9$  oder  $\text{LiNa}_3\text{Ge}_9$ . Solche Versuche führten allerdings noch zu keinem Ergebnis. Es konnte zwar ein Kristall vermessen werden, dessen Struktur in der Verfeinerung  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Kationen enthielt, die Kristalle waren aber zu schlecht, um zu einem befriedigenden Verfeinerungsergebnis zu gelangen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit der Umhalogenierung mit Alkalimetallhalogeniden.

Versuche, unlösliche Phasen mit Hilfe von Extraktoren in Lösung zu bringen, blieben bislang ohne Erfolg. Auch mit der in größeren Mengen durchzuführenden Methode, ammoniakalische Lösungen von Germaniden in abgeschmolzenen Glasampullen bei Raumtemperatur

aufzubewahren, konnte keine der unlöslichen Phasen in Lösung gebracht werden. Allerdings lassen sich auch gut lösliche Phasen bei diesen Versuchen einsetzen. Auf diese Weise könnten durch die höheren Temperaturen interessante Baueinheiten entstehen. In allen Fällen waren die Lösungen gut löslicher Phasen in Ammoniak nach einer Erwärmung in einem Autoklaven auf Temperaturen über der Raumtemperatur vollständig entfärbt. Kristalle waren darin nicht zu finden. Mit hoher Wahrscheinlichkeit war das auf den Kontakt der Reaktanden mit der Innenwand des Autoklaven zurückzuführen. Das Erwärmen von abgeschmolzenen Glasampullen mit ammoniakalischen Lösungen im Autoklaven, bei gleichzeitig genau berechneter Menge an Ammoniak im äußeren Innenraum, der ein Platzen der Ampulle verhindern soll, gestaltete sich schwierig, da die berechneten Mengen nur schwer einzukondensieren waren. Als Alternative könnte noch das gezielte Aufpressen eines inerten Gases in den Innenraum Autoklaven versucht werden, um auf diese Weise das Platzen der abgeschmolzenen Innenampulle zu verhindern.

Für nukleophile Additionen wurden Ansätze im Sinne der in Kapitel beschriebenen 6.1 beschriebenen Präparationstechnik durchgeführt. Dabei wurden beispielsweise die nukleophil zu addierenden Dialkyl- oder Diphenylzinnhalogenide unabhängig von der Metallgermanidphase mit Alkalimetallen reduziert und nach kurzer Zeit mit dieser vereinigt. Dabei kam es unter anderem zur Bildung der in Kapitel 6.1 beschriebenen Verbindung  $[\text{K}_2(\text{NH}_3)_{12}]\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4 \text{NH}_3$  und einer Verbindung der ungefähren Stöchiometrie  $[\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-(\text{NH}_{2/3})-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^{x-}$ , die allerdings wegen schlechter Kristallqualität nicht gut zu verfeinern war. Künftig kann versucht werden, die zu addierende Verbindung direkt zuzugeben, was dann allerdings zu einer teilweisen Oxidation der in Lösung vorhandenen Nonagermanidkäfge führt <sup>[51]</sup>.

Ionenaustauscher wurden mit Tetraorganylammoniumionen beladen. Deren Umsetzung mit den extrahierten Eduktphasen kann die Alkalimetalle in Lösung teilweise durch Tetraorganylammoniumionen ersetzen, die dann mit in den Kristall eingebaut werden. Diese Methode ist bereits bei der Herstellung von ionischen Ozoniden mit Erfolg angewendet worden <sup>[103;104]</sup>. Die Verwendung führte bisher nur zu den im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten Verbindungen  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Br} \cdot \text{NH}_3$  und  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Cl} \cdot \text{NH}_3$ .

Zusätzlich kann versucht werden, in dieses Gebiet durch die Reduktion von Germaniumhalogeniden in Lösung einzusteigen. Dies führt zu „aktiviertem Germanium“, welches dann frisch gefällt leichter reduziert werden kann.

Trotz der Instabilität finden sich für das Gebiet der Zintl Anionen zunehmend praktische Anwendungen, wie die Oberflächenmodifizierung durch topochemische Oxidation von Zintl Anionen <sup>[105]</sup> oder die Darstellung kristalliner Silizium-Nanopartikel durch Reaktion von KSi mit  $\text{SiCl}_4$  <sup>[106]</sup>. Nachdem das Lösungsmittel Ammoniak für technische Anwendungen keinen absoluten Ausschlussgrund darstellt, bleibt die Beschäftigung mit diesen Systemen weiterhin interessant.

## 6 Zusätzliche Verbindungen

### 6.1 $[\text{K}_2(\text{NH}_3)_{12}]\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4 \text{NH}_3$

#### 6.1.1 Darstellung

In einen Schenkel eines H-förmigen Schlenkgefäßes wurden 0.4 g (0.49 mmol)  $\text{K}_4\text{Ge}_9$ , in den anderen Schenkel 0.34 g (0.98 mmol)  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  und 0.09 g (2.3 mmol) Kalium vorgelegt. In letzteren wurde getrockneter Ammoniak einkondensiert. Es bildete sich eine klare, rote Lösung ohne Bodensatz. Nach einstündiger Lagerung bei  $-40^\circ\text{C}$  wurde die Lösung durch eine Glasfritte in den zweiten Schenkel auf das  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  überführt.

Die eingesetzte Phase der nominellen Zusammensetzung  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  wurde durch Zusammenschmelzen der Elemente dargestellt. Dazu wurden 0.4 g (10.23 mmol) Kalium und 1.70 g (23.41 mmol) Germanium in einer Quarzglasampulle vermenget und diese unter Argon abgeschmolzen. Das Gemisch wurde mit  $10^\circ\text{C}$  pro Stunde auf  $650^\circ\text{C}$  aufgeheizt, 120 Stunden auf dieser Temperatur gehalten und anschließend mit  $10^\circ\text{C}$  pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Es entstand ein pulverförmiges, grauschwarzes Produkt.

#### 6.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die erfassten Reflexe wurden zunächst im triklinen Kristallsystem integriert und in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) gelöst. Anschließend wurde der Datensatz mit Hilfe des Programmes PLATON<sup>[80]</sup> in die Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) überführt. Zunächst wurden die Lagen von drei Zinnatomen und eines Kaliumatoms auf den Lagen  $4e$  gefunden. In der darauf folgenden Fouriersynthese konnten die Lagen von 36 Kohlenstoffatomen und acht Stickstoffatomen jeweils auf den Lagen  $4e$  gefunden werden. Die Absorptionskorrektur wurde mit Hilfe der Programmpakete X-Red<sup>[82]</sup> und X-Shape<sup>[84]</sup> durchgeführt. Die Wasserstoffatome an den Phenylgruppen und Teilen der Ammoniakmoleküle wurden mit Hilfe eines „Riding“-Modells geometrisch konstruiert. Die restlichen Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden direkt der Differenzfouriersynthese entnommen.

Summenformel	$[\text{K}_2(\text{NH}_3)_{12}]\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4 \text{NH}_3$
Anzahl gemessener Platten	358
$\varphi$ - Inkrement / $^\circ$	1.0
Belichtungszeit (min.) / Frame	4.0
Messtemperatur / $^\circ\text{C}$	$-150$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
$a$	13.131(1)
$b$	22.056(2)
$c$	17.539(2)
$\beta$ / $^\circ$	119.755(8)

$V / \text{\AA}^3$	4409.8(7)
$Z$	2
$M / \text{g mol}^{-1}$	1988.2
$\rho_c / \text{g cm}^{-3}$	2.086
$F(000)$	1980
$\lambda (\text{Mo-K}\alpha) / \text{\AA}$	0.71073
$\mu (\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	3.570
$\theta$ -Bereich / °	2.01 – 25.90
Completeness to theta (25.84 °) / %	99.0
Gesamtzahl der Reflexe	61315
Zahl der unabhängigen Reflexe	8495
Zahl der Parameter, restraints	470, 0
$R_{\text{int}}$	0.0586
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0297, 0.0588
$R_1, wR_2 (\text{alle Daten})$	0.0338, 0.0570
GooF	1.008
Restelektronendichte / $\text{e \AA}^{-3}$	0.830 / –0.403

Tabelle 6.1.1: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von  $[\text{K}_2(\text{NH}_3)_{12}]\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4 \text{NH}_3$ .

### 6.1.3 Strukturbeschreibung

Eine Formeleinheit der Verbindung besteht aus einem  $\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}^{2-}$  Anion, zwei Kaliumkationen und 16 Molekülen Ammoniak. Das  $\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}^{2-}$  Anion der Verbindung ist in Abbildung 6.1.1 dargestellt. Es besteht aus einer Kette von sechs Zinnatomen, von denen jedes zusätzlich zwei kovalent gebundene Phenylgruppen besitzt.

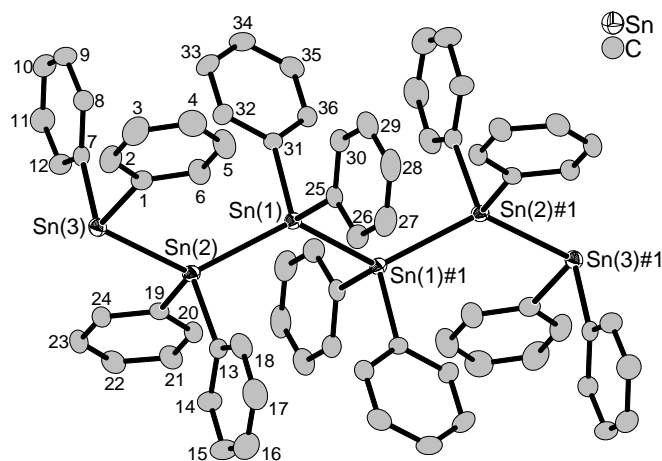


Abbildung 6.1.1: Das  $\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}^{2-}$  Anion in der Verbindung  $[\text{K}_2(\text{NH}_3)_{12}]\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4 \text{NH}_3$  ohne die zugehörigen Wasserstoffatome. Symmetrieop. zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 –1–x, –1–y, –z.

Die asymmetrische Einheit des Anions besteht aus den drei Zinnatomen Sn(1), Sn(2) und Sn(3), sowie sechs Phenylgruppen. Die Zinn-Sechserkette liegt mit dem Mittelpunkt zwischen den Atomen Sn(1) und Sn(1)#1 auf einem Inversionszentrum der Elementarzelle, welches die asymmetrische Einheit ein weiteres Mal erzeugt. Die Atome Sn(1) und Sn(2), sowie die symmetrieäquivalenten Atome sind vierbindig und somit ungeladen. Die jeweils zwei an

jedes Zinnatom gebundenen Phenylringe sind zu denen am benachbarten Zinnatom *trans*-ständig angeordnet. Der mittlere Torsionswinkel zweier an benachbarten Zinnatomen zueinander *trans*-ständig angeordneter Phenylringe beträgt  $175.61^\circ$ . Die Atome Sn(3) und Sn(3)#1 besitzen nur drei Bindungen und weisen aufgrund eines auf ihnen lokalisierten freien Elektronenpaares jeweils eine negative Ladung auf. Die Länge der Bindung zwischen den Atomen Sn(1) und Sn(1)#1 liegt bei  $2.8212(4) \text{ \AA}$ . Als kürzeste der drei Bindungen innerhalb der Kette liegt sie nur geringfügig oberhalb der für elementares  $\alpha$ -Zinn bestimmten Bindungslänge von  $2.810 \text{ \AA}$  <sup>[2]</sup>. Dies ist die Folge des großen Abstandes von den negativ geladenen Atomen Sn(3) und Sn(3)#1. Die Bindungslängen Sn(1)-Sn(2) und Sn(2)-Sn(3) liegen mit  $2.8404(4) \text{ \AA}$  und  $2.8688(4) \text{ \AA}$  bei zunehmend höheren Werten. Letztere liegt bei vergleichbaren Werten wie diejenigen in der Verbindung  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[18\text{-Krone-6}]\}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{Sn}_3\text{Ph}_6)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$  <sup>[107]</sup>. In dieser Verbindung befinden sich innerhalb der kettenförmigen  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  Einheit zwei zu einem endständigen, negativ geladenen Zinnatom ausgebildete Bindungen mit Werten von  $2.8699(8) \text{ \AA}$  und  $2.8719(8) \text{ \AA}$ .

Trotz seiner negativ endständigen Zinnatome Sn(3) und Sn(3)#1, besitzt das Anion keine direkten Kontakte zu Kaliumkationen innerhalb von  $5 \text{ \AA}$ . Die asymmetrische Einheit enthält ein Kaliumkation K(1), sowie acht Moleküle Ammoniak. Sechs dieser Ammoniakmoleküle sind über Ionen-Dipol-Wechselwirkungen mit einem Kaliumkation verbunden. Zwei dieser Einheiten werden dann über die Ammoniakmoleküle N(1) und N(1)#2 verbunden und bilden einen  $[\text{K}_2(\text{NH}_3)_{12}]^{2+}$ -Komplex, wie er in Abbildung 6.1.2 dargestellt ist. Die Abstände zwischen den Kaliumkationen und dem Ammoniak liegen zwischen  $2.934(2) \text{ \AA}$  und  $3.087(3) \text{ \AA}$ , wobei der höchste Wert bei den überbrückenden Kontakten zwischen K(1) und N(1) vorliegt. Die restlichen zwei Ammoniakmoleküle der asymmetrischen Einheit besitzen keine direkten Kontakte zu Kaliumkationen.

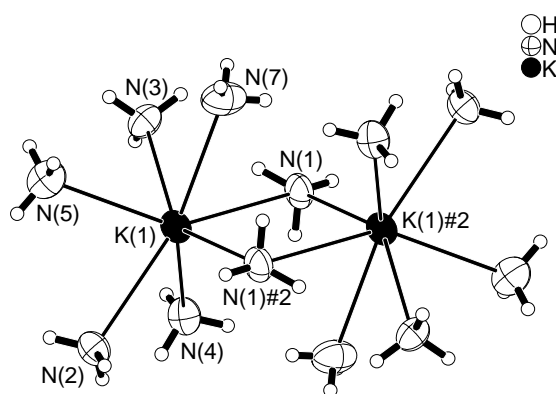


Abbildung 6.1.2: Koordination der Kaliumkationen durch die Ammoniakmoleküle in der Verbindung  $[\text{K}_2(\text{NH}_3)_{12}]\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4 \text{NH}_3$ . Symmetrieoperation z. Erzeugung äquivalenter Atome: #2  $-1-x, -y, -z$ .

Die beiden Einheiten  $\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}^{2-}$  und  $[\text{K}(\text{NH}_3)_{12}]^{2+}$  packen sich nach dem Prinzip einer NaCl-Struktur, wobei aufgrund der nicht kubischen Metrik starke Verzerrungen vorliegen. Ein Ausschnitt der über Kanten verknüpften Oktaeder ist in Abbildung 6.1.3 dargestellt. Darin

sind lediglich die Schweratome Kalium und Zinn dargestellt. Die Zinnketten befinden sich darin mit ihren Mittelpunkten zwischen den zentralen Zinnatomen auf Inversionszentren der Elementarzelle. Die oktaedrische Umgebung wird durch die  $[\text{K}(\text{NH}_3)_{12}]^{2+}$ -Einheiten gebildet, die hier auch nur mit ihren beiden Kaliumkationen dargestellt sind. Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt eines Oktaeders zu seinen Ecken innerhalb der Vierecksebene beträgt 8.769(1) Å und zu den überkappenden Ecken 11.620(7) Å.

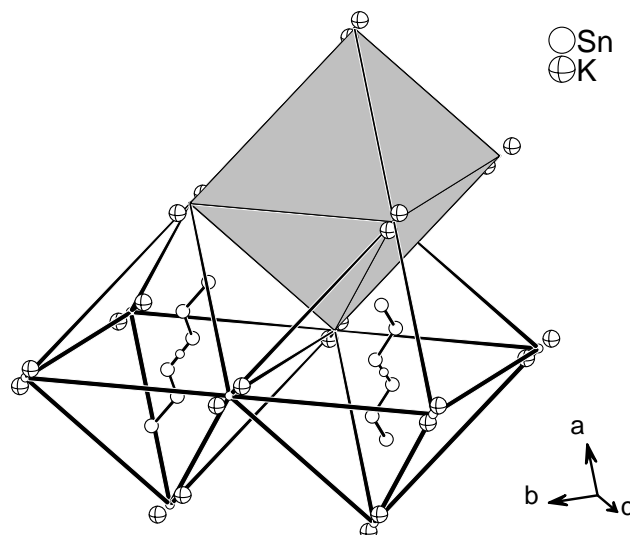


Abbildung 6.1.3: Packung der  $\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}^{2-}$  und  $[\text{K}_2(\text{NH}_3)_{12}]^{2+}$  Einheiten im Prinzip kantenverknüpfter Oktaeder. Darstellung der Schweratome. Schwingungsellipsoide mit 70 % Wahrscheinlichkeit.

Anstelle von Wechselwirkungen zu Kaliumkationen, bilden die endständigen, negativ geladenen Zinnatome Sn(3) und Sn(3)#1 Kontakte zu Wasserstoffatomen benachbarter Ammoniakmoleküle aus, wie es in Abbildung 6.1.4 dargestellt ist. In der Abbildung sind nur die Wasserstoffbrücken des Atoms Sn(3) dargestellt. Über die Atome Sn(3)#1, N(2)#4 und N(1)#3 hinweg werden die Einheiten zu eindimensionalen Ketten verknüpft.

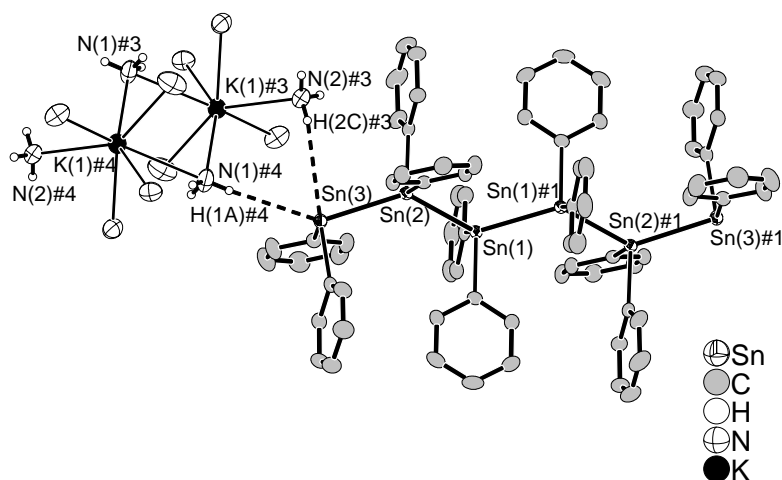


Abbildung 6.1.4: Ausbildung von Stickstoff-Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung  $[\text{K}_2(\text{NH}_3)_{12}]\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4 \text{NH}_3$ .

Die entsprechenden Atomabstände sind in Tabelle 6.1.2 aufgelistet. Dabei wirken die Atome N(2)#3 und N(1)#4 als Protonendonator, das Atom Sn(3) als Protonenakzeptor. Die „van-der-Waals“-Radien von Zinn und Wasserstoff betragen 2.16 Å und 1.2 Å <sup>[89;90]</sup>, was einer Summe von 3.36 Å entspricht. Der Abstand H(2C)#3-Sn(3) ist mit 3.26(1) Å lediglich um 3 % verkürzt. Auch der sehr weit von 180 ° entfernte Winkel N(2)#3-H(2C)#3-Sn(3) von 139.3(1) ° deutet auf eine sehr schwache Wasserstoffbrückenbindung hin. Die zweite Bindung zwischen H(1A)#4 und Sn(3) besitzt eine Verkürzung von 8 % gegenüber dem „van-der-Waals“-Radius. Die Verkürzung ist etwas größer und auch der dazugehörige von den Atomen N(1)#4, H(1A)#4 und Sn(3) eingeschlossene Winkel deutet mit 175.1(3) ° auf eine merklich linearere und stärkere Wasserstoffbrücke hin. Bei diesen Betrachtungen ist jedoch zu beachten, dass die entsprechenden Wasserstoffatome geometrisch konstruiert wurden.

D-H ··· A	d(D-H) / Å	d(H···A) / Å	d(D···A) / Å	< (DHA) / °
N(2)#3-H(2C)#3 ··· Sn(3)	0.89(1)	3.26(1)	3.968(2)	139.3(1)
N(1)#4-H(1A)#4 ··· Sn(3)	0.83(4)	3.09(4)	3.922(3)	175.1(3)

Tabelle 6.1.2: Wasserstoffbrücken zwischen endständigen Zinnatomen und Ammoniak in der Verbindung  $[\text{K}_2(\text{NH}_3)_{12}]\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4 \text{NH}_3$ .

### 6.1.4 Diskussion

In der Chemie der phenylsubstituierten Zintl-Anionen des Zinns stellt das hier beschriebene kettenförmige  $\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}^{2-}$  das bisher bezüglich seiner Länge größte beobachtete Anion dar. Ein Anion dieser Sorte wurde erstmalig von *H. Jacobs* in der Verbindung  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  <sup>[108]</sup> beobachtet. Es enthält ein dimeres  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$ -Anion, wie es auch in der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  <sup>[109]</sup> gefunden wurde. Zusammen mit der Verbindung  $\{\text{Li}(\text{NH}_3)_4\}_2[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6]\}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{Sn}_3\text{Ph}_6)_2 \cdot 4 \text{NH}_3$  <sup>[107]</sup>, die ein kettenförmiges  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$ -Anion enthält, sind somit Ketten mit einer Anzahl von zwei, drei und sechs Zinnatomen bekannt. Zusätzlich zu den Ketten konnte bisher auch ein ringförmiges Anion  $\text{Sn}_4\text{Ph}_4^{4-}$  in der Verbindung  $\text{Cs}_6[\text{Sn}_4\text{Ph}_4](\text{NH}_2)_2 \cdot 8 \text{NH}_3$  <sup>[109]</sup> isoliert werden. Die nicht substituierten Polyanionen des Zinns weisen aufgrund ihrer Stellung im Periodensystem hohe Ladungen auf. Daher können Anionen wie  $\text{Sn}_5^{12-}$  bisher nur in Festkörperverbindungen wie  $\text{Ca}_{31}\text{Sn}_{20}$  <sup>[110]</sup>, nicht aber in Lösung oder Solvaten, isoliert werden. An das Zinnatom gebundene organische Reste führen zur Reduktion der negativen Ladung und zur Isolierbarkeit ausgedehnter Polyanionen von Zinn in Lösung und in Form von Solvaten. Diese Chemie wurde auch auf die schwereren Homologen der fünften Hauptgruppe angewandt und führte zur Isolierung von  $\text{SbPh}_2^-$  in der Verbindung  $[\text{Li}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)_2][\text{SbPh}_2] \cdot 1/3 \text{THF}$  und *catena*- $[\text{Sb}_3\text{Ph}_4]^-$  in der Verbindung  $[\text{Li}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)_2][\text{Sb}_3\text{Ph}_4] \cdot \text{THF}$  <sup>[111]</sup> sowie  $\text{PhSb}_2^{3-}$  in der Verbindung  $[\text{Cs}_6(\text{PhSb}_2)_2] \cdot 11 \text{NH}_3$  <sup>[112]</sup>.



## 6.2 C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> · 2 NH<sub>3</sub>

### 6.2.1 Darstellung

C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> · 2 NH<sub>3</sub> konnte aus dem gleichen Ansatz wie die Verbindung [K(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>3</sub>Ge<sub>9</sub> · 4 NH<sub>3</sub> isoliert werden. Dazu wurden 0.2 g (0.05 mmol) K<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub> mit 0.26 g (0.98 mmol) 18-Krone-6 (1, 4, 7, 10, 13, 16-hexaoxacyclooctadecane) in einem vakuumgetrockneten Schlenkgefäß mit 30 ml getrocknetem Ammoniak versetzt, worauf sich die Lösung dunkelorange färbte. Der Ansatz wurde zwei Monate bei –40 °C gelagert. Neben den dunkelroten Kristallen der Verbindung [K(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>3</sub>Ge<sub>9</sub> · 4 NH<sub>3</sub> waren auch gelbe, plättchenförmige Kristalle vorhanden. Die thermisch relativ stabilen und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle wurden mit Hilfe eines perfluorierten Polyethers am Glasfaden eines Goniometerkopfes befestigt und mit einem Imaging Plate Diffraction System (IPDS) eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Die binäre Phase K<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub> (s. A 2.1 im Anhang) wurde durch Zusammenschmelzen von 0.33 g (8.44 mmol) Kalium und 1.38 g (19.0 mmol) Germanium in einer Quarzglasampulle hergestellt. Das Gemenge wurde mit einer Geschwindigkeit von 10 °C pro Stunde auf 650°C aufgeheizt, 120 Stunden auf dieser Temperatur gehalten und anschließend mit 10 °C pro Stunde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

### 6.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die erfassten Reflexe wurden zunächst im triklinen Kristallsystem integriert und anschließend in der Raumgruppe P $\bar{1}$  (Nr. 2) gelöst. Anschließend wurde der Datensatz mit Hilfe des Programmes PLATON<sup>[80]</sup> in die Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14) überführt. Es wurden drei Sauerstoffatome, sechs Kohlenstoffatome und ein Stickstoffatom gefunden, die sich alle auf den Lagen 4e befinden. Die Absorptionskorrektur wurde mit Hilfe der Programmpakete X-Red<sup>[82]</sup> und X-Shape<sup>[84]</sup> durchgeführt. Die Wasserstoffatome am Kronenether sowie Ammoniak wurden vollständig der Differenzfouriersynthese entnommen. Die Daten der Wasserstoffbrückenbindungen wurden mit Hilfe des Befehles HTAB in SHELXL-97<sup>[79]</sup> bestimmt.

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> · 2 NH <sub>3</sub>
Anzahl gemessener Platten	180
$\varphi$ - Inkrement / °	2.0
Belichtungszeit (min.) / Frame	2.0
Messtemperatur / °C	−150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
<i>a</i>	7.572(4)
<i>b</i>	7.724(4)
<i>c</i>	14.448(7)
$\beta$ / °	91.78(6)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	844.6(7)
<i>Z</i>	2
<i>M</i> / g mol <sup>−1</sup>	298.38
$\rho_c$ / g cm <sup>−3</sup>	2.505
<i>F</i> (000)	736
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0.71073
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>−1</sup>	0.191
$\theta$ -Bereich / °	2.69 - 26.17
Completeness to $\theta$ (26.17 °) / %	96.1
Gesamtzahl der Reflexe	11379
Zahl der unabhängigen Reflexe	1626
Zahl der Parameter, Restraints	151, 0
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1545
<i>R</i> <sub>I</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0428 , 0.0894
<i>R</i> <sub>I</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0806, 0.01088
GooF	0.951
Restelektronendichte / e Å <sup>−3</sup>	0.188 / −0.194

Tabelle 6.2.1: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> · 2 NH<sub>3</sub>.

### 6.2.3 Strukturbeschreibung

Eine Formeleinheit der Verbindung besteht aus einem Molekül 18-Krone-6 und zwei Molekülen Ammoniak. Der Kronenether liegt mit seinem Mittelpunkt auf einem Inversionszentrum der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14), wie es in Abbildung 6.2.1 dargestellt ist.

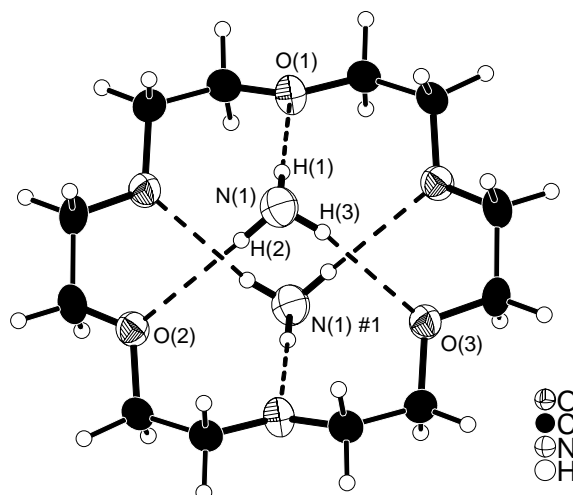


Abbildung 6.2.1: Darstellung einer Formeleinheit der Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> · NH<sub>3</sub>. Symmetrioperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1  $-x$ ,  $2-y$ ,  $-z$ . Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Der Kronenether baut sich aus zwei asymmetrischen Einheiten auf. Ebenso verhält es sich bei den Ammoniakmolekülen, die sich oberhalb sowie unterhalb der Ebene des Kronenethers befinden und aufgrund des Symmetriezentrums kristallographisch zueinander äquivalent sind. Das Ammoniakmolekül bildet über jedes seiner Wasserstoffatome Wasserstoffbrückenbindungen mit den Sauerstoffatomen des Kronenethers aus. Das Ammoniakmolekül N(1) besitzt dabei Kontakte mit den Sauerstoffatomen O(1), O(2) und O(3), während das symmetrieäquivalente Ammoniakmolekül Kontakte zu den anderen drei Sauerstoffatomen des Kronenethers besitzt. Die Daten zur Charakterisierung der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 6.2.2 zusammengefasst

D–H ··· A	d(D–H) / Å	d(H ··· A) / Å	d(D ··· A) / Å	<(DHA) / °
N(1)–H(1)···O(1)	0.94(3)	2.36(3)	3.301(3)	175(2)
N(1)–H(2)···O(2)	0.88(3)	2.48(4)	3.357(3)	177(3)
N(1)–H(3)···O(3)	0.85(3)	2.37(3)	3.198(3)	167(2)

Tabelle 6.2.2: Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> · 2 NH<sub>3</sub>.

Die Verkürzung der entsprechenden Bindungen im Vergleich zur Summe der „van-der-Waals“-Radien stellt ein Maß für die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung dar. Die „van-der-Waals“-Radien der beteiligten Atome Sauerstoff und Wasserstoff betragen 1.4 Å und 1.2 Å<sup>[89;90]</sup>, die Summe daraus 2.6 Å. Somit liegen in den Bindungen Abstandsverkürzungen von 9.2 % (H(1)–O(1)), 4.6 % (H(2)–O(2)) 8.8 % (H(3)–O(3)) vor. Die dabei ausgebildeten Winkel O···H–N zwischen 167(2) ° und 177(3) ° bestätigen die Annahme von Wasserstoffbrückenbindungen. Die H–N–H Bindungswinkel innerhalb des Ammoniakmoleküls mit dem Stickstoffatom N(1) betragen H(3)–N(1)–H(1) 99(2) °, H(3)–N(1)–H(2) 106(3) ° und H(1)–N(1)–H(2) 103(2) ° und liegen damit bei niedrigeren Werten als der Winkel in kristallinem Ammoniak mit 109.18 °<sup>[113]</sup>. Auch die N–H Bindungslängen sind im Vergleich zu denen des kristallinen Ammoniaks mit 1.01 Å verkürzt.

Die Anordnung der scheibenförmigen Einheiten aus 18-Krone-6 und zwei Molekülen Ammoniak ist in Abbildung 6.2.2 dargestellt.

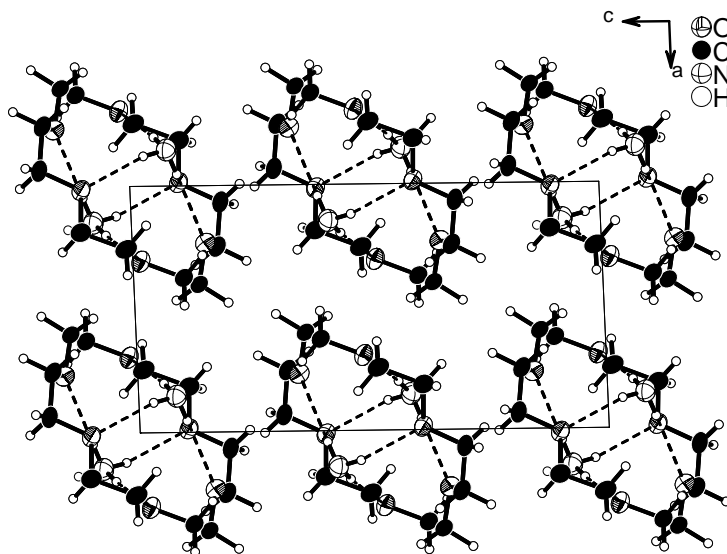


Abbildung 6.2.2: Anordnung der Einheiten aus 18-Krone-6 und zwei Molekülen Ammoniak in der *ac*-Ebene der Verbindung  $C_{12}H_{24}O_6 \cdot 2 NH_3$ . Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Die Einheiten, die einer Formeleinheit entsprechen, besitzen keine sichtbaren Wechselwirkungen in Form ionischer Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken untereinander und werden durch deutlich schwächere Wechselwirkungen zusammengehalten.

Kurze Zeit später wurde dieselbe Verbindung noch einmal von *M. Jansen* veröffentlicht <sup>[114]</sup>. Die beiden Verbindungen zeigen entsprechend der Erwartung hohe Übereinstimmung.

#### 6.2.4 Solvate von 18-Krone-6

Makrozyklen und Makropolyzyklen stellen in der anorganischen wie der organischen Chemie sehr vielseitige Synthesewerkzeuge dar. Sie bilden zahlreiche Komplexe mit geladenen und ungeladenen Molekülen. Bezüglich geladener Moleküle dienen sie in der organischen Chemie beispielsweise zur Lösung anorganischer Salze in organischen Lösungsmitteln und finden in der anorganischen Chemie zur Trennung von Alkalimetallkationen von anionischen Bestandteilen einer Verbindung Verwendung, wobei sie diese stabilisieren. Die Verbindung  $C_{12}H_{24}O_6 \cdot 2 NH_3$  steht in einer Reihe von Solvaten von 18-Krone-6. Sie stellt ein weiteres Beispiel für eine Verbindung eines Kronenethers mit einem ungeladenen Molekül dar, welches Wasserstoffbrücken enthält. Für 18-Krone-6 existieren beispielsweise zahlreiche Hydrate der allgemeinen Zusammensetzung  $C_{12}H_{24}O_6 \cdot x H_2O$  ( $x=4, 4.5, 6, 8, 12$ ) <sup>[115-118]</sup>. Parallel zu dieser Sorte von Verbindung gibt es Systeme mit ebenfalls ungeladenen Lewis-Säuren. Beispiele hierfür stellen die Verbindungen  $[SbF_3(18\text{-Krone-6})]$  <sup>[119]</sup> oder  $[SbF_3(12\text{-Krone-4})]$  <sup>[120]</sup> dar.

## Literaturverzeichnis

- [1.] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, 52 1-48.
- [2.] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 ed. Walter de Gruyter, Berlin, New York **1995**, pp. 1-2033.
- [3.] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 3 ed. Teubner Verlag, Stuttgart **1996**.
- [4.] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Chimia* **1998**, 52 158-159.
- [5.] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97 6700-6707.
- [6.] C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99 7163-7169.
- [7.] A. Palenzona, M. Pani, *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 402 136-140.
- [8.] B. Eisenmann, H. Schaefer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 403 163-172.
- [9.] P. Eckerlin, H. J. Meyer, E. Wolfel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 281 322-328.
- [10.] H. J. Wallbaum, *Naturwiss.* **1944**, 32 76.
- [11.] E. Menges, V. Hopf, H. Schaefer, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1969**, 24b 1351-1352.
- [12.] W. Carillio-Cabrera, R. C. Gil, M. Somer, Ö. Persil, H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629 601-608.
- [13.] H. G. v. Schnering, M. Baitinger, U. Bolle, W. Carillio-Cabrera, J. Curda, Y. Grin, F. Heinemann, J. Llanos, K. Peters, A. Schmeding, M. Somer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623 1037-1039.
- [14.] J. Gallmeier, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1969**, 24 665-667.
- [15.] S. Bobev, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 1507-1510.
- [16.] V. Queneau, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1997**, 109 1818-1820.
- [17.] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 361 206-221.
- [18.] J. Sangster, A. D. Pelton, *J. Phase Equilibria* **1997**, 18 289-294.
- [19.] J. Sangster, A. D. Pelton, *J. Phase Equilibria* **1997**, 18 295-297.
- [20.] J. Sangster, A. D. Pelton, *J. Phase Equilibria* **1997**, 18 287-288.
- [21.] J. Sangster, A. D. Pelton, *J. Phase Equilibria* **1997**, 18 298-300.
- [22.] J. Sangster, A. D. Pelton, *J. Phase Equilibria* **1997**, 18 284-286.

- [23.] M. E. Drits, V. F. Potemkin, L. L. Zusmann, *Izvestija Akademii Nauk SSSR.Neorganiceskie materialy*. **1982**, 18 1148-1150.
- [24.] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628 .
- [25.] A. Palenzona, P. Manifrinetti, M. L. Fornasini, *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, 345 144-147.
- [26.] M. Pani, A. Palenzona, *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 360 151-161.
- [27.] M. Somer, C. C. Wilder, E. M. Peters, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624 1918-1921.
- [28.] T. F. Fässler, M. Hunziker, M. E. Spahr, H. Lueken, H. Schilder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626 692-700.
- [29.] T. F. Fässler, U. Schütz, *Inorg. Chem.* **1999**, 38 1866-1870.
- [30.] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, 33 5380-5381.
- [31.] C. Suchentrunk, N. Korber, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359 267-272.
- [32.] C. Downie, J.-G. Mao, A. M. Guloy, *Inorg. Chem.* **2001**, 40 4721-4725.
- [33.] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr.* **2003**, 218 370-372.
- [34.] C. Suchentrunk, J. Daniels, M. Somer, W. Carillio-Cabrera, N. Korber, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60 b 277-283.
- [35.] J. Campbell, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1997**, 36 4078-4081.
- [36.] J. C. Aschenbrenner, *Dissertation, Universität Regensburg* **2003**.
- [37.] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1981**, 236-237.
- [38.] C. Belin, H. Mercier, V. Angilella, *New J. Chem.* **1991**, 15 931-938.
- [39.] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 9245-9246.
- [40.] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629 2266-2273.
- [41.] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr. NCS* **2003**, 218 461-463.
- [42.] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 10990-10991.
- [43.] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631 1149-1153.
- [44.] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, 42 5789-5791.
- [45.] C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39 337-340.
- [46.] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Comptes Rendus Chimie* **2005**, 8 1878-1882.

- [47.] A. Nienhaus, R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* 3213-3215.
- [48.] T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215* 347-377.
- [49.] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* 2442-2443.
- [50.] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* 14059-14064.
- [51.] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10* 3727-3733.
- [52.] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* 4155-4161.
- [53.] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* 4026-4028.
- [54.] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* 7676-7677.
- [55.] A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* 2624-2625.
- [56.] C. Downie, J.-G. Mao, H. Parmar, A. M. Guloy, *Inorg. Chem.* **2004**, *43* 1992-1997.
- [57.] Fleischmann, A., Dissertation, Universität Regensburg, **2002**.
- [58.] E. Zintl, H. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *211* 113-131.
- [59.] F. W. Bergstrom, *J. Phys. Chem.* **1926**, 12-19.
- [60.] C. A. Kraus, H. F. Kurtz, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47* 43-60.
- [61.] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem.* **1931**, *154* 1-46.
- [62.] E. Zintl, A. Harder, *Z. Anorg. Chem.* **1931**, 47-91.
- [63.] W. Hoenle, H. G. von Schnering, *Inorganic Syntheses* **1995**, *30* 56-63.
- [64.] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18* 1-66.
- [65.] S. Bobev, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* 4108-4110.
- [66.] L. J. Guggenberger, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* 7221-7225.
- [67.] S. Bobev, S. C. Sevov, *Polyhedron* **2002**, *21* 641-649.
- [68.] R. B. King, I. Silaghi-Dumitrescu, *Inorg. Chem.* **2003**, *42* 6701-6708.
- [69.] S.-D. Li, Q.-L. Guo, X.-F. Zhao, H.-S. Wu, Z.-H. Jin, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* 606-614.
- [70.] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, F. Parker, R. C. Taylor, D. C. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* 4629-4630.
- [71.] L. L. Lohr, *Inorg. Chem.* **1981**, *20* 4229-4235.
- [72.] M. E. O'Neill, K. Wade, *Polyhedron* **1983**, *2* 963-966.

- [73.] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85 383-397.
- [74.] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26 615.
- [75.] Stoe & Cie GmbH, *Darmstadt* **2000**.
- [76.] JCPDS-Powder Diffraction File. Compiled by the Joint Committee on Powder diffraction standards, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA **2006**.
- [77.] L. Hackspill, *Helv. Chim. Acta* **1911**, 11 446-451.
- [78.] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Universität Göttingen* **1997**.
- [79.] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Universität Göttingen* **1997**.
- [80.] A. L. Spek, *Utrecht University, Netherland* **2001**.
- [81.] Daniels, J., Dissertation, Universität Bonn **1998**.
- [82.] Stoe & Cie GmbH, *Darmstadt* **1998**.
- [83.] Grothe, M., Dissertation, Universität Regensburg **2001**.
- [84.] STOE & Cie, *Darmstadt* **1998**, 1.03 .
- [85.] N. Korber, *Phosphorous, Sulfur and Silicon* **1997**, 124 / 125 339-346.
- [86.] E. N. Esenturk, J. Fettingner, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 12-13.
- [87.] J. Jander, *Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak*, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig **1966**.
- [88.] T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2001**, 113 4289-4293.
- [89.] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68 441-451.
- [90.] R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem* **1996**, 100 7384-7391.
- [91.] C. Suchentrunk, T. Rossmeier, N. Korber, *Z. Kristallogr.* **2006**, 221 162-165.
- [92.] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1976**, 109 3404-3418.
- [93.] T. Rossmeier, *Dissertation, Universität Regensburg* **2005**.
- [94.] SHELXTL, *Bruker AXS* **1998**.
- [95.] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99 3313-3317.
- [96.] W. Massa, *Crystal Structure Determination*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg **2000**, pp. 1-206.
- [97.] P. W. Atkins, D. F. Shriver, *Inorganic Chemistry*, 4th. Ed. ed. Oxford University Press, **2006**.
- [98.] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 6860-6861.



- [99.] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16* 903-907.
- [100.] Z. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* 3429-3435.
- [101.] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, *35* 3107-3112.
- [102.] S. Ulvenlund, K. Stahl, L. Bengtsson-Kloo, *Inorg. Chem.* **1996**, *35* 223-230.
- [103.] N. Korber, M. Jansen, *Chem. Ber.* **1992**, *125* 1383-1388.
- [104.] N. Korber, M. Jansen, *Chem. Ber.* **1996**, *129* 773-777.
- [105.] R. C. Haushalter, *Angew. Chem.* **1983**, *95* 560-561.
- [106.] R. A. Bley, S. M. Kauzlarich, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* 12461-12462.
- [107.] K. Wiesler, N. Korber, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220* 188-191.
- [108.] N. Scotti, U. Zachwieja, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623* 1503-1505.
- [109.] K. Wiesler, C. Suchentrunk, N. Korber, *Helv. Chim. Act.* **2006**, *im Druck* ?
- [110.] A. K. Ganguli, A. M. Guloy, E. A. Leon-Escamilla, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1993**, *32* 4349-4353.
- [111.] R. A. Bartlett, H. V. Rasika Dias, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* 6921-6926.
- [112.] K. Wiesler, N. Korber, *Polyhedron* **2005**, *24* 1565-1568.
- [113.] R. Boese, N. Niederprüm, D. Bläser, A. Maulitz, M. Y. Antipin, P. R. Mallinson, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101 b* 5794-5799.
- [114.] H. Nuss, M. Jansen, *Acta Crystallographica* **2005**, *E 61* 3142-3144.
- [115.] K. Fukuhara, M. Tachikake, S. Matsumoto, H. Matsura, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* 8617-8623.
- [116.] K. Udachin, J. Lipkowski, *Mendeleev Communications* **1996**, *4* 133-134.
- [117.] D. Mootz, A. Albert, S. Schaefgen, D. Stäben, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* 12045-12046.
- [118.] A. Albert, D. Mootz, *Z. Naturforsch.* **2006**, *52b* 615-619.
- [119.] M. Takahashi, T. Kitzawa, M. Takeda, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1993**, *23* 1779-1780.
- [120.] I. Becker, M. Windhaus, R. Mattes, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b* 870-876.

## A Anhang

### A 1 Hergestellte Festkörperphasen

Phase	RGe (Nr.)	Aufheizrate/ °C	$\theta_{\max}$ /°C	Zeit /h	Abkühlung /°C	Löslk. NH <sub>3</sub>	in
Li <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	19	10	700	120	10	-	
Li <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	42	25	450	48	25	-	
Li <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	45	25	450	120	25	-	
Li <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	48	25	480	120	25	-	
Na <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	13	10	650	120	10	+	
Na <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	24	10	650	240	10	+	
Na <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	25	10	650	240	10	-	
Na <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	26	10	650	240	10	?	
Na <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	50	25	480	120	25	+	
K <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	8	10	650	96	10	+,+	
K <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	9	10	650	120	10	?	
K <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	17	10	650	120	10	?	
K <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	27	10	650	240	10	?	
K <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	28	10	650	240	10	?	
K <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	35	20	400	120	20	?	
K <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	39	20	450	24	30	?	
K <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	40	20	450	24	30	+	
K <sub>5.38</sub> Ge <sub>9</sub>	43a	25	450	48	25	+	
Rb <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	1	10	800	120	5	?	
Rb <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	3	25	1080/980	120	50 /10	?	
Rb <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	4	25	940	48	25	?	
Rb <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	12	10	650	120	10	-	
Rb <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	14	10	650	120	10	-	
Rb <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	22	10	700	240	10	-	
Cs <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	2	25	800	120	5	?	
Cs <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	5	10	650	120	10	+/-	
Cs <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	7	10	650	96	10	+	
Cs <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	10	10	650	120	10	?	
Cs <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	11	10	650	120	10	+,+,	
Cs <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub>	37	10	400	120	10	-	
Ca <sub>2</sub> Ge	29	10	840	240	10	?	
Ca <sub>2</sub> Ge <sub>9</sub>	41	25	950	24	25	?	

$\text{Sr}_2\text{Ge}_9$	30	10	780	240	10	?
$\text{Ba}_2\text{Ge}_9$	31	10	740	240	10	?
$\text{Zn}_2\text{Ge}_9$	44	25	450	240	25	?
$\text{Zn}_2\text{Ge}_9$	46	20	470	120	25	?
$\text{Li}_2\text{Cs}_2\text{Ge}_9$	21	10	700	240	10	-
$\text{Li}_2\text{Rb}_2\text{Ge}_9$	36	10	400	120	20	?
$\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ge}_9$	52	25	480	120	25	+
$\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ge}_9$	16	5	650	120	5	-
$\text{Na}_2\text{Cs}_2\text{Ge}_9$	20	10	700	120	700	+
$\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ge}_9$	23	10	700	240	10	-
$\text{Na}_2\text{Cs}_2\text{Ge}_9$	51	10	470	120	20	-
$\text{K}_2\text{Rb}_2\text{Ge}_9$	15	5	650	120	5	+,
$\text{K}_2\text{Cs}_2\text{Ge}_9$	18	10	650	120	10	+,+,+
$\text{Rb}_2\text{Cs}_2\text{Ge}_9$	38	20	800	3	30	+
$\text{K}_4\text{Ge}_9+\text{K}$	32	20	500	48	10	-
$\text{Cs}_4\text{Ge}_9+\text{Cs}$	33	20	500 /780	240	10	-, -, -
$\text{K}_4\text{Ge}_9+\text{Cs}$	34	10	400	120	10	+
$\text{K}_6\text{Ge}_8\text{Zn}$	43b	25	450	240	25	+
$\text{Rb}_4\text{Ge}_7\text{Sn}_2$	47	25	470	120	25	+

Abbildung A 1: Hergestellte germaniumreiche binäre und ternäre Festkörperphasen zur Reduktion des enthaltenen Germaniums.

## A 2 Pulverdiffraktogramme

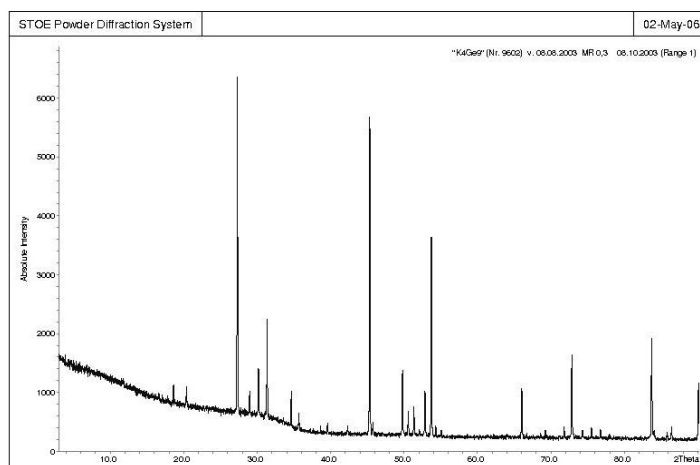


Abbildung A 2.1: Pulverdiffraktogramm des Produktes der nominellen Zusammensetzung K<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub>.

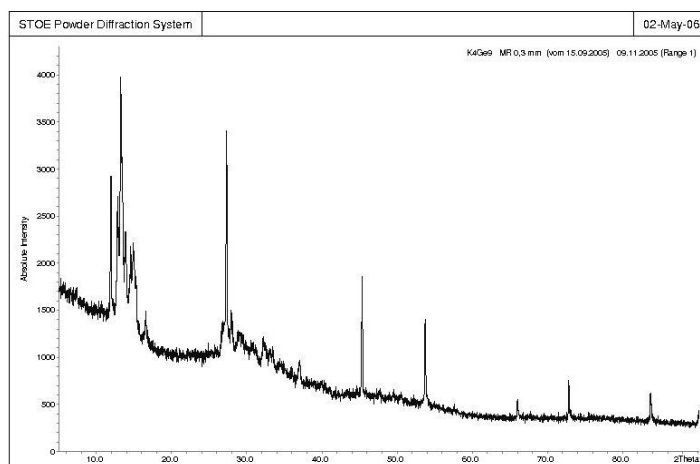


Abbildung A 2.2: Pulverdiffraktogramm des Produktes der nominellen Zusammensetzung K<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub>.

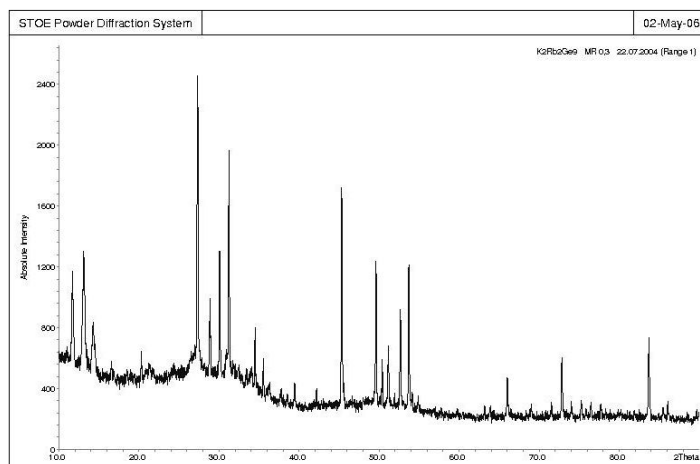


Abbildung A 2.3: Pulverdiffraktogramm des Produktes der nominellen Zusammensetzung K<sub>2</sub>Rb<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub>.

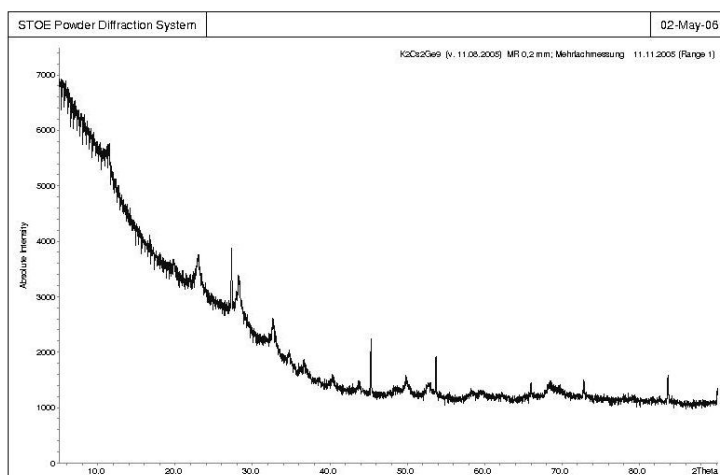


Abbildung A 2.4: Pulverdiffraktogramm des Produktes der nominellen Zusammensetzung K<sub>2</sub>Cs<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub>.

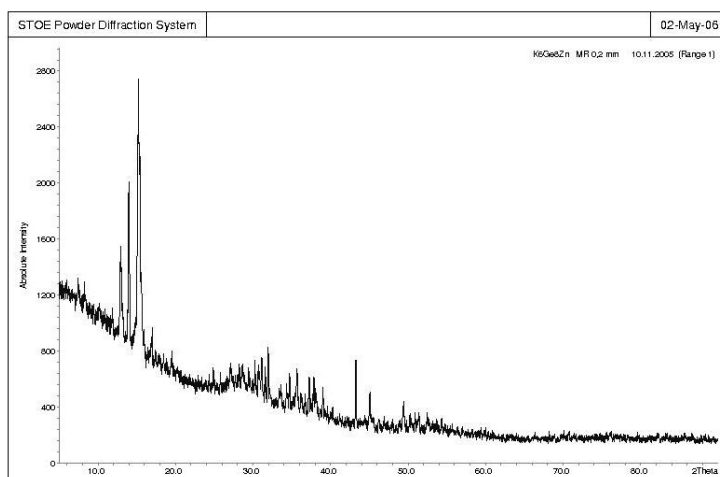


Abbildung A 2.5: Pulverdiffraktogramm des Produktes der nominellen Zusammensetzung K<sub>6</sub>Ge<sub>8</sub>Zn.

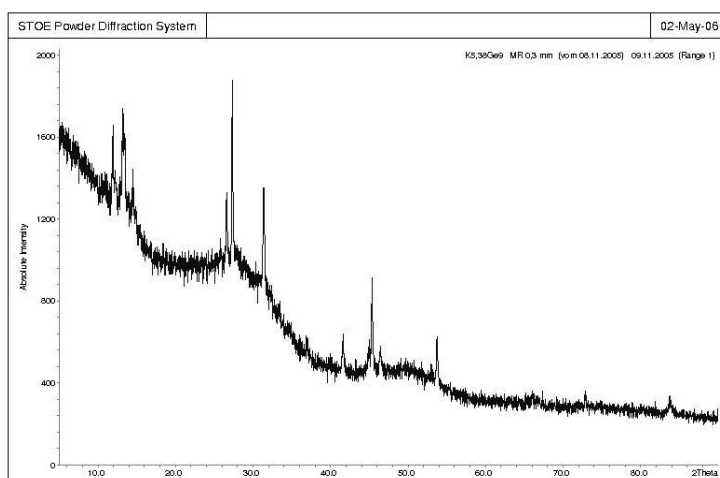


Abbildung A 2.6: Pulverdiffraktogramm des Produktes der nominellen Zusammensetzung K<sub>5.38</sub>Ge<sub>9</sub>.

## A 3 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter

### A 3.1 $\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	235(1)	2500	-39(1)	23(1)
Ge(2)	-1135(1)	2500	-715(1)	27(1)
Ge(4)	238(1)	2500	2636(1)	37(1)
Ge(5)	-1815(1)	1663(1)	1233(1)	38(1)
Ge(6)	-936(1)	1686(1)	3344(1)	41(1)
Ge(3)	-468(1)	1223(1)	893(1)	35(1)
K(1)	51(1)	2500	-3729(2)	28(1)
K(2)	2137(1)	2500	851(2)	34(1)
K(3)	1164(1)	790(1)	-1499(2)	33(1)
N(1)	2749(4)	1359(5)	-1485(8)	39(2)
N(2)	-166(4)	669(5)	-3257(8)	39(2)
N(3)	1587(6)	2500	-3751(15)	46(3)
N(4)	1630(5)	683(6)	1452(9)	46(2)
N(5)	1700(8)	447(7)	-4225(12)	65(3)

**Tabelle A 3.1.1:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung  $\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$ .

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>
Ge(1)	21(1)	26(1)	22(1)	0	3(1)	0
Ge(2)	24(1)	40(1)	18(1)	0	-3(1)	0
Ge(4)	21(1)	70(1)	21(1)	0	-1(1)	0
Ge(5)	23(1)	49(1)	41(1)	11(1)	-1(1)	-8(1)
Ge(6)	52(1)	46(1)	24(1)	10(1)	-6(1)	-20(1)
Ge(3)	40(1)	19(1)	47(1)	-2(1)	17(1)	1(1)
K(1)	33(1)	27(1)	23(1)	0	-4(1)	0
K(2)	33(1)	32(1)	35(1)	0	-4(1)	0
K(3)	31(1)	31(1)	38(1)	-8(1)	-3(1)	1(1)
N(1)	36(4)	44(5)	38(4)	8(3)	2(3)	0(3)
N(2)	38(4)	33(4)	46(4)	3(3)	-12(3)	-1(3)
N(3)	35(5)	49(7)	52(7)	0	17(5)	0
N(4)	44(4)	46(5)	50(4)	11(4)	-6(4)	-9(4)
N(5)	99(8)	47(5)	49(5)	-9(4)	31(6)	-26(5)

**Tabelle A 3.1.2:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung  $\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$ .

**A 3.2 K<sub>5</sub>[(Ge<sub>9</sub>)(OH)] · 8 NH<sub>3</sub>**

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(4)	1231(1)	7500	753(1)	41(1)
Ge(6)	4131(1)	7500	1196(1)	38(1)
Ge(2)	4040(1)	6559(1)	-290(1)	31(1)
Ge(1)	3212(1)	7500	-1573(1)	34(1)
Ge(5)	2670(1)	6364(1)	1018(1)	38(1)
Ge(3)	1898(1)	6563(1)	-626(1)	59(1)
K(1)	2014(1)	7500	3197(1)	24(1)
K(2)	3809(1)	7500	5296(1)	27(1)
K(3)	1870(1)	5774(1)	5047(1)	27(1)
K(4)	1090(1)	7500	6838(1)	24(1)
O(1)	1851(5)	7500	5099(4)	21(1)
N(1)	-1196(5)	6209(6)	1326(5)	39(1)
N(2)	6096(6)	5669(5)	1814(4)	37(1)
N(3)	6350(7)	5656(4)	-2059(4)	39(1)
N(4)	-1038(6)	5825(6)	-1146(7)	53(2)

**Tabelle 3.2.1: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung K<sub>5</sub>[(Ge<sub>9</sub>)(OH)] · 8 NH<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>
Ge(4)	13(1)	80(1)	29(1)	0	5(1)	0
Ge(6)	24(1)	66(1)	24(1)	0	-8(1)	0
Ge(2)	39(1)	23(1)	32(1)	3(1)	16(1)	12(1)
Ge(1)	26(1)	62(1)	15(1)	0	1(1)	0
Ge(5)	60(1)	20(1)	35(1)	4(1)	24(1)	-1(1)
Ge(3)	47(1)	98(1)	31(1)	-29(1)	10(1)	-50(1)
K(1)	31(1)	25(1)	17(1)	0	-1(1)	0
K(2)	17(1)	26(1)	38(1)	0	-2(1)	0
K(3)	41(1)	16(1)	23(1)	1(1)	-4(1)	0(1)
K(4)	29(1)	23(1)	20(1)	0	1(1)	0
O(1)	20(3)	20(3)	22(3)	0	0(2)	0
N(1)	34(4)	44(5)	38(4)	12(3)	-1(3)	1(3)
N(2)	43(4)	39(4)	29(3)	2(3)	3(3)	-12(3)
N(3)	61(4)	29(4)	25(3)	0(2)	-2(3)	-8(3)
N(4)	41(4)	50(5)	68(5)	-27(5)	17(4)	-6(4)

**Tabelle 3.2.2: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung K<sub>5</sub>[(Ge<sub>9</sub>)(OH)] · 8 NH<sub>3</sub>.**

**A 3.3 [Rb<sub>4</sub>][K<sub>0.2</sub>Rb<sub>0.8</sub>][(Ge<sub>9</sub>)(OH)] · 8 NH<sub>3</sub>**

Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(4)	9071(1)	7500	1935(1)	28(1)
Rb(1)	8100(1)	7500	-1810(1)	29(1)
Rb(3)	8229(1)	9272(1)	41(1)	37(1)
Rb(2)	6229(1)	7500	461(1)	40(1)
K(2)	6229(1)	7500	461(1)	40(1)
Ge(6)	10956(1)	7500	-1207(1)	42(1)
Ge(2)	11042(1)	6591(1)	258(1)	35(1)
Ge(1)	11881(1)	7500	1513(1)	38(1)
Ge(4)	13822(1)	7500	-775(1)	41(1)
Ge(5)	12394(1)	6380(1)	-1027(1)	41(1)
Ge(3)	13175(1)	6586(1)	577(1)	60(1)
O(1)	8232(5)	7500	156(4)	24(1)
N(2)	9084(6)	9386(4)	-1841(4)	48(2)
N(1)	6250(5)	8783(4)	-1341(4)	44(1)
N(3)	8415(7)	9367(4)	2149(4)	57(2)
N(4)	5922(7)	9302(6)	1026(7)	93(4)

**Tabelle A 3.3.1: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung [Rb<sub>4</sub>][K<sub>0.2</sub>Rb<sub>0.8</sub>][(Ge<sub>9</sub>)(OH)] · 8 NH<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(4)	27(1)	33(1)	24(1)	0	2(1)	0
Rb(1)	32(1)	32(1)	22(1)	0	0(1)	0
Rb(3)	47(1)	29(1)	34(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
Rb(2)	19(1)	40(1)	62(1)	0	1(1)	0
K(2)	19(1)	40(1)	62(1)	0	1(1)	0
Ge(6)	26(1)	72(1)	28(1)	0	-9(1)	0
Ge(2)	38(1)	29(1)	37(1)	-4(1)	15(1)	-9(1)
Ge(1)	23(1)	71(1)	19(1)	0	0(1)	0
Ge(4)	16(1)	79(1)	28(1)	0	3(1)	0
Ge(5)	59(1)	26(1)	39(1)	-4(1)	23(1)	-1(1)
Ge(3)	44(1)	103(1)	34(1)	30(1)	12(1)	45(1)
O(1)	18(3)	30(3)	24(3)	0	2(2)	0
N(2)	58(4)	45(3)	42(4)	8(3)	5(3)	-10(3)
N(1)	37(3)	54(4)	40(3)	12(3)	0(3)	3(3)
N(3)	96(6)	46(3)	29(3)	-3(3)	3(4)	22(4)
N(4)	52(5)	105(7)	121(8)	-74(6)	37(5)	-34(5)

**Tabelle A 3.3.2: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung [Rb<sub>4</sub>][K<sub>0.2</sub>Rb<sub>0.8</sub>][(Ge<sub>9</sub>)(OH)] · 8 NH<sub>3</sub>.**



**A 3.4 Cs<sub>6</sub>Ge<sub>18</sub> · 4 NH<sub>3</sub>**

Atom	x	y	z	U(eq)
N(1)	1818(12)	-404(6)	-3271(5)	24(2)
N(2)	3932(12)	-3694(6)	-1034(5)	25(2)
Cs(1)	-3571(1)	-4009(1)	-3948(1)	18(1)
Cs(2)	2214(1)	-2720(1)	-3436(1)	18(1)
Cs(3)	-2436(1)	-288(1)	-4882(1)	21(1)
Ge(1)	6440(1)	-1268(1)	-3077(1)	18(1)
Ge(2)	6536(1)	-707(1)	-1598(1)	17(1)
Ge(3)	9062(1)	-260(1)	-2045(1)	16(1)
Ge(4)	9324(1)	-2161(1)	-2454(1)	17(1)
Ge(5)	6787(1)	-2650(1)	-1999(1)	14(1)
Ge(6)	7952(1)	-2094(1)	-392(1)	15(1)
Ge(7)	9737(1)	-742(1)	-425(1)	13(1)
Ge(8)	11628(1)	-1431(1)	-999(1)	16(1)
Ge(9)	9944(1)	-2957(1)	-941(1)	15(1)

**Tabelle A 3.4.1: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung Cs<sub>6</sub>Ge<sub>18</sub> · 4 NH<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>
N(1)	32(5)	21(4)	17(4)	-2(3)	11(4)	-2(4)
N(2)	38(6)	13(4)	30(4)	3(3)	20(4)	3(4)
Cs(1)	19(1)	15(1)	20(1)	-3(1)	10(1)	-3(1)
Cs(2)	14(1)	18(1)	17(1)	-1(1)	4(1)	1(1)
Cs(3)	21(1)	17(1)	27(1)	-6(1)	13(1)	-5(1)
Ge(1)	15(1)	20(1)	12(1)	1(1)	1(1)	-2(1)
Ge(2)	15(1)	15(1)	20(1)	-2(1)	7(1)	5(1)
Ge(3)	19(1)	10(1)	17(1)	2(1)	7(1)	-2(1)
Ge(4)	20(1)	17(1)	18(1)	-7(1)	13(1)	-5(1)
Ge(5)	14(1)	13(1)	15(1)	-3(1)	6(1)	-5(1)
Ge(6)	17(1)	15(1)	14(1)	-1(1)	8(1)	-4(1)
Ge(7)	15(1)	8(1)	13(1)	-3(1)	5(1)	-2(1)
Ge(8)	13(1)	12(1)	23(1)	-3(1)	8(1)	-2(1)
Ge(9)	14(1)	8(1)	21(1)	1(1)	7(1)	2(1)

**Tabelle A 3.4.2: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung Cs<sub>6</sub>Ge<sub>18</sub> · 4 NH<sub>3</sub>.**

**A 3.5 [K(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>3</sub>Ge<sub>9</sub> · 4 NH<sub>3</sub>****Tabelle A 3.5.1: Atomkoordinaten ( · 10<sup>4</sup> ) und isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> · 10<sup>3</sup>) der Verbindung [K(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>3</sub>Ge<sub>9</sub> · 4 NH<sub>3</sub>.**

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1A)	2603(3)	4445(4)	813(2)	25(1)
Ge(2A)	1666(3)	3059(4)	650(2)	24(1)
Ge(3A)	3505(4)	3039(3)	714(2)	22(1)
Ge(4A)	3515(1)	4024(2)	1588(1)	20(1)
Ge(5A)	1649(2)	4031(2)	1517(1)	22(1)
Ge(6A)	1506(2)	2353(1)	1506(1)	52(1)
Ge(7A)	2617(2)	1694(2)	948(1)	28(1)
Ge(8B)	3946(3)	2601(5)	1509(2)	101(2)
Ge(9A)	2629(1)	2981(2)	2140(1)	49(1)
Ge(1B)	2513(5)	4414(6)	802(3)	39(2)
Ge(4B)	3412(3)	4107(3)	1667(2)	77(1)
Ge(3B)	3444(6)	3009(6)	615(3)	44(2)
Ge(2B)	1719(5)	2941(5)	541(2)	39(1)
Ge(5B)	1741(4)	4062(4)	1624(2)	60(1)
Ge(9B)	2588(2)	2684(2)	1997(1)	31(1)
Ge(8A)	3860(1)	2343(1)	1577(1)	32(1)
Ge(7B)	2621(3)	1749(3)	1111(2)	37(1)
Ge(6B)	1192(1)	2511(3)	1401(1)	61(1)
K(1)	7653(1)	825(1)	650(1)	26(1)
K(2)	7514(1)	3399(1)	2628(1)	26(1)
K(3)	2508(1)	4115(1)	-473(1)	24(1)
O(1)	5844(2)	805(2)	303(1)	32(1)
O(2)	7154(2)	1341(2)	-351(1)	31(1)
O(3)	8954(2)	1024(2)	-29(1)	31(1)
O(4)	9414(2)	782(2)	975(1)	31(1)
O(5)	8098(2)	219(2)	1613(1)	29(1)
O(6)	6356(2)	712(2)	1324(1)	31(1)
O(7)	9025(2)	2442(2)	2989(1)	29(1)
O(8)	9166(2)	3751(2)	2258(1)	30(1)
O(9)	7772(2)	4960(2)	2079(1)	29(1)
O(10)	6091(2)	4474(2)	2319(1)	30(1)
O(11)	5871(2)	3104(2)	3041(1)	33(1)
O(12)	7293(2)	1903(2)	3147(1)	33(1)
O(13)	3992(2)	5242(2)	-508(1)	35(1)
O(14)	4157(2)	3588(2)	-957(1)	35(1)
O(15)	2606(2)	2555(2)	-1044(1)	33(1)
O(16)	921(2)	3308(2)	-1023(1)	29(1)
O(17)	828(2)	4900(2)	-505(1)	29(1)
O(18)	2292(2)	6015(2)	-506(1)	31(1)
N(1)	7294(3)	-881(3)	293(2)	57(1)
N(2)	7848(3)	4896(3)	3213(2)	49(1)
N(3)	6475(3)	2651(3)	1796(2)	41(1)
N(4)	8292(3)	2419(3)	1215(2)	45(1)
C(1)	5639(3)	1240(3)	-159(2)	34(1)
C(2)	6308(3)	992(3)	-518(2)	33(1)
C(3)	7819(3)	1102(3)	-678(2)	33(1)
C(4)	8690(3)	1459(3)	-478(2)	32(1)
C(5)	9791(3)	1314(3)	195(2)	36(1)
C(6)	10058(2)	726(3)	613(2)	35(1)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(7)	9604(3)	224(3)	1389(2)	39(1)
C(8)	8981(3)	429(3)	1781(2)	37(1)
C(9)	7491(3)	483(3)	1968(2)	32(1)
C(10)	6567(3)	262(3)	1779(2)	36(1)
C(11)	5471(2)	552(3)	1134(2)	35(1)
C(12)	5276(3)	1079(3)	675(2)	36(1)
C(13)	9744(2)	2487(3)	2675(2)	31(1)
C(14)	9905(2)	3423(3)	2555(2)	30(1)
C(15)	9311(3)	4623(3)	2111(2)	35(1)
C(16)	8521(3)	4938(3)	1785(2)	32(1)
C(17)	7009(3)	5311(3)	1817(2)	34(1)
C(18)	6270(3)	5339(3)	2163(2)	37(1)
C(19)	5395(3)	4445(3)	2646(2)	36(1)
C(20)	5163(2)	3523(3)	2749(2)	35(1)
C(21)	5754(3)	2191(3)	3072(2)	38(1)
C(22)	6497(3)	1803(3)	3392(2)	38(1)
C(23)	8043(3)	1576(3)	3436(2)	35(1)
C(24)	8819(3)	1573(3)	3118(2)	31(1)
C(25)	4786(3)	4959(4)	-719(2)	45(1)
C(26)	4849(3)	4006(4)	-660(2)	47(2)
C(27)	4166(3)	2680(4)	-903(2)	42(1)
C(28)	3426(3)	2292(3)	-1231(2)	40(1)
C(29)	1861(3)	2222(3)	-1331(2)	39(1)
C(30)	1049(3)	2399(3)	-1056(2)	36(1)
C(31)	215(2)	3520(3)	-716(2)	32(1)
C(32)	69(2)	4477(3)	-735(2)	30(1)
C(33)	731(3)	5817(3)	-509(2)	33(1)
C(34)	1530(3)	6211(3)	-240(2)	36(1)
C(35)	3077(3)	6402(3)	-272(2)	40(1)
C(36)	3846(3)	6153(3)	-558(2)	40(1)

**Tabelle A 3.5.2: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 4 \text{NH}_3$ .**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ge(1A)	35(1)	20(1)	22(2)	0(1)	8(1)	-4(1)
Ge(2A)	25(1)	27(1)	20(1)	-3(1)	-4(1)	-2(1)
Ge(3A)	24(1)	20(1)	23(1)	-2(1)	9(1)	-2(1)
Ge(4A)	22(1)	20(1)	18(1)	-8(1)	1(1)	-3(1)
Ge(5A)	26(1)	22(1)	19(1)	-2(1)	4(1)	5(1)
Ge(6A)	103(2)	23(1)	34(1)	0(1)	26(1)	4(1)
Ge(7A)	36(1)	20(1)	29(1)	-3(1)	7(1)	-4(1)
Ge(8B)	51(1)	182(5)	68(2)	-75(3)	-4(1)	2(2)
Ge(9A)	40(1)	66(2)	43(1)	24(1)	8(1)	6(1)
Ge(1B)	63(3)	23(3)	29(3)	0(2)	-11(2)	13(2)
Ge(4B)	67(2)	62(3)	95(3)	42(2)	-45(2)	-27(2)
Ge(3B)	30(1)	46(3)	56(4)	22(2)	12(2)	7(2)
Ge(2B)	28(1)	44(3)	42(3)	17(2)	-9(2)	-9(2)
Ge(5B)	45(2)	43(2)	97(4)	32(2)	40(2)	16(2)
Ge(9B)	45(1)	35(1)	12(1)	-13(1)	4(1)	0(1)
Ge(8A)	39(1)	20(1)	36(1)	5(1)	-13(1)	15(1)
Ge(7B)	62(1)	21(1)	30(2)	-1(1)	13(1)	3(1)
Ge(6B)	40(1)	98(2)	43(1)	-26(1)	-5(1)	25(1)
K(1)	24(1)	31(1)	23(1)	3(1)	2(1)	0(1)
K(2)	24(1)	23(1)	30(1)	4(1)	3(1)	1(1)
K(3)	23(1)	24(1)	24(1)	0(1)	2(1)	1(1)
O(1)	27(1)	32(2)	37(2)	-2(1)	-2(1)	6(1)
O(2)	35(1)	29(2)	27(2)	-5(1)	-2(1)	1(1)
O(3)	29(1)	32(2)	32(2)	1(1)	6(1)	-6(1)
O(4)	25(1)	32(2)	36(2)	-3(1)	-1(1)	2(1)
O(5)	36(1)	27(2)	23(2)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
O(6)	28(1)	31(2)	35(2)	-3(1)	7(1)	-5(1)
O(7)	31(1)	23(2)	34(2)	0(1)	1(1)	4(1)
O(8)	27(1)	32(2)	32(2)	4(1)	1(1)	-2(1)
O(9)	35(1)	29(2)	22(2)	6(1)	1(1)	2(1)
O(10)	27(1)	29(2)	35(2)	-1(1)	4(1)	7(1)
O(11)	28(1)	35(2)	35(2)	0(2)	3(1)	-4(1)
O(12)	34(1)	31(2)	35(2)	9(2)	5(1)	-3(1)
O(13)	29(1)	42(2)	35(2)	6(2)	3(1)	-9(1)
O(14)	26(1)	47(2)	31(2)	3(2)	-3(1)	10(1)
O(15)	41(2)	26(2)	31(2)	-5(1)	7(1)	4(1)
O(16)	31(1)	28(2)	29(2)	1(1)	5(1)	-8(1)
O(17)	25(1)	31(2)	30(2)	-1(1)	-3(1)	6(1)
O(18)	37(1)	22(2)	32(2)	-1(1)	-8(1)	-3(1)
N(1)	82(3)	41(3)	48(3)	1(2)	-8(2)	3(2)
N(2)	70(3)	47(3)	29(2)	-4(2)	2(2)	-14(2)
N(3)	53(2)	35(3)	35(2)	-3(2)	5(2)	5(2)
N(4)	53(2)	32(3)	50(3)	11(2)	15(2)	8(2)
C(1)	30(2)	28(3)	42(3)	3(2)	-13(2)	0(2)
C(2)	39(2)	30(3)	29(2)	1(2)	-11(2)	-1(2)
C(3)	51(2)	27(3)	19(2)	1(2)	3(2)	1(2)
C(4)	45(2)	25(3)	28(2)	1(2)	14(2)	0(2)
C(5)	27(2)	38(3)	42(3)	-7(2)	10(2)	-8(2)
C(6)	25(2)	33(3)	46(3)	-10(2)	2(2)	-1(2)
C(7)	33(2)	39(3)	43(3)	1(2)	-6(2)	9(2)
C(8)	40(2)	38(3)	32(3)	-1(2)	-11(2)	6(2)
C(9)	45(2)	31(3)	21(2)	1(2)	5(2)	-2(2)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(10)	46(2)	35(3)	29(3)	1(2)	13(2)	-11(2)
C(11)	24(2)	34(3)	49(3)	-7(2)	9(2)	-4(2)
C(12)	22(2)	36(3)	51(3)	-5(2)	4(2)	2(2)
C(13)	25(2)	35(3)	31(2)	-5(2)	-2(2)	6(2)
C(14)	23(2)	37(3)	30(2)	-3(2)	4(2)	-1(2)
C(15)	30(2)	36(3)	39(3)	7(2)	6(2)	-7(2)
C(16)	38(2)	32(3)	28(2)	8(2)	9(2)	-1(2)
C(17)	43(2)	26(3)	33(3)	8(2)	-7(2)	2(2)
C(18)	39(2)	31(3)	40(3)	4(2)	-3(2)	13(2)
C(19)	30(2)	45(3)	33(3)	-7(2)	2(2)	13(2)
C(20)	20(2)	52(3)	34(3)	-7(2)	2(2)	2(2)
C(21)	35(2)	39(3)	42(3)	-3(2)	14(2)	-13(2)
C(22)	45(2)	31(3)	40(3)	6(2)	10(2)	-8(2)
C(23)	50(2)	19(2)	34(3)	10(2)	0(2)	2(2)
C(24)	44(2)	21(2)	27(2)	-1(2)	-6(2)	8(2)
C(25)	23(2)	77(4)	34(3)	-8(3)	4(2)	-14(2)
C(26)	21(2)	87(5)	33(3)	-13(3)	-3(2)	14(2)
C(27)	39(2)	55(4)	34(3)	10(2)	10(2)	26(2)
C(28)	51(3)	29(3)	42(3)	1(2)	12(2)	18(2)
C(29)	63(3)	21(3)	33(3)	-8(2)	4(2)	-8(2)
C(30)	50(2)	25(3)	34(3)	-1(2)	0(2)	-12(2)
C(31)	24(2)	44(3)	26(2)	8(2)	1(2)	-8(2)
C(32)	21(2)	42(3)	26(2)	7(2)	0(2)	1(2)
C(33)	35(2)	34(3)	32(3)	-2(2)	3(2)	15(2)
C(34)	48(2)	26(3)	33(3)	-7(2)	-3(2)	13(2)
C(35)	52(3)	24(3)	40(3)	1(2)	-23(2)	-5(2)
C(36)	42(2)	38(3)	38(3)	15(2)	-15(2)	-19(2)

### A 3.6 [K(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]- [Rb(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub> · 6 NH<sub>3</sub>

**Tabelle A 3.6.1: Atomkoordinaten ( · 10<sup>4</sup> ) und isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> · 10<sup>3</sup>) der Verbindung [K(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)] [Rb(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub> · 4 NH<sub>3</sub>.**

Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	7259(1)	4493(1)	1616(1)	26(1)
Rb(2)	7556(1)	67(1)	1392(1)	32(1)
Ge(5)	6530(1)	1607(1)	1877(1)	21(1)
Ge(6)	7576(1)	2570(1)	1415(1)	25(1)
Ge(7)	9040(1)	2975(1)	2029(1)	28(1)
Ge(4)	6512(1)	2076(1)	2854(1)	24(1)
Ge(2)	8740(1)	1660(1)	1859(1)	22(1)
Ge(1)	7681(1)	1058(1)	2559(1)	21(1)
Ge(8)	7557(1)	3179(1)	2615(1)	30(1)
Ge(3)	8734(1)	2135(1)	2833(1)	25(1)
Ge(9)	6064(1)	2883(1)	2068(1)	25(1)
K(1)	7269(1)	-2622(1)	50(1)	23(1)
O(1)	10636(3)	2407(3)	202(1)	33(1)
O(2)	12163(3)	2386(2)	947(1)	30(1)
O(3)	11146(3)	3034(2)	-721(1)	33(1)
O(4)	14774(3)	3025(2)	-245(2)	32(1)
O(5)	14221(3)	2249(2)	627(1)	31(1)
O(6)	13268(3)	3116(2)	-1001(1)	29(1)
O(7)	7815(3)	-1370(2)	1879(1)	34(1)
O(8)	5832(3)	-867(3)	1631(2)	39(1)
O(9)	9499(3)	-610(3)	1513(2)	37(1)
O(10)	9327(4)	127(3)	618(2)	53(1)
O(11)	5531(4)	-71(3)	745(2)	53(2)
O(12)	7343(5)	614(3)	394(2)	59(2)
O(13)	5858(5)	4372(3)	792(2)	81(2)
O(14)	9294(4)	4942(3)	1376(3)	69(2)
O(15)	7999(6)	4667(3)	562(2)	64(2)
O(16)	8481(5)	5506(3)	2250(3)	88(2)
O(17)	6430(8)	5280(4)	2437(2)	109(3)
O(18)	5064(5)	4997(4)	1650(3)	88(3)
N(1)	7399(6)	-1293(4)	572(2)	41(2)
N(2)	7903(5)	-4015(3)	-226(2)	48(2)
N(3)	11685(4)	3950(4)	1444(2)	47(2)
N(4)	7557(6)	912(5)	3977(2)	82(3)
N(5)	8473(10)	7121(8)	2548(5)	161(6)
N(6)	7619(5)	2924(4)	4124(2)	63(2)
C(1)	11148(5)	2120(4)	1024(2)	38(2)
C(2)	12897(5)	1974(4)	1210(2)	38(2)
C(3)	11526(5)	3002(4)	-1220(2)	36(2)
C(4)	10253(5)	2618(4)	-648(2)	40(2)
C(5)	8708(5)	-1250(5)	2163(2)	53(2)
C(6)	9159(8)	773(5)	378(3)	69(3)
C(7)	15223(5)	2541(4)	545(2)	38(2)
C(8)	15024(5)	3093(4)	-762(2)	41(2)
C(9)	13935(5)	2288(4)	1139(2)	41(2)
C(10)	5266(7)	5404(6)	2398(3)	71(3)
C(11)	15444(5)	2549(4)	-4(3)	40(2)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(12)	9619(5)	-1213(4)	1819(2)	44(2)
C(13)	10410(4)	2540(4)	716(2)	36(2)
C(14)	12464(5)	3454(4)	-1262(2)	39(2)
C(15)	14193(5)	3514(4)	-1009(2)	41(2)
C(16)	10201(6)	172(5)	934(3)	59(2)
C(17)	9888(4)	2706(4)	-115(2)	41(2)
C(18)	4871(5)	-818(6)	1370(3)	62(3)
C(19)	6452(9)	4333(5)	280(2)	87(4)
C(20)	9130(7)	4562(6)	579(3)	83(4)
C(21)	5997(5)	-1535(5)	1866(3)	56(2)
C(22)	10331(5)	-504(4)	1181(3)	49(2)
C(23)	4798(6)	-117(5)	1127(3)	60(3)
C(24)	6907(6)	-1467(5)	2180(3)	60(2)
C(25)	9882(5)	5312(5)	1771(4)	60(2)
C(26)	5548(8)	615(5)	515(3)	74(3)
C(27)	8216(9)	702(5)	72(3)	83(4)
C(28)	9570(9)	4983(6)	937(4)	91(4)
C(29)	7948(9)	5498(9)	2737(3)	120(6)
C(30)	6420(9)	645(6)	139(3)	83(3)
C(31)	9412(8)	5234(6)	2268(5)	90(4)
C(32)	4911(9)	4543(6)	778(5)	91(4)
C(33)	4505(5)	4503(6)	1275(5)	97(4)
C(34)	7470(7)	4262(9)	329(4)	128(7)
C(35)	4689(8)	4901(7)	2072(6)	126(7)
C(36)	6810(16)	5712(7)	2716(4)	149(8)

**Tabelle A 3.6.2: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{Ge}_9 \cdot 4 \text{NH}_3$ .**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Rb1	0.0254(3)	0.0256(4)	0.0262(3)	0.0000(2)	-0.0008(2)	0.0006(2)
Rb2	0.0385(3)	0.0280(4)	0.0294(3)	-0.0056(2)	-0.0020(2)	0.0040(3)
Ge2	0.0186(3)	0.0215(4)	0.0228(3)	-0.0023(2)	-0.0042(2)	-0.0004(2)
Ge7	0.0241(3)	0.0260(4)	0.0244(3)	0.0022(2)	-0.0020(2)	-0.0005(2)
Ge8	0.0326(3)	0.0254(4)	0.0249(3)	0.0004(2)	-0.0028(2)	-0.0067(3)
Ge5	0.0227(3)	0.0259(4)	0.0220(3)	-0.0016(2)	0.0021(2)	0.0009(2)
Ge3	0.0184(3)	0.0245(4)	0.0233(3)	-0.0016(2)	0.0015(2)	0.0000(2)
Ge1	0.0205(3)	0.0209(4)	0.0230(3)	0.0022(2)	-0.0019(2)	0.0001(2)
Ge9	0.0283(3)	0.0274(4)	0.0340(3)	0.0036(3)	-0.0039(2)	-0.0016(3)
Ge4	0.0241(3)	0.0270(4)	0.0223(3)	0.0001(2)	-0.0067(2)	-0.0027(2)
Ge6	0.0276(3)	0.0231(4)	0.0255(3)	-0.0020(2)	-0.0038(2)	0.0051(3)
K1	0.0231(6)	0.0246(7)	0.0220(5)	0.0010(5)	-0.0009(4)	-0.0012(5)
O1	0.027(2)	0.042(3)	0.031(2)	-0.0036(19)	0.0002(16)	-0.0005(19)
O2	0.034(2)	0.029(3)	0.0253(19)	0.0069(17)	-0.0034(16)	-0.0047(18)
O3	0.033(2)	0.037(3)	0.027(2)	-0.0030(18)	-0.0046(16)	0.0036(19)
O4	0.025(2)	0.034(3)	0.036(2)	-0.0045(19)	0.0046(16)	-0.0021(18)
O5	0.027(2)	0.033(3)	0.034(2)	0.0024(18)	-0.0118(16)	-0.0039(18)
O6	0.036(2)	0.024(3)	0.0269(19)	0.0045(16)	-0.0008(16)	-0.0056(18)
O7	0.035(2)	0.033(3)	0.033(2)	0.0075(19)	0.0058(17)	0.0046(19)
O8	0.026(2)	0.044(3)	0.046(2)	-0.010(2)	-0.0005(18)	-0.005(2)
O9	0.025(2)	0.040(3)	0.047(2)	-0.006(2)	0.0064(18)	0.0020(19)
O10	0.084(4)	0.028(3)	0.046(3)	0.004(2)	0.030(3)	-0.004(3)
O11	0.054(3)	0.058(4)	0.046(3)	-0.023(2)	-0.021(2)	0.030(3)
O12	0.100(4)	0.039(4)	0.038(3)	0.002(2)	-0.003(3)	0.014(3)
O13	0.092(5)	0.049(4)	0.100(5)	0.032(3)	-0.080(4)	-0.031(3)
O14	0.047(3)	0.047(4)	0.113(5)	0.022(4)	0.015(3)	0.005(3)
O15	0.111(5)	0.040(4)	0.040(3)	0.001(2)	0.010(3)	-0.003(3)
O16	0.094(5)	0.032(4)	0.136(6)	-0.005(4)	-0.072(4)	0.005(3)
O17	0.230(10)	0.063(5)	0.034(3)	-0.006(3)	0.012(4)	0.084(6)
O18	0.055(3)	0.066(5)	0.144(6)	0.068(5)	0.054(4)	0.034(3)
N1	0.056(4)	0.022(4)	0.044(4)	-0.003(3)	0.003(3)	0.007(3)
N2	0.067(4)	0.035(4)	0.042(3)	0.005(3)	0.018(3)	0.000(3)
N3	0.057(4)	0.052(4)	0.031(3)	-0.002(3)	0.008(3)	0.002(3)
N4	0.089(5)	0.123(8)	0.034(3)	0.011(4)	0.013(3)	0.050(5)
N5	0.150(12)	0.197(17)	0.138(11)	-0.015(10)	0.036(9)	-0.021(11)
N6	0.057(4)	0.096(6)	0.036(3)	-0.021(4)	-0.001(3)	-0.006(4)
C1	0.034(3)	0.046(5)	0.033(3)	0.006(3)	0.007(3)	-0.015(3)
C2	0.046(4)	0.036(5)	0.031(3)	0.012(3)	-0.008(3)	-0.004(3)
C3	0.041(3)	0.047(5)	0.019(3)	-0.001(3)	-0.007(2)	0.012(3)
C4	0.029(3)	0.054(5)	0.035(3)	-0.006(3)	-0.007(2)	0.002(3)
C5	0.052(4)	0.075(6)	0.031(3)	0.012(4)	-0.011(3)	0.020(4)
C6	0.114(8)	0.038(6)	0.056(5)	0.010(4)	0.031(5)	-0.001(5)
C7	0.031(3)	0.036(5)	0.048(4)	-0.007(3)	-0.013(3)	0.000(3)
C8	0.039(3)	0.044(5)	0.040(3)	-0.014(3)	0.015(3)	-0.012(3)
C9	0.048(4)	0.042(5)	0.032(3)	0.001(3)	-0.014(3)	0.001(3)
C10	0.056(5)	0.109(9)	0.048(4)	0.018(5)	0.034(4)	0.043(6)
C11	0.024(3)	0.035(5)	0.061(4)	-0.012(3)	-0.003(3)	-0.002(3)
C12	0.030(3)	0.065(6)	0.037(3)	-0.010(3)	-0.011(3)	0.015(3)
C13	0.026(3)	0.052(5)	0.031(3)	-0.002(3)	0.011(2)	-0.007(3)
C14	0.055(4)	0.037(5)	0.025(3)	0.008(3)	0.000(3)	0.006(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>
C15	0.055(4)	0.034(5)	0.035(3)	0.003(3)	0.011(3)	-0.017(3)
C16	0.050(5)	0.049(6)	0.077(5)	-0.021(4)	0.031(4)	-0.018(4)
C17	0.021(3)	0.058(5)	0.043(4)	-0.003(3)	-0.003(2)	0.005(3)
C18	0.025(3)	0.101(8)	0.061(5)	-0.036(5)	-0.003(3)	-0.010(4)
C19	0.168(11)	0.079(7)	0.012(3)	0.007(3)	-0.026(4)	-0.081(7)
C20	0.076(6)	0.114(9)	0.059(5)	0.011(5)	0.040(5)	0.070(6)
C21	0.035(4)	0.060(6)	0.073(5)	0.008(4)	0.023(4)	-0.011(4)
C22	0.032(3)	0.042(5)	0.072(5)	-0.023(4)	0.019(3)	-0.005(3)
C23	0.047(4)	0.079(7)	0.054(4)	-0.024(4)	-0.026(3)	0.035(4)
C24	0.054(5)	0.073(7)	0.052(4)	0.038(4)	0.024(4)	0.018(4)
C25	0.020(3)	0.055(6)	0.104(7)	-0.030(5)	-0.020(4)	-0.003(3)
C26	0.097(7)	0.050(7)	0.074(6)	-0.008(5)	-0.042(5)	0.046(5)
C27	0.152(10)	0.053(7)	0.046(5)	0.018(4)	0.041(6)	0.027(6)
C28	0.112(8)	0.093(9)	0.069(6)	-0.034(6)	-0.026(6)	0.075(7)
C29	0.102(8)	0.225(17)	0.034(4)	-0.079(7)	0.004(5)	-0.038(9)
C30	0.133(9)	0.063(8)	0.053(5)	0.007(5)	-0.015(6)	0.045(7)
C31	0.080(7)	0.053(7)	0.135(10)	0.002(6)	-0.054(7)	-0.016(5)
C32	0.093(8)	0.058(8)	0.119(9)	0.031(6)	-0.034(7)	-0.031(6)
C33	0.012(3)	0.090(9)	0.188(13)	-0.041(8)	-0.019(5)	-0.014(4)
C34	0.053(6)	0.27(2)	0.064(6)	0.101(9)	-0.029(5)	-0.053(8)
C35	0.060(6)	0.079(10)	0.241(17)	0.080(11)	0.073(10)	0.038(6)
C36	0.31(2)	0.059(9)	0.077(8)	-0.018(7)	0.091(12)	0.011(11)

### A 3.7 [Rb(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub>Ge<sub>9</sub> · 9 NH<sub>3</sub>]

**Tabelle A 3.7.1: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung [Rb(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub>Ge<sub>9</sub> · 9 NH<sub>3</sub>].**

Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	1424(1)	5851(1)	3885(1)	29(1)
Rb(2)	1503(1)	9079(1)	2246(1)	32(1)
Rb(3)	1483(1)	5906(1)	515(1)	28(1)
Ge(1)	247(1)	6195(1)	1265(1)	34(1)
Ge(2)	115(1)	6810(1)	424(1)	49(1)
Ge(3)	810(1)	7168(1)	1236(1)	34(1)
Ge(4)	-25(1)	6945(1)	1981(1)	34(1)
Ge(5)	-745(1)	6584(1)	1176(1)	36(1)
Ge(6)	-799(1)	7447(1)	553(1)	60(1)
Ge(7)	135(1)	7900(1)	718(1)	47(1)
Ge(8)	228(1)	7997(1)	1702(1)	37(1)
Ge(9)	-798(1)	7620(1)	1571(1)	77(1)
O(1)	2601(2)	6294(2)	3974(2)	27(1)
O(2)	2009(2)	6529(3)	3043(2)	31(1)
O(3)	1283(2)	5592(3)	2717(2)	35(1)
O(4)	805(3)	4847(3)	3501(3)	35(1)
O(5)	1481(2)	4596(3)	4374(2)	33(1)
O(6)	2219(2)	5495(2)	4728(2)	28(1)
O(7)	2275(2)	9435(3)	3086(2)	31(1)
O(8)	1526(2)	10314(3)	2724(2)	34(1)
O(9)	833(3)	10073(3)	1853(3)	39(2)
O(10)	1363(3)	9400(3)	1066(2)	36(1)
O(11)	2127(3)	8524(3)	1403(2)	38(1)

Atom	x	y	z	U(eq)
O(12)	2732(3)	8658(3)	2336(2)	37(1)
O(13)	-1309(2)	10652(3)	5631(2)	34(1)
O(14)	-2059(3)	11575(3)	5319(2)	35(1)
O(15)	-2675(3)	11371(3)	4394(2)	35(1)
O(16)	-2236(2)	10598(3)	3621(2)	33(1)
O(17)	-1511(3)	9680(3)	3965(2)	36(1)
O(18)	-850(3)	9918(3)	4853(3)	38(2)
N(1)	1350(4)	7825(4)	2814(4)	48(2)
N(2)	424(4)	8965(5)	2932(4)	58(3)
N(3)	1307(4)	7152(4)	4535(4)	55(2)
N(4)	358(4)	5864(5)	4646(4)	61(3)
N(5)	456(4)	6688(4)	3515(4)	62(3)
N(6)	-907(5)	8421(5)	2873(4)	63(3)
N(7)	-708(4)	8355(4)	-702(5)	72(3)
N(8)	-1111(6)	7079(6)	3101(6)	93(4)
N(9)	-15(5)	6899(5)	-1077(5)	76(4)
C(1)	2628(4)	6843(4)	3708(4)	34(2)
C(2)	2560(3)	6740(4)	3139(3)	31(2)
C(3)	1933(4)	6350(4)	2516(3)	34(2)
C(4)	1341(4)	6127(4)	2447(4)	36(2)
C(5)	711(4)	5400(5)	2703(4)	40(2)
C(6)	664(4)	4809(5)	2956(4)	45(2)
C(7)	-803(4)	9290(4)	1255(4)	37(2)
C(8)	934(4)	4354(4)	4311(4)	39(2)
C(9)	1608(4)	4699(4)	4911(3)	35(2)
C(10)	2196(4)	4922(4)	4953(3)	34(2)

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
C(11)	2772(3)	5720(4)	4727(3)	31(2)	C(24)	2819(4)	9201(4)	3122(4)	37(2)
C(12)	2762(4)	6325(4)	4500(3)	32(2)	C(25)	-1365(4)	11202(4)	5898(4)	40(2)
C(13)	2247(4)	10011(4)	3309(3)	35(2)	C(26)	-1953(4)	11406(4)	5848(4)	40(2)
C(14)	1663(4)	10230(4)	3266(4)	37(2)	C(27)	-2607(4)	11783(4)	5245(4)	40(2)
C(15)	969(4)	10554(5)	2663(4)	43(2)	C(28)	-2689(4)	11912(4)	4680(4)	43(2)
C(16)	847(4)	10632(5)	2107(4)	43(2)	C(29)	-2743(4)	11450(5)	3850(4)	41(2)
C(17)	700(4)	10124(5)	1308(4)	41(2)	C(30)	-2768(4)	10855(5)	3594(4)	40(2)
C(18)	783(4)	9553(5)	1057(4)	43(2)	C(31)	-2224(4)	10021(4)	3387(4)	43(2)
C(19)	1463(5)	8873(5)	791(4)	46(2)	C(32)	-1648(5)	9784(4)	3431(4)	41(2)
C(20)	2044(5)	8678(4)	871(4)	42(2)	C(33)	-959(4)	9468(5)	4019(4)	43(2)
C(21)	2638(4)	8229(4)	1501(4)	43(2)	C(34)	-836(4)	9371(4)	4588(4)	41(2)
C(22)	2679(4)	8104(4)	2075(4)	43(2)	C(36)	-743(4)	10460(5)	5638(4)	40(2)
C(23)	2809(4)	8597(5)	2883(4)	39(2)	C(35)	-700(4)	9872(4)	5390(4)	39(2)

Tabelle 3.7.2: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 9 \text{NH}_3$ .

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>
Rb(1)	29(1)	28(1)	30(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)
Rb(2)	34(1)	33(1)	30(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
Rb(3)	28(1)	28(1)	29(1)	-3(1)	0(1)	2(1)
Ge(1)	35(1)	24(1)	41(1)	-1(1)	1(1)	3(1)
Ge(2)	77(1)	37(1)	32(1)	-9(1)	-8(1)	14(1)
Ge(3)	29(1)	30(1)	43(1)	-4(1)	1(1)	-1(1)
Ge(4)	42(1)	31(1)	28(1)	2(1)	0(1)	0(1)
Ge(5)	31(1)	31(1)	47(1)	10(1)	2(1)	1(1)
Ge(6)	39(1)	70(1)	70(1)	41(1)	-13(1)	-10(1)
Ge(7)	52(1)	34(1)	55(1)	-6(1)	-7(1)	-10(1)
Ge(8)	45(1)	24(1)	41(1)	-7(1)	-6(1)	-1(1)
Ge(9)	50(1)	70(1)	112(1)	-58(1)	-30(1)	27(1)
O(1)	30(3)	24(3)	28(3)	-1(2)	-1(2)	-3(2)
O(2)	32(3)	34(3)	26(3)	1(2)	2(2)	1(3)
O(3)	29(3)	40(4)	34(3)	1(3)	-3(3)	7(3)
O(4)	32(3)	31(3)	43(4)	-9(3)	0(3)	-5(3)
O(5)	35(3)	28(3)	35(3)	3(2)	9(3)	-6(2)
O(6)	28(3)	25(3)	30(3)	6(2)	0(2)	2(2)
O(7)	29(3)	33(3)	32(3)	-5(3)	-2(2)	1(2)
O(8)	31(3)	35(3)	35(3)	-1(3)	1(3)	6(3)
O(9)	37(3)	40(4)	38(4)	6(3)	-4(3)	3(3)
O(10)	40(3)	36(3)	32(3)	0(3)	-3(3)	-10(3)
O(11)	48(4)	33(3)	33(3)	-1(3)	6(3)	-4(3)
O(12)	44(4)	32(3)	34(3)	0(3)	5(3)	5(3)
O(13)	26(3)	39(3)	35(3)	2(3)	-4(2)	-6(3)
O(14)	41(3)	34(3)	30(3)	0(3)	0(3)	0(3)
O(15)	45(4)	29(3)	33(3)	3(3)	0(3)	3(3)
O(16)	32(3)	33(3)	34(3)	-1(3)	-4(3)	-5(3)
O(17)	42(3)	32(3)	34(3)	3(3)	2(3)	-1(3)
O(18)	44(4)	30(3)	40(4)	7(3)	-2(3)	6(3)
N(1)	44(5)	38(5)	63(6)	1(4)	-10(4)	-3(4)
N(2)	65(6)	76(7)	34(5)	-5(5)	-6(4)	6(5)
N(3)	46(5)	57(6)	62(6)	-2(5)	13(4)	-3(4)
N(4)	62(6)	90(8)	31(5)	-5(5)	-3(4)	-13(6)
N(5)	62(6)	51(6)	73(7)	-4(5)	9(5)	11(5)
N(6)	75(7)	59(6)	56(6)	7(5)	-1(5)	-5(5)
N(7)	50(6)	43(6)	122(10)	21(6)	-30(6)	-12(4)
N(8)	95(10)	93(10)	92(10)	32(8)	28(8)	28(8)



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>
N(9)	83(8)	63(7)	81(8)	29(6)	21(6)	39(6)
C(1)	33(4)	23(4)	45(5)	1(4)	-2(4)	-4(3)
C(2)	29(4)	27(4)	38(5)	8(4)	4(4)	0(3)
C(3)	46(5)	28(4)	27(4)	1(3)	5(4)	7(4)
C(4)	45(5)	37(5)	27(4)	-2(4)	-7(4)	10(4)
C(5)	31(4)	56(6)	34(5)	-12(4)	-6(4)	8(4)
C(6)	31(5)	60(7)	46(6)	-21(5)	-2(4)	-3(4)
C(7)	26(4)	29(4)	58(6)	10(4)	4(4)	9(3)
C(8)	36(5)	28(5)	54(6)	5(4)	14(4)	-5(4)
C(9)	41(5)	31(5)	32(5)	3(4)	7(4)	-1(4)
C(10)	47(5)	30(5)	26(4)	6(3)	-2(4)	3(4)
C(11)	29(4)	38(5)	26(4)	1(4)	-3(3)	4(4)
C(12)	30(4)	40(5)	27(4)	-9(4)	-1(3)	-3(4)
C(13)	51(5)	30(4)	24(4)	1(3)	-3(4)	-8(4)
C(14)	47(5)	31(5)	33(5)	-7(4)	3(4)	1(4)
C(15)	29(5)	53(6)	49(6)	1(5)	5(4)	15(4)
C(16)	34(5)	42(6)	55(6)	-2(5)	6(4)	15(4)
C(17)	33(5)	52(6)	39(5)	16(4)	-3(4)	-6(4)
C(18)	37(5)	58(6)	34(5)	11(4)	-4(4)	-16(4)
C(19)	60(6)	48(6)	30(5)	0(4)	-6(4)	-20(5)
C(20)	70(7)	31(5)	26(5)	-5(4)	10(4)	-4(4)
C(21)	49(6)	28(5)	52(6)	-6(4)	3(5)	4(4)
C(22)	49(6)	26(5)	53(6)	0(4)	2(5)	5(4)
C(23)	38(5)	47(6)	31(5)	6(4)	3(4)	13(4)
C(24)	24(4)	51(6)	37(5)	2(4)	0(4)	-2(4)
C(25)	51(6)	42(5)	27(5)	-1(4)	-9(4)	-2(4)
C(26)	56(6)	30(5)	34(5)	2(4)	-1(4)	-4(4)
C(27)	35(5)	35(5)	50(6)	-8(4)	4(4)	-2(4)
C(28)	48(6)	28(5)	55(6)	-5(4)	-7(5)	3(4)
C(29)	38(5)	52(6)	32(5)	13(4)	-3(4)	3(4)
C(30)	29(4)	61(6)	29(5)	7(4)	1(4)	-4(4)
C(31)	56(6)	34(5)	38(5)	8(4)	-8(4)	-18(4)
C(32)	67(6)	22(4)	33(5)	-2(4)	3(5)	-2(4)
C(33)	40(5)	39(5)	51(6)	-1(4)	16(4)	4(4)
C(34)	31(4)	36(5)	57(6)	9(4)	7(4)	4(4)
C(36)	33(5)	50(6)	38(5)	7(4)	-8(4)	-2(4)
C(35)	30(4)	48(6)	39(5)	15(4)	-4(4)	-1(4)

### A 3.8 [Cs(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub>Ge<sub>9</sub> · 6 NH<sub>3</sub>]

**Tabelle A 3.8.1: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung [Cs(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub>Ge<sub>9</sub> · 6 NH<sub>3</sub>].**

Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(3)	9028(1)	523(1)	1429(1)	34(1)
Cs(2)	5959(1)	2276(1)	1427(1)	37(1)
Cs(1)	9085(1)	3937(1)	1372(1)	40(1)
Ge(1)	8788(1)	1322(1)	195(1)	29(1)
Ge(5)	8035(1)	2025(1)	-63(1)	29(1)
Ge(2)	7818(1)	1293(1)	762(1)	30(1)
Ge(3)	8188(1)	480(1)	42(1)	33(1)
Ge(4)	8402(1)	1201(1)	-788(1)	29(1)
Ge(9)	7379(1)	1620(1)	-818(1)	55(1)

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(6)	6978(1)	1726(1)	184(1)	33(1)
Ge(6)	6978(1)	1726(1)	184(1)	33(1)
Ge(7)	7102(1)	735(1)	157(1)	52(1)
Ge(8)	7489(1)	607(1)	-816(1)	46(1)
O(1)	9487(2)	4727(2)	2241(2)	27(1)
O(2)	10399(2)	4383(2)	1515(2)	29(1)
O(3)	10165(2)	3512(2)	823(2)	32(1)
O(4)	9424(2)	2722(2)	1271(2)	28(1)
O(5)	8470(2)	3039(2)	1979(2)	28(1)
O(6)	8688(2)	3954(2)	2600(2)	27(1)
O(7)	5523(3)	3071(2)	2279(2)	34(1)
O(8)	4650(3)	2699(2)	1542(3)	36(1)
O(9)	4890(3)	1837(3)	840(3)	48(2)

Atom	x	y	z	U(eq)
O(10)	5583(3)	1045(2)	1358(3)	43(2)
O(11)	6464(3)	1391(2)	2109(3)	46(2)
O(12)	6297(3)	2316(2)	2729(3)	40(1)
O(13)	9434(2)	1370(2)	2212(2)	31(1)
O(14)	10332(3)	1014(2)	1480(2)	33(1)
O(15)	10066(3)	108(2)	833(2)	38(1)
O(16)	9357(3)	-665(2)	1339(3)	35(1)
O(17)	8438(3)	-338(2)	2084(3)	38(1)
O(18)	8654(2)	608(2)	2678(3)	34(1)
C(1)	10057(4)	4947(3)	2233(4)	33(2)
C(2)	10289(3)	4913(3)	1654(4)	33(2)
C(3)	10629(4)	4329(3)	962(4)	36(2)
C(4)	10714(4)	3773(4)	828(3)	35(2)
C(5)	10219(4)	2978(3)	678(4)	37(2)
C(6)	9625(4)	2723(3)	711(3)	35(2)
C(7)	8870(4)	2462(3)	1315(4)	33(2)
C(8)	8644(3)	2510(3)	1888(4)	32(2)
C(9)	8248(3)	3124(3)	2528(3)	31(2)
C(10)	8136(3)	3695(3)	2608(3)	29(2)
C(11)	8642(4)	4490(3)	2755(3)	30(2)
C(12)	9247(4)	4717(3)	2785(3)	31(2)
C(13)	4952(4)	3286(3)	2250(4)	33(2)
C(14)	4734(4)	3234(3)	1673(4)	41(2)
C(15)	4415(5)	2643(4)	993(4)	49(2)
C(16)	4342(5)	2074(4)	863(4)	51(2)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(17)	4846(5)	1301(4)	704(4)	48(2)
C(18)	5438(5)	1036(4)	796(4)	55(3)
C(19)	6116(5)	792(3)	1451(5)	49(3)
C(20)	6319(5)	860(4)	2013(5)	55(3)
C(21)	6747(4)	1481(4)	2611(5)	55(3)
C(22)	6854(4)	2059(4)	2672(5)	51(2)
C(23)	6349(4)	2857(3)	2823(4)	42(2)
C(24)	5753(5)	3095(3)	2826(3)	41(2)
C(25)	10003(4)	1594(3)	2181(4)	38(2)
C(26)	10222(4)	1547(3)	1605(4)	39(2)
C(27)	10506(4)	949(4)	913(4)	43(2)
C(28)	10600(4)	376(4)	801(4)	41(2)
C(29)	10114(4)	-431(4)	706(4)	41(2)
C(30)	9540(4)	-681(4)	773(4)	41(2)
C(31)	8805(4)	-931(3)	1418(5)	46(2)
C(32)	8616(4)	-863(3)	1996(5)	44(2)
C(33)	8226(4)	-241(4)	2626(4)	43(2)
C(34)	8102(4)	334(4)	2673(4)	44(2)
C(35)	8592(4)	1161(3)	2734(4)	39(2)
C(36)	9187(4)	1407(3)	2751(3)	38(2)
N(1)	7784(4)	4554(4)	1288(4)	53(2)
N(2)	7209(4)	2895(4)	1268(4)	57(2)
N(3)	9188(5)	4698(3)	275(5)	70(3)
N(4)	8345(5)	4295(5)	-780(5)	73(3)
N(5)	8009(5)	-970(5)	97(6)	94(4)
N(6)	8326(5)	3516(4)	327(5)	76(3)

Tabelle A 3.8.2: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung  $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$ .

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>
Cs(3)	42(1)	31(1)	29(1)	1(1)	-2(1)	6(1)
Cs(2)	40(1)	33(1)	39(1)	-4(1)	2(1)	-4(1)
Cs(1)	44(1)	38(1)	37(1)	-3(1)	7(1)	-5(1)
Ge(1)	22(1)	36(1)	30(1)	-5(1)	-2(1)	1(1)
Ge(5)	28(1)	23(1)	35(1)	0(1)	-1(1)	-3(1)
Ge(2)	28(1)	38(1)	24(1)	-2(1)	3(1)	5(1)
Ge(3)	31(1)	25(1)	43(1)	-3(1)	1(1)	5(1)
Ge(4)	25(1)	38(1)	25(1)	-2(1)	2(1)	-5(1)
Ge(9)	41(1)	74(1)	52(1)	-28(1)	-13(1)	21(1)
Ge(6)	22(1)	37(1)	40(1)	-4(1)	3(1)	6(1)
Ge(7)	29(1)	56(1)	72(1)	-29(1)	12(1)	-2(1)
Ge(8)	47(1)	52(1)	38(1)	-8(1)	1(1)	-24(1)
O(1)	32(3)	23(2)	24(3)	-1(2)	-2(2)	-5(2)
O(2)	31(3)	29(3)	27(3)	7(2)	3(2)	-2(2)
O(3)	28(3)	35(3)	31(3)	-3(2)	6(2)	5(2)
O(4)	29(3)	29(3)	25(3)	-5(2)	-4(2)	-1(2)
O(5)	33(3)	21(2)	30(3)	2(2)	-2(2)	0(2)
O(6)	27(3)	23(2)	31(3)	-1(2)	4(2)	2(2)
O(7)	38(3)	35(3)	29(3)	-6(2)	0(2)	-1(2)
O(8)	42(3)	30(3)	37(3)	3(2)	0(3)	3(2)
O(9)	63(4)	42(4)	38(4)	-10(3)	-4(3)	-9(3)
O(10)	52(4)	35(3)	41(4)	-5(3)	17(3)	-3(3)
O(11)	41(3)	36(3)	61(4)	7(3)	10(3)	0(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>
O(12)	34(3)	40(3)	46(4)	8(3)	-5(3)	-5(2)
O(13)	36(3)	30(3)	28(3)	-5(2)	-5(2)	-1(2)
O(14)	35(3)	30(3)	34(3)	7(2)	-3(2)	1(2)
O(15)	38(3)	42(3)	34(3)	-4(3)	4(3)	15(3)
O(16)	39(3)	23(3)	42(3)	-6(2)	-10(3)	4(2)
O(17)	37(3)	30(3)	47(4)	2(3)	-9(3)	1(2)
O(18)	30(3)	32(3)	41(3)	2(2)	0(2)	6(2)
C(1)	33(4)	26(4)	40(5)	1(3)	-12(3)	-1(3)
C(2)	28(4)	26(4)	46(5)	8(3)	-2(3)	-6(3)
C(3)	31(4)	46(5)	31(4)	13(4)	5(3)	-6(3)
C(4)	29(4)	51(5)	26(4)	5(3)	8(3)	6(4)
C(5)	44(5)	42(5)	26(4)	-1(3)	6(3)	14(4)
C(6)	46(5)	34(4)	25(4)	-6(3)	-3(4)	6(3)
C(7)	33(4)	21(4)	44(5)	-5(3)	-13(4)	-1(3)
C(8)	30(4)	21(3)	44(5)	2(3)	-8(3)	-5(3)
C(9)	27(4)	36(4)	29(4)	7(3)	3(3)	-9(3)
C(10)	27(4)	39(4)	22(4)	0(3)	5(3)	2(3)
C(11)	37(4)	26(4)	25(4)	1(3)	9(3)	9(3)
C(12)	50(5)	21(3)	21(4)	0(3)	-4(3)	1(3)
C(13)	33(4)	25(4)	40(5)	-6(3)	10(3)	4(3)
C(14)	42(5)	29(4)	53(6)	5(4)	5(4)	8(3)
C(15)	63(6)	40(5)	46(6)	4(4)	-27(5)	3(4)
C(16)	54(6)	64(6)	34(5)	7(4)	-10(4)	-1(5)
C(17)	71(7)	45(5)	28(5)	-12(4)	5(4)	-20(5)
C(18)	79(8)	37(5)	47(6)	-18(4)	34(5)	-22(5)
C(19)	54(6)	21(4)	71(7)	-7(4)	27(5)	2(4)
C(20)	47(5)	32(5)	85(8)	14(5)	23(5)	12(4)
C(21)	37(5)	58(6)	72(8)	15(5)	-6(5)	15(4)
C(22)	38(5)	63(6)	53(6)	11(5)	-6(4)	3(4)
C(23)	49(5)	39(5)	37(5)	-3(4)	-18(4)	-12(4)
C(24)	64(6)	33(4)	25(4)	-2(3)	2(4)	-8(4)
C(25)	38(4)	28(4)	50(5)	-8(4)	-16(4)	2(3)
C(26)	34(4)	26(4)	58(6)	6(4)	-6(4)	-5(3)
C(27)	39(5)	50(5)	41(5)	17(4)	6(4)	7(4)
C(28)	39(5)	50(5)	33(5)	11(4)	15(4)	18(4)
C(29)	54(5)	43(5)	27(4)	-6(4)	0(4)	21(4)
C(30)	53(5)	42(5)	29(4)	-12(4)	-11(4)	14(4)
C(31)	41(5)	24(4)	73(7)	-14(4)	-10(5)	4(4)
C(32)	37(5)	27(4)	69(7)	3(4)	-8(4)	-1(3)
C(33)	28(4)	52(5)	49(6)	3(4)	0(4)	-11(4)
C(34)	23(4)	64(6)	43(5)	-7(4)	3(4)	3(4)
C(35)	49(5)	30(4)	37(5)	-1(3)	5(4)	18(4)
C(36)	61(6)	28(4)	25(4)	-4(3)	-6(4)	3(4)
N(1)	48(5)	58(5)	51(5)	14(4)	4(4)	4(4)
N(2)	41(4)	77(6)	52(5)	-21(5)	1(4)	4(4)
N(3)	66(6)	37(5)	106(9)	-13(5)	-17(6)	7(4)
N(4)	57(6)	80(7)	81(8)	0(6)	-8(5)	15(5)
N(5)	77(8)	90(9)	116(11)	7(8)	-32(7)	-40(7)
N(6)	61(6)	63(6)	104(9)	13(6)	-15(6)	14(5)

### A 3.9 $[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11 \text{NH}_3$

**Tabelle A 3.9.1:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11 \text{NH}_3$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(4)	1530(1)	2500	6622(1)	29(1)
Ge(5)	2396(1)	2500	4475(1)	30(1)
Ge(1)	669(1)	2500	3006(1)	27(1)
Ge(3)	1659(1)	2944(1)	2816(1)	42(1)
Ge(2)	701(1)	2937(1)	5245(1)	47(1)
Ge(6)	1807(1)	3210(1)	5227(1)	50(1)
K(1)	457(1)	3730(1)	2292(1)	45(1)
K(2)	3146(1)	2500	7480(1)	64(1)
K(3)	2913(1)	2500	1197(1)	85(1)
O(1)	648(1)	4486(1)	4042(2)	24(1)
O(2)	1272(1)	4449(1)	1625(2)	25(1)
O(3)	1047(1)	3867(1)	-262(2)	27(1)
O(4)	-433(1)	4019(1)	4182(2)	26(1)
O(5)	-45(1)	3409(1)	-106(2)	30(1)
O(6)	-805(1)	3550(1)	2131(2)	29(1)
N(1)	2395(2)	3104(2)	-732(4)	53(1)
N(2)	-604(2)	4286(2)	-1273(4)	53(1)
N(3)	-233(2)	4812(2)	1713(5)	58(1)
N(4)	4094(2)	3174(2)	8100(5)	55(1)

Atom	x	y	z	U(eq)
N(5)	2995(2)	3967(2)	6806(6)	73(1)
N(6)	4134(2)	2500	999(6)	59(2)
C(1)	445(1)	4292(1)	5271(3)	26(1)
C(2)	1446(1)	4579(1)	362(3)	24(1)
C(3)	-1246(1)	3752(1)	2882(3)	26(1)
C(4)	1338(1)	4254(1)	-649(3)	25(1)
C(5)	3139(1)	3721(1)	2374(4)	32(1)
C(6)	-1460(1)	4214(1)	4822(4)	31(1)
C(7)	1285(1)	4525(1)	3975(3)	26(1)
C(8)	-1046(1)	4003(1)	3993(3)	27(1)
C(9)	1718(1)	4990(1)	60(3)	29(1)
C(10)	1541(1)	4343(1)	8064(3)	32(1)
C(11)	2924(2)	4181(1)	450(4)	35(1)
C(12)	-471(2)	3080(1)	356(3)	31(1)
C(13)	846(1)	3570(1)	-1312(3)	30(1)
C(14)	-230(1)	4300(1)	5265(3)	27(1)
C(15)	1817(1)	4756(1)	7776(3)	37(1)
C(16)	1442(1)	4752(1)	2686(3)	26(1)
C(17)	475(2)	3199(1)	-698(3)	32(1)
C(18)	-999(1)	3314(1)	947(3)	31(1)
C(19)	2729(1)	3938(1)	1537(4)	35(1)
C(20)	3101(1)	4920(1)	3748(4)	36(1)

**Tabelle A 3.9.2:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11 \text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ge(4)	28(1)	39(1)	19(1)	0	-4(1)	0
Ge(5)	18(1)	46(1)	26(1)	0	-2(1)	0
Ge(1)	19(1)	39(1)	21(1)	0	-3(1)	0
Ge(3)	29(1)	56(1)	40(1)	27(1)	-7(1)	-12(1)
Ge(2)	42(1)	59(1)	40(1)	-23(1)	-15(1)	30(1)
Ge(6)	70(1)	26(1)	55(1)	-11(1)	28(1)	-14(1)
K(1)	41(1)	54(1)	39(1)	-24(1)	15(1)	-23(1)
K(2)	31(1)	130(2)	30(1)	0	1(1)	0
K(3)	22(1)	207(2)	26(1)	0	2(1)	0
O(1)	18(1)	32(1)	23(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
O(2)	26(1)	27(1)	24(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
O(3)	28(1)	31(1)	23(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
O(4)	21(1)	31(1)	27(1)	-6(1)	-1(1)	-1(1)
O(5)	35(1)	24(1)	32(1)	-4(1)	4(1)	-1(1)
O(6)	27(1)	33(1)	29(1)	-5(1)	-4(1)	-4(1)
N(1)	62(2)	51(2)	44(2)	-13(2)	-3(2)	-17(2)
N(2)	43(2)	56(2)	59(2)	19(2)	-3(2)	6(2)
N(3)	46(2)	87(3)	43(2)	4(2)	-6(2)	23(2)
N(4)	53(2)	63(3)	50(2)	-2(2)	0(2)	11(2)
N(5)	51(2)	88(4)	80(3)	5(3)	1(2)	-11(3)
N(6)	29(2)	101(5)	46(3)	0	0(2)	0
C(1)	29(2)	29(2)	20(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
C(2)	17(1)	28(2)	28(2)	3(1)	3(1)	3(1)
C(3)	23(1)	23(1)	32(2)	4(1)	-1(1)	-2(1)

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>
C(4)	19(1)	31(2)	25(2)	5(1)	-2(1)	5(1)
C(5)	26(2)	32(2)	38(2)	-9(1)	5(1)	-7(1)
C(6)	26(2)	31(2)	36(2)	2(1)	4(1)	-1(1)
C(7)	19(1)	32(2)	28(2)	-2(1)	-3(1)	-1(1)
C(8)	22(1)	26(2)	33(2)	6(1)	-1(1)	-4(1)
C(9)	23(1)	30(2)	35(2)	3(1)	2(1)	3(1)
C(10)	21(1)	50(2)	26(2)	4(2)	1(1)	6(1)
C(11)	26(2)	33(2)	46(2)	-9(2)	-8(1)	3(1)
C(12)	44(2)	23(2)	26(2)	-1(1)	-8(1)	-7(1)
C(13)	32(2)	35(2)	23(2)	-8(1)	-1(1)	5(1)
C(14)	28(2)	31(2)	22(2)	-5(1)	1(1)	-2(1)
C(15)	24(2)	56(2)	29(2)	15(2)	1(1)	4(2)
C(16)	22(1)	24(2)	31(2)	-4(1)	-2(1)	-1(1)
C(17)	38(2)	30(2)	30(2)	-7(1)	-3(1)	6(1)
C(18)	33(2)	32(2)	27(2)	0(1)	-6(1)	-11(1)
C(19)	21(1)	37(2)	48(2)	-12(2)	2(1)	-1(1)
C(20)	24(1)	41(2)	41(2)	-14(2)	-6(1)	2(1)

### A 3.10 [K(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]K<sub>3</sub>Ge<sub>9</sub> · 6 NH<sub>3</sub>

**Tabelle A 3.10.1: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung [K(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)]K<sub>3</sub>Ge<sub>9</sub> · 6 NH<sub>3</sub>.**

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	1903(1)	7801(1)	3398(1)	38(1)
Ge(2)	917(1)	9497(1)	3455(1)	41(1)
Ge(3A)	2058(4)	10667(6)	3312(4)	38(1)
Ge(3B)	2124(1)	10720(2)	3384(1)	60(6)
Ge(4A)	3070(5)	9030(9)	3851(4)	46(2)
Ge(4B)	3044(1)	8952(1)	3705(9)	27(2)
Ge(5A)	1410(1)	11303(3)	4334(1)	36(1)
Ge(5B)	1552(3)	10911(6)	4565(3)	32(1)
Ge(6A)	2784(2)	10889(5)	4595(3)	46(1)
Ge(6B)	2694(7)	10747(1)	4726(7)	53(3)
Ge(7A)	2577(1)	7829(3)	4734(1)	39(1)
Ge(7B)	2573(4)	7213(7)	4696(3)	35(1)
Ge(8A)	1827(1)	9531(2)	5278(1)	43(1)
Ge(8B)	2388(3)	9387(4)	5370(2)	40(2)
Ge(9A)	1240(1)	7742(3)	4397(2)	42(1)
Ge(9B)	1339(3)	8162(6)	4650(3)	32(1)
K(1)	3868(1)	11641(2)	3158(1)	36(1)
K(2)	2043(1)	4308(3)	3800(1)	52(1)
K(3)	1209(2)	9597(3)	1678(1)	61(1)
K(4)	0	10000	5000	143(4)
K(5)	306(4)	12406(6)	2607(3)	70(2)
O(1)	3665(3)	10649(7)	1779(3)	36(2)
O(2)	3200(3)	13221(7)	2033(3)	37(2)
O(3)	3419(4)	14408(7)	3366(3)	38(2)
O(4)	4849(4)	9768(8)	2660(4)	44(2)
O(5)	4594(4)	13376(8)	4293(3)	42(2)
O(6)	5079(4)	10776(8)	4027(4)	42(2)
C(1)	3308(5)	11478(1)	1235(5)	37(2)
C(2)	4166(6)	9776(1)	1556(6)	48(3)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(3)	2792(6)	14329(1)	2213(5)	44(3)
C(4)	4095(6)	14293(1)	4497(6)	46(3)
C(5)	2807(5)	12373(1)	1518(5)	39(2)
C(6)	3845(6)	15204(1)	3886(6)	46(3)
C(7)	4482(6)	8914(1)	2148(6)	53(3)
C(8)	5174(6)	8996(1)	3244(6)	51(3)
C(9)	4844(6)	12405(1)	4828(5)	44(3)
C(10)	5386(5)	11545(1)	4615(5)	43(2)
C(11)	5574(5)	9945(1)	3762(6)	48(3)
C(12)	3244(6)	15187(1)	2743(5)	46(3)
N(1)	2477(5)	8334(1)	1678(5)	54(2)
N(2)	1565(6)	10467(1)	400(5)	55(3)
N(3)	803(6)	12636(1)	1297(7)	91(4)
N(4)	85(8)	8600(2)	576(8)	120(6)
N(5)	-929(7)	11385(1)	3280(8)	104(5)
N(6)	561(1)	4690(6)	3137(1)	640(6)

Tabelle A 3.10.2: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]\text{K}_3\text{Ge}_9 \cdot 6 \text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ge(1)	37(1)	38(1)	41(1)	-10(1)	10(1)	-5(1)
Ge(2)	35(1)	39(1)	51(1)	1(1)	9(1)	-2(1)
Ge(3A)	49(3)	44(2)	22(1)	4(1)	9(2)	-19(2)
Ge(3B)	28(4)	102(11)	50(9)	0(6)	3(4)	-16(5)
Ge(4A)	35(2)	69(2)	38(4)	-22(2)	20(2)	-15(1)
Ge(4B)	34(3)	36(4)	15(5)	-10(3)	15(3)	-9(3)
Ge(5A)	39(1)	35(1)	38(1)	3(1)	16(1)	2(1)
Ge(5B)	27(2)	27(3)	42(3)	-6(2)	7(2)	7(2)
Ge(6A)	43(2)	49(2)	41(2)	-17(1)	-7(2)	6(2)
Ge(6B)	33(3)	93(6)	40(5)	-19(4)	28(3)	-31(3)
Ge(7A)	29(1)	53(2)	35(1)	13(1)	9(1)	4(1)
Ge(7B)	39(3)	29(3)	38(2)	8(3)	9(2)	1(3)
Ge(8A)	40(1)	57(1)	34(1)	6(1)	15(1)	6(1)
Ge(8B)	71(4)	30(2)	16(2)	0(1)	3(2)	-11(2)
Ge(9A)	30(1)	41(1)	57(2)	12(1)	15(1)	-2(1)
Ge(9B)	34(3)	24(3)	41(3)	4(2)	20(2)	-6(2)
K(1)	32(1)	44(1)	33(1)	0(1)	9(1)	-3(1)
K(2)	52(2)	60(2)	47(1)	1(1)	21(1)	-13(1)
K(3)	65(2)	72(2)	43(1)	4(1)	2(1)	7(2)
K(4)	66(3)	48(3)	345(12)	25(5)	117(5)	13(2)
K(5)	73(4)	48(3)	77(4)	-8(3)	-18(3)	20(3)
O(1)	33(4)	45(4)	30(3)	1(3)	7(3)	8(3)
O(2)	30(4)	46(4)	37(4)	-1(3)	10(3)	0(3)
O(3)	40(4)	42(4)	31(3)	4(3)	8(3)	-7(3)
O(4)	35(4)	60(5)	35(4)	1(3)	4(3)	10(4)
O(5)	49(4)	50(4)	26(3)	3(3)	8(3)	-6(4)
O(6)	30(4)	54(5)	41(4)	2(3)	6(3)	-6(3)
C(1)	38(6)	45(6)	28(5)	2(4)	2(4)	-6(5)
C(2)	40(6)	65(8)	39(6)	-9(5)	8(5)	11(6)
C(3)	48(6)	48(6)	37(5)	1(5)	9(5)	11(5)
C(4)	40(6)	56(7)	43(6)	1(5)	12(5)	-5(5)
C(5)	38(6)	34(5)	45(6)	-7(4)	9(4)	-4(4)
C(6)	52(7)	38(6)	49(6)	-11(5)	13(5)	-2(5)
C(7)	46(7)	68(8)	45(6)	-14(6)	9(5)	20(6)
C(8)	40(6)	70(8)	44(6)	11(6)	11(5)	14(6)
C(9)	58(7)	45(6)	26(5)	7(4)	4(5)	-6(5)
C(10)	37(6)	56(7)	33(5)	5(5)	-2(4)	-3(5)
C(11)	26(5)	80(8)	42(6)	11(6)	13(4)	3(5)
C(12)	62(7)	37(6)	41(6)	2(5)	14(5)	6(5)
N(1)	57(6)	51(6)	55(6)	-2(5)	16(5)	-3(5)
N(2)	74(7)	42(5)	50(6)	-1(4)	11(5)	-2(5)
N(3)	54(7)	100(11)	115(11)	7(9)	1(7)	19(7)
N(4)	72(10)	184(19)	116(13)	21(13)	47(9)	13(11)
N(5)	87(10)	112(12)	101(11)	-15(9)	-17(9)	44(9)
N(6)	200(30)	1290(150)	320(40)	530(70)	-230(30)	-440(60)

**A 3.11 [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>3</sub>Ge<sub>9</sub> · 8 NH<sub>3</sub>****Tabelle A 3.11.1: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>3</sub>Ge<sub>9</sub> · 8 NH<sub>3</sub>.**

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(4)	4043(1)	5937(1)	2586(1)	27(1)
Ge(5)	3048(1)	6487(1)	1507(1)	25(1)
Ge(3)	3402(1)	7914(1)	2714(1)	27(1)
Ge(7)	1423(1)	8492(1)	2661(1)	28(1)
Ge(2)	2402(1)	8473(1)	1635(1)	29(1)
Ge(8)	2537(1)	6840(1)	3318(1)	29(1)
Ge(1)	4279(1)	7229(1)	1754(1)	32(1)
Ge(9)	2179(1)	6084(1)	2510(1)	44(1)
Ge(6)	1152(1)	7589(1)	1846(1)	45(1)
K(1)	-2267(1)	6557(1)	4386(1)	21(1)
K(2)	6154(1)	11138(1)	1573(1)	22(1)
K(3)	629(1)	6562(1)	-1350(1)	25(1)
O(1)	5282(2)	9818(2)	2113(1)	26(1)
O(2)	-3602(2)	6195(2)	3728(1)	27(1)
O(3)	-4413(2)	7488(2)	4579(1)	29(1)
O(4)	-769(3)	5879(3)	-1718(2)	40(1)
O(5)	4519(2)	12803(2)	1916(1)	25(1)
O(6)	1087(3)	4537(2)	-1152(2)	33(1)
O(7)	296(3)	8044(2)	-2345(2)	36(1)
O(8)	1512(3)	6676(3)	-296(2)	33(1)
O(9)	5610(2)	10061(2)	854(1)	27(1)
O(10)	-599(3)	7647(3)	-479(2)	41(1)
O(11)	8309(2)	10396(2)	1323(1)	23(1)
O(12)	2195(3)	6463(2)	-2202(2)	32(1)
O(13)	-1860(2)	6130(2)	5618(1)	23(1)
O(14)	7589(2)	10696(2)	2480(1)	24(1)
O(15)	-1429(2)	4609(2)	4920(1)	23(1)
O(16)	-1809(2)	8268(2)	4073(1)	26(1)
O(17)	-761(2)	6570(2)	3522(1)	24(1)
O(18)	5487(2)	12895(2)	782(1)	27(1)
N(1)	6608(3)	7534(3)	2493(2)	44(1)
N(2)	1198(5)	8704(6)	4362(3)	80(2)
N(3)	5444(3)	11138(3)	2860(2)	22(1)
N(4)	6918(3)	11110(3)	324(2)	26(1)
N(5)	-1740(3)	8272(3)	1479(2)	41(1)
N(6)	3302(5)	6113(5)	4924(2)	64(2)
N(7)	175(5)	11204(5)	4380(3)	78(2)
N(8)	2725(5)	9919(5)	3710(3)	73(2)
N(9)	2522(6)	8095(6)	5623(3)	97(3)
N(10)	-1423(3)	4932(3)	3635(2)	22(1)
N(11)	-3097(3)	8174(3)	5147(2)	25(1)
N(12)	2742(3)	5183(3)	-1045(2)	34(1)
N(13)	-1503(3)	7948(3)	-1640(2)	45(1)
N(14)	-4970(5)	6336(4)	6085(4)	83(2)
C(1)	6357(4)	10711(4)	3(2)	29(1)
C(2)	6261(4)	9804(3)	341(2)	28(1)
C(3)	-5020(3)	7449(4)	4124(2)	32(1)
C(4)	-1180(4)	3977(3)	4006(2)	27(1)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(5)	4762(3)	9552(3)	1709(2)	27(1)
C(6)	5455(4)	9245(3)	1182(2)	28(1)
C(7)	6238(3)	11181(3)	3210(2)	26(1)
C(8)	-2208(3)	5097(3)	3203(2)	27(1)
C(9)	-2454(3)	6823(3)	5991(2)	26(1)
C(10)	-3276(4)	5318(3)	3473(2)	29(1)
C(11)	4477(3)	12908(3)	2524(2)	27(1)
C(12)	-4204(3)	8415(4)	5266(2)	31(1)
C(13)	-1100(3)	4446(3)	5515(2)	25(1)
C(14)	5655(4)	12835(4)	167(2)	32(1)
C(15)	8028(3)	10512(4)	296(2)	28(1)
C(16)	8951(3)	10444(3)	1752(2)	26(1)
C(17)	-588(4)	5993(3)	3063(2)	27(1)
C(18)	-713(3)	3893(3)	4591(2)	26(1)
C(19)	-4617(3)	6440(4)	3979(2)	32(1)
C(20)	7318(3)	10481(3)	3086(2)	28(1)
C(21)	4481(3)	11997(3)	2906(2)	26(1)
C(22)	-1866(3)	5198(3)	5853(2)	26(1)
C(23)	-1457(4)	8823(4)	-2009(3)	51(2)
C(24)	-4784(4)	8438(4)	4730(2)	34(1)
C(25)	-2535(3)	7818(3)	5705(2)	26(1)
C(26)	8633(3)	10089(3)	2354(2)	27(1)
C(27)	-781(4)	7512(3)	3272(2)	27(1)
C(28)	4383(4)	13706(3)	1548(2)	28(1)
C(29)	6730(4)	12118(3)	53(2)	30(1)
C(30)	-1897(4)	8819(3)	4537(2)	31(1)
C(31)	-487(3)	4985(3)	3334(2)	26(1)
C(32)	-844(3)	8072(3)	3763(2)	27(1)
C(33)	8649(3)	10669(4)	741(2)	28(1)
C(34)	-2939(4)	9040(3)	4835(2)	32(1)
C(35)	2050(5)	7303(4)	-2635(3)	44(1)
C(36)	4479(3)	13561(3)	906(2)	30(1)
C(37)	488(4)	4266(4)	-1502(2)	39(1)
C(38)	-610(5)	4902(4)	-1476(3)	46(1)
C(39)	968(5)	7760(4)	-2831(2)	48(2)
C(40)	-734(5)	8628(4)	-2539(3)	49(2)
C(41)	5262(4)	10251(3)	3074(2)	28(1)
C(42)	3211(4)	6066(4)	-1972(3)	43(1)
C(43)	2758(5)	4213(4)	-805(3)	47(2)
C(44)	2404(4)	5851(4)	-92(2)	41(1)
C(45)	-113(4)	7816(4)	-15(2)	43(1)
C(46)	3403(4)	5120(4)	-1590(3)	43(1)
C(47)	3139(4)	5549(4)	-604(3)	41(1)
C(48)	791(5)	6918(5)	185(2)	48(2)
C(49)	-1841(5)	6475(5)	-1691(4)	59(2)
C(50)	4684(3)	9999(3)	2644(2)	28(1)
C(51)	2136(4)	3885(4)	-1158(3)	49(2)
C(52)	-2012(5)	7501(4)	-1955(4)	58(2)
C(53)	-2057(4)	8199(6)	-1080(4)	69(2)
C(54)	-1507(5)	8457(5)	-661(3)	67(2)

**Tabelle A 3.11.2: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$ .**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ge(4)	23(1)	24(1)	31(1)	-4(1)	-7(1)	-3(1)
Ge(5)	34(1)	22(1)	20(1)	-6(1)	2(1)	-10(1)
Ge(3)	28(1)	28(1)	29(1)	-6(1)	-3(1)	-15(1)
Ge(7)	23(1)	30(1)	24(1)	-4(1)	2(1)	-6(1)
Ge(2)	38(1)	20(1)	21(1)	0(1)	3(1)	-6(1)
Ge(8)	37(1)	27(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	-13(1)
Ge(1)	28(1)	28(1)	42(1)	-11(1)	12(1)	-14(1)
Ge(9)	32(1)	80(1)	24(1)	4(1)	-3(1)	-30(1)
Ge(6)	45(1)	33(1)	57(1)	-17(1)	13(1)	-16(1)
K(1)	22(1)	20(1)	20(1)	-3(1)	-2(1)	-7(1)
K(2)	23(1)	21(1)	20(1)	-2(1)	-1(1)	-8(1)
K(3)	24(1)	23(1)	27(1)	-5(1)	-3(1)	-7(1)
O(1)	28(2)	27(2)	27(2)	-4(1)	1(1)	-16(1)
O(2)	24(2)	28(2)	32(2)	-8(1)	-2(1)	-11(1)
O(3)	26(2)	28(2)	28(2)	-6(1)	-6(1)	-4(1)
O(4)	41(2)	38(2)	47(2)	6(2)	-15(2)	-23(2)
O(5)	31(2)	18(1)	23(2)	-4(1)	0(1)	-5(1)
O(6)	42(2)	28(2)	33(2)	-12(2)	-6(2)	-12(2)
O(7)	46(2)	27(2)	33(2)	-3(2)	-14(2)	-13(2)
O(8)	39(2)	39(2)	25(2)	-8(2)	0(1)	-16(2)
O(9)	33(2)	25(2)	25(2)	-4(1)	2(1)	-13(1)
O(10)	36(2)	35(2)	45(2)	-16(2)	7(2)	-5(2)
O(11)	22(1)	26(2)	23(2)	-3(1)	-2(1)	-10(1)
O(12)	36(2)	31(2)	33(2)	-9(2)	2(2)	-16(2)
O(13)	26(2)	20(1)	20(2)	-3(1)	3(1)	-7(1)
O(14)	22(1)	25(2)	22(2)	-2(1)	-2(1)	-7(1)
O(15)	25(1)	21(1)	20(2)	-3(1)	-3(1)	-5(1)
O(16)	27(2)	27(2)	26(2)	-7(1)	3(1)	-12(1)
O(17)	30(2)	20(1)	20(2)	-3(1)	0(1)	-10(1)
O(18)	24(2)	26(2)	23(2)	0(1)	-2(1)	-3(1)
N(1)	35(2)	40(3)	42(3)	3(2)	1(2)	-3(2)
N(2)	81(4)	116(6)	60(4)	-41(4)	8(3)	-45(4)
N(3)	20(2)	20(2)	23(2)	-4(2)	0(1)	-5(2)
N(4)	27(2)	26(2)	23(2)	-2(2)	-2(2)	-9(2)
N(5)	39(2)	30(2)	51(3)	-11(2)	-11(2)	-8(2)
N(6)	76(4)	99(5)	36(3)	0(3)	-3(3)	-59(4)
N(7)	78(4)	80(4)	56(4)	-12(3)	-4(3)	-11(4)
N(8)	80(4)	64(4)	85(5)	-42(4)	6(4)	-27(3)
N(9)	100(6)	111(6)	79(5)	-33(5)	6(4)	-33(5)
N(10)	22(2)	22(2)	24(2)	-4(2)	-5(2)	-9(2)
N(11)	29(2)	20(2)	21(2)	-2(2)	0(2)	-7(2)
N(12)	28(2)	28(2)	44(2)	-10(2)	-12(2)	-4(2)
N(13)	30(2)	38(2)	63(3)	0(2)	-18(2)	-10(2)
N(14)	85(5)	46(3)	119(6)	-17(4)	-7(4)	-23(3)
C(1)	32(2)	36(3)	20(2)	-6(2)	-2(2)	-12(2)
C(2)	31(2)	33(2)	25(2)	-11(2)	1(2)	-14(2)
C(3)	22(2)	39(3)	32(2)	-4(2)	-6(2)	-8(2)
C(4)	35(2)	20(2)	25(2)	-4(2)	-6(2)	-10(2)
C(5)	27(2)	28(2)	30(2)	-3(2)	-9(2)	-14(2)
C(6)	31(2)	24(2)	32(2)	-3(2)	-6(2)	-15(2)
C(7)	27(2)	30(2)	19(2)	-5(2)	-1(2)	-10(2)
C(8)	31(2)	28(2)	22(2)	-5(2)	-8(2)	-10(2)



Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(9)	30(2)	26(2)	19(2)	-6(2)	2(2)	-8(2)
C(10)	31(2)	30(2)	32(2)	-7(2)	-8(2)	-15(2)
C(11)	29(2)	27(2)	21(2)	-6(2)	-1(2)	-7(2)
C(12)	29(2)	31(2)	26(2)	-11(2)	2(2)	-2(2)
C(13)	29(2)	23(2)	20(2)	0(2)	-6(2)	-7(2)
C(14)	36(3)	33(2)	21(2)	1(2)	-6(2)	-10(2)
C(15)	29(2)	33(2)	22(2)	-7(2)	3(2)	-10(2)
C(16)	21(2)	34(2)	25(2)	-8(2)	-3(2)	-9(2)
C(17)	29(2)	30(2)	24(2)	-10(2)	4(2)	-12(2)
C(18)	28(2)	21(2)	25(2)	-4(2)	-5(2)	-3(2)
C(19)	22(2)	39(3)	34(3)	-4(2)	-7(2)	-11(2)
C(20)	29(2)	29(2)	23(2)	1(2)	-4(2)	-9(2)
C(21)	23(2)	24(2)	26(2)	-5(2)	4(2)	-3(2)
C(22)	31(2)	24(2)	22(2)	1(2)	-1(2)	-11(2)
C(23)	37(3)	31(3)	79(5)	-4(3)	-28(3)	-4(2)
C(24)	31(2)	31(2)	30(2)	-8(2)	-3(2)	-1(2)
C(25)	31(2)	24(2)	21(2)	-6(2)	0(2)	-9(2)
C(26)	22(2)	24(2)	28(2)	-5(2)	-6(2)	0(2)
C(27)	29(2)	21(2)	28(2)	2(2)	2(2)	-9(2)
C(28)	29(2)	18(2)	31(2)	0(2)	-2(2)	-4(2)
C(29)	36(2)	27(2)	23(2)	0(2)	4(2)	-10(2)
C(30)	48(3)	24(2)	26(2)	-5(2)	-2(2)	-20(2)
C(31)	25(2)	25(2)	25(2)	-9(2)	2(2)	-5(2)
C(32)	24(2)	21(2)	35(2)	-2(2)	-1(2)	-8(2)
C(33)	27(2)	36(2)	22(2)	-4(2)	3(2)	-14(2)
C(34)	43(3)	20(2)	26(2)	-5(2)	2(2)	-6(2)
C(35)	65(4)	30(3)	42(3)	-14(2)	22(3)	-26(3)
C(36)	24(2)	28(2)	29(2)	4(2)	-3(2)	-2(2)
C(37)	55(3)	32(3)	36(3)	-10(2)	-11(2)	-20(2)
C(38)	54(3)	39(3)	57(4)	4(3)	-14(3)	-33(3)
C(39)	81(4)	31(3)	31(3)	-1(2)	-8(3)	-21(3)
C(40)	61(4)	28(3)	56(4)	7(2)	-36(3)	-14(3)
C(41)	30(2)	26(2)	22(2)	1(2)	1(2)	-8(2)
C(42)	30(3)	53(3)	48(3)	-23(3)	9(2)	-16(2)
C(43)	47(3)	24(2)	62(4)	-1(2)	-23(3)	-4(2)
C(44)	52(3)	43(3)	34(3)	0(2)	-20(2)	-22(3)
C(45)	48(3)	54(3)	36(3)	-27(3)	19(2)	-26(3)
C(46)	27(2)	43(3)	56(3)	-26(3)	-1(2)	-2(2)
C(47)	39(3)	36(3)	47(3)	-5(2)	-19(2)	-11(2)
C(48)	58(3)	67(4)	26(3)	-11(3)	5(2)	-29(3)
C(49)	37(3)	49(4)	91(5)	8(4)	-22(3)	-21(3)
C(50)	27(2)	28(2)	29(2)	-3(2)	4(2)	-13(2)
C(51)	49(3)	27(3)	69(4)	-16(3)	-10(3)	-7(2)
C(52)	46(3)	42(3)	88(5)	6(3)	-35(3)	-20(3)
C(53)	24(3)	75(5)	80(5)	-8(4)	0(3)	8(3)
C(54)	50(4)	54(4)	72(5)	-23(4)	1(3)	11(3)

### A 3.12 $[K_{0.4}Rb_{0.6}(C_{18}H_{36}N_2O_6)]_3Ge_9 \cdot 8 NH_3$

**Tabelle A 3.12.1: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung  $[K_{0.4}Rb_{0.6}(C_{18}H_{36}N_2O_6)]_3Ge_9 \cdot 8 NH_3$ .**

Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	-1163(1)	8848(1)	-2733(1)	21(1)
K(1)	-1163(1)	8848(1)	-2733(1)	21(1)
Rb(2)	3444(1)	7267(1)	-945(1)	21(1)
K(2)	3444(1)	7267(1)	-945(1)	21(1)
Rb(3)	6586(1)	5628(1)	5223(1)	26(1)
K(3)	6586(1)	5628(1)	5223(1)	26(1)
Ge(3)	3504(1)	1952(1)	1992(1)	25(1)
Ge(4)	1504(1)	2582(1)	-130(1)	28(1)
Ge(2)	4054(1)	973(1)	1481(1)	27(1)
Ge(5)	2050(1)	1608(1)	-647(1)	26(1)
Ge(7)	3853(1)	2905(1)	1336(1)	37(1)
Ge(1)	2766(1)	715(1)	1016(1)	32(1)
Ge(6)	3178(1)	2376(1)	-145(1)	34(1)
Ge(9)	1660(1)	3589(1)	-992(1)	39(1)
Ge(8)	2370(1)	3838(1)	615(1)	45(1)
O(1)	-709(4)	7401(4)	-3197(4)	23(1)
O(2)	-2953(4)	9516(4)	-3739(4)	27(1)
O(3)	201(4)	9693(4)	-1907(4)	26(1)
O(4)	-2829(3)	10506(4)	-4754(4)	26(1)
O(5)	-87(4)	9393(4)	-920(4)	28(1)
O(6)	-404(4)	6680(4)	-1726(4)	24(1)
O(7)	3889(3)	6854(4)	-1743(4)	24(1)
O(8)	1717(4)	6827(4)	-2346(4)	25(1)
O(9)	3433(3)	5767(4)	-80(4)	23(1)
O(10)	5415(3)	6438(4)	483(4)	22(1)
O(11)	3807(4)	8615(4)	87(4)	27(1)
O(12)	2514(4)	9433(4)	-2062(4)	27(1)
O(13)	4536(4)	6052(5)	3383(4)	34(1)
O(14)	6670(4)	6485(5)	6377(4)	35(1)
O(15)	5908(4)	4210(5)	4169(5)	43(2)
O(16)	8071(4)	5326(6)	5702(5)	45(2)
O(27)	7676(5)	4376(6)	7185(5)	49(2)
O(28)	6452(4)	7209(5)	4243(4)	38(2)
N(1)	-1148(4)	9564(5)	-4011(5)	20(1)
N(2)	-1149(4)	8086(5)	-1467(5)	25(2)
N(3)	1819(4)	8112(5)	-3330(5)	25(1)
N(4)	5088(4)	6417(5)	1450(5)	21(1)
N(5)	5164(5)	7725(7)	4116(6)	42(2)
N(6)	7993(6)	3512(8)	6323(8)	62(3)
N(7)	2494(5)	8392(6)	-2(6)	42(2)
N(8)	8806(7)	4829(9)	4409(7)	73(3)
N(9)	6108(8)	8323(8)	1034(8)	67(3)
N(10)	1274(8)	3828(9)	-3055(8)	83(3)
N(11)	123(7)	2265(9)	-3614(7)	74(3)
N(12)	-3648(7)	9980(9)	-7555(8)	81(3)
N(13)	8144(9)	7539(10)	3737(9)	95(4)
N(14)	1713(5)	6702(6)	255(6)	37(2)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	-473(6)	7699(7)	-3558(6)	28(2)
C(2)	4702(5)	8266(7)	1222(6)	28(2)
C(3)	-2169(5)	8296(7)	-2225(6)	31(2)
C(4)	-749(6)	8642(7)	-741(7)	30(2)
C(5)	-1169(5)	8756(6)	-4380(6)	24(2)
C(6)	1921(5)	5870(6)	-1830(6)	26(2)
C(7)	745(6)	9534(7)	-426(6)	28(2)
C(8)	4919(5)	7219(6)	1708(6)	25(2)
C(9)	-2894(6)	9371(7)	-3065(6)	31(2)
C(10)	448(6)	10222(7)	-1249(6)	28(2)
C(11)	-2005(5)	10516(6)	-4918(6)	24(2)
C(12)	156(6)	8744(7)	-169(6)	29(2)
C(13)	5030(5)	5490(7)	1699(6)	27(2)
C(14)	-459(6)	6054(6)	-2214(6)	25(2)
C(15)	6115(5)	5698(6)	1514(5)	23(2)
C(16)	3184(5)	7475(7)	-2813(6)	28(2)
C(17)	1585(6)	9203(7)	-3677(6)	31(2)
C(18)	4015(5)	5606(7)	959(6)	28(2)
C(19)	6041(5)	6161(7)	2029(6)	29(2)
C(20)	5581(5)	6097(6)	53(6)	23(2)
C(21)	-558(6)	6976(7)	-852(6)	29(2)
C(22)	952(5)	7948(7)	-3885(6)	31(2)
C(23)	2479(5)	5825(7)	-778(6)	26(2)
C(24)	-708(6)	6371(7)	-1445(7)	28(2)
C(25)	4824(5)	6870(7)	-1039(6)	27(2)
C(26)	-2925(5)	10532(7)	-5456(6)	26(2)
C(27)	2179(5)	7548(7)	-3530(6)	28(2)
C(28)	2541(6)	10037(8)	-1577(7)	35(2)
C(29)	-247(5)	9739(6)	-3318(6)	25(2)
C(30)	-99(6)	6354(7)	-2455(6)	30(2)
C(31)	1191(5)	6910(7)	-3348(6)	30(2)
C(32)	1552(6)	9786(8)	-3176(6)	36(2)
C(33)	4(6)	10304(7)	-2632(6)	31(2)
C(34)	3569(6)	9641(7)	-405(6)	31(2)
C(35)	-3748(5)	10629(7)	-5301(6)	31(2)
C(36)	4274(6)	5451(8)	2758(7)	42(2)
C(37)	8646(7)	4297(10)	6074(9)	60(3)
C(38)	-3613(6)	10541(7)	-4535(7)	31(2)
C(39)	5832(7)	7372(9)	5744(8)	48(3)
C(40)	6064(8)	8208(9)	4090(8)	52(3)
C(41)	7820(8)	4874(9)	7808(8)	50(3)
C(42)	7766(7)	6002(12)	4917(8)	64(4)
C(43)	8877(7)	3536(10)	6823(8)	64(4)
C(44)	6920(8)	5759(9)	7109(8)	49(3)
C(45)	7291(7)	7072(10)	4648(7)	54(3)
C(46)	4937(7)	4352(9)	3457(8)	50(3)
C(47)	5526(7)	8104(8)	4930(7)	43(2)
C(48)	4207(6)	7735(10)	3401(8)	61(3)
C(49)	5124(8)	8398(9)	3535(8)	56(3)
C(50)	3893(7)	7085(10)	2721(8)	64(3)
C(51)	7545(8)	3002(10)	5554(11)	79(4)
C(52)	6538(9)	3137(10)	4836(12)	81(4)
C(53)	8272(11)	2948(11)	7165(12)	95(5)
C(54)	8508(10)	3527(11)	7821(10)	82(4)

**Tabelle A 3.12.2: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung  $[\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 8 \text{NH}_3$ .**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Rb(1)	20(1)	23(1)	23(1)	-7(1)	19(1)	-7(1)
K(1)	20(1)	23(1)	23(1)	-7(1)	19(1)	-7(1)
Rb(2)	19(1)	22(1)	21(1)	-5(1)	17(1)	-5(1)
K(2)	19(1)	22(1)	21(1)	-5(1)	17(1)	-5(1)
Rb(3)	23(1)	24(1)	25(1)	-7(1)	20(1)	-5(1)
K(3)	23(1)	24(1)	25(1)	-7(1)	20(1)	-5(1)
Ge(3)	19(1)	33(1)	19(1)	-7(1)	16(1)	-9(1)
Ge(4)	18(1)	37(1)	23(1)	-3(1)	17(1)	-5(1)
Ge(2)	20(1)	23(1)	26(1)	-6(1)	18(1)	-3(1)
Ge(5)	28(1)	27(1)	26(1)	-14(1)	22(1)	-14(1)
Ge(7)	53(1)	39(1)	57(1)	-29(1)	51(1)	-30(1)
Ge(1)	27(1)	28(1)	26(1)	-5(1)	20(1)	-13(1)
Ge(6)	29(1)	50(1)	32(1)	-13(1)	27(1)	-17(1)
Ge(9)	57(1)	22(1)	53(1)	-1(1)	51(1)	-3(1)
Ge(8)	35(1)	32(1)	35(1)	-12(1)	24(1)	-6(1)
O(1)	24(3)	21(3)	22(3)	-5(3)	20(2)	-6(3)
O(2)	25(3)	24(4)	29(3)	-1(3)	24(3)	-1(3)
O(3)	29(3)	31(4)	29(3)	-15(3)	25(3)	-18(3)
O(4)	15(2)	33(4)	20(3)	-6(3)	14(2)	-6(3)
O(5)	23(3)	31(4)	28(3)	-11(3)	21(3)	-12(3)
O(6)	29(3)	24(4)	29(3)	-12(3)	26(3)	-12(3)
O(7)	16(2)	24(4)	20(3)	-3(2)	14(2)	-5(3)
O(8)	24(3)	27(4)	24(3)	-9(3)	20(2)	-9(3)
O(9)	19(2)	30(4)	19(2)	-5(2)	16(2)	-8(3)
O(10)	19(2)	24(3)	21(3)	-8(2)	17(2)	-5(3)
O(11)	24(3)	24(4)	25(3)	-9(3)	20(3)	-8(3)
O(12)	27(3)	18(4)	27(3)	-2(3)	22(3)	0(3)
O(13)	23(3)	40(4)	23(3)	-12(3)	17(3)	-7(3)
O(14)	36(3)	44(4)	32(3)	-13(3)	29(3)	-17(3)
O(15)	41(3)	43(5)	54(4)	-31(4)	40(4)	-25(4)
O(16)	34(3)	70(5)	42(4)	-32(4)	32(3)	-24(4)
O(27)	41(4)	36(5)	34(3)	3(3)	27(3)	-5(4)
O(28)	38(3)	50(5)	27(3)	-22(3)	26(3)	-28(4)
N(1)	19(3)	19(4)	22(3)	-5(3)	17(3)	-5(3)
N(2)	26(3)	32(5)	26(3)	-14(3)	23(3)	-13(3)
N(3)	23(3)	21(4)	26(3)	0(3)	21(3)	-2(3)
N(4)	17(3)	21(4)	20(3)	-8(3)	15(3)	-5(3)
N(5)	23(3)	42(6)	30(4)	-16(4)	17(3)	-2(4)
N(6)	42(5)	55(7)	59(6)	-29(6)	37(5)	-12(5)
N(7)	32(4)	21(5)	46(5)	7(4)	31(4)	5(4)
N(8)	68(6)	79(9)	56(6)	-2(6)	53(6)	-1(6)
N(9)	102(8)	73(8)	103(8)	-56(7)	96(7)	-53(7)
N(10)	107(9)	95(10)	63(6)	-40(7)	71(7)	-51(8)
N(11)	63(6)	84(9)	39(5)	-20(6)	37(5)	-26(6)
N(12)	67(7)	90(10)	72(7)	-36(7)	54(6)	-40(7)
N(13)	102(9)	110(12)	81(8)	-40(8)	78(8)	-40(9)
N(14)	34(4)	36(5)	38(4)	-18(4)	29(4)	-15(4)
C(1)	29(4)	27(6)	30(4)	-6(4)	26(4)	-8(4)
C(2)	27(4)	27(5)	27(4)	-15(4)	22(4)	-13(4)
C(3)	26(4)	45(6)	33(4)	-14(4)	27(4)	-13(4)
C(4)	33(4)	38(6)	35(4)	-17(4)	31(4)	-17(4)
C(5)	24(4)	24(5)	22(4)	-4(4)	20(4)	-3(4)

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>
C(6)	24(4)	23(5)	33(4)	-10(4)	24(4)	-9(4)
C(7)	27(4)	30(6)	30(4)	-13(4)	24(4)	-12(4)
C(8)	23(4)	27(5)	23(4)	-9(4)	19(4)	-7(4)
C(9)	29(4)	41(6)	35(4)	-16(5)	29(4)	-12(4)
C(10)	23(4)	28(5)	31(4)	-17(4)	21(4)	-13(4)
C(11)	23(4)	18(5)	21(4)	2(4)	18(3)	0(4)
C(12)	32(4)	29(6)	26(4)	-11(4)	24(4)	-14(4)
C(13)	22(4)	32(6)	18(4)	-4(4)	16(3)	-5(4)
C(14)	32(4)	16(5)	27(4)	-9(4)	24(4)	-8(4)
C(15)	18(3)	20(5)	18(4)	2(3)	15(3)	1(4)
C(16)	25(4)	38(6)	22(4)	-8(4)	20(4)	-9(4)
C(17)	26(4)	27(6)	23(4)	-3(4)	19(4)	-2(4)
C(18)	29(4)	35(6)	22(4)	-10(4)	22(4)	-12(4)
C(19)	17(4)	35(6)	17(4)	-9(4)	12(3)	-5(4)
C(20)	21(4)	30(5)	25(4)	-11(4)	21(3)	-7(4)
C(21)	32(4)	23(6)	30(4)	-3(4)	27(4)	-6(4)
C(22)	20(4)	42(6)	22(4)	-4(4)	17(4)	-5(4)
C(23)	21(4)	35(6)	23(4)	-8(4)	19(4)	-11(4)
C(24)	37(4)	22(5)	37(4)	-13(4)	33(4)	-17(4)
C(25)	25(4)	28(5)	29(4)	-8(4)	23(4)	-11(4)
C(26)	28(4)	25(5)	24(4)	-6(4)	22(4)	-6(4)
C(27)	22(4)	36(6)	21(4)	-13(4)	17(4)	-11(4)
C(28)	37(5)	36(6)	38(5)	-13(5)	33(4)	-10(5)
C(29)	26(4)	25(5)	31(4)	-6(4)	25(4)	-10(4)
C(30)	26(4)	29(6)	24(4)	-7(4)	20(4)	-4(4)
C(31)	24(4)	51(6)	24(4)	-17(4)	21(4)	-19(4)
C(32)	28(4)	34(6)	29(4)	-3(4)	22(4)	-1(4)
C(33)	27(4)	36(6)	32(4)	-10(4)	25(4)	-13(4)
C(34)	35(4)	21(5)	35(5)	-10(4)	29(4)	-8(4)
C(35)	11(3)	35(6)	28(4)	-9(4)	14(3)	-7(4)
C(36)	37(5)	71(8)	26(4)	-25(5)	27(4)	-28(6)
C(37)	37(5)	81(10)	63(7)	-47(7)	41(6)	-19(6)
C(38)	33(4)	27(6)	43(5)	-9(4)	34(4)	-5(4)
C(39)	41(5)	75(9)	51(6)	-40(6)	40(5)	-30(6)
C(40)	58(6)	54(8)	32(5)	-17(5)	35(5)	-25(6)
C(41)	70(7)	52(8)	37(5)	-18(5)	45(6)	-35(7)
C(42)	30(5)	121(13)	40(6)	-31(7)	29(5)	-27(7)
C(43)	26(5)	61(9)	38(6)	-24(6)	16(5)	-2(6)
C(44)	64(7)	50(8)	48(6)	-20(6)	48(6)	-31(6)
C(45)	33(5)	94(10)	21(4)	-15(5)	19(4)	-40(6)
C(46)	40(5)	71(9)	46(6)	-35(6)	35(5)	-36(6)
C(47)	40(5)	31(7)	42(5)	-13(5)	32(5)	1(5)
C(48)	21(4)	65(9)	46(6)	-26(6)	21(5)	1(5)
C(49)	60(7)	33(7)	32(5)	-6(5)	32(5)	-2(6)
C(50)	22(5)	71(10)	26(5)	-16(6)	9(4)	-3(6)
C(51)	52(7)	45(9)	89(10)	-40(8)	50(8)	-10(7)
C(52)	67(8)	29(9)	104(10)	-33(8)	62(8)	-19(7)
C(53)	93(10)	39(10)	96(11)	17(9)	78(10)	25(8)
C(54)	76(9)	54(10)	55(7)	19(7)	51(7)	20(8)

**A 3.13 [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub>]****Tabelle A 3.13.1: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub>].**

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	5778(1)	3997(1)	8747(1)	37(1)
Ge(2)	3996(1)	5181(1)	8700(1)	41(1)
Ge(3)	4069(1)	3481(1)	9608(1)	46(1)
Ge(4)	3958(1)	2670(1)	7077(1)	40(1)
Ge(5)	2242(1)	3568(1)	8186(1)	40(1)
K(1)	9428(1)	9600(1)	10572(1)	29(1)
K(2)	1036(1)	-3333(1)	4364(1)	25(1)
O(11)	2319(4)	-5334(5)	4356(5)	42(1)
O(8)	-114(4)	-1249(4)	5835(4)	35(1)
O(5)	10356(4)	11623(4)	10270(4)	33(1)
O(12)	-57(4)	-5099(4)	4897(4)	34(1)
O(2)	8138(4)	9410(4)	12389(4)	38(1)
O(9)	2055(5)	-2856(8)	2560(7)	68(2)
O(10)	-345(6)	-4036(6)	2002(5)	54(2)
O(1)	10544(4)	10620(4)	13178(4)	36(1)
O(6)	7815(4)	11142(5)	10010(6)	47(1)
O(3)	11040(6)	7859(5)	9348(5)	55(2)
O(7)	2370(5)	-1280(5)	6595(6)	63(2)
O(4)	8580(6)	7164(5)	8279(5)	51(1)
N(1)	12088(5)	10423(6)	11359(5)	37(1)
N(3)	3690(5)	-3040(5)	4639(7)	41(1)
N(4)	-1651(5)	-3652(5)	4035(6)	37(1)
N(2)	6788(6)	8691(7)	9762(7)	49(2)
N(5)	6372(6)	514(7)	5817(9)	62(2)
N(6)	6194(8)	2994(14)	5020(12)	104(4)
N(7)	8606(6)	2882(7)	6926(7)	55(2)
N(8)	5865(9)	2780(12)	2156(10)	104(4)
C(1)	-2171(7)	-4345(7)	2652(8)	49(2)
Atom	x	y	z	U(eq)

C(2)	8356(7)	11878(7)	9513(8)	45(2)
C(3)	-1302(6)	-5537(6)	4401(7)	36(1)
C(4)	12439(6)	11172(7)	12784(6)	40(2)
C(5)	9542(7)	12545(6)	10324(8)	44(2)
C(6)	12382(7)	11240(8)	10785(8)	48(2)
C(7)	610(6)	-6129(7)	4826(8)	41(2)
C(8)	-1996(6)	-4373(6)	4688(8)	40(2)
C(9)	6668(7)	10452(10)	9179(10)	62(2)
C(10)	9454(11)	6247(7)	8013(7)	63(3)
C(11)	12731(8)	9289(9)	10882(8)	55(2)
C(12)	9937(8)	10322(7)	13996(6)	43(2)
C(13)	590(6)	-288(6)	7026(7)	38(2)
C(14)	1840(7)	-132(7)	6873(7)	40(2)
C(15)	4182(7)	-2012(10)	5908(8)	59(2)
C(16)	8627(8)	10382(7)	13678(7)	46(2)
C(17)	-2063(6)	-2365(6)	4647(8)	46(2)
C(18)	1931(7)	-5665(8)	5246(7)	47(2)
C(19)	4134(8)	-4234(11)	4480(20)	148(9)
C(20)	-1335(6)	-1447(7)	5966(8)	47(2)
C(21)	7450(9)	6574(8)	8193(8)	62(3)
C(22)	11540(7)	12232(7)	10933(7)	42(2)
C(23)	4018(8)	-2752(11)	3659(9)	73(3)
C(24)	12276(8)	8303(9)	9490(8)	60(2)
C(25)	6561(9)	7547(10)	8438(8)	66(3)
C(26)	3636(9)	-955(10)	6455(12)	79(3)
C(27)	3288(12)	-2850(30)	2670(20)	240(17)
C(28)	10622(10)	6830(7)	8077(7)	60(3)
C(29)	11819(7)	10600(7)	13468(6)	41(2)
C(30)	6100(7)	9721(11)	9757(12)	68(3)
C(31)	3601(7)	-5103(10)	4638(18)	107(6)
C(32)	6864(7)	9294(8)	12101(9)	50(2)
C(33)	-1582(9)	-3886(8)	1859(8)	65(3)
C(34)	6396(7)	8324(8)	10693(8)	51(2)
C(35)	1450(20)	-3805(13)	1317(16)	135(8)
C(36)	227(17)	-3712(15)	1198(9)	118(7)

**Tabelle A 13.3.2: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung [K(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 8 NH<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>
Ge(1)	26(1)	40(1)	45(1)	20(1)	2(1)	3(1)
Ge(2)	37(1)	32(1)	57(1)	24(1)	7(1)	7(1)
Ge(3)	43(1)	65(1)	47(1)	40(1)	9(1)	6(1)
Ge(4)	31(1)	41(1)	36(1)	8(1)	6(1)	4(1)
Ge(5)	27(1)	44(1)	49(1)	22(1)	10(1)	7(1)
K(1)	36(1)	26(1)	28(1)	15(1)	9(1)	6(1)
K(2)	25(1)	27(1)	24(1)	13(1)	6(1)	5(1)
O(11)	26(2)	42(2)	69(3)	34(3)	13(2)	10(2)
O(8)	33(2)	31(2)	36(2)	12(2)	6(2)	5(2)
O(5)	37(2)	30(2)	35(2)	17(2)	11(2)	4(2)
O(12)	33(2)	39(2)	40(3)	25(2)	14(2)	12(2)
O(2)	47(3)	33(2)	33(2)	13(2)	17(2)	3(2)
O(9)	49(3)	126(6)	80(5)	83(5)	33(3)	33(4)
O(10)	71(4)	63(3)	28(2)	26(2)	-4(3)	-19(3)
O(1)	47(3)	39(2)	29(2)	21(2)	9(2)	0(2)

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>
O(6)	40(3)	63(3)	66(3)	51(3)	18(2)	16(2)
O(3)	78(4)	44(3)	28(2)	7(2)	3(3)	30(3)
O(7)	35(3)	45(3)	59(4)	-10(3)	-10(3)	13(2)
O(4)	80(4)	34(2)	31(2)	12(2)	8(3)	-14(2)
N(1)	38(3)	48(3)	26(3)	19(3)	7(2)	10(2)
N(3)	29(3)	35(3)	65(4)	28(3)	12(3)	7(2)
N(4)	30(3)	33(3)	41(3)	15(3)	-3(2)	5(2)
N(2)	44(3)	62(4)	54(4)	38(3)	11(3)	-2(3)
N(5)	48(4)	42(3)	98(6)	30(4)	30(4)	17(3)
N(6)	62(5)	194(12)	124(9)	127(10)	29(6)	19(6)
N(7)	40(3)	58(4)	55(4)	19(3)	5(3)	-2(3)
N(8)	78(6)	154(11)	74(6)	61(7)	-16(6)	-30(7)
C(1)	39(4)	42(4)	58(5)	25(4)	-19(4)	-6(3)
C(2)	52(4)	50(4)	54(4)	38(4)	18(4)	20(3)
C(3)	33(3)	33(3)	40(4)	16(3)	9(3)	5(3)
C(4)	38(3)	52(4)	31(3)	21(3)	4(3)	1(3)
C(5)	61(4)	28(3)	52(4)	24(3)	21(4)	14(3)
C(6)	34(3)	74(5)	46(4)	36(4)	10(3)	2(3)
C(7)	45(4)	43(4)	54(4)	35(3)	22(3)	20(3)
C(8)	29(3)	38(3)	49(4)	17(3)	11(3)	5(3)
C(9)	44(4)	87(6)	88(7)	67(6)	13(4)	15(4)
C(10)	128(9)	26(3)	29(4)	9(3)	10(5)	12(4)
C(11)	47(4)	78(6)	38(4)	23(4)	14(4)	33(4)
C(12)	67(5)	36(3)	20(3)	9(3)	15(3)	-10(3)
C(13)	45(4)	21(3)	38(4)	5(3)	8(3)	9(3)
C(14)	47(4)	37(3)	33(3)	17(3)	5(3)	-6(3)
C(15)	26(3)	96(7)	46(5)	27(5)	4(3)	1(4)
C(16)	65(5)	36(4)	39(4)	15(3)	26(4)	2(3)
C(17)	28(3)	34(3)	59(5)	12(3)	-5(3)	7(3)
C(18)	45(4)	61(4)	39(4)	26(4)	10(3)	24(4)
C(19)	33(4)	80(7)	390(30)	148(14)	66(9)	32(5)
C(20)	35(3)	33(3)	58(5)	10(3)	10(3)	11(3)
C(21)	91(7)	45(4)	42(4)	17(4)	4(5)	-24(4)
C(22)	46(4)	44(4)	40(4)	25(3)	5(3)	-12(3)
C(23)	42(4)	102(8)	49(5)	11(5)	27(4)	-24(5)
C(24)	64(5)	71(5)	39(4)	17(4)	21(4)	47(5)
C(25)	66(5)	90(7)	41(4)	38(5)	-11(4)	-44(5)
C(26)	56(5)	70(6)	86(8)	22(6)	-6(6)	-11(5)
C(27)	63(7)	610(50)	330(30)	430(40)	114(13)	141(16)
C(28)	103(7)	39(4)	27(3)	7(3)	10(4)	33(4)
C(29)	49(4)	45(4)	27(3)	17(3)	1(3)	2(3)
C(30)	37(4)	101(7)	105(8)	81(7)	14(5)	9(4)
C(31)	30(4)	72(6)	254(18)	105(10)	29(7)	20(4)
C(32)	44(4)	52(4)	66(5)	35(4)	24(4)	5(3)
C(33)	91(6)	44(4)	47(4)	27(4)	-36(5)	-21(4)
C(34)	44(4)	59(5)	62(5)	41(4)	9(4)	-9(3)
C(35)	270(20)	58(7)	116(12)	37(7)	153(16)	25(11)
C(36)	191(16)	124(11)	26(4)	39(6)	-9(7)	-88(12)

### A 3.14 [Rb(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub>

**Tabelle A 13.4.1: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung [Rb(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 4 NH<sub>3</sub>.**

Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	4256(1)	2653(1)	4376(1)	22(1)
Rb(2)	4305(1)	-2428(1)	9185(1)	23(1)
Ge(3)	-1545(1)	2803(1)	7736(1)	33(1)
Ge(4)	-1244(1)	645(1)	7416(1)	37(1)
Ge(2)	-1455(1)	2183(1)	6487(1)	34(1)
Ge(1)	350(1)	1770(1)	7108(1)	37(1)
Ge(5)	-3197(1)	2041(1)	7323(1)	35(1)
O(1)	2397(3)	3759(3)	3593(2)	31(1)
O(2)	4907(3)	3938(3)	3268(2)	26(1)
O(3)	3207(3)	668(3)	4519(2)	28(1)
O(4)	5549(3)	606(3)	3790(2)	28(1)
O(5)	3428(3)	3719(3)	5632(2)	31(1)
O(6)	5955(3)	3152(3)	5194(2)	32(1)
O(7)	3147(3)	-1105(3)	8169(2)	31(1)
O(8)	5622(3)	-1142(3)	8353(2)	32(1)
O(9)	3203(4)	-4377(4)	9151(2)	41(1)
O(10)	5770(4)	-4600(3)	8908(2)	34(1)
O(11)	2754(3)	-1172(3)	10248(2)	35(1)
O(12)	5315(3)	-1980(3)	10327(2)	29(1)
N(1)	1620(4)	2870(4)	4906(2)	31(1)
N(2)	6911(4)	2436(4)	3856(2)	26(1)
N(3)	1585(4)	-2079(5)	9195(2)	46(1)
N(4)	7035(4)	-2803(4)	9183(2)	29(1)
N(5)	819(6)	4903(5)	7581(3)	57(2)
N(6)	-503(6)	-2527(7)	7219(4)	58(2)
N(7)	3086(6)	2742(6)	7840(3)	50(2)
N(8)	689(7)	2993(12)	8923(3)	143(5)
C(1)	1899(5)	873(5)	4573(3)	36(1)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(2)	1318(5)	4250(5)	4003(3)	36(1)
C(3)	2353(5)	3394(5)	5933(2)	36(1)
C(4)	2770(5)	4568(4)	3159(3)	30(1)
C(5)	1382(5)	1767(5)	5078(3)	37(1)
C(6)	1387(5)	3604(5)	5480(3)	38(1)
C(7)	7114(5)	3331(5)	4905(3)	35(1)
C(8)	3294(5)	-1322(5)	10843(2)	33(1)
C(9)	7631(5)	2457(5)	4400(3)	33(1)
C(10)	5083(5)	-357(5)	3995(3)	36(1)
C(11)	6577(5)	-1886(5)	10277(3)	35(1)
C(12)	4581(5)	-1146(5)	10747(2)	35(1)
C(13)	5492(5)	3892(4)	5717(2)	33(1)
C(14)	7597(5)	-3868(5)	8863(3)	40(2)
C(15)	7328(5)	1387(5)	3496(2)	31(1)
C(16)	7467(5)	-1880(5)	8826(3)	39(1)
C(17)	841(5)	3371(5)	4411(3)	35(1)
C(18)	6839(5)	423(5)	3805(3)	30(1)
C(19)	6894(5)	-1566(5)	8207(3)	37(1)
C(20)	4368(5)	3578(5)	6056(2)	32(1)
C(21)	5076(6)	-686(5)	7786(3)	38(1)
C(22)	4012(5)	4125(5)	2816(2)	32(1)
C(23)	7021(5)	3400(5)	3434(3)	32(1)
C(24)	3727(6)	-107(5)	4021(3)	39(1)
C(25)	3766(6)	-233(5)	7964(3)	38(1)
C(26)	3974(7)	-5279(5)	8800(3)	48(2)
C(27)	6103(5)	3629(5)	2944(2)	31(1)
C(28)	7323(5)	-2819(5)	9857(3)	38(1)
C(29)	1582(5)	-1467(6)	10342(3)	45(2)
C(30)	5197(7)	-5530(5)	9030(3)	46(2)
C(31)	1228(6)	-3170(7)	9305(3)	57(2)
C(32)	1246(5)	-1639(7)	8560(3)	53(2)
C(33)	1855(5)	-694(6)	8329(3)	50(2)
C(34)	998(5)	-1305(7)	9712(3)	57(2)
C(35)	6998(6)	-4830(5)	9072(3)	43(2)
C(36)	2014(7)	-4110(7)	8923(3)	59(2)

**Tabelle A 3.14.2: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung [Rb(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · 8 NH<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)	22(1)	18(1)	24(1)	1(1)	-3(1)	0(1)
Rb(2)	21(1)	24(1)	25(1)	1(1)	-4(1)	-2(1)
Ge(3)	36(1)	30(1)	32(1)	-5(1)	-5(1)	-5(1)
Ge(4)	38(1)	22(1)	49(1)	9(1)	-4(1)	-4(1)
Ge(2)	36(1)	41(1)	24(1)	5(1)	-4(1)	-4(1)
Ge(1)	27(1)	41(1)	42(1)	3(1)	-2(1)	-3(1)
Ge(5)	26(1)	42(1)	37(1)	4(1)	-5(1)	-6(1)
O(1)	27(2)	19(2)	44(2)	6(2)	-7(2)	1(2)
O(2)	27(2)	29(2)	21(2)	4(2)	-6(1)	0(2)
O(3)	30(2)	26(2)	28(2)	-4(2)	-2(2)	-4(2)
O(4)	28(2)	17(2)	37(2)	-1(2)	-3(2)	1(2)
O(5)	37(2)	28(2)	26(2)	1(2)	2(2)	-2(2)
O(6)	41(2)	27(2)	28(2)	-4(2)	-10(2)	-5(2)
O(7)	30(2)	27(2)	34(2)	1(2)	-9(2)	4(2)

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>
O(8)	35(2)	38(2)	26(2)	10(2)	-10(2)	-13(2)
O(9)	47(2)	47(3)	36(2)	-6(2)	-6(2)	-25(2)
O(10)	43(2)	21(2)	35(2)	4(2)	-7(2)	1(2)
O(11)	29(2)	42(2)	28(2)	2(2)	-1(2)	4(2)
O(12)	24(2)	34(2)	30(2)	-4(2)	-4(2)	-7(2)
N(1)	27(2)	27(3)	36(2)	6(2)	0(2)	-1(2)
N(2)	27(2)	24(2)	26(2)	4(2)	-4(2)	0(2)
N(3)	24(2)	73(4)	37(3)	-4(3)	-2(2)	0(3)
N(4)	21(2)	38(3)	29(2)	1(2)	-5(2)	-4(2)
N(5)	59(4)	48(4)	66(4)	6(3)	-17(3)	-10(3)
N(6)	49(4)	52(4)	72(4)	-8(4)	-11(3)	-3(3)
N(7)	45(4)	49(4)	59(4)	-6(3)	-9(3)	-13(3)
N(8)	65(5)	324(16)	56(4)	-8(7)	-26(4)	-62(7)
C(1)	34(3)	34(3)	43(3)	10(3)	-8(3)	-14(3)
C(2)	24(3)	32(3)	48(3)	4(3)	-3(2)	3(2)
C(3)	39(3)	35(3)	28(3)	-3(2)	8(2)	1(3)
C(4)	31(3)	23(3)	35(3)	8(2)	-10(2)	-2(2)
C(5)	33(3)	29(3)	45(3)	4(3)	6(3)	-5(3)
C(6)	38(3)	25(3)	44(3)	0(3)	9(3)	-1(3)
C(7)	34(3)	37(3)	39(3)	4(3)	-17(3)	-10(3)
C(8)	37(3)	34(3)	24(2)	-2(2)	-2(2)	-1(3)
C(9)	23(3)	34(3)	42(3)	-1(3)	-8(2)	-1(2)
C(10)	47(3)	14(3)	42(3)	-4(2)	7(3)	-2(3)
C(11)	28(3)	46(4)	34(3)	5(3)	-12(2)	-14(3)
C(12)	43(3)	34(3)	27(2)	-4(2)	-3(2)	-7(3)
C(13)	46(3)	25(3)	28(3)	1(2)	-14(2)	-5(3)
C(14)	27(3)	53(4)	34(3)	-1(3)	-1(2)	6(3)
C(15)	28(3)	32(3)	30(3)	4(2)	-4(2)	-2(2)
C(16)	30(3)	57(4)	34(3)	6(3)	-8(2)	-18(3)
C(17)	22(3)	34(3)	46(3)	7(3)	-4(2)	0(2)
C(18)	31(3)	24(3)	31(3)	0(2)	-1(2)	1(2)
C(19)	34(3)	50(4)	34(3)	12(3)	-4(2)	-25(3)
C(20)	44(3)	26(3)	24(2)	-1(2)	-6(2)	-1(3)
C(21)	56(4)	36(3)	28(3)	14(2)	-17(3)	-22(3)
C(22)	38(3)	32(3)	27(2)	5(2)	-15(2)	-6(3)
C(23)	31(3)	30(3)	36(3)	7(2)	-2(2)	-9(2)
C(24)	52(4)	30(3)	36(3)	-3(3)	1(3)	-16(3)
C(25)	49(3)	27(3)	41(3)	5(3)	-23(3)	-5(3)
C(26)	83(5)	41(4)	28(3)	-1(3)	-3(3)	-38(4)
C(27)	35(3)	27(3)	27(2)	4(2)	1(2)	-2(2)
C(28)	24(3)	51(4)	35(3)	-1(3)	-7(2)	1(3)
C(29)	21(3)	70(5)	39(3)	2(3)	4(2)	-3(3)
C(30)	81(5)	22(3)	36(3)	5(3)	-7(3)	-10(3)
C(31)	33(3)	92(6)	54(4)	8(4)	-12(3)	-31(4)
C(32)	25(3)	84(6)	47(3)	-1(4)	-12(3)	-2(3)
C(33)	36(3)	67(5)	38(3)	2(3)	-15(3)	13(3)
C(34)	25(3)	91(6)	49(4)	-6(4)	-1(3)	2(3)
C(35)	43(3)	36(4)	39(3)	2(3)	-4(3)	19(3)
C(36)	61(4)	84(6)	46(4)	0(4)	-10(3)	-45(5)



**A 3.15 [K<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>]Sn<sub>6</sub>Ph<sub>12</sub> · 4 NH<sub>3</sub>****Tabelle A 3.15.1: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung [K<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>]Sn<sub>6</sub>Ph<sub>12</sub> · 4 NH<sub>3</sub>.**

Atom	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	-4013(1)	-4662(1)	601(1)	17(1)
Sn(2)	-1890(1)	-5146(1)	1978(1)	18(1)
Sn(3)	65(1)	-4501(1)	3338(1)	21(1)
C(1)	174(2)	-3741(1)	2553(2)	25(1)
C(2)	1175(2)	-3370(1)	2939(2)	37(1)
C(3)	1336(2)	-2897(1)	2476(2)	43(1)
C(4)	509(2)	-2782(1)	1616(2)	39(1)
C(5)	-484(2)	-3145(1)	1214(2)	38(1)
C(6)	-641(2)	-3613(1)	1677(2)	31(1)
C(7)	-880(2)	-4003(1)	3898(1)	24(1)
C(8)	-902(2)	-3366(1)	3916(2)	28(1)
C(9)	-1342(2)	-3055(1)	4383(2)	34(1)
C(10)	-1781(2)	-3368(1)	4841(2)	37(1)
C(11)	-1780(2)	-3997(1)	4825(2)	37(1)
C(12)	-1330(2)	-4308(1)	4364(2)	31(1)
C(13)	-1265(2)	-5722(1)	1283(1)	23(1)
C(14)	-1219(2)	-6354(1)	1381(2)	31(1)
C(15)	-756(2)	-6724(1)	981(2)	42(1)
C(16)	-318(2)	-6468(2)	483(2)	48(1)
C(17)	-348(2)	-5844(2)	380(2)	46(1)
C(18)	-814(2)	-5476(1)	773(2)	33(1)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(19)	-2366(2)	-5842(1)	2624(1)	20(1)
C(20)	-3378(2)	-6204(1)	2185(1)	25(1)
C(21)	-3626(2)	-6654(1)	2621(2)	30(1)
C(22)	-2876(2)	-6758(1)	3514(2)	31(1)
C(23)	-1870(2)	-6406(1)	3962(2)	30(1)
C(24)	-1620(2)	-5960(1)	3521(1)	25(1)
C(25)	-3584(2)	-4094(1)	-219(1)	21(1)
C(26)	-3197(2)	-4348(1)	-762(2)	30(1)
C(27)	-2959(2)	-3984(1)	-1307(2)	37(1)
C(28)	-3100(2)	-3362(1)	-1318(2)	38(1)
C(29)	-3476(2)	-3101(1)	-779(2)	35(1)
C(30)	-3714(2)	-3463(1)	-235(1)	27(1)
C(31)	-4675(2)	-4013(1)	1181(1)	21(1)
C(32)	-3899(2)	-3715(1)	1964(2)	27(1)
C(33)	-4314(2)	-3325(1)	2375(2)	36(1)
C(34)	-5511(2)	-3226(1)	2012(2)	36(1)
C(35)	-6291(2)	-3512(1)	1235(2)	33(1)
C(36)	-5876(2)	-3900(1)	824(1)	27(1)
N(1)	-6570(2)	-336(2)	8(2)	45(1)
N(2)	-1792(2)	-840(1)	2030(2)	43(1)
N(3)	5436(2)	-1(1)	7864(2)	44(1)
N(4)	-4597(2)	-1430(1)	1223(2)	47(1)
N(5)	2231(2)	-476(1)	7037(2)	56(1)
N(6)	-2186(4)	-2326(2)	1939(3)	70(1)
N(7)	4857(4)	-1140(2)	9091(3)	65(1)
N(8)	3861(3)	-2514(1)	4672(3)	58(1)
K(1)	-3948(1)	-117(1)	1324(1)	40(1)

**Tabelle A 3.15.2: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung [K<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>]Sn<sub>6</sub>Ph<sub>12</sub> · 4 NH<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)	17(1)	16(1)	18(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
Sn(2)	18(1)	15(1)	20(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
Sn(3)	19(1)	18(1)	22(1)	0(1)	6(1)	0(1)
C(1)	24(1)	22(1)	29(1)	-2(1)	14(1)	-1(1)
C(2)	38(1)	35(1)	30(1)	-3(1)	11(1)	-14(1)
C(3)	47(2)	37(2)	43(2)	-6(1)	20(1)	-21(1)
C(4)	49(2)	33(1)	46(2)	7(1)	30(1)	-7(1)
C(5)	35(1)	46(2)	32(1)	11(1)	16(1)	-1(1)
C(6)	24(1)	34(1)	32(1)	4(1)	11(1)	-4(1)
C(7)	21(1)	24(1)	18(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
C(8)	26(1)	25(1)	27(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
C(9)	36(1)	23(1)	35(1)	-6(1)	11(1)	3(1)
C(10)	41(1)	38(2)	30(1)	-6(1)	16(1)	7(1)
C(11)	48(1)	38(2)	32(1)	3(1)	24(1)	2(1)
C(12)	38(1)	23(1)	29(1)	-1(1)	16(1)	0(1)
C(13)	16(1)	26(1)	22(1)	-3(1)	6(1)	1(1)
C(14)	26(1)	28(1)	39(1)	-6(1)	15(1)	1(1)
C(15)	34(1)	35(2)	51(2)	-13(1)	15(1)	7(1)
C(16)	36(1)	68(2)	41(2)	-13(1)	19(1)	17(1)
C(17)	37(1)	72(2)	36(1)	6(1)	24(1)	16(1)
C(18)	27(1)	42(2)	31(1)	7(1)	15(1)	7(1)
C(19)	21(1)	17(1)	23(1)	0(1)	11(1)	1(1)
C(20)	22(1)	24(1)	23(1)	1(1)	6(1)	-1(1)

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>
C(21)	23(1)	27(1)	36(1)	4(1)	10(1)	-4(1)
C(22)	33(1)	27(1)	35(1)	7(1)	18(1)	1(1)
C(23)	31(1)	31(1)	21(1)	4(1)	8(1)	2(1)
C(24)	22(1)	23(1)	25(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
C(25)	16(1)	25(1)	19(1)	2(1)	5(1)	-3(1)
C(26)	27(1)	35(1)	28(1)	0(1)	14(1)	-2(1)
C(27)	32(1)	56(2)	28(1)	-1(1)	18(1)	-7(1)
C(28)	32(1)	51(2)	26(1)	8(1)	10(1)	-15(1)
C(29)	32(1)	30(1)	32(1)	8(1)	7(1)	-9(1)
C(30)	23(1)	27(1)	24(1)	0(1)	8(1)	-3(1)
C(31)	26(1)	16(1)	21(1)	0(1)	12(1)	1(1)
C(32)	25(1)	26(1)	26(1)	-4(1)	9(1)	-1(1)
C(33)	44(1)	30(1)	30(1)	-10(1)	16(1)	-1(1)
C(34)	49(1)	27(1)	38(1)	-1(1)	27(1)	10(1)
C(35)	29(1)	32(1)	38(1)	3(1)	17(1)	9(1)
C(36)	24(1)	26(1)	25(1)	0(1)	8(1)	2(1)
N(1)	27(1)	65(2)	37(1)	1(1)	11(1)	3(1)
N(2)	30(1)	45(1)	48(1)	3(1)	17(1)	-2(1)
N(3)	53(1)	44(1)	41(1)	-4(1)	28(1)	-6(1)
N(4)	39(1)	55(2)	46(1)	4(1)	20(1)	-5(1)
N(5)	52(2)	59(2)	60(2)	-11(1)	31(1)	-13(1)
N(6)	91(3)	45(2)	91(3)	15(2)	59(2)	19(2)
N(7)	95(3)	53(2)	74(2)	11(2)	62(2)	15(2)
N(8)	57(2)	44(2)	59(2)	-4(2)	18(2)	0(1)
K(1)	34(1)	46(1)	40(1)	7(1)	18(1)	4(1)

### A 3.16 C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> · 2 NH<sub>3</sub>

**Tabelle A 3.16.1: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> · 2 NH<sub>3</sub>.**

Atom	x	y	z	U(eq)
O(1)	3050(2)	12222(2)	-168(1)	37(1)
O(2)	-2318(2)	10390(1)	1560(1)	35(1)
O(3)	-130(2)	6969(2)	-1042(1)	36(1)
C(1)	6273(3)	-2227(2)	1072(2)	37(1)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(2)	9332(3)	2943(2)	1915(2)	37(1)
C(3)	6000(3)	-399(2)	1391(2)	37(1)
C(4)	7523(3)	2163(2)	1806(2)	37(1)
C(5)	11847(3)	3800(3)	1083(2)	42(1)
C(6)	7457(3)	-3901(2)	-133(2)	41(1)
N(1)	1467(3)	8710(3)	810(2)	44(1)

**Tabelle A 3.16.2: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) der Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> · 2 NH<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>
O(1)	44(1)	35(1)	33(1)	-1(1)	8(1)	4(1)
O(2)	36(1)	30(1)	39(1)	-2(1)	5(1)	0(1)
O(3)	38(1)	37(1)	33(1)	-4(1)	7(1)	-5(1)
C(1)	35(1)	40(1)	37(1)	-1(1)	6(1)	-7(1)
C(2)	50(1)	31(1)	30(1)	-4(1)	7(1)	-1(1)
C(3)	33(1)	44(1)	35(1)	-2(1)	7(1)	-2(1)
C(4)	45(1)	31(1)	35(1)	1(1)	11(1)	6(1)
C(5)	39(1)	41(1)	47(2)	-12(1)	5(1)	-6(1)
C(6)	39(1)	34(1)	52(2)	-7(1)	11(1)	-8(1)
N(1)	47(1)	46(1)	38(1)	4(1)	2(1)	1(1)