

Beiträge zur Chemie homoatomarer Tetrelidcluster in Ammoniak



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

vorgelegt von
Oliver Härtl

Regensburg 2012

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen November 2008 und Februar 2012 am Institut für Anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg unter der Anleitung von Prof. Dr. Nikolaus Korber.

Promotionsgesuch eingereicht im Februar 2012

Tag der Promotion: 4. April 2012

Prüfungsausschuss

Vorsitzender: Prof. Dr. Robert Wolf

Erster Gutachter: Prof. Dr. Nikolaus Korber

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Arno Pfitzner

Dritter Prüfer: Prof. Dr. Bernhard Dick

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Nikolaus Korber für das entgegengebrachte Vertrauen, die gewährten wissenschaftlichen und persönlichen Freiheiten sowie alle weiteren Hilfestellungen.

Prof. Dr. Arno Pfitzner danke ich für das Erstellen des Zweitgutachtens.

Dr. Manfred Zabel und Sabine Stempfhuber danke ich für die Hilfsbereitschaft bei instrumentellen Problemen am IPDS sowie den übernommenen Wochenenddienst beim „Messgerät wiedereinschalten“.

Dr. Martina Andratschke und Daniela Garcia danke ich für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme bzw. der IR- und Raman-Spektren.

Meinen Kollegen danke ich für die sehr gute Arbeitsatmosphäre, die gemeinsam verbrachte Zeit in den letzten Jahren sowie das Korrekturlesen.

Martin Meier danke ich für die Durchführung der theoretischen Rechnungen.

Christian Güntner danke ich für die Freundschaft während der Studien- und Promotionszeit.

Besonderer Dank gilt meiner Familie. Vor allem natürlich meinen Eltern und Geschwistern für jede Form der Unterstützung.

Meiner Verlobten Karoline Brandl danke ich fürs „Warten“ und alles andere.

„You can't always get what you want
but if you try sometimes
you might find
you get what you need.“

The Rolling Stones

Inhalt

1	Einleitung	9
2	Allgemeiner Teil	13
2.1	Arbeitstechniken.....	13
2.1.1	Arbeiten unter Inertbedingungen.....	13
2.1.2	Arbeiten mit flüssigem Ammoniak	14
2.1.3	Verwendete Glasapparaturen	15
2.2	Einkristallstrukturanalyse	16
2.2.1	Einkristallpräparation	16
2.2.2	Einkristallstrukturbestimmung	17
2.3	Raman- und IR-Spektroskopie	17
2.4	Pulverdiffraktometrie	17
2.5	Software	18
3	Spezieller Teil	19
3.1	Edukte.....	19
3.2	Silicide.....	20
3.2.1	Lösungschemie von Siliciden.....	20
3.2.2	Na_7LiSi_8	24
3.2.3	$\text{Li}_3\text{Si}_4 \cdot 12\text{NH}_3$	29
3.3	Solvatation und Umsetzung von ternären $\text{A}_2^{\text{I}}\text{A}_2^{\text{II}}\text{Ge}_9$ -Phasen	39
3.3.1	Solvatation und Reaktionen von Nonagermaniden	39
3.3.2	$\text{Li}_2\text{NaGe}_9 \cdot 15\text{NH}_3$	43
3.3.3	$[\text{Na}(12\text{Krone}4)_2]_3\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$	49
3.3.4	$[\text{Na}(\text{Dibenzo}18\text{Krone}6)]_2\text{NaGe}_9 \cdot 11\text{NH}_3$	54
3.3.5	$[\text{Rb}(18\text{Krone}6)]\text{Rb}_3\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$	62
3.3.6	$[\text{Rb}(18\text{Krone}6)]_3\text{RbGe}_9 \cdot 2\text{NH}_3$	67
3.3.7	$\text{Cs}_2\text{Ge}_9 \cdot 12\text{NH}_3$	72
3.3.8	Zusammenfassung und Diskussion	79
3.4	Umsetzungen von APb- und A_4Pb_9 -Phasen mit Übergangsmetallkomplexen.....	82
3.4.1	Überblick	82
3.4.2	$[\text{Rb}(18\text{Krone}6)]\text{Rb}_4\text{Pb}_4\text{O}_{10}\text{NH}_2 \cdot 9\text{NH}_3$	84
3.4.3	$\text{Rb}_4[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}] \cdot 26\text{NH}_3$	93

3.5	Metallorganische Komplexverbindungen	102
3.5.1	[K(2,2,2-crypt)][Mn(CO) ₅] · 0.5NH ₃	102
3.5.2	Reduktionsprodukte von Fe(COT)(CO) ₃	107
3.5.2.1	[K(2,2,2-crypt)][Fe(C ₈ H ₈)(CO) ₂ (CONH ₂)]	108
3.5.2.2	[Cs(2,2,2-crypt)] ₂ [Fe ₂ (C ₁₆ H ₁₆)(CO) ₆] · 4NH ₃ und [Cs ₂ (18Krone6) ₃] ₂ [Fe ₂ (C ₁₆ H ₁₆)(CO) ₆]	113
3.5.3	[Ni(CO) ₂ (PPh ₃)(Ph)] ⁻	118
3.5.3.1	[K(18Krone6)][Ni(CO) ₂ (PPh ₃)(Ph)] · 3.5NH ₃	118
3.5.3.2	[Rb(18Krone6)][Ni(CO) ₂ (PPh ₃) ₂ (Ph)]	123
3.6	Sekundäre Pniktide	129
3.6.1	Einführung	129
3.6.2	[Rb(2,2,2-crypt)][PPh ₂] und [K(2,2,2-crypt)][PPh ₂]	130
3.6.3	[K(18Krone6)][AsPh ₂] · 3NH ₃	134
3.7	Reduktion von Kronenether und Triphenylphosphin-Einheiten	139
3.7.1	Rb ₂ (C ₂ H ₄ O ₂) · 2NH ₃	139
3.7.2	[Rb(18Krone6)][P(Ph ₂)(C ₆ H ₅)(O)] · 2NH ₃ und [K(18Krone6)][P(Ph ₂)(C ₆ H ₅)(O)] · 2NH ₃	143
3.7.3	Rb ₃ Cs ₂ [P(C ₆ H ₆) ₃ (O)][C ₈ O ₅ H ₁₈] · 6NH ₃	150
3.7.4	[Na(2,2,2-crypt)][P(C ₆ H ₅) ₃]	156
3.7.5	Diskussion	161
3.8	C ₂₀ O ₆ H ₂₄ · 2NH ₃	163
4	Zusammenfassung und Ausblick	168
	Literaturverzeichnis	171
	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	177

1 Einleitung

Bereits 1891 beobachtete Albert Joannis, dass sich Blei in Gegenwart von Natrium unter Grünfärbung in Ammoniak auflöst^[1]. Charles Kraus stellte Anfang des 20. Jahrhunderts fest, dass solche Lösungen den elektrischen Strom leiten und schloss daraus, dass sich beim Auflösen des Bleis Polyplumbide bilden^[2]. In Anlehnung daran untersuchte Eduard Zintl in den 1930er Jahren die Reduktion von Elementen mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak und konnte über potentiometrische Titrations die Zusammensetzung von Na_4Pb_9 und anderen polyanionischen Verbindungen korrekt bestimmen^[3].

Diese salzartigen „Legierungen“ aus Metallen bzw. Halbmetallen der 13. bis 16. Gruppe und Alkali- oder Erdalkalimetallen werden heute allgemein als Zintl-Phasen bezeichnet.

Typische Vertreter dieser Substanzklasse sind Na_2Te_4 , Na_3As_7 oder auch CaSi_2 . Die von Zintl eingeführten und von Klemm sowie Busmann erweiterten Regeln zur Betrachtungsweise jener Verbindungen werden heute zum Zintl-Klemm-Busmann-Konzept zusammengefasst. Dieses besagt, dass das elektronegativere Element durch formal vollständige Elektronenübertragung von der elektropositiveren Komponente anionischen Charakter hat. Dieses Zintl-Anion bildet häufig Teilstrukturen aus, wie sie von Elementen mit gleicher Valenzelektronenzahl bekannt sind. So ergibt sich in der Verbindung Na_4Si_4 das Anion Si_4^{4-} , das mit seinen fünf Valenzelektronen pro Si-Atom die vom weißen Phosphor bekannte Tetraederform hat. Allgemein haben die Atome der anionischen Teilstruktur das Bestreben, über Ausbildung von 8-N Bindungen (N=Hauptgruppennummer) die Oktett-Konfiguration zu erreichen.

Trotz ihrer ausgeprägten heteropolaren Bindungssituation, die sie von anderen intermetallischen Legierungen unterscheidet, zeigen Zintl-Phasen neben ionischen auch kovalente Bindungsanteile, sind häufig Halbleiter und labil gegenüber Wasser und Luft.

Entsprechend den sich ausbildenden Anion-Substrukturen können Zintl-Phasen als kleine, negativ geladene Bausteine des jeweiligen Elements verstanden werden, die im Grenzbereich zwischen Festkörper und Molekül angesiedelt sind.

Klassischerweise bilden Festkörper- und Molekülchemie Teilbereiche der modernen Chemie ohne große Verknüpfungspunkte. Neben fundamentalen Unterschieden in der Reaktionsführung wie Stöchiometrie, Synthesemethoden oder Aufreinigung der erhaltenen Produkte unterscheiden sich gerade auch die strukturanalytischen Nachweismethoden. Während bei Festkörpern mit deren einzigem großen Aggregat überwiegend Röntgenbeugungsmethoden zum Ein-

satz kommen, werden die auch in fester Phase aus Konglomeraten weniger Atome bestehenden Moleküle vorrangig spektroskopisch untersucht.

Neben der von Joannis begründeten Tieftemperaturmethode, der direkten Reduktion von Elementen mit Alkalimetallen in Ammoniak, ergibt sich aber gerade aus der Kombination von Arbeitstechniken beider Gebiete eine mittlerweile fest etablierte Methode zur Darstellung von Zintl-Anionen. In dieser Hochtemperaturroute werden die, durch das Zusammenschmelzen von Elementen vorgebildeten, anionischen Teilstrukturen aus dem Festkörperverbund herausgelöst. Die Solvataion erfolgt seit den 1970er Jahren überwiegend in Ethylendiamin.

Dank moderner Methoden der Tieftemperatur-Einkristallanalyse ist es heute auch möglich, in Ammoniak kristallisierende Solvatverbindungen, die in der Regel sehr thermo- und feuchtigkeitslabil sind, röntgenographisch zu untersuchen. Darüber hinaus besteht bei tiefen Temperaturen die Möglichkeit, kinetisch stabilisierte Verbindungen zu erhalten, die bei Hochtemperaturmethoden mit thermodynamischer Reaktionsführung nicht auftreten bzw. nicht stabilisiert werden können.

Ammoniak selbst ist in flüssigem Aggregatzustand dem omnipräsenten Lösungsmittel Wasser sehr ähnlich. Der entscheidende Unterschied liegt jedoch in der unterschiedlichen Dielektrizitätskonstante, die auf Grund des höheren Dipolmoments für Wasser deutlich höher ist. Da NH_3 polarisierende Wirkung hat, aber gleichzeitig auch selbst gut polarisierbar ist, sind unpolare Stoffe mit kovalenten Bindungsanteilen in Ammoniak besser löslich als in Wasser. Zudem kann Ammoniak als stabiler Komplexligand fungieren. Die Hemmung der Stickstoff- bzw. Wasserstoffentwicklung aus Ammoniak bewirkt, dass zahlreiche Reduktions- und Oxidationsmittel gegenüber Ammoniak inert sind und sich beispielsweise selbst Ozonide stabilisieren lassen. Beeindruckendstes Beispiel für diese Redoxinertheit ist die Stabilität solvatisierter Elektronen. Alle Alkalimetalle, die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium sowie Europium lösen sich unter spontaner Abgabe von Elektronen unter Blaufärbung in flüssigem Ammoniak auf. Die Elektronen befinden sich in Hohlräumen des Solvens, während die Metallkationen umgeben von Lösungsmittelmolekülen, die aber selbst nicht reduziert werden, vorliegen.

Aufgrund ihrer salzartigen Struktur mit ionischen und kovalenten Bindungsanteilen lösen sich Zintl-Phasen in polaren, aprotischen Lösungsmitteln. Die Solvataion von Zintl-Phasen in Elektridlösungen bietet sich also an. Über die reduktive Spaltung von homo- oder heteroatomaren Element-Element- σ -Bindungen durch solvatisierte Elektronen können zudem neue Struktur motive entstehen. In der Vergangenheit führte dies am Arbeitskreis bereits zur Charakterisierung zahlreicher neuartiger Polyanionen wie Sb_8^{8-} , Sb_5^{5-} , P_4^{2-} oder PbSe_3^{4-} [4]. Die

teils sehr hohen Ladungsdichten der Anionen können durch die Ausbildung von homo-leptischen Alkalimetall-Ammin-Komplexen und eventuellen Zusatz von Chelatliganden stabilisiert werden.

Als Amphoter kann Ammoniak in Wasserstoffbrückenbindungen sowohl als Donor als auch als Akzeptor wirken. Damit hat das Solvens häufig entscheidenden Einfluss auf die Stabilität sowie auf den strukturellen Aufbau der sich bildenden Verbindungen. Die Untersuchung der strukturellen Funktion des Ammoniaks in Solvatkristallen liefert wichtige Erkenntnisse zu einem noch immer wenig erforschten Gebiet der anorganischen Strukturchemie.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit homoatomaren Zintl-Anionen der vierzehnten Gruppe, präziser mit solchen von Silicium, Germanium und Blei. Dabei sollten über die Hochtemperaturmethode erhaltene Zintl-Phasen unter Zugabe von Chelatliganden in Lösung gebracht werden und gegebenenfalls mit Reagenzien wie Übergangsmetallkomplexen umgesetzt werden. Für Käfig-Anionen der Tetrele sind verschiedene Struktur motive bekannt. Die beiden wichtigsten sind T_4^{4-} und T_9^{x-} ($x=2, 3, 4$) (Abbildungen 1.a und 1.c), die für die Elemente Silicium, Germanium, Zinn und Blei bekannt sind. Die Tetratetreleide sind dabei für Silicium bis Blei über das Zusammenschmelzen der Elemente zugänglich, aus Lösung hingegen wurden die tetraedrisch gebauten Käfige bislang nur für Zinn und Blei charakterisiert^[5]. Die Nonatetreleide treten hingegen für Silicium bis Blei im Festkörper als vierfach negativ geladene Spezies auf^[6]. Während T_9^{3-} für alle Elemente auch aus Lösung nachgewiesen wurde, tritt die am höchsten oxidierte Spezies T_9^{2-} nur für Silicium und Germanium auf^[7, 8]. Trigonalbipyramidal gebaute T_5^{2-} -Cluster (Abbildung 1,b) sind bei der Solvataion binärer Phasen für alle vier Elemente charakterisiert worden^[9, 10]. Der Ursprung dieser Anionen ist bislang nicht geklärt.

Die beiden Anionen T_{10}^{2-} und T_{12}^{2-} (Abbildungen 1.d und 1.e) entstehen bei Umsetzungen von T_9^{4-} in Lösung. Strukturell charakterisiert wurden bisher nur vereinzelte Vertreter.

Allgemein lässt sich sagen, dass die Stabilität größerer Cluster für die höheren Homologen zunimmt. Theoretische Rechnungen sagen eine geringe Stabilität für Silicid-Cluster aus zehn oder gar zwölf Atomen voraus^[11]. Bis heute konnte noch keine entsprechende Spezies detektiert werden. Abbildung 1 zeigt die angesprochenen Tetreleid-Cluster.

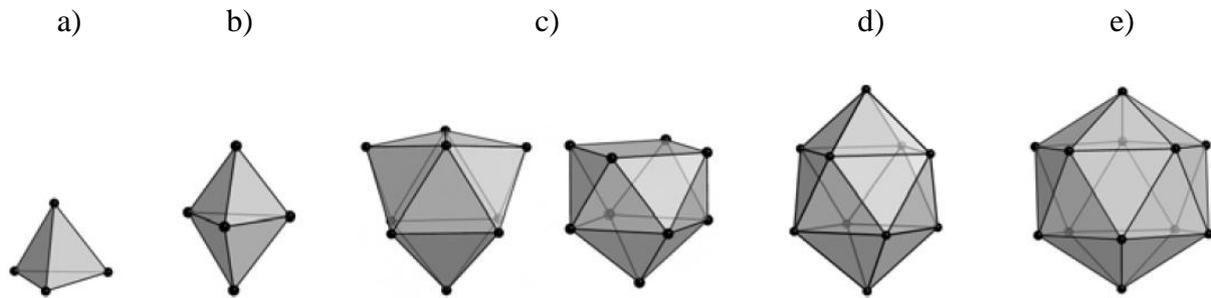


Abbildung 1. Tetrelidcluster: a) $[T_4]^{4-}$, b) $[T_5]^{2-}$, c) $[T_9]^{x-}$, d) $[T_{10}]^{2-}$, e) $[T_{12}]^{2-}$; Grafik entnommen aus ^[76].

Bei Zintl-Clustern der allgemeinen Zusammensetzung $[T_n]^{x-}$ handelt es sich um Elektronenmangelverbindungen, deren Bindungssituation mit einem delokalisierten Elektronensystem beschrieben werden muss. Jedes Atom hat vier Valenzelektronen, von denen die beiden s-Elektronen am jeweiligen Kern als freies Elektronenpaar lokalisiert bleiben. Das s-Orbital mischt mit einem zur Käfigmitte gerichteten p-Orbital. Die p-Elektronen bewirken die Gerüst-Bindungen^[12]. Der elektronische Zustand der Cluster lässt sich mit dem der isovalenz-elektronischen Borane $[(BH)_n]^{x-}$ vergleichen. Entsprechend lässt sich mit den Wade-Regeln^[13] ein Bezug zwischen Elektronenzahl und räumlicher Anordnung der Cluster-Atome herstellen bzw. eine Strukturvorhersage treffen.

Ein kurzer Überblick der mittlerweile in verschiedenen Übersichts-Artikeln^[14, 15] sehr ausführlich zusammengefassten Chemie von Zintl-Anionen ist im jeweiligen Kapitel gegeben.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Arbeitstechniken

Die Verwendung von stark oxidations- und hydrolyseempfindlichen Elementen wie den Alkalimetallen sowie von luftlabilen Festkörperphasen oder metallorganischen Verbindungen erfordert Arbeitstechniken, die von den Standardtechniken der Chemie abweichen. Diese werden im Folgenden erläutert.

2.1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen

Die verwendeten Reagenzien wurden je nach Bedarf im Handschuhkasten oder einer Schutzgasanlage gehandhabt. Der Handschuhkasten (Labmaster MB130 G, Fa M. Braun, Garching) wurde mit Argon 4.8 (Reinheit $\geq 99,998\%$, Linde AG) betrieben. Der Sauerstoff- und Wasseranteil liegt unter 1 ppm. Die Schutzgas-/Vakuumanlage (Abbildung 2) kann mit Hilfe von Zweiweghähnen wahlweise über eine zweistufige Drehschieberpumpe (Modell PK 4 D der Fa. Ilmvac) unter Vakuum oder unter Argon (Ar 4.6, Reinheit $\geq 99,996\%$, Linde AG) gesetzt werden. Das Schutzgas muss zuvor getrocknet und von Fremdgasen befreit werden. Dazu wird das Edelgas aus einer Stahlflasche entnommen und über vier Trockentürme mit Blaugel, Kaliumhydroxidschuppen (jeweils VWR International), Molekularsieb (3 \AA , Korngröße 2 mm, Riedel de Häen) und Sicapent[®] (Phosphorpentoxid auf Trägermaterial, VWR International) geführt, bevor es abschließend über bis zu 750 °C heißen Titanschwamm geleitet wird, um Reste von Wasser- und Sauerstoff zu entfernen. Über Abgriffe an der Anlage wird das Argon schließlich entnommen, wobei ein Quecksilberüberdruckventil Druckschwankungen im System ausgleicht und der Argonfluss über einen mit Paraffinöl gefüllten Blasenähler kontrolliert werden kann.

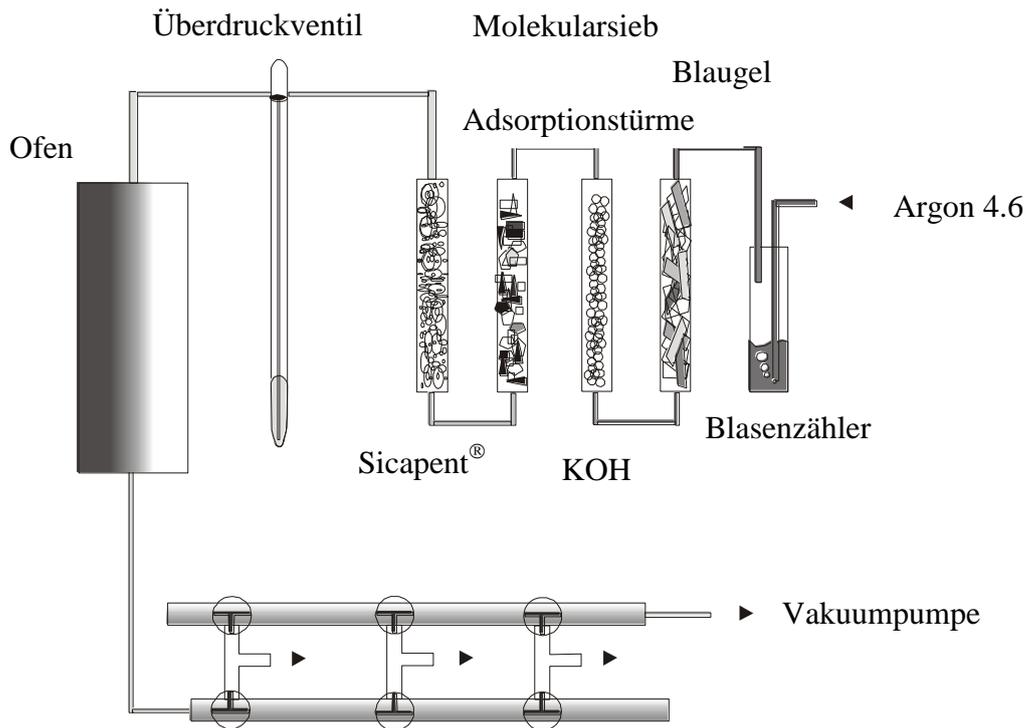


Abbildung 2. Argon-Schutzgasanlage.

2.1.2 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak

Flüssiges Ammoniak war in allen später beschriebenen Reaktionen das Lösungsmittel und Reaktionsmedium zugleich. Ammoniakgas wird dazu aus einer Gasflasche in eine mit Natrium oder Kalium gefüllte, kalte Kühlfalle kondensiert und so im flüssigen Zustand gelagert (Abbildung 3). Zur Unterschreitung des Ammoniak-Siedepunktes von -33 °C wird eine Isopropanol-Trockeneis-Kältemischung, die Temperaturen um -78 °C ermöglicht, verwendet. Durch Entfernen der Kühlung des Ammoniakvorratsgefäßes kondensiert dieser in den zuvor evakuierten Reaktionsgefäßen. Das Quecksilber-Ventil dient erneut dem Ausgleich des Ammoniak- bzw. Argondrucks.

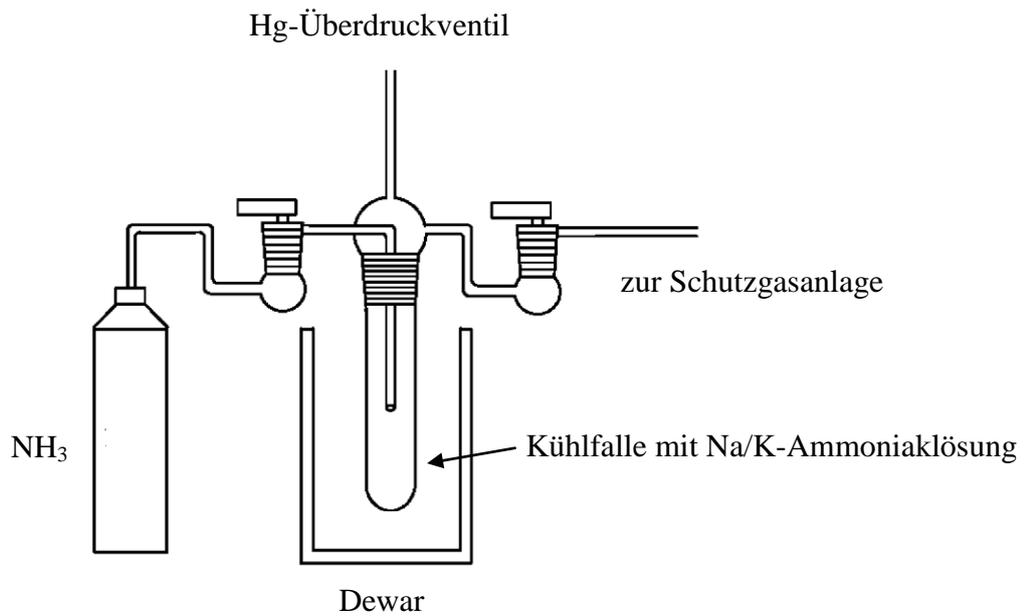


Abbildung 3. Ammoniakanlage.

2.1.3 Verwendete Glasapparaturen

Aus Duranglas gefertigte Schlenkgefäße (Abbildung 4) können über Normschliffe mit der Schutzgas- bzw. der Ammoniakanlage verbunden werden und somit ebenfalls evakuiert, mit Argon geflutet oder mit Ammoniak befüllt werden. Entsprechendes Fetten der Schliffe (Ramsey-Fett) sorgt für die Dichtigkeit der Reaktionsgefäße, dreimaliges Ausheizen unter Vakuum mit jeweils anschließendem Fluten mit Argon verringert die adsorbierte Feuchtigkeit im Reaktionsgefäß.

Nach Einwiegen der Reagenzien und Aufkondensieren von Ammoniak werden die Schlenkrohre bis zur Bildung von Kristallen in Tiefkühltruhen bei -38 °C oder -78 °C aufbewahrt.

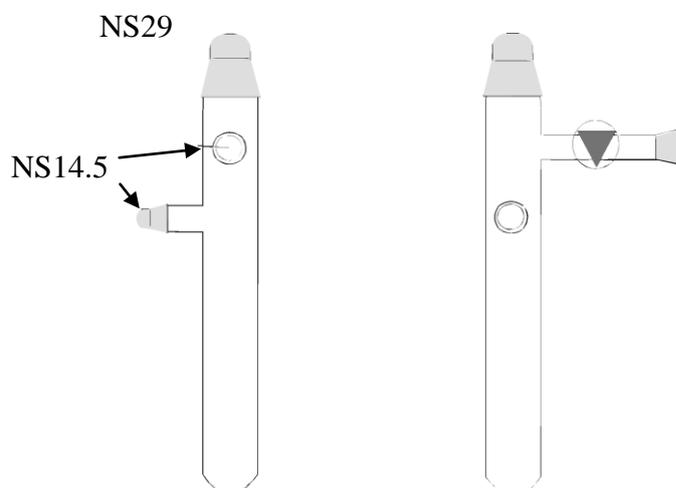


Abbildung 4. Schlenkrohr.

2.2 Einkristallstrukturanalyse

2.2.1 Einkristallpräparation

Ammoniakate sind sehr luft-, temperatur- und feuchtigkeitslabile Verbindungen. Deshalb wurde zur Einkristallpräparation eine abgeänderte Form der Methode von Kottke und Stalke^[16] verwendet. Mittels eines Mikrolöffels werden Kristalle aus dem ständig gekühlten Schlenkgefäß auf die Vertiefung eines Objektträgers, der mit einem Perfluorpolyether-Öl (Galden HAT 230) gefüllt ist, überführt. Der röntgenamorphe, transparente, bei -40 °C zähflüssige Ether wirkt zum einen als „Kleber“ um die Kristalle am CryoLoop[®] zu befestigen, zum anderen als Schutz vor Feuchtigkeit und Luftzufuhr. Der Objektträger wird von unten durch ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Dewargefäß, von oben über einen Stickstoffstrom aus einer Kupferspirale gekühlt.

Ist die Probe im Öl eingebettet, sucht man über das Mikroskop einen geeigneten Einkristall und platziert ihn mit Hilfe des Crystal Cap[®] Systems (Hampton Research) auf dem Goniometerkopf. Abbildung 5 zeigt die Anordnung der Geräte zur Einkristallpräparation.

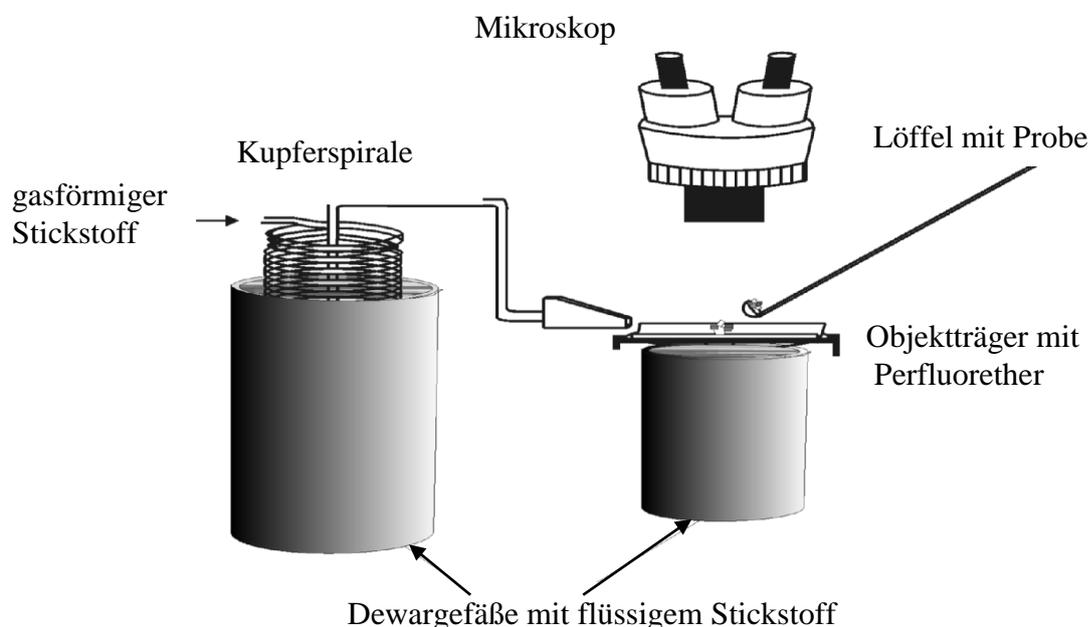


Abbildung 5. Einkristallpräparation.

2.2.2 Einkristallstrukturbestimmung

Die strukturelle Charakterisierung der Einkristalle erfolgte am IPDS (Imaging Plate Diffraction System) der Firma Stoe & Cie. Um eine Zersetzung der Kristalle zu verhindern, wird die Probe während der Messung ständig über ein externes Kühlsystem (Cryostream Controller 700, Fa. Oxford) mit flüssigem Stickstoff auf -150 °C gekühlt. Eine Molybdänanode erzeugt die Röntgenstrahlen, die ein Graphiteinkristall monochromatisiert. Eu^{2+} -dotiertes Bariumbromidfluorid ermöglicht die Aufnahme eines latenten Beugungsbildes. Die durch Auftreffen der Röntgenstrahlen ausgelöste Oxidation zum Eu^{3+} erzeugt ein Farbzentrum, wodurch ein latentes Abbild entsteht, das mit einem He-Ne-Laser ($\lambda=632\text{ nm}$) abgetastet wird. Mit der Rekombination der Farbzentren (verbunden mit der Reduktion von Eu^{3+} zu Eu^{2+}) einher geht das Freiwerden von Fluoreszenzstrahlung, deren Intensität durch einen Photomultiplier registriert wird. Die Position und Intensität der auftreffenden Strahlung enthalten die zur Strukturbestimmung notwendige Information.

2.3 Raman- und IR-Spektroskopie

Einzelne Festkörper-Eduktphasen wurden ramanspektroskopisch untersucht. Dies geschah mit einem FT-Raman-Modul der Firma Varian. Die Proben wurden im Handschuhkasten in Schmelzpunktröhrchen mit 0.7 mm Durchmesser abgefüllt.

Für IR-spektroskopische Untersuchungen stand ein FT-IR-Gerät der Firma Varian zur Verfügung. Die zu untersuchende Probe wurde auf ein Diamond Golden Gate[®] System aufgebracht. Die Darstellung der Spektren erfolgte mit dem Programm Origin^[17].

2.4 Pulverdiffraktometrie

Die Pulveraufnahmen wurden mit einem Gerät der Firma Stoe & Cie, Typ STADI P, aufgenommen. Die Proben wurden in der Glove-Box in Markröhrchen (Durchmesser 0.7 mm) abgefüllt und abgeschmolzen. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm WinXPOW^[18].

2.5 Software

Zur Datenbearbeitung der Röntgenbeugungsexperimente wurde das Softwarepaket X-Area 1.35 verwendet^[19].

Die Strukturlösung erfolgte entweder mit Direkten Methoden in SHELXS^[20] oder über charge-flipping mit dem Programm SUPERFLIP^[21]. Die anschließende Strukturverfeinerung erfolgte stets mit dem Programm SHELXL^[22] gegen F^2 .

Die numerische Absorptionskorrektur erfolgte nach Simulation der Kristallgestalt mit X-Shape^[23] und X-Red^[24]. Für empirische Korrekturen wurde DELrefABS aus dem Programmpaket PLATON^[25] verwendet. Nach abgeschlossener Strukturbestimmung wurde mit ADDSYM-EXT auf fehlende Symmetrieelemente geprüft, mit CALC HBOND wurde auf etwaige vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen untersucht. Dabei verwendet das Programm die van der Waals-Radien nach A. Bondi^[26].

Zur graphischen Darstellung wurde das Programm Diamond^[27] verwendet.

3 Spezieller Teil

3.1 Edukte

In Tabelle 1 sind die verwendeten Elemente und Reagenzien aufgeführt.

Edukte	Herkunft der verwendeten Edukte
Li	Chemmetall, Langelsheim, Reinheit 99%
Na	Laborbestand
K	Merk Eurolab GmbH, Darmstadt, Reinheit 99.95%
Rb, Cs	Eigene Darstellung nach der Methode von Hackspill ^[28]
Si	ABCR Dr. Braunagel GmbH, Karlsruhe, Pulver, 99%
Ge	Haines&Maassen GmbH, Bonn, 99%
Pb	Sigma Aldrich GmbH, Taufkirchen, 99%
18Krone6 ¹	Sigma Aldrich GmbH, Taufkirchen, Reinheit 99%
12Krone4 ²	Sigma Aldrich GmbH, Taufkirchen, Reinheit 98%
Dibenzo18Krone6 ³	Merck Eurolab GmbH, Darmstadt, Reinheit 98%
2,2,2-crypt ⁴	Sigma Aldrich GmbH, Taufkirchen, Reinheit 98%
A ₄ Ge ₉ (A=Na-Cs)	Herstellung aus den Elementen mit 10% Überschuss an Alkalimetall in Duranglasampullen unter Argon bei 500 °C; Temperaturprogramm: Aufheizrate 50 °C/h bis 500 °C, Haltezeit 72-96 h, Abkühlrate 25 °C/h
A ₄ Pb ₉ (A=Na-Cs) und APb (A=Na-Cs)	Herstellung aus den Elementen mit 10% Überschuss an Alkalimetall in Duranglasampullen unter Vakuum bei 450 °C; Temperaturprogramm: Aufheizrate 50 °C/h bis 450 °C, Haltezeit 70 h, Abkühlrate 50 °C/h
[Ni/Pd/Pt](PPh ₃) ₄	ABCR Dr. Braunagel GmbH, Karlsruhe
Mn ₂ (CO) ₁₀	Sigma Aldrich GmbH, Taufkirchen, Reinheit 98%
Fe(COT)(CO) ₃	Sigma Aldrich GmbH, Taufkirchen, Reinheit 98%
Rh(PPh ₃)Cl	ABCR Dr. Braunagel GmbH, Karlsruhe
Ni(CO) ₂ (PPh ₃) ₂	Strem Chemicals, Kehl, Reinheit 98%
AsPh ₃	Sigma Aldrich GmbH, Taufkirchen, Reinheit 97%

Tabelle 1. Verwendete Chemikalien.

¹ 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane

² 1,4,7,10-tetraoxacyclododecane

³ 6,7,9,10,17,18,20,21-Octahydrodibenzo

⁴ 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosane

3.2 Silicide

3.2.1 Lösungsschemie von Siliciden

Elementares Silicium ist mit seiner Diamantstruktur ein typischer anorganischer Festkörper. Wegen des nicht-molekularen Aufbaus war lange Zeit keine elementnahe Lösungsschemie bekannt. 1985 identifizierte Schäfer in den binären Alkalimetall-Silicium-Festkörperphasen ASi (bzw. A_4Si_4) mit den tetraedrisch gebauten Si_4^{4-} -Anionen erstmals aus wenigen Atomen bestehende homoatomare Anionen-Cluster^[29]. Nachdem von Schnering den analog zu den bereits bekannten Nonatetretriden T_9^{4-} (T=Ge, Sn, Pb) gebauten Si_9^{4-} -Cluster 1998 spektroskopisch nachgewiesen hatte^[30], konnte dieser kurz darauf von Sevov in $Rb_{12}Si_{17}$ auch röntgenographisch charakterisiert werden^[31]. Heute gibt es neben den ASi-Phasen (A=Na, K, Rb, Cs) Einkristalldaten für die binären $A_{12}Si_{17}$ -Phasen (A=K^[6], Rb^[31]), die sich aus Si_4^{4-} - und Si_9^{4-} -Clustern im Verhältnis 1:2 aufbauen. Eine A_4Si_9 -Phase, die nur neunatomige Käfige enthält, ist hingegen nicht bekannt. Durch Alkalimetallmischbesetzung und damit verbundene Übergang zu ternären Phasen gelang es weitere Festkörper zu synthetisieren, die Si_4^{4-} -Anionen enthalten. Durch Erhitzen stöchiometrischer Elementmischungen auf bis zu 800 °C in Quarzampullen erhielten von Schnering et al. zunächst die Verbindungen $K_7Li(Si_4)_2$ und K_3LiSi_4 ^[32]. Ersteres kristallisiert im $Rb_7Na(Ge_4)_2$ -Typ (vgl. 3.2.2), das zweite zeigt vom $Cs_2Na_2Ge_4$ ^[33] bekannte polymere Ketten, bei denen die kleineren Alkaliatome die Silicium-Tetraeder miteinander verbrücken. In beiden Verbindungen treten Lithium-Atome auf, die η^3 -artig von zwei Dreiecksseiten des Tetraeders koordiniert werden und damit zwei Si_4^{4-} -Käfige verbrücken. Während seiner Promotion am Arbeitskreis Schnering ergänzte Martin Schwarz die homologe Reihe $A_7Li(Si_4)_2$ mit A=K, Rb, Cs^[34].

1987 führten von Schnering und Mitarbeiter Raman-Messungen an den Verbindungen CsSi, K_3LiSi_4 und K_7LiSi_8 durch. Dabei konnten den drei für einen Tetraeder typischen Schwingungen drei charakteristische Banden für Si_4^{4-} bei ca. 285 cm^{-1} , 350 cm^{-1} und 482 cm^{-1} zugeordnet werden^[35]. Eine Bande bei ca. 390 cm^{-1} ist hingegen für die Atmungsschwingung des Si_9^{4-} -Käfigs typisch^[30]. Röhr et al. bestätigten diese Ergebnisse 2003 bei der Untersuchung der Phasen $K_{12}Si_{17}$ und $Rb_{12}Si_{17}$ ^[6].

Trotz dieser Reihe von bekannten Festkörperphasen war bis ins Jahr 2004 keine Lösungsschemie für Zintlclusteranionen des Siliciums bekannt. Erschwerend kommt hinzu, dass eine direkte Reduktion von Silicium mit Alkalimetall in Lösung nicht wie bei Zinn oder Blei zur Bildung von homoatomaren Zintl-Anionen führt. Erstmals gelang es dann Sevov und Goicoechea, durch Extraktion der binären Phasen $K_{12}Si_{17}$ bzw. $Rb_{12}Si_{17}$ in Ammoniak, die Cluster Si_9^{3-} und Si_5^{2-} in $[K(2,2,2\text{-crypt})]_3Si_9 \cdot 8NH_3$ und $[Rb(2,2,2\text{-crypt})]_2Si_5 \cdot 4NH_3$ röntgenographisch zu charakterisieren^[36]. Ein Jahr später wurde auch die noch höher oxidierte Spezies Si_9^{2-} charakterisiert^[7]. Für die Extraktion der im Festkörper ebenfalls vorhandenen Si_4^{4-} -Anionen gibt es keine Hinweise. Wie und woraus sich die trigonal-bipyramidal gebauten Si_5^{2-} -Cluster, die im Festkörper unbekannt sind, bilden, ist nicht vollständig geklärt, wahrscheinlich ist jedoch, dass sie durch Oxidation der Si_4^{4-} -Käfige entstehen^[37].

Hingegen sind wenige Beispiele neutraler Si_4 -Tetraeder in Lösung bekannt. Als ersten Vertreter konnte Wiberg 1993 mit der Verbindung $(t\text{Bu}_3\text{Si})_4Si_4$ ein substituiertes Tetrasilan synthetisieren und stabilisieren^[38]. Erst zehn Jahre später wurde durch Sekiguchi et al. mit $Si_4(\text{SiMeDis}_2)_4$ ($\text{Dis}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) ein weiterer substituiertes, neutraler Si_4 -Tetraeder beschrieben. Durch Reduktion dieses Tetrasilans mit KC_8 konnte mit $[Si_4(\text{SiMeDis}_2)_3]^-$ der erste anionische Si_4 -Tetraeder charakterisiert werden^[39].

In den letzten Jahren wurde am Arbeitskreis die Solvataion verschiedener ternärer Silicid-Festkörperphasen intensiv untersucht. Auf Grund der schlechten Löslichkeit der Phasen $K_{12}Si_{17}$ bzw. $Rb_{12}Si_{17}$ wurde versucht, gemischt kationische Festkörper herzustellen. Wegen der anschließenden Solvataion war es nicht von entscheidender Bedeutung, phasenreine Edukte herzustellen. Zur Darstellung wurden die Elemente in entsprechender Stöchiometrie in Duranglasampullen eingewogen und bei 450 °C zur Reaktion gebracht. Raman-spektroskopisch konnten in den Phasen „ $K_6Cs_6Si_{17}$ “ und „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “ die Anwesenheit von Si_4^{4-} und Si_9^{4-} nachgewiesen werden. Dies wurde bei zweitgenanntem Festkörper über MAS-NMR-Messungen und Pulverdiffraktometrie bestätigt. Durch Solvataion eben dieser Phase in flüssigem Ammoniak konnten zunächst die beiden Ammoniakate $Rb_4Si_9 \cdot 4.75NH_3$ und $[Rb(18\text{Krone6})]Rb_3Si_9 \cdot 4NH_3$ erhalten werden^[40]. Offensichtlich kam es zur Extraktion der im Festkörper bestehenden Si_9^{4-} -Käfige. Damit konnte widerlegt werden, dass eine Extraktion dieser Spezies in Lösung, wie von Sevov vermutet^[7], zwangsläufig mit einer Oxidation zu $Si_9^{2/3-}$ einhergeht. Des Weiteren wurden Umsetzungen der Phase $K_6Rb_6Si_{17}$ mit Übergangsmetallkomplexen untersucht, was schließlich zur Charakterisierung der Verbindung $[Rb(18\text{Krone6})]_2[K(18\text{Krone6})]_2Rb_4[\{Ni(CO)_2\}(\mu-Si_9)_2] \cdot 22NH_3$ führte^[41]. Es handelt sich

beim enthaltenen $[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$ -Anion nach dem von Sevov charakterisierten $[\text{Si}_9\text{ZnPh}]^{3-}$ -Cluster^[42] erst um das zweite Reaktionsprodukt eines Si_9 -Käfigs überhaupt.

Die Verbindung $[\text{Rb}(18\text{Krone6})]_2\text{Rb}_{1.54}\text{K}_{0.46}[(\text{MesCu})_2\text{Si}_4] \cdot 12\text{NH}_3$ ^[43] ($\text{mes}=2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) wurde von Fässler und Mitarbeitern aus der Reaktion von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ mit 18Krone6 und Mesitylkupfer in flüssigem Ammoniak bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen und enthält einen von zwei MesCu-Substituenten stabilisierten Si_4 -Tetraeder.

Eingebettet in diese ersten Erfolge wurde nun versucht, weitere lösliche, silicidhaltige Eduktphasen zu finden, die für Solvatationsexperimente und zur späteren Umsetzung mit Übergangsmetallkomplexen geeignet sind.

Dabei wurde bereits von Christof Suchentrunk eine Phase mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Si}_9$ synthetisiert, aber nicht weiter untersucht. Nach ersten Erfolgen mit der Solvatation dieser Phase in Ammoniak (vgl. 3.2.3) wurde sie wiederholt dargestellt. Dazu wurden 1 g (35 mmol) Silicium, 56 mg (8.1 mmol) Lithium und 186 mg (8.1 mmol) Natrium in eine Duranglasampulle eingewogen. Diese Mischung wurde in einem Röhrenofen mit einer Aufheizrate von $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ auf $480\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und nach 80-stündiger Haltezeit mit identischer Rate abgekühlt. Es konnte neben nicht umgesetztem Silicium ein graues Pulver gewonnen werden, dass unter Inertbedingungen in der Glove-Box gelagert wurde.

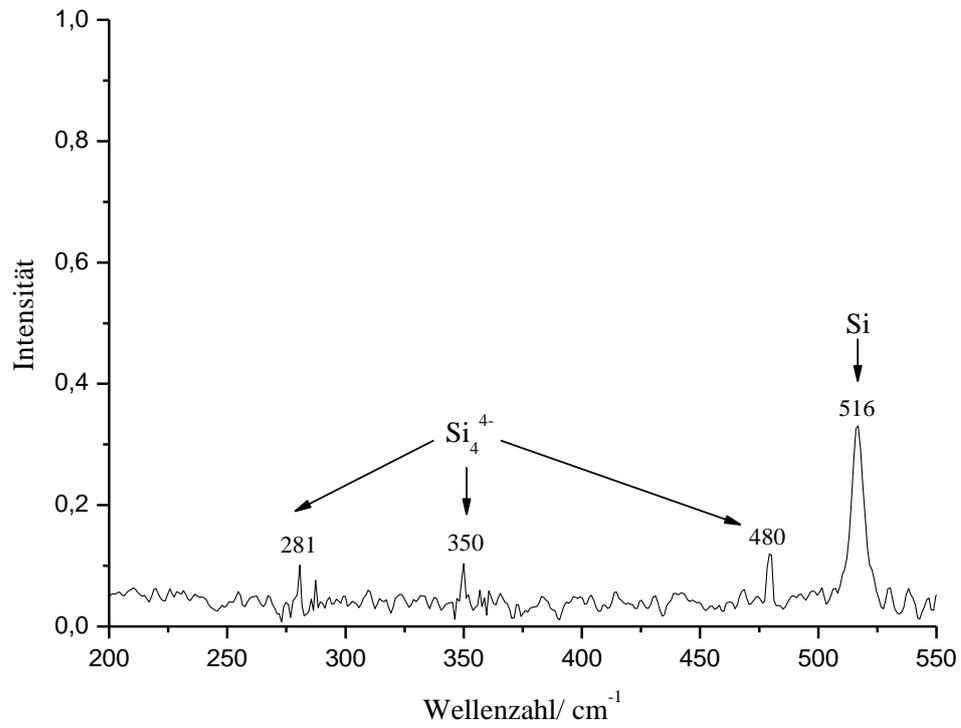
Nachdem das Raman-Spektrum von „ $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Si}_9$ “ zwar die charakteristischen Banden für Si_4^{4-} , nicht aber für Si_9^{4-} -Käfige erahnen ließ, wurde die Synthese auf die Stöchiometrie „ $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Si}_4$ “ bei gleichem Temperaturschema umgestellt.

Im in Abbildung 6.a gezeigten Spektrum von $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Si}_4$ können die charakteristischen Banden für Si_4^{4-} gut identifiziert werden. Die für Si_9^{4-} bei ca. 390 cm^{-1} ist hingegen nicht vorhanden. Die sehr geringen Intensitäten sowie das viele nicht umgesetzte Silicium (ca. 516 cm^{-1}) zeugen allerdings von fehlender Phasenreinheit.

Außerdem wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Zusätzlich wurde aus den Einkristalldaten der unter 3.2.2 beschriebenen Verbindung Na_7LiSi_8 ein Diffraktogramm berechnet, das sehr ähnlich zu dem von K_7LiSi_8 ist. Abbildung 6.b zeigt das aufgenommene Diffraktogramm von „ $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Si}_4$ “ im Vergleich zu Na_7LiSi_8 und literaturbekannten Daten für elementares Silicium. Dabei bestätigt sich, dass in der Eduktphase viel nicht umgesetztes Silicium vorhanden ist. Na_7LiSi_8 hingegen konnte nicht nachgewiesen werden.

Eine endgültige Zusammensetzung für die Eduktphase der im Folgenden beschriebenen Solvatationsexperimente kann also nicht gegeben werden, die Existenz von Si_4^{4-} -Clustern ist aber belegt.

a)



b)

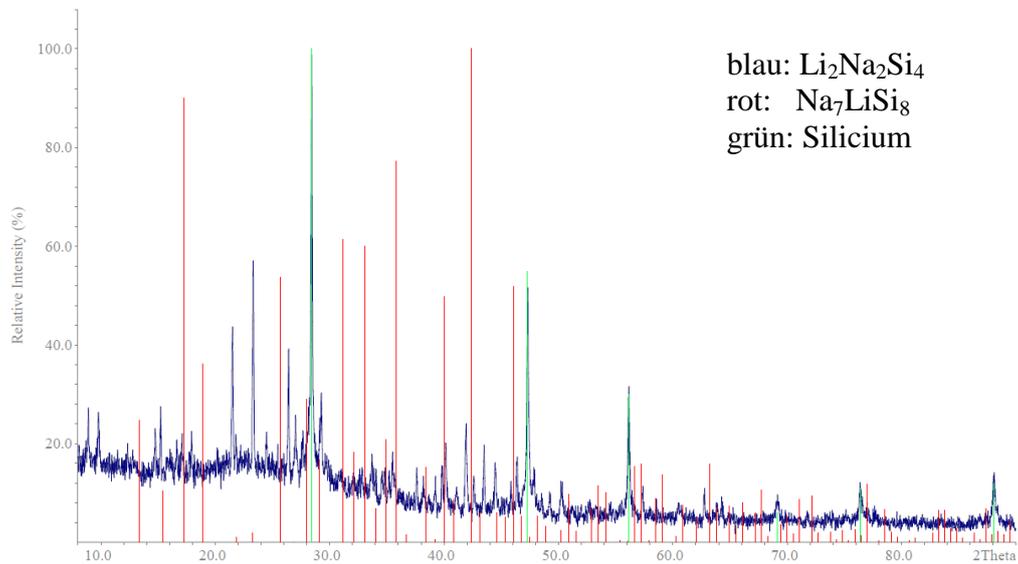


Abbildung 6. a) Raman-Spektrum der Phase „ $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Si}_4$ “.

b) Pulverdiffraktogramm von „ $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Si}_4$ “.

3.2.2 Na₇LiSi₈

Auf 300 mg (1.74 mmol) der ternären Phase mit der nominellen Zusammensetzung Li₂Na₂Si₄ wurden ca. 20 mL Ammoniak aufkondensiert. Es war zunächst keine Löslichkeit erkennbar.

Nach zweimonatiger Lagerungszeit bei –78 °C konnten im grauen Bodensatz rote, transparente Kristalle unter dem Mikroskop beobachtet werden. Ein geeignet erscheinendes Exemplar wurde isoliert und am IPDS vermessen.

Daraufhin wurde das Schlenkgefäß wieder bei –78 °C gelagert. Nach einem weiteren Monat konnten winzig kleine gelbe Kristalle gefunden werden, die bei Orientierungsmessungen die Zellmetrik des unter 3.2.3 beschriebenen Ammoniakats zeigten.

Die Strukturlösung der Titelverbindung erfolgte mit SUPERFLIP in der kubischen Raumgruppe $Pa\bar{3}$. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur wurden alle Atome anisotrop verfeinert. Es ergaben sich ein Si-Atom auf der speziellen Wyckoff-Lage $24d$ und eines auf einer allgemeinen Lage ($8c$). Na(1) liegt auf $24d$, Na(2) auf $4b$ und Li(1) auf $4a$.

Die Daten der Einkristallanalyse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Summenformel	LiNa ₇ Si ₈
molare Masse [g·mol ⁻¹]	392.48
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	rot, transparent
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Pa\bar{3}$
Zellparameter [Å] und [°]	
<i>a</i>	11.479(1)
<i>b</i>	11.479(1)
<i>c</i>	11.479(1)
α	90
β	90
γ	90
Volumen [Å ³]	1520.9(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte [g·cm ⁻³]	1.715
Absorptionskorrektur	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.866
<i>F</i> (000)	768
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	9
φ -Inkrement [°]	1.2
θ -Bereich [°]	3.07–25.21
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	100
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	6308/465
R_{int}	0.1088
Parameters/Restraints	26/0
R_1 ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0298, 0.0481
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0472, 0.0517
Goof	0.991
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.172/–0.173

Tabelle 2. Kristallographische Daten von Na₇LiSi₈.

Als Formeleinheit lässt sich Na_7LiSi_8 formulieren. Die Verbindung kristallisiert im Rb_7NaGe_8 -Strukturtyp^[44].

Als Anion tritt ein vierfach negativ geladener Silicium-Tetraeder auf. Die Bindungslängen innerhalb des Tetraeders unterscheiden sich dabei nennenswert. Während der Abstand von Si(1) zu den Si(2)-Atomen $2.402(1) \text{ \AA}$ beträgt, sind die Si(2)-Atome untereinander $2.464(1) \text{ \AA}$ voneinander entfernt. Ursache hierfür ist die η^3 -artige Koordination von Li(1) durch die von Si(2) aufgespannten Dreiecksfläche. Dadurch werden über insgesamt sechs äquivalente Bindungen zwei Si_4^{4-} -Tetraeder miteinander verknüpft (Abbildung 7.a). Offensichtlich „schwächen“ die Wechselwirkungen mit kovalenten Anteilen zwischen Silicium und Lithium die Bindungen und führen so auch zur Aufweitung der Si(2)–Si(2)-Abstände. Der Abstand Li(1)–Si(1) beträgt $2.617(1) \text{ \AA}$.

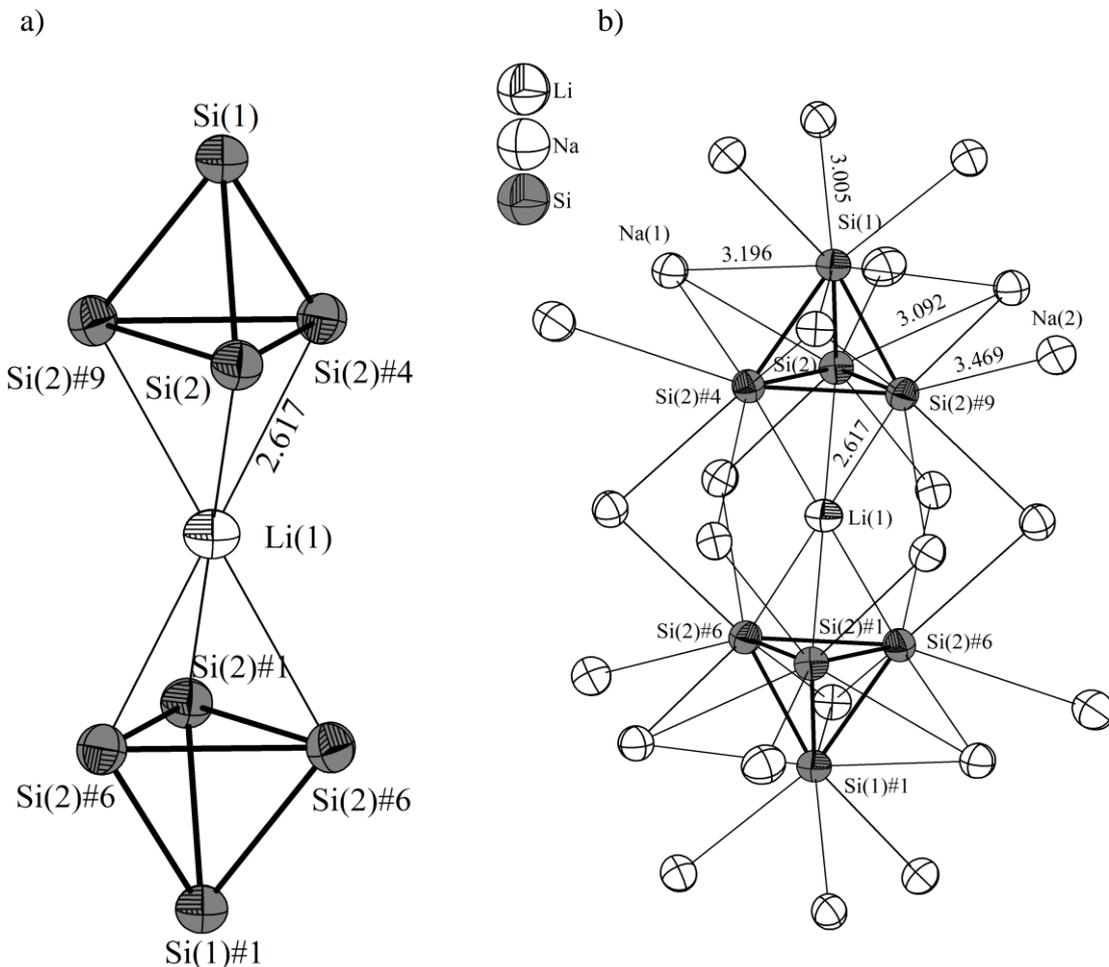


Abbildung 7. Koordinationssphäre in Na_7LiSi_8

a) $[\text{Li}(\text{Si}_4)_2]^{7-}$ -Dimer.

b) Na-Umgebung eines $[\text{Li}(\text{Si}_4)_2]^{7-}$ -Dimers.

Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1=z,x,y #4=-y+0.5,-z,x-0.5 #6=y,z,x-1

#9=-z+0.5,x-0.5,y, alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Jedes formal negativ geladene Silicium-Atom hat darüber hinaus noch Kontakte zu Na^+ -Ionen, die in Abständen von 3.005(1) Å bis 3.469(1) Å koordiniert werden. Während Si(1) sechsfach von Na umgeben ist, koordiniert Si(2) neben Li noch an fünf Na-Ionen. Die gesamte Koordinationssphäre eines $[\text{LiSi}_8]^{7-}$ -Dimers ist in Abbildung 7.b gezeigt. Die Na-Atome selbst sind verzerrt oktaedrisch von Si-Atomen umgeben.

Bei der Titelverbindung handelt es sich um das fehlende Glied der unter 3.2.1 erwähnten isostrukturellen Reihe A_7LiSi_8 (A=K, Rb, Cs), die nun mit M=Na ergänzt werden kann.

Tabelle 3 zeigt Zellparameter und Bindungslängen der isotypen Verbindungen im Vergleich.

Alkalimetall	Zellkonstante	Zellvolumen	$d(\text{Si}(1)\text{--Si}(2))$	$d(\text{Si}(1)\text{--Si}(1))$
Na	11.500(1)	1520.9	2.402(1)	2.464(1)
K	12.502(1)	1954.1	2.389(7)	2.447(9)
Rb	12.907(1)	2150.2	2.387(2)	2.442(4)
Cs	13.345(1)	2376.6	2.388(2)	2.447(3)

Tabelle 3. Zellparameter und Atomabstände [Å] bzw. [Å³] der Reihe A_7LiSi_8 .

Die Abnahme der Zellkonstante und des Zellvolumens von Cs über Rb zu K setzt sich also erwartungsgemäß auch bis zum Natrium hin fort. Die entsprechenden Si–Si-Abstände sind in der neuen Verbindung nur marginal größer als in den Homologen. Die relative Differenz zwischen den beiden unterschiedlichen Bindungslängen innerhalb eines Si_4^{4-} -Tetraeders hingegen bleibt gleich. Abbildung 8 zeigt in einem Strukturausschnitt, wie sich die $[\text{LiSi}_8]^{7-}$ -Dimere im Kristall anordnen.

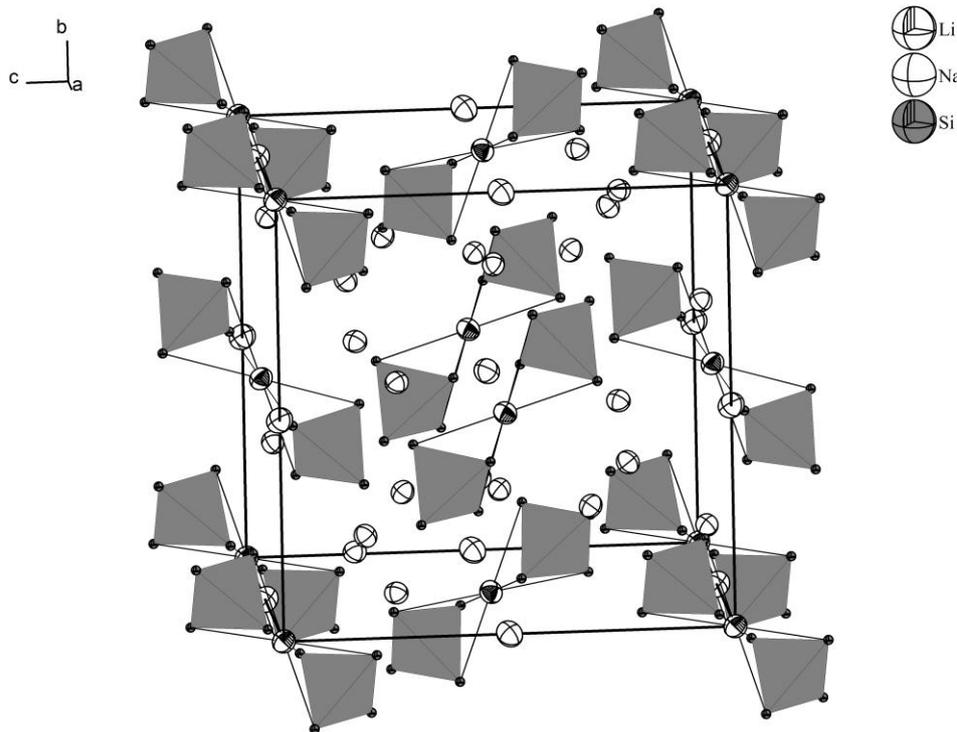


Abbildung 8. Strukturausschnitt von Na_7LiSi_8 ; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bei der Synthese einer Phase mit der nominellen Zusammensetzung $\text{K}_6\text{Cs}_6\text{Si}_{17}$ konnte Stefanie Gärtner ein makroskopisch graues Pulver gewinnen, aus dem es gelang, die Verbindung $[\text{Cs}[(\text{Cs},\text{K})_6(\text{K}(\text{Si}_4)_2)]$ in Form von roten Einkristallen zu charakterisieren^[37]. Es handelt sich um eine der Titelverbindung verwandte Festkörperphase, die ebenfalls im Rb_7NaGe_8 -Strukturtyp kristallisiert. Allerdings sitzt hier ein Kalium-Atom zwischen den beiden Si_4^{4-} -Tetraedern. Augenscheinlich entstand die Phase bei der Synthese aus den Elementen. Dieser Befund legt nahe, dass auch die Titelverbindung Na_7LiSi_8 bereits bei der Synthese der Phase „ $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Si}_4$ “ entstanden ist, zumal die Existenz des Strukturmotivs Si_4^{4-} bereits durch Raman-Spektroskopie des Edukts nachgewiesen wurde. Da jedoch in der wiederholt hergestellten, grauen Eduktphase nie entsprechende rote Kristalle gefunden werden konnten, muss dem flüssigen Ammoniak zumindest ein „Umkristallisierungs-Effekt“ zugeschrieben werden. Dies wird zum einen durch das Pulverdiffraktogramm der Eduktphase (vgl. 3.2.1), zum anderen durch die Tatsache gestützt, dass Na_7LiSi_8 von Schnering und Schwarz während deren systematischen Untersuchungen des Systems Li-Na-Si in den 1980er Jahren nicht dargestellt werden konnte. Stattdessen konnten sie die Zintlphase Li_3NaSi_6 als „einzig stabile Phase“ durch Erhitzen der Elemente in verschiedenen Stöchiometrien auf 800 °C synthetisieren^[45]. Es enthält zweidimensional unendliche $[\text{Si}_6^{4-}]$ -Polyanionen, die röhrenartige, polymerisierte Einheiten bilden, wie sie bereits aus violetterm (Hittorfschen) Phosphor bekannt sind.

3.2.3 $\text{Li}_3\text{Si}_4 \cdot 12\text{NH}_3$

Auf 200 mg (0.64 mmol) der ternären Phase „ $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Si}_9$ “ wurden ca. 30 mL Ammoniak aufkondensiert. Es war zunächst keine Löslichkeit erkennbar. Nach sechsmonatiger Lagerung bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ konnten aus dem grauen Bodensatz unter noch immer farbloser Lösung sehr kleine, leuchtend gelbe Kristalle isoliert werden. Diese waren luft- und thermolabil und verfärbten sich außerhalb des zur Kristallpräparation benötigten perfluorierten Öls schnell rot. Ein noch gelber Kristall konnte am IPDS vermessen werden.

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SUPERFLIP in der orthorhombischen, zentrosymmetrischen Raumgruppe *Ibam*, die auch vom Programmpaket PLATON als die richtige Wahl bestätigt wurde. Es ergaben sich ein Si-, vier N- und zwei Li-Atome in der asymmetrischen Einheit. Nach anisotroper Verfeinerung dieser Atome wurden die H-Atome der Ammoniakmoleküle in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert. Die Absorptionskorrektur wurde numerisch mit dem Programmpaket XRED/XSHAPE durchgeführt. In der Elementarzelle befinden sich 12 Li-, 16 Si-, 48 N- und 144 H-Atome. Daraus ergibt sich die Formeleinheit der Titelverbindung, die viermal in der Elementarzelle vorhanden ist.

Mehrere Kristalle gleicher Zusammensetzung konnten auch aus der unter 3.2.2 beschriebenen Solvataion von „ $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Si}_4$ “ isoliert werden. Dazu wurde nach Charaktisierung der Verbindung Na_7LiSi_8 das Schlenkgefäß weitere vier Wochen bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Anschließend konnten winzig kleine, gelbe Kristalle gefunden werden, die sehr schlecht streuten. Bei teils langen Orientierungsmessung mit Belichtungszeiten von bis zu 12 Minuten konnte jedoch die Zellmetrik der Titelverbindung bestimmt werden. Von einem Exemplar wurde ein Datensatz aufgenommen. Es ergab sich die analoge Struktur, die Residualwerte ließen sich allerdings bei schlechtem R_{int} -Wert von 20% nur zu Werten von ca. 17% und 40% verfeinern. Nichtsdestoweniger zeigt sich, dass es sich bei der Titelverbindung nicht um einen einmaligen „Ausreißer“ handelt, sondern dass sie reproduzierbar ist. Außerdem wird klar, dass der unter 3.2.1 beschriebenen Übergang zur „ $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Si}_4$ “-Stöchiometrie mit weniger Silicium bei der Festkörpersynthese keinen Einfluss auf das Produkt der Solvataion hat.

Tabelle 4 zeigt die gesammelten Daten zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung.

Summenformel	$\text{Li}_3\text{Si}_4\text{N}_{12}\text{H}_{36}$
molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	337.53
Kristallgröße [mm]	0.05×0.05×0.05
Kristallfarbe	gelb
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Ibam</i>
Zellparameter [Å] und [°]	
<i>a</i>	11.351(2)
<i>b</i>	11.700(2)
<i>c</i>	16.396(3)
α	90
β	90
γ	90
Volumen [Å ³]	2168.2(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.055
Absorptionskorrektur	XRED/XSHAPE
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.278
<i>F</i> (000)	768
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	15
φ -Inkrement [°]	1
θ -Bereich [°]	2.48–25.47
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	99.9
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	5524/1042
R_{int}	0.1246
Parameters/Restraints	77/0
R_1 ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0887, 0.2042
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.1345, 0.2193
Goof	1.131
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	1.703/−0.365

Tabelle 4. Kristallographische Daten von $\text{Li}_3\text{Si}_4 \cdot 12\text{NH}_3$.

Die Formeleinheit setzt sich aus einem Si_4 -Tetraeder und drei Lithiumtetramminkomplexen zusammen. Somit lässt sich die Titelverbindung genauer als $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Si}_4$ beschreiben. Da die Li-Komplexe einfach positiv geladen sind, ergibt sich eine dreifach negative Ladung für den Tetraeder. Dieser besteht aus nur einem symmetrieunabhängigem Atom Si(1), das auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $16k$ liegt. Für den Tetraeder ergibt sich die Lagesymmetrie 222 . Er ist in Abbildung 9 gezeigt.

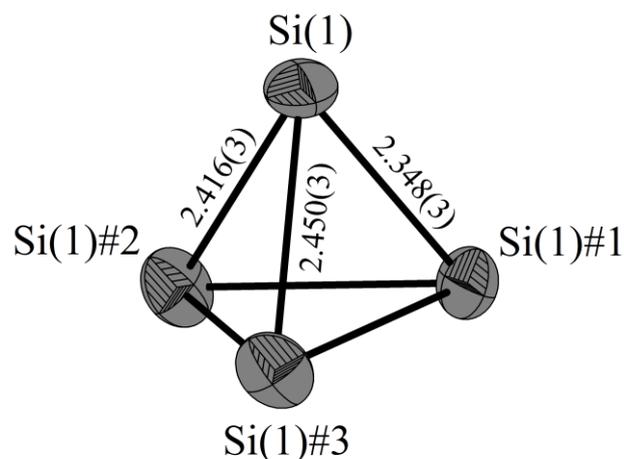


Abbildung 9. Si_4^{3-} -Tetraeder in $\text{Li}_3\text{Si}_4 \cdot 12\text{NH}_3$; Si-Si-Abstände [Å] im Bild angegeben, Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1= $-x, y, -z+0.5$ #2= $-x, -y, z$ #3= $x, -y, -z+0.5$, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wie auch der Bildbeschriftung zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Si-Si-Bindungslängen untereinander deutlich. Sie liegen bei 2.348 Å, 2.416 Å und 2.450 Å. Die Bindungswinkel betragen 57.70°, 60.41° und 61.89°. Der Tetraeder selbst zeigt damit eine Verzerrung der Idealsymmetrie T_d hin zu D_2 .

Bei den positiv geladenen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexen, die in der Titelverbindung als Gegenionen auftreten, handelt es sich um ein in der Ammoniakchemie gut bekanntes und oft beschriebenes^[46] voluminöses Kation, bei dem das Li^+ -Ion nahezu tetraedrisch von Stickstoff-Atomen umgeben ist.

Abbildung 10 zeigt die beiden symmetrieunabhängigen Tetrammin-Komplexe von Li(1) und Li(2). Bindungslängen und -winkel sind der Bildunterschrift zu entnehmen. Sie liegen im Bereich analoger Komplexe und müssen daher nicht genauer diskutiert werden.

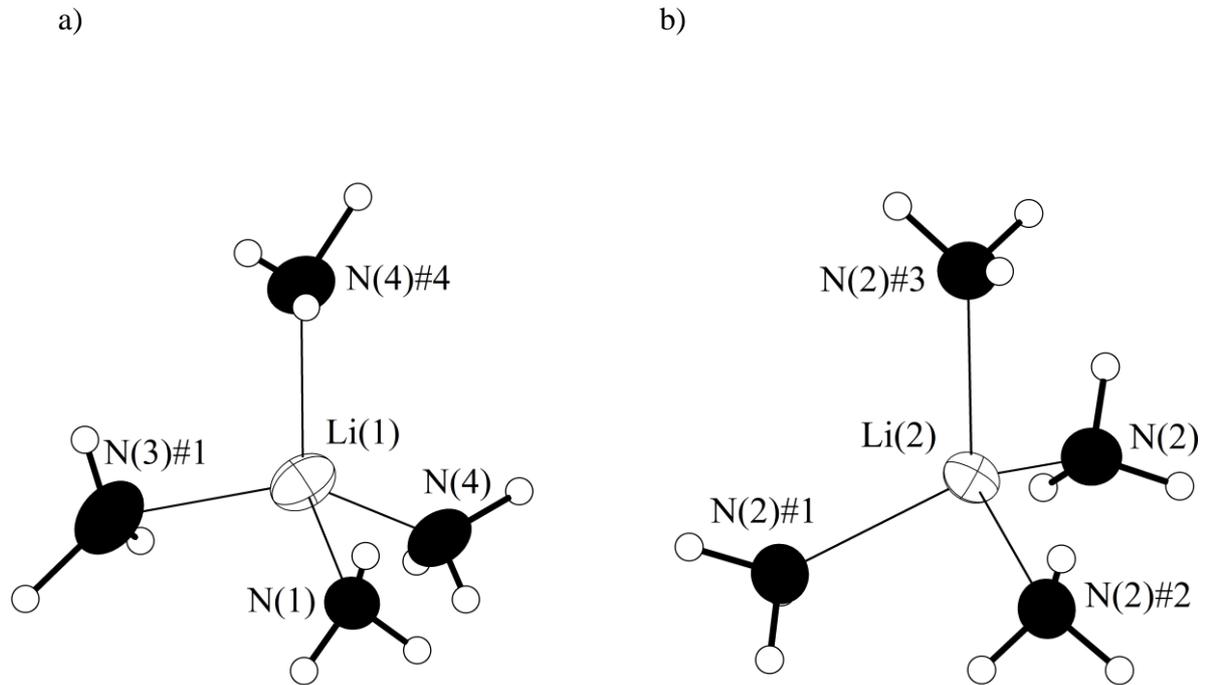


Abbildung 10. Li–N–Abstände [Å] und N–Li–N–Winkel [°] in $\text{Li}_3\text{Si}_4 \cdot 12\text{NH}_3$

a) $[\text{Li}(1)(\text{NH}_3)_4]^+$

Li(1)–N(1)=2.091(2), Li(1)–N(4)=2.079(1), Li(1)–N(3)#7=2.078(2); N(1)–Li(1)–N(4)=105.3(5),
N(3)#6–Li(1)–N(1)=114.0(8), N(3)#6–Li(1)–N(4)#7=106.2(5), N(4)#7–Li(1)–N(4)=120.2(8).

b) $[\text{Li}(2)(\text{NH}_3)_4]^+$

Li(2)–N(2)=2.129(2), Li(2)–N(2)#1=2.109(5); N(2)–Li(2)–N(2)#4=110.8(3),
N(2)–Li(2)–N(2)#5=100.2(3), N(2)#2–Li(2)–N(2)#5=117.9(3).

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1= $-x, y, -z+0.5$ #2= $-x, -y, z$ #3= $x, -y, -z+0.5$
#4= $x, y, -z$, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Zwischen den beiden Ammoniakmolekülen $\text{N}(4)\text{H}_3$ und $\text{N}(2)\text{H}_3$ besteht über den Kontakt $\text{N}(4)\text{--H}(5)\cdots\text{N}(2)$ eine Wasserstoffbrückenbindung. Der $\text{N}(4)\text{--H}(5)$ -Abstand ist 1.05(7) Å. Bei einem Bindungswinkel von 146.5° ist H(5) 2.61(7) Å von seinem Akzeptor-Atom N(2) entfernt. Da Li(2) nur an symmetrieäquivalente $\text{N}(2)\text{H}_3$ -Moleküle gebunden ist, wird der Li(2)-Komplex über alle Ecken mit N(4) und damit auch mit dem Li(1)-Komplex verknüpft, der sich wiederum aus N(1), N(2) und zweimal N(4) aufbaut. Abbildung 11 zeigt das so entstehende Netzwerk.

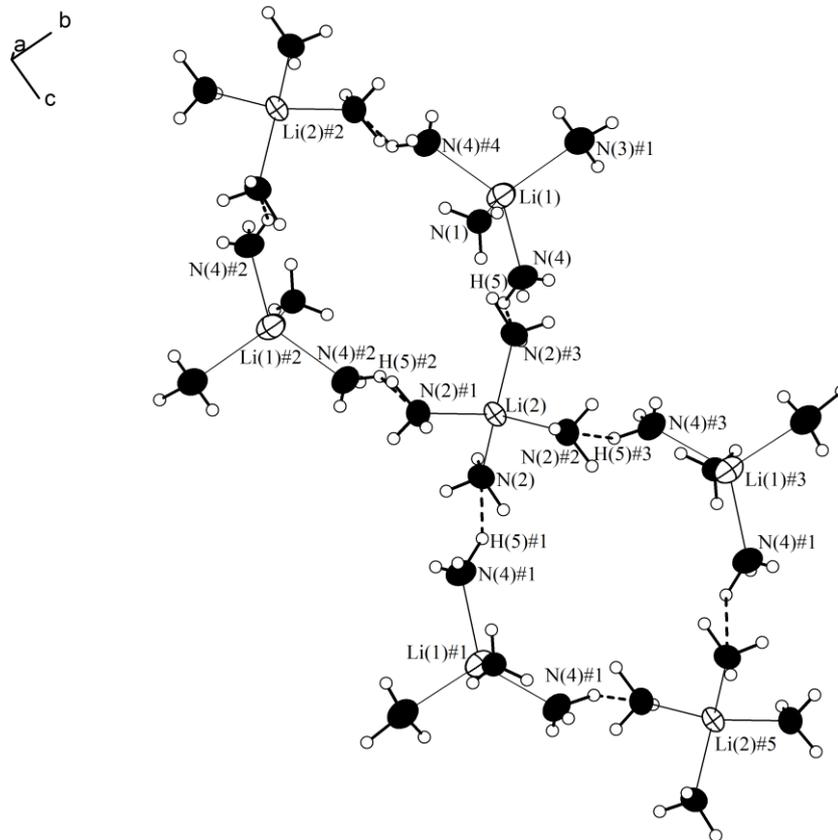


Abbildung 11. Ausschnitt des kationischen Netzwerks in $\text{Li}_3\text{Si}_4 \cdot 12\text{NH}_3$;

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

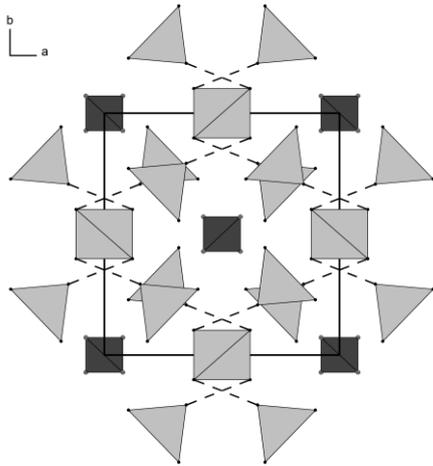
#4= $x, y, -z$ #5= $-x, -y, -z$, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der kürzeste Abstand zwischen Li und Si beträgt 4.5 Å. Dieser Wert ist deutlich höher als die Summe der van der Waals-Radien von Lithium (1.82 Å) und Silicium (2.10 Å). Somit liegen die Si_4^{3-} -Tetraeder neben dem kationischen Netzwerk aus $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexen vollständig isoliert vor. Darin besteht ein wesentlicher Unterschied zu allen bisher bekannten Silicium-Tetraedern, die in Lösung alle substituiert sind, während sie im Festkörper eine Vielzahl ionischer Kontakte ausbilden.

Abbildung 12 zeigt Strukturausschnitte, bei denen zur besseren Übersicht die $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexe als hellgraue, die Si_4 -Tetraeder als dunkelgraue Polyeder eingezeichnet sind. Die gestrichelten Linien symbolisieren die Verknüpfung über die Wasserstoffbrückenbindung, wobei die H-Atome selbst nicht gezeigt sind.

Die Projektion auf die ab -Ebene zeigt, wie sich die Si_4 -Tetraeder hintereinander entlang der c -Achse in den Zwischenräumen des kationischen Netzwerkes anordnen. Die Projektion auf die bc -Ebene verdeutlicht nochmals die Verknüpfung der Kationen-Komplexe in der Elementarzelle.

b)



b)

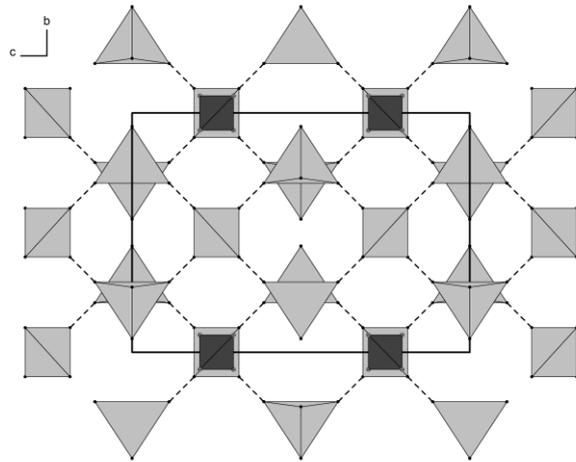


Abbildung 12. Strukturausschnitt von $\text{Li}_3\text{Si}_4 \cdot 12\text{NH}_3$

- a) Projektion auf ab -Ebene
- b) Projektion auf bc -Ebene

Diskussion

Ein Si_4^{3-} -Anion ist bisher unbekannt. Von Martin Meier wurden deshalb DFT-Rechnungen mit dem Programm Turbomole^[47] in der Gasphase durchgeführt. Die zunächst durchgeführte Strukturoptimierung für den Si_4^{4-} -Tetraeder lieferte, ausgehend von einer D_2 -Symmetrie, ein lokales Minimum in T_d . Außerdem zeigt sich, dass die freien Elektronenpaare der formal negativ geladenen Si-Atome nicht etwa an den jeweiligen Ecken lokalisiert sind, sondern Beiträge zur Bindung im Cluster leisten. Nach Entfernen eines Elektrons aus dem HOMO des Si_4^{4-} -Clusters ergab sich bei der Optimierung für die open-shell-Spezies Si_4^{3-} ebenfalls ein lokales Minimum auf der Hyperfläche. Mit Bindungslängen zwischen 2.41 Å und 2.69 Å sowie Bindungswinkeln zwischen ca. 56° und 67° liegt der „Tetraeder“ allerdings stark verzerrt vor. Das Ausmaß der berechneten Verzerrung liegt damit deutlich über der experimentell gefundenen. Es gilt allerdings zu berücksichtigen, dass das theoretische Modell weder die Solvation an sich noch die voluminösen Kationen oder den Kristallverbund und dessen Einfluss berücksichtigen kann, sondern die isolierte Spezies in der Gasphase betrachtet. Außerdem zeigen sich gerade bei homoatomaren Clusteranionen der vierten Hauptgruppe bemerkenswert geringe Verzerrungen der Cluster-Struktur durch die Oxidationsstufe bzw. Valenzelektronenzahl.

Als Beispiel seien kurz die verschiedenen kristallographisch charakterisierten Oxidationszustände von Si_9^{n-} -Käfigen ($n=2, 3, 4$) diskutiert. Obwohl sich die drei bekannten Spezies elektronisch unterscheiden, können nur sehr geringe Unterschiede bezüglich der auftretenden Si–Si-Bindungslängen bzw. der Cluster-Struktur festgestellt werden. Vielmehr erfolgt die Bestimmung der Ladung der Silicid-Käfige stets „rückwirkend“ über die positive Ladung, die durch die meist an Chelatliganden gebundene Alkalimetall-Kationen eindeutig vorgegeben ist. Die Struktur der Anionen hingegen lässt keinen direkten Schluss auf dessen Ladung zu.

So sind die Si_9^{2-} - bzw. Si_9^{3-} -Käfige aus den Verbindungen $[\text{K}(18\text{Krone6})]_2\text{Si}_9 \cdot \text{py}^{[7]}$ bzw. $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Si}_9 \cdot 2.5\text{py}^{[36]}$ sehr ähnlich. Unterscheidbar ist ein Si–Si-Abstand, der in der höher oxidierten Spezies um knapp 0.4 Å kürzer ist. Ansonsten zeigt der nachgewiesene paramagnetische Si_9^{3-} -Käfig keine weiter auffällige Verzerrung im Vergleich zur closed-shell-Spezies Si_9^{2-} , die entgegen den Erwartungen der Wade-Mingos-Regeln als neuneckiger *closo*-Cluster kein ideales dreifach überkapptes trigonales Prisma ausbildet, sondern ebenso verzerrt vorliegt wie das Radikal. Auch die bislang kristallographisch charakterisierten diamagnetischen Si_9^{4-} -Cluster sind sehr ähnlich gebaut. Die Si–Si-Abstände liegen im selben Bereich (2.3 Å bis 2.8 Å) und die durch die Wade-Regeln vorhergesagte Struktur eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas wird zwar näherungsweise, aber doch leicht verzerrt angenommen^[40].

Eine zweite denkbare Möglichkeit, die Elektroneutralität der Titelverbindung zu wahren, ist die Platzierung eines H-Atoms an einem der Si-Atome des Tetraeders. Ein daraus resultierendes Si_4H -Anion wäre dreifach negativ geladen. Allerdings konnte in der Fourier-Analyse kein entsprechendes H-Atom lokalisiert werden, wenngleich dies auf Grund der hochsymmetrischen Raumgruppe und der Symmetrie des Tetraeders selbst ohnehin zu einer Fehlordnung des H-Atoms führen würde. So kann also das eventuelle Vorliegen eines $[\text{Si}_4\text{H}]^{3-}$ -Clusters kristallographisch nicht endgültig ausgeschlossen werden. Deshalb wurde ein IR-Spektrum der Verbindung aufgenommen, in dem aber keine entsprechende Si–H-Schwingung detektiert werden konnte (siehe später).

Dennoch wurden auch zu diesem Szenario theoretische Rechnungen von Martin Meier durchgeführt. Auch hierbei errechnet sich in der Gasphase eine Verzerrung des Tetraeders.

Tabelle 5 zeigt die berechneten Abstandswerte und Bindungswinkel des Si_4^{3-} -Radikals sowie des hypothetischen $[\text{Si}_4\text{H}]^{3-}$ -Anions im Vergleich zur kristallographisch charakterisierten Titelverbindung $\text{Li}_3\text{Si}_4 \cdot 12\text{NH}_3$ und zur Festkörperphase Na_4Si_4 ^[48].

Verbindung	Si–Si [pm]	Si–Si–Si [°]
Li ₃ Si ₄ · 12NH ₃	234.9	61.9
	241.7	60.4
	245.0	57.7
Na ₄ Si ₄ ^[48]	246.7	60.2
	241.1	62.3
	238.0	58.4
	240.3	59.1
[Si ₄] ³⁻	269.5	68.0
	241.0	56.0
[Si ₄ H] ³⁻	234.2	66.9
	258.4	56.5

Tabelle 5. Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] verschiedener Si₄-Tetraeder.

Die Bindungen in ungeladenen Tetrasilanen sind im Durchschnitt mit 2.32 Å bis 2.36 Å^[38, 39] etwas kürzer als in Tetra-Siliciden (vgl. Tabelle 5). Im einfach negativ geladenen Anion [Si₄(SiMeDis₂)₃]⁻ tritt zwischen dem nicht substituierten Si-Atom und einem Nachbar-Atom ein mit 2.729 Å deutlich längerer Abstand auf.

Die Verbindung [Rb(18Krone6)]₂Rb_{1.54}K_{0.46}[(MesCu)₂Si₄] · 12NH₃^[43] enthält einen von zwei MesCu-Substituenten stabilisierten Si₄-Cluster, wobei die Cu-Atome jeweils η³-artig von dem Tetraeder koordiniert werden. Fünf der darin auftretenden Si–Si-Abstände liegen zwischen 2.391(2) Å und 2.457(2) Å, der sechste bei 2.607(2) Å. Darüber hinaus hat der Käfig fünf Rubidium-Kontakte mit Abständen zwischen 3.572(2) Å und 3.801(2) Å. Damit verringert sich die Koordinationszahl im Vergleich zu den binären Festkörperphasen ASi, bei denen die Koordinationszahl 16 ist, zwar erheblich, der Cluster liegt aber, anders als bei der Titelverbindung, nicht isoliert vor. Die Koordinationssphäre der Alkali-Kationen ist durch Ammoniakkontakte und Kronenether-Moleküle abgesättigt. Diese Verbindung legt den Schluss nahe, dass der Si₄⁴⁻-Käfig aus der Eduktphase in Lösung extrahiert werden konnte. Unklar ist jedoch, ob diese Extraktion kausal mit dem zugesetzten CuMes und/oder mit der tiefen Lagerungstemperatur zu tun hat.

Analoge Überlegungen müssen auch in Bezug auf Li₃Si₄ · 12NH₃ angestellt werden. Wenn gleich im Festkörper selbst wohl keine Si₄³⁻-Anionen vorlagen, so stellt sich dennoch die Fra-

ge, ob der Si_4^{4-} -Cluster in Lösung sofort oxidiert wird oder zumindest zeitweise stabilisiert werden kann. Da bisher jedoch weder weitere Reaktionsprodukte noch ein isolierter Si_4^{4-} -Tetraeder charakterisiert werden konnten, ist noch immer nicht bewiesen, dass der Si_4^{4-} -Käfig in Lösung vorliegt. Die allgemein vertretene Meinung, dass dies auf Grund der sehr hohen negativen Ladungsdichte von einer Ladung pro Atom nicht möglich ist^[7], kann also (noch) nicht endgültig widerlegt werden.

Dennoch zeigt sowohl der von Fässler et al. isolierte Cu-stabilisierte Tetrasilicid-Cluster als auch $\text{Li}_3\text{Si}_4 \cdot 12\text{NH}_3$, dass Ammoniak das erfolgsversprechende Lösungsmittel für zukünftige Arbeiten in Hinblick auf Si_4^{4-} -Käfige und Silicide im Allgemeinen ist.

Endgültige Aufschlüsse über die Solvationsprozesse der Festkörperphasen könnte, zumindest theoretisch, die NMR-Spektroskopie geben. Leider gelang es aber bis zum heutigen Zeitpunkt trotz intensiver Bemühungen nicht^[36, 37], ein NMR-Signal für Silicid-Käfige in Lösung zu detektieren. Es bleibt die Hoffnung, über kristallographisch charakterisierte Produkte weitere Hinweise auf solvatisiert vorliegende Si_4^{4-} -Käfige zu erhalten.

IR-Spektroskopie

Zur Aufklärung einer eventuell vorhandenen Si–H-Bindung im Ammoniakat $\text{Li}_3\text{Si}_4 \cdot 12\text{NH}_3$ wurde ein IR-Spektrum der Titelverbindung aufgenommen. Eine entsprechende Bindung könnte über eine scharfe Absorptions-Bande im Bereich zwischen 2100 cm^{-1} und 2200 cm^{-1} nachgewiesen werden^[49].

Dazu wurden unter dem Mikroskop einige gelbe Kristalle gemeinsam mit ungelösten Festkörper im Perfluorpolyether-Öl isoliert und unter ständiger Kühlung auf den Stempel des IR-Spektrometers gebracht. Abbildung 13 zeigt das erhaltene Spektrum im Vergleich zum Referenzspektrum des reinen Öls.

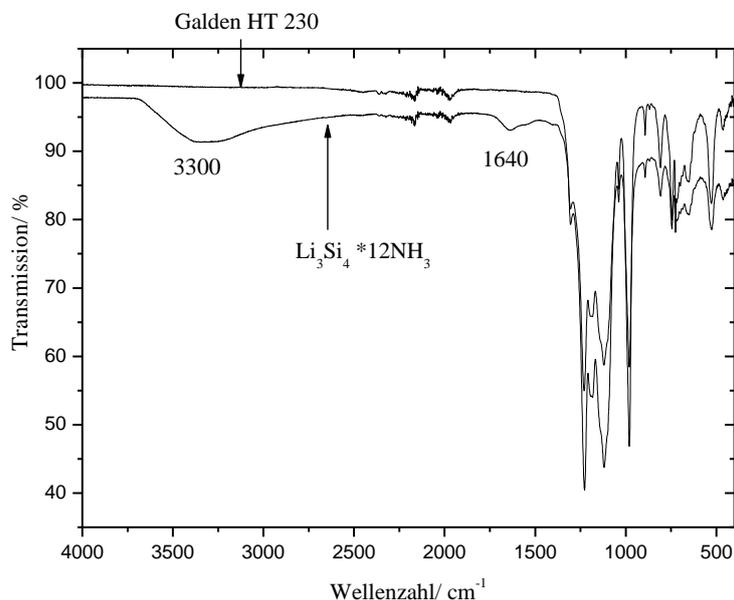


Abbildung 13. IR-Spektren von $\text{Li}_3\text{Si}_4 \cdot 12\text{NH}_3$ und Galden HT230.

Die Bande bei ca. 3300 cm^{-1} entspricht der N–H-Streckschwingung des Ammoniaks, die Deformationsschwingung der N–H-Bindungen ist bei 1640 cm^{-1} zu sehen.

Da das untere Spektrum ansonsten keine zusätzliche Schwingung zeigt, kann eine Si–H-Bindung ausgeschlossen werden.

3.3 Solvataion und Umsetzung von ternären $A_1 A_2 Ge_9$ -Phasen

3.3.1 Solvataion und Reaktionen von Nonagermaniden

Analog zu den unter 3.2 behandelten Siliciden können auch homoatomare Germanium-Cluster nicht durch direkte Reduktion in Lösung dargestellt werden. Die Extraktion von bereits im Festkörper vorgebildeten Clustern bleibt also auch hier die Möglichkeit der Wahl, deren Reaktionen zu untersuchen. Bis heute gibt es aber nur wenige kristallographisch gesicherte Festkörperphasen, die homoatomare Germanium-Käfiganionen enthalten. Einkristalldaten sind von den binären Phasen K_4Ge_9 ^[50], Cs_4Ge_9 ^[51] und $Na_{12}Ge_{17}$ ^[52], einer Phase, in der Ge_9^{4-} -Käfige neben Ge_4^{4-} -Tetraedern vorliegen, bekannt. Eben jene Ge_4^{4-} -Tetraeder treten auch in den A Ge-Phasen ($A=Na, K, Rb, Cs$)^[53] auf, konnten bisher aber nicht in Lösung nachgewiesen werden. Stattdessen sind Solvatkristalle bekannt, die, analog zu Si_5^{2-} , bipyramidal gebaute Ge_5^{2-} -Anionen enthalten^[9], für deren Existenz es wiederum im Festkörper keine Hinweise gibt. Auch hier ist nicht klar, wie diese Spezies entsteht.

Während im Festkörper jeder Nonagermanid-Käfig vierfach negativ geladen ist, gibt es in Lösung drei bekannte Oxidationszustände für Ge_9^{x-} -Anionen ($x=2, 3, 4$). Wie Sevov et al. zeigen konnten, besteht in Ethylendiamin und Ammoniak über solvatisierte Elektronen ein Gleichgewicht zwischen den aus dem Festkörper extrahierten Ge_9^{4-} -Käfigen und den höher oxidierten Spezies Ge_9^{3-} und Ge_9^{2-} ^[54].

Die erste Kristallstrukturbestimmung eines Ge_9 -Clusters gelang 1977 Corbett und Mitarbeitern^[55]. Mittlerweile gibt es zahlreiche Beispiele von Strukturen mit Ge_9^{4-} - und Ge_9^{3-} -Anionen^[56]. Die Existenz des Ge_9^{2-} -Clusters hingegen konnte nach jahrelangen Spekulationen erst kürzlich durch eine fehlordnungsfreie Kristallstrukturanalyse von Sven Lidin endgültig bewiesen werden^[8].

Als Lösungsmittel für die häufig mit Solvatmolekülen auskristallisierenden Clusteranionen dienen meist Ethylendiamin und Ammoniak, gelegentlich auch Dimethylformamid oder Toluol. Zur Stabilisierung der Solvatkristalle werden häufig Chelatliganden wie Kryptanden oder verschiedene Kronenether-Moleküle eingesetzt, die mit den Alkalimetallkationen voluminöse Gegenionen bilden. Seltener treten auch Strukturen ohne Chelatliganden auf, dann aber in der Regel mit den beiden größten und weichsten Alkalimetallkationen Cäsium ($Cs_4Ge_9 \cdot en$ ^[57]) oder Rubidium ($Rb_4Ge_9 \cdot en$ ^[58]) und/oder mit einer hohen Anzahl stabilisierender Lösungsmittelmoleküle, meist Ammoniak^[56].

Bis heute gibt es allerdings weder Li- noch Na-Kationen als Gegenionen zu Ge_9^{x-} in Solvatkristallen. Wie die später beschriebenen Strukturen zeigen, ist es aber durchaus möglich, sowohl Lithium – in Form voluminöser Tetrammin-Komplexe – als auch Natrium in Ionenkristallen mit Ge_9^{x-} -Anionen zu kristallisieren.

Um die charakterisierten Nonatetrelidanionen T_9^{x-} miteinander zu vergleichen, muss die jeweilige Cluster-Struktur analysiert werden.

Zur Vorhersage der Käfigsymmetrie haben sich die ursprünglich für Borane entwickelten Wade-Mingos-Regeln als nützlich erwiesen. Die Elektronenzählweise soll am Beispiel von Ge_9^{4-} aufgezeigt werden. Mit 4 negativen Ladungen sowie je 4 Elektronen pro Ge-Atom hat der Käfig insgesamt 40 Valenzelektronen, von denen 9 exo-Elektronenpaare ($18 e^-$) an den Atomen verbleiben. Für die 22 übrigen Gerüstelektronenpaare ergibt sich bei $n=9$ (n =Anzahl der Käfigatome) die „Formel“ $2n+4$. Damit liegt ein *nido*-Käfig vor, dessen Polyeder ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma ist. Ge_9^{2-} hingegen hat zwei Gerüstbindungselektronen ($2n+2=20$, *closo*-Cluster) weniger und damit die Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas. Für einen Ge_9^{3-} -Käfig mit 21 Gerüst-Elektronen ergibt sich eine Zwischenform aus den beiden genannten Grundformen, die in Abbildung 14 gezeigt sind.

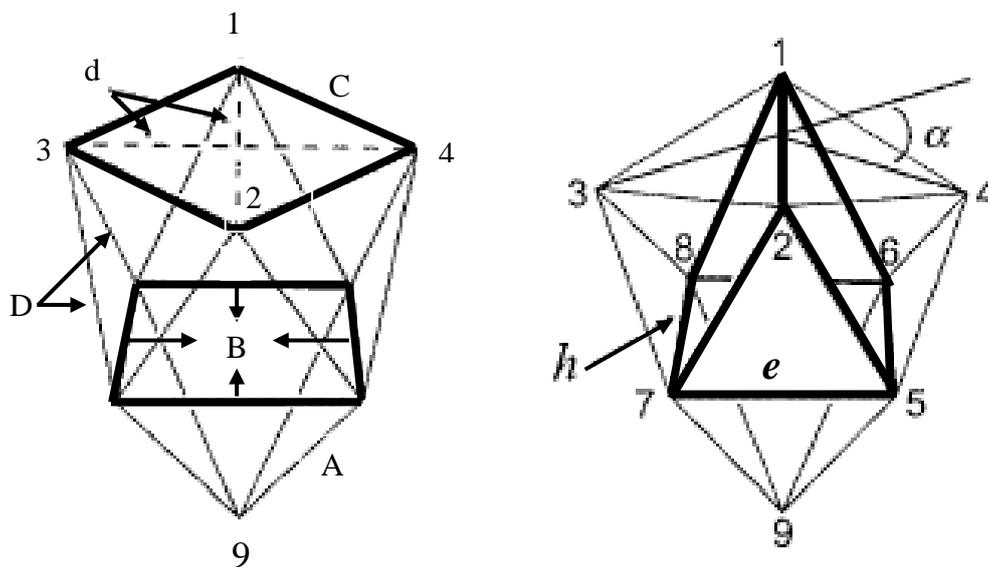


Abbildung 14. links: einfach überkapptes quadratisches Antiprisma, rechts: dreifach überkapptes trigonales Prisma, Bild entnommen aus ^[59].

Zur Beurteilung der vorliegenden Polyederform dienen verschiedene geometrische Parameter, die auch in Abbildung 14 abzulesen sind.

So nimmt das Diagonalenverhältnis ($d=d_1/d_2$ mit $d_1 \geq d_2$) der nicht überkappten Vierecksfläche im quadratischen Antiprisma den Wert 1 an. Das h/e -Verhältnis berechnet sich aus den Mittelwerten der drei Prismenhöhen h und den Kantenlängen e des Prismas und ist im trigonalen Prisma gleich 1. Eine Abweichung vom Idealwert 1 beschreibt daher in beiden Fällen die Verzerrung der jeweiligen geometrischen Grundform.

Ein weiterer Parameter ist der Winkel α , der die Verkippung der beiden Dreiecksflächen 1-2-3 gegen 1-2-4 beschreibt. Ist dieser gleich 0, so ist die Vierecksfläche planar und es liegt entsprechend eher ein quadratisches Antiprisma vor.

Die Ge–Ge-Bindungslängen innerhalb der Nonagermanidkäfige liegen in Solvatkristallen erfahrungsgemäß zwischen ca. 2.5 Å und 2.9 Å, einzelne Abstände können aber auch bis 3.1 Å reichen^[14]. Um eine genauere Unterscheidung zu ermöglichen werden die interatomaren Ge–Ge-Abstände in vier Kategorien eingeteilt. A beschreibt die durchschnittlichen Bindungslängen des überkappenden Atoms, B die vier Bindungen innerhalb der überkappten Vierecksfläche. In C werden die vier Bindungslängen innerhalb der nicht überkappten Vierecksfläche zusammengefasst, während D die acht Atomabstände zwischen den beiden Vierecken beschreibt.

Neben den reinen Ge_9^{x-} -Strukturen sind insbesondere auch Reaktionen von und mit den Käfigen interessant. Dabei stellt der von Eichhorn dargestellte $[\text{Ge}_9\text{Ni}_2(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ -Cluster das erste charakterisierte Reaktionsprodukt dar^[60]. Gleichzeitig handelt es sich bei dem 1996 dargestellten Anion auch um die erste endohedrale Hauptgruppenmetall-Übergangsmetall-Verbindung. Dabei sitzt ein Nickel-Atom in der Mitte des Käfiggerüsts. Diese Verbindungsklasse wurde für das Element Germanium von Fässler und Goicoechea unter anderen durch die pentagonal prismatisch gebauten Clusteranionen $[\text{Co}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ ^[61] bzw. $[\text{Fe}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ ^[62] ergänzt.

Weitere Entwicklungen sahen die Kopplung zweier Ge_9^{4-} -Käfige zum Dimer $[\text{Ge}_9\text{--}\text{Ge}_9]^{6-}$ ^[63], danach zum Tri^[64]- und Tetramer^[65] sowie zu endlos verknüpften Ketten $\infty[-\text{Ge}_9-]^{2-}$ ^[66]. Seinen Höhepunkt fand die oxidative Verknüpfung homoatomarer Ge_9 -Cluster mit der Entdeckung einer neuen Elementmodifikation für Germanium im Jahr 2006 durch Grin und Mitarbeiter^[67].

Neuerdings werden wieder verstärkt Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen untersucht. 2010 gelang Goicoechea die Isolation eines $[\text{Ge}_8\text{Fe}(\text{CO})_3]^{3-}$ -Anions, bei dem ein Ge-Atom

des Ge_9 -Eduktclusters durch das isolobale metallorganische Fragment $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ausgetauscht wurde^[68]. Aus einer Reaktion von K_4Ge_9 mit 2,2,2-crypt und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in Ethylendiamin konnte von Sevov die Verbindung $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_3[\text{Ge}_{10}\text{Mn}(\text{CO})_4]_3 \cdot \text{tol}$ ^[69] als dunkelvioletter Kristall charakterisiert werden. Darin tritt mit Ge_{10}^{2-} eine Spezies auf, über deren Existenz seit längerer Zeit in der Literatur spekuliert wurde^[70] und nun erstmals als „Ligand“ eines Mangancarbonyl-Komplexes kristallographisch nachgewiesen werden konnte.

In dieser Arbeit wird an die Vorarbeiten von Christof Suchentrunk angeknüpft. Ihm gelang es, binäre und ternäre Festkörperphasen in Ammoniak zu solvatisieren und entsprechende Ge_9^{x-} -Anionen ($x=3, 4$) zu charakterisieren. Dabei dienen die Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium, oftmals gebunden an Chelatliganden, als Gegenionen^[56].

Ziel war es nun, weitere ternäre Festkörperphasen zu solvatisieren und, ebenso wie bereits etablierte Mischphasen, mit metallorganischen Komplexen in Ammoniak umzusetzen. Entsprechend den bereits verwendeten Edukten gelang es auch hier nicht, phasenreine Edukte darzustellen. Auf Grund der anschließenden Solvataion war dies aber nicht notwendig. Natürlich geben die charakterisierten Solvatkristalle starke empirische Hinweise auf das Vorhandensein der gewünschten homoatomaren Ge_9 -Cluster in den Festkörpern.

Als besonders geeignet sollte sich neben den von Suchentrunk verwendeten ternären Phasen mit den nominellen Zusammensetzungen $\text{K}_2\text{Rb}_2\text{Ge}_9$, $\text{K}_2\text{Cs}_2\text{Ge}_9$ und $\text{Rb}_2\text{Cs}_2\text{Ge}_9$ die Phase „ $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ge}_9$ “ herausstellen. Zu deren Präparation wurden 70 mg (3.06 mmol) Natrium mit 22 mg (3.06 mmol) Lithium und 1 g (14 mmol) Germanium in eine Duran-Glasampulle unter Argonatmosphäre eingeschmolzen. Das Gemenge wurde mit einer Heizrate von 25 °C pro Stunde auf 480 °C aufgeheizt, 100 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und anschließend mit 50 °C pro Stunde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das so erhaltene graue Pulver wurde unter Inertbedingungen in der Glove-Box aufbewahrt.

Die Darstellung der übrigen verwendeten Eduktphasen erfolgte durch Erhitzen der Elemente in entsprechender Stöchiometrie in Duran- oder Quarzglasampullen, die unter Argonatmosphäre abgeschmolzen wurden.

3.3.2 $\text{Li}_2\text{NaGe}_9 \cdot 15\text{NH}_3$

Auf 200 mg (0.28 mmol) der ternären Phase mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ge}_9$ wurden etwa 20 mL trockener Ammoniak kondensiert. Nach zweimonatiger Lagerung bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ konnten orangefarbene Kristalle isoliert werden und einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden.

Die Struktur wurde mit dem Programm SUPERFLIP in der von XPREP vorgeschlagenen hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ gelöst. Nach anisotroper Verfeinerung aller Atome mit SHELXL wurde der Datensatz empirisch absorptionskorrigiert. Aus der Fouriersynthese konnten nur für vier N-Atome alle H-Atome lokalisiert werden. Da sämtliche N-Atome auf speziellen Lagen sitzen, konnten für die restlichen NH_3 -Moleküle keine H-Atome geometrisch konstruiert werden. Deshalb wurden Summenformel und molare Masse nachträglich angepasst. In den Bildern wird auf die Darstellung der vorhandenen H-Atome verzichtet.

Tabelle 6 zeigt die Kenndaten der Strukturlösung bzw. Verfeinerung des Ammoniakats.

Die Titelverbindung konnte aus verschiedenen weiteren Reaktionsansätzen kristallisiert werden. So wurde die Zellmetrik des Ammoniakats auch bei Orientierungsmessungen von orangefarbenen Kristallen gefunden, die aus äquimolaren Reaktionsansätzen von $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ge}_9$ mit 18Krone6 bzw. 2,2,2-crypt in flüssigem Ammoniak stammten.

Summenformel	$\text{Li}_2\text{NaGe}_9\text{N}_{15}\text{H}_{45}$
molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	945.73
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	orange
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/mmc$
Zellparameter [Å] und [°]	
a	10.287(2)
b	10.287(2)
c	34.642(7)
α	90
β	90
γ	120
Volumen [Å ³]	3178.9(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.882
Absorptionskorrektur	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	8.410
$F(000)$	1639
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	6
φ -Inkrement [°]	1
θ -Bereich [°]	2.28–25.43
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	99.9
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	41408/1185
R_{int}	0.0813
Parameters/Restraints	64/0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0474, 0.0984
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0906, 0.1176
Goof	1.138
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	2.138/−0.608

Tabelle 6. Kristallographische Daten von $\text{Li}_2\text{NaGe}_9 \cdot 15\text{NH}_3$.

Eine Formeleinheit der Verbindung besteht aus einem dreifach negativ geladenen Nona-germanidkäfig sowie zwei einfach positiv geladenen $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -Komplexen und einem Na^+ -Ion. Außerdem sind sieben weitere Kristallammoniakmoleküle vertreten. Somit lässt sich die Verbindung auch als $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{NaGe}_9 \cdot 7\text{NH}_3$ formulieren.

Abbildung 15 zeigt den Ge_9^{3-} -Käfig, der aus nur drei symmetrieunabhängigen Atomen besteht. Der Käfig liegt auf der Wyckoff-Lage $4e$. Die exakten Bindungslängen sind der Bildunterschrift zu entnehmen. Sie entsprechen mit Werten zwischen 2.570 \AA und 3.049 \AA der Bandbreite literaturbekannter Abstände in Nonagermaniden. Bedingt durch die Kristallsymmetrie liegt ein reguläres trigonales Prisma vor, dessen Höhe h aber deutlich länger ist als die Kanten e . Das h/e -Verhältnis berechnet sich so zu 1.16. Das Diagonalenverhältnis d hingegen beträgt 1.33 und zeugt gemeinsam mit einem Verkippungswinkel α von 16.6° von der fehlenden Planarität der nicht überkappten Grundfläche. Das Prisma wird durch Ge(2) und Ge(3) aufgespannt und von Ge(1) dreifach überkappt. Ein Vorliegen der unter 3.3.1 angesprochenen Zwischenform von quadratischem Antiprisma und trigonalem Prisma kann somit nur bedingt bestätigt werden.

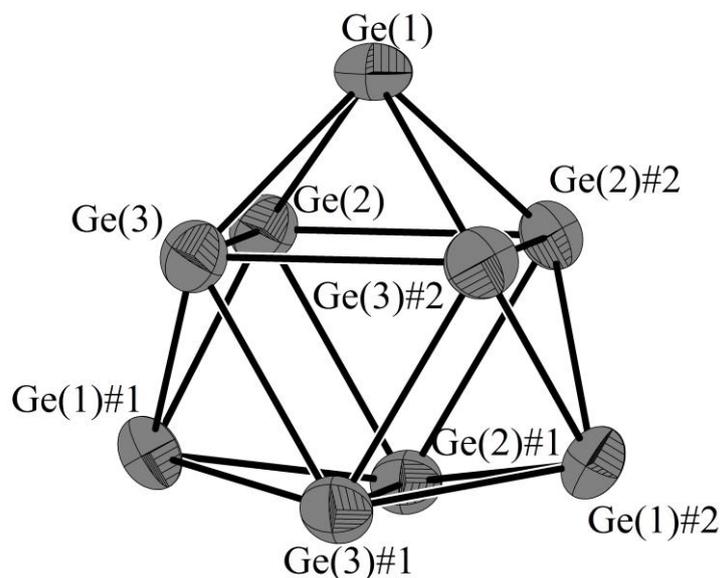


Abbildung 15. $[\text{Ge}_9]^{3-}$ -Käfig in $\text{Li}_2\text{NaGe}_9 \cdot 15\text{NH}_3$; ausgewählte Ge–Ge-Abstände [\AA]:

$\text{Ge}(1)\text{--Ge}(2)=2.570(1)$, $\text{Ge}(1)\text{--Ge}(3)=2.576(1)$, $\text{Ge}(2)\text{--Ge}(3)=3.049(2)$,

$\text{Ge}(2)\text{--Ge}(2)\#1=2.651(2)$, $\text{Ge}(3)\text{--Ge}(3)\#1=2.650(2)$;

Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1= $-y, x-y, z$

#2= $-x+y, -x, z$, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die interatomaren Abstände lassen sich entsprechend dem unter 3.3.1 gesagten einteilen und berechnen sich zu $A = 2.573 \text{ \AA}$, $B = 2.768 \text{ \AA}$, $C = 2.583 \text{ \AA}$ und $D = 2.573 \text{ \AA}$. Eine Diskussion dieser Parameter sowie der weiteren geometrischen Kennwerte erfolgt vergleichend unter 3.3.8.

Als Gegenionen zum dreifach negativ geladenen Käfig treten Lithiumtetramminkomplexe sowie direkt vom Käfig koordinierte Natrium-Kationen auf.

Die Li–N-Abstände liegen mit $1.988(2) \text{ \AA}$ bis $2.129(2) \text{ \AA}$ ebenso wie die Bindungswinkel, die alle recht nahe am Tetraederwinkel sind, im literaturbekannten Bereich für $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexe. Die genauen Werte der beiden symmetrieunabhängigen Komplexe sind der Bildunterschrift in Abbildung 16 zu entnehmen.

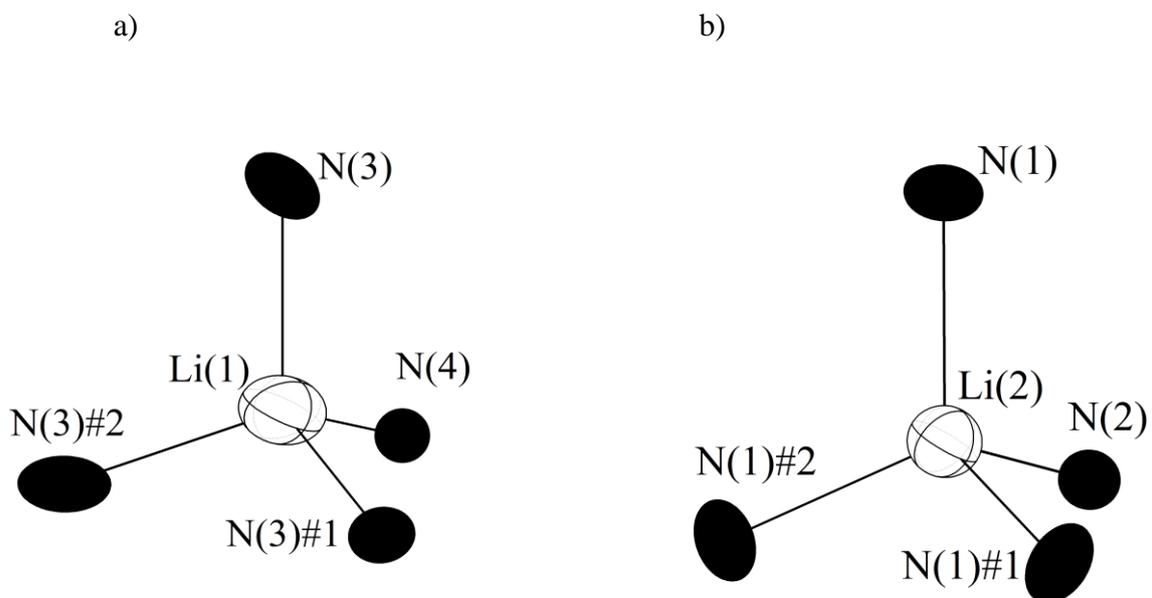


Abbildung 16. Li–N-Abstände [\AA] und N–Li–N-Winkel [$^\circ$] in $\text{Li}_2\text{NaGe}_9 \cdot 15\text{NH}_3$;

a) $[\text{Li}(1)(\text{NH}_3)_4]^+$

$\text{Li}(1)\text{--N}(3) = 2.114(4)$, $\text{Li}(1)\text{--N}(4) = 1.988(2)$, $\text{N}(3)\text{--Li}(1)\text{--N}(4) = 108.13(4)$, $\text{N}(3)\text{--Li}(1)\text{--N}(3)\#1 = 110.83(3)$.

b) $[\text{Li}(2)(\text{NH}_3)_4]^+$

$\text{Li}(2)\text{--N}(1) = 2.129(2)$, $\text{Li}(2)\text{--N}(2) = 2.051(5)$, $\text{N}(1)\text{--Li}(2)\text{--N}(2) = 103.61(3)$, $\text{N}(1)\text{--Li}(2)\text{--N}(1)\#1 = 114.61(3)$.

Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: $\#1 = -y, x - y, z$ $\#2 = -x + y, -x, z$,

Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Na(1) wird in einem Abstand von 3.241(7) Å η^3 -artig von der durch Ge(3) und dessen Symmetrieäquivalenten aufgespannten Dreiecksfläche koordiniert, Na(2) wird im Abstand von 3.108(1) Å analog von Ge(2) koordiniert. Jedes Na-Atom hat also, wie Abbildung 17 zeigt, die Koordinationszahl sechs.

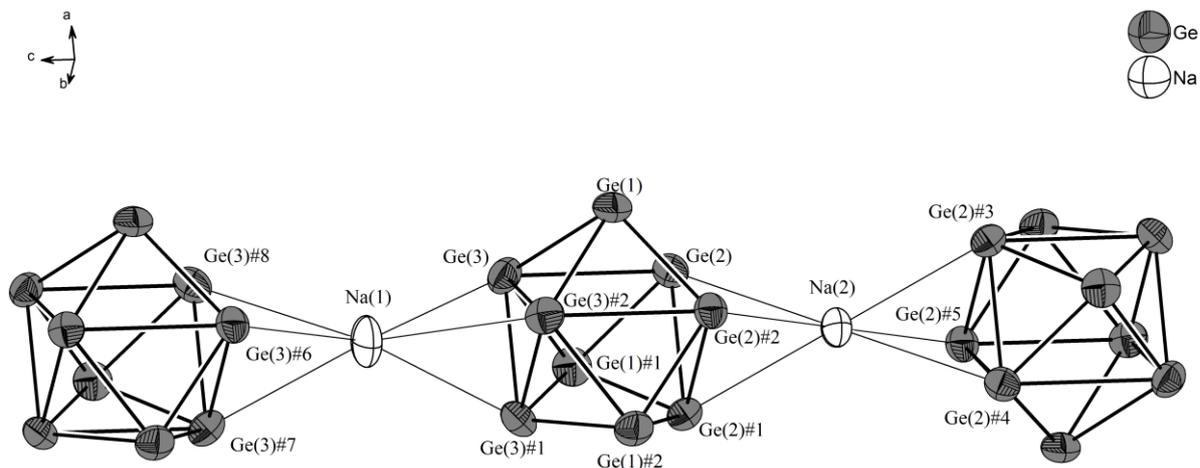


Abbildung 17. Koordinationssphäre von Na in $\text{Li}_2\text{NaGe}_9 \cdot 15\text{NH}_3$;

Symmetrioperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1= $-y, x-y, z$ #2= $-x+y, -x, z$

#3= $x-y, -y, -z$ #4= $-x, -x+y, z$ #5= $y, x, -z$ #6= $-y, -x, z-0.5$ #7= $-x+y, y, z-0.5$ #8= $x, x-y, z-0.5$,

Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

So entstehen entlang der kristallographischen c -Achse eindimensionale Stränge, die sich mit der Niggli-Formel $\frac{1}{\infty} [\text{Na}_{2/2}(\text{Ge}_9)]^{2-}$ beschreiben lassen. Zwischen diesen Strängen liegen die Lithiumtetramminkomplexe sowie die übrigen Kristallammoniakmoleküle. Der kürzeste Abstand zwischen zwei N-Atomen des Kristallammoniaks beträgt 3.145 Å. Es besteht keine Verknüpfung zwischen den Strängen und den Li-Komplexen.

Abbildung 18 zeigt die eindimensionalen Stränge mit dazwischenliegenden Gegenionen und Kristallammoniak in einer Projektion auf die bc -Ebene.

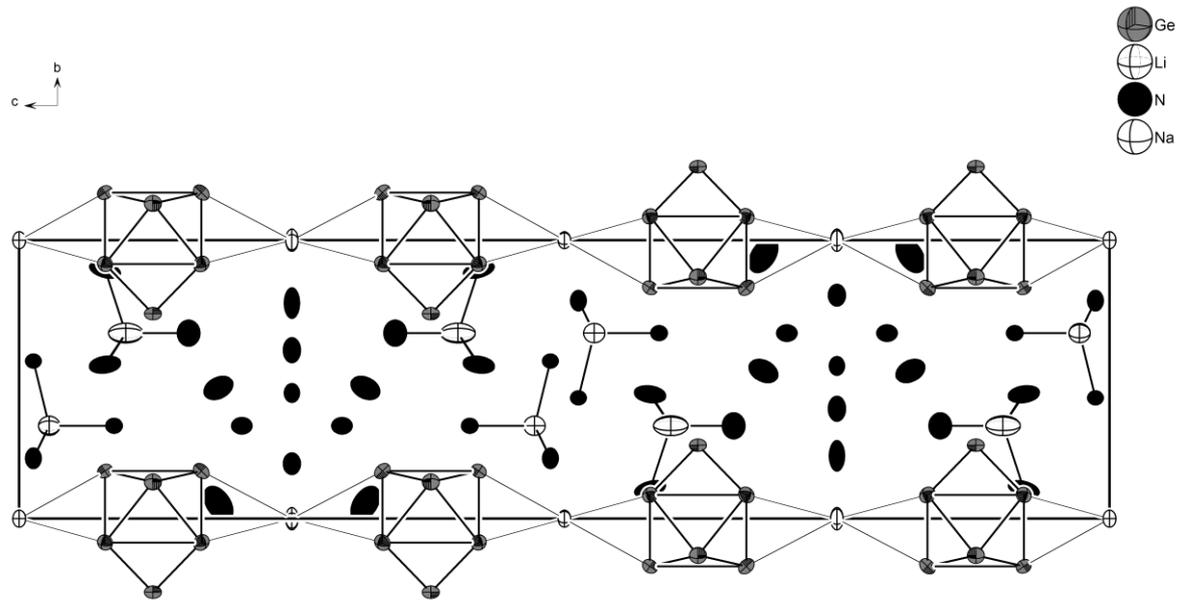


Abbildung 18. Strukturausschnitt von $\text{Li}_2\text{NaGe}_9 \cdot 15\text{NH}_3$;
Projektion auf bc -Ebene, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.3.3 [Na(12Krone4)₂]₃Ge₉ · 4NH₃

100 mg (0.14 mmol) der ternären Phase „Li₂Na₂Ge₉“ wurden mit 129 mg (0.14 mmol) Rh(PPh₃)₃Cl und 25 mg (0.14 mmol) 12Krone4 in ein ausgeheiztes Schlenkrohr gegeben. Nach Einkondensieren von etwa 30 mL Ammoniak verfärbte sich die Reaktionsmischung dunkelrot und wurde insgesamt neun Monate lang, zunächst bei –38 °C, später dann bei –78 °C gelagert. Schließlich konnte ein orangefarbener, thermisch sehr instabiler Kristall, der an der Gefäßwand auf Höhe der flüssig-Gas-Grenzfläche gewachsen war, am IPDS vermessen werden.

Das Programm XPREP schlug nach der Reflex-Indizierung sowohl ein monoklines als auch ein orthorhombisches Kristallsystem vor, allerdings beide Male mit drei 90°-Winkeln. Da die R_{int} -Werte sehr ähnlich waren ($R_{int}(\text{orthorhombisch}) = 13$, $R_{int}(\text{monoklin}) = 11$), wurde die Strukturlösung sowohl in der Raumgruppe *Cmcm* als auch in *C2/c* versucht. Eine pseudomeroedrische Verzwilligung konnte nicht gefunden werden. Ungereimtheiten bei der Zuordnung der C- und O-Atome der Kronenether-Moleküle führten zur endgültigen Strukturverfeinerung in der monoklinen Raumgruppe *C2/c*. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur mit DELREFABS wurde die gewählte Symmetrie mit ADDSYM-EXT überprüft; das Programm schlug keine Symmetrienerhöhung vor. Die Strukturlösung erfolgte mit SUPERFLIP und die Verfeinerung mit SHELXL.

Während die Zuordnung der Ge-, Na- und N-Atome ohne Probleme gelang, unterlagen die C- und O-Atome der Kronenether-Moleküle einer teils starken Fehlordnung, was sich in den großen Auslenkungsparametern (siehe später) zeigt. Dennoch konnten schließlich die Positionen aller Kronenether-Atome gefunden und auch anisotrop verfeinert werden. Die H-Atome an den C-Atomen des Kronenethers und den N-Atomen wurden geometrisch konstruiert (HFIX 27 und HFIX 137). Tabelle 7 zeigt die Parameter der Einkristallanalyse.

Summenformel	$\text{Na}_3\text{Ge}_9\text{O}_{24}\text{N}_4\text{C}_{48}\text{H}_{108}$
molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	7391.38
Kristallgröße [mm]	0.2×0.2×0.2
Kristallfarbe	orange
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Zellparameter [Å] und [°]	
a	21.612(4)
b	15.947(3)
c	22.495(4)
α	90
β	90.00(3)
γ	90
Volumen [Å ³]	7727(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.588
Absorptionskorrektur	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3.533
$F(000)$	3747
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	8
φ -Inkrement [°]	1
θ -Bereich [°]	1.83–25.60
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	94.9
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	51863/6903
R_{int}	0.0983
Parameters/Restraints	427/0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0693, 0.1137
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.1124, 0.1180
Goof	1.104
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.619/−0.740

Tabelle 7. Kristallographische Daten von $[\text{Na}(12\text{Krone}4)_2]_3\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$.

Eine Formeleinheit von $[\text{Na}(\text{12Krone4})_2]_3\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$ besteht aus einem diskreten Ge_9^{3-} -Käfig, dessen negative Ladungen von drei $[\text{Na}(\text{12Krone4})_2]^+$ -Komplexen kompensiert werden. Die vier Ammoniakmoleküle gehen keine Wechselwirkungen ein.

Der in Abbildung 19 gezeigte Käfig entsteht durch Drehung der Atome Ge(2), Ge(3), Ge(4) und Ge(5) um die durch Ge(1) verlaufenden C_2 -Achse.

Als geometrischen Kennwerte des Clusters ergibt sich ein h/e -Verhältnis von 1.22, d ist gleich 1.06. Da α nur 0.69° beträgt, ist die Vierecksfläche Ge(4)–Ge(5)–Ge(4)#2–Ge(5)#2 nahezu planar. Gemeinsam mit der hohen Verzerrung weg vom trigonalen Prisma ähnelt der hier vorliegende Käfig also eher einem überkappten quadratisches Antiprisma. Die vier Kategorien der Bindungslängen berechnen sich zu $A=2.564 \text{ \AA}$, $B=2.792 \text{ \AA}$, $C=2.614 \text{ \AA}$ und $D=2.595 \text{ \AA}$.

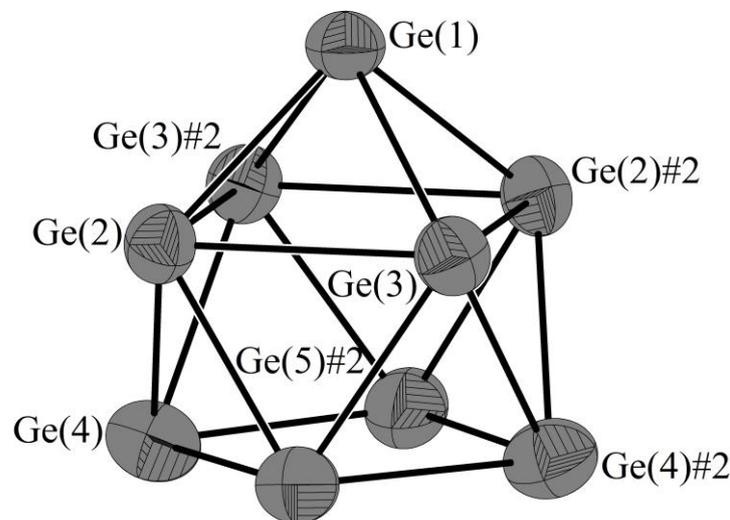


Abbildung 19. $[\text{Ge}_9]^{3-}$ -Käfig in $[\text{Na}(\text{12Krone4})_2]_3\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$; ausgewählte Ge–Ge-Abstände [\AA]:
 Ge(1)–Ge(2)=2.803(1), Ge(1)–Ge(3)=2.568(1), Ge(1)–Ge(2)#2=2.785(1), Ge(2)–Ge(3)=2.569(1),
 Ge(2)–Ge(4)=2.612(2), Ge(2)–Ge(5)=2.591(2), Ge(3)–Ge(5)=2.578(2), Ge(4)–Ge(5)=2.600(2);
 Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #2= $-x,y,z-0.5$,
 Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Es treten drei kristallographisch unabhängige $[\text{Na}(\text{12Krone4})_2]^+$ -Sandwich-Komplexe auf, die teilweise recht stark fehlgeordnet sind. Es handelt sich um ein in der Literatur bekanntes Strukturmotiv, das allerdings bisher noch nicht aus flüssigem Ammoniak nachgewiesen wurde. Die Na–O-Abstände der drei Komplexe liegen im Bereich zwischen 2.407 \AA und 2.931 \AA und sind damit im Vergleich zu literaturbekannten Abständen, welche Werte bis 2.8 \AA annehmen, etwas länger. Dies lässt sich mit den hier teilweise vorliegenden hohen anisotropen Auslenkungsparametern und den daraus leicht verfälschten Abstandswerten begründen. Die genauen Werte sind der Bildunterschrift von Abbildung 12 zu entnehmen.

Die Na-Kationen sind jeweils von acht O-Atomen verzerrt antiprismatisch koordiniert. Auch die sich ergebende Verzerrung der C–C-Bindungen, d.h. die stark unterschiedlichen Positionen relativ zum Na-Atom innerhalb einer C₂H₄-Einheit sind typisch^[71]. Daraus resultieren auch deutlich unterschiedliche Na–C-Abstände, die zwischen 2.540 Å und 3.314 Å liegen.

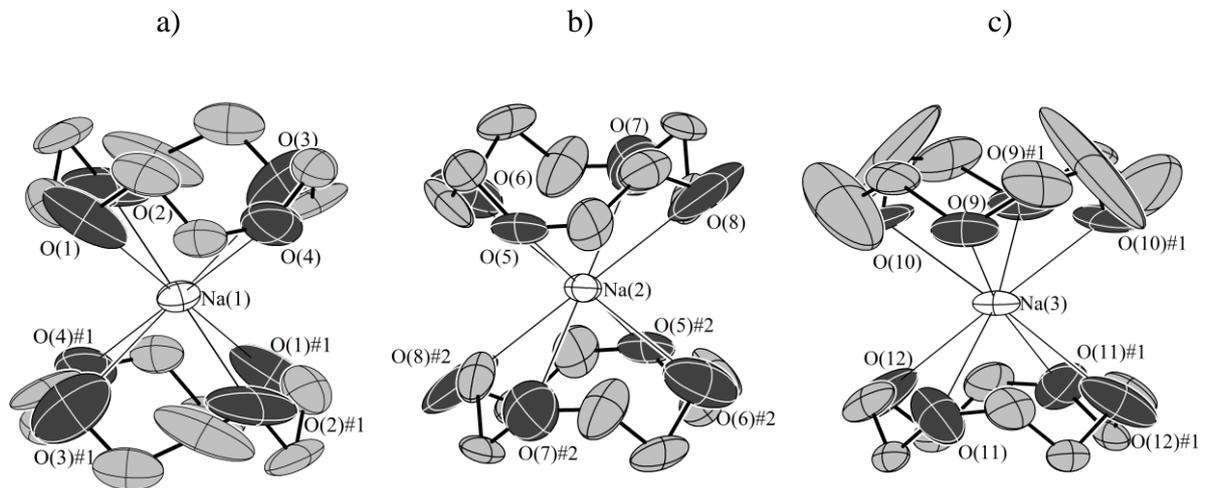


Abbildung 20. $[\text{Na}(1/2/3)(12\text{Krone}4)_2]^+$ -Komplexe in $[\text{Na}(12\text{Krone}4)_2]_3\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$;

ausgewählte Na–O-Abstände [Å]:

a) Na(1)–O(1)=2.705(3), Na(1)–O(2)=2.407(2), Na(1)–O(3)=2.749(2), Na(1)–O(4)=2.588(3).

b) Na(2)–O(5)=2.702(2), Na(2)–O(6)=2.643(2), Na(2)–O(7)=2.739(2), Na(2)–O(8)=2.931(3).

c) Na(3)–O(9)=2.464(1), Na(3)–O(10)=2.448(2), Na(3)–O(11)=2.810(3), Na(3)–O(12)=2.812(2).

Symmetrieeoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1= $-x,-y,-z$ #2= $-x,y,z-0.5$, alle Ellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bedingt durch die koordinative und sterische Absättigung der Na-Atome besteht keine Wechselwirkung zwischen den Ge₉³⁻-Anionen und den Kationen. Es liegen also isolierte Kationenkomplexe neben diskreten Clusteranionen vor. Dazwischen befindet sich das Kristallammoniak. Wasserstoffbrückenbindungen treten nicht auf.

Abbildung 21 zeigt die Anordnung der Struktur motive in der Elementarzelle.

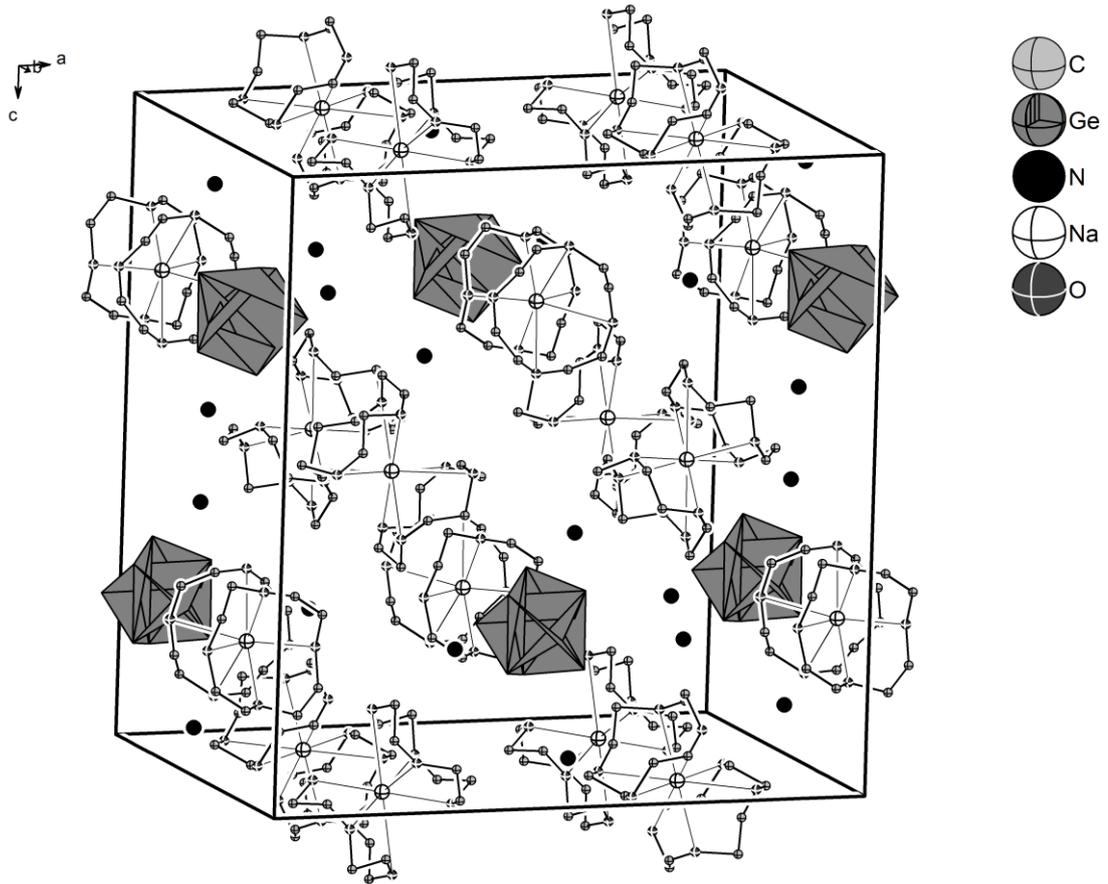


Abbildung 21. Elementarzelle von $[\text{Na}(\text{12Krone4})_2]_3\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$;
H-Atome nicht gezeigt, keine Ellipsoide gezeigt.

3.3.4 [Na(Dibenzo18Krone6)]₂NaGe₉ · 11NH₃

300 mg (0.42 mmol) „Li₂Na₂Ge₉“ wurden zusammen mit 100 mg (0.28 mmol) Dibenzo18Krone6 in ein ausgeheiztes Schlenkrohr gefüllt und danach mit 30 mL trockenem Ammoniak versetzt. Nach 12 Monaten Lagerzeit bei –38 °C konnte aus der orange gefärbten Lösung ein an der Glaswand gewachsener roter, thermo- und luftlabiler Kristall isoliert und am IPDS vermessen werden.

Die Lösung der Struktur erfolgte unter Verwendung direkter Methoden mit dem Programm SHELXS in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Dabei ergaben sich zunächst die Na- und Ge-Lagen. In weiteren Verfeinerungsschritten mit SHELXL konnten in der Differenzfourierkarte die entsprechenden Kronenether-Atome sowie die N-Atome lokalisiert werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurden Absorptionseffekte nach Optimierung der Kristallgestalt (X-SHAPE) mit dem Programm X-RED numerisch korrigiert. Die Restelektronendichte befindet sich in Abständen unter 1 Å um die Germaniumatome. Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen (2i). Die Wasserstoffatome der Kronenether-Moleküle sowie der Ammoniakmoleküle N(1)H₃ bis N(9)H₃ wurden mit geeigneten Reitermodellen konstruiert. Für N(10) und N(11) wurden die Wasserstoffatome der Differenzfouriersynthese entnommen und frei verfeinert. Am Ende der Verfeinerung wurde mit Hilfe von PLATON (Programm ADDSYM) die Symmetrie überprüft und auf Vorhandensein etwaiger Wasserstoffbrückenbindungen (CALC HBOND) getestet.

In Tabelle 8 sind die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung aufgelistet.

Summenformel	$\text{Na}_3\text{N}_{11}\text{O}_{12}\text{Ge}_9\text{C}_{40}\text{H}_{81}$
molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	1630.44
Kristallgröße [mm]	0.2×0.1×0.1
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter [Å] und [°]	
a	10.750(2)
b	14.394(3)
c	21.842(4)
α	76.28(3)
β	81.43(3)
γ	85.18(3)
Volumen [Å ³]	3242(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2.404
Absorptionskorrektur	XRED/ XSHAPE
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	4.187
$F(000)$	1630
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	5
φ -Inkrement [°]	0.9
θ -Bereich [°]	2.10–25.54
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	92.2
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	31980/22336
R_{int}	0.0480
Parameters/Restraints	696/0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0571, 0.0897
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0875, 0.0924
Goof	0.989
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	2.677/–3.167

Tabelle 8. Kristallographische Daten von $[\text{Na}(\text{Dibenzo}18\text{Krone}6)]_2\text{NaGe}_9 \cdot 11\text{NH}_3$.

Die asymmetrische Einheit der Verbindung (Abbildung 22) baut sich aus einem Ge_9^{3-} -Anion, drei Natriumkationen, von denen Na(1) und Na(2) von Kronenether-Molekülen umgeben sind, und elf Ammoniakmolekülen auf. Fünf dieser Moleküle sind an Na(3) koordiniert. Während N(10)H₃ keine Wechselwirkungen zeigt, bildet N(11)H₃ zwei Wasserstoffbrückenbindungen aus. N(6) bis N(9) koordinieren über Ion-Dipol-Wechselwirkungen an die Natriumkationen.

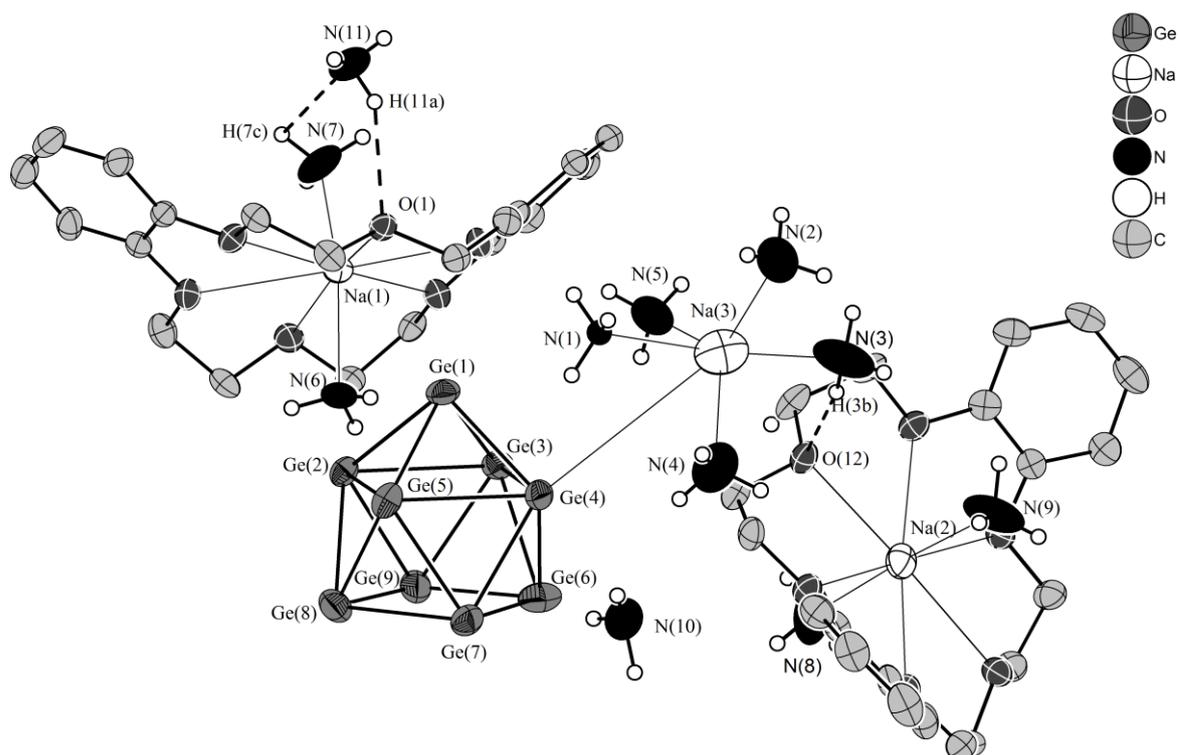


Abbildung 22. Asymmetrische Einheit von $[\text{Na}(\text{Dibenzo18Krone6})]_2\text{NaGe}_9 \cdot 11\text{NH}_3$;

ausgewählte Ge–Ge-Abstände [Å]:

Ge(1)–Ge(2)=2.588(1), Ge(1)–Ge(3)=2.588(1), Ge(1)–Ge(4)=2.603(1), Ge(1)–Ge(5)=2.585(1),
 Ge(2)–Ge(3) =2.838(1), Ge(3)–Ge(4)=2.836(1), Ge(4)–Ge(5)=2.795(2), Ge(5)–Ge(2)=2.788(1),
 Ge(6)–Ge(7)=2.624(2), Ge(7)–Ge(8)=2.666(2), Ge(8)–Ge(9)=2.506(2), Ge(9)–Ge(6) = 2.443(2),
 Ge(2)–Ge(8)=2.661(1), Ge(2)–Ge(9)=2.583(1), Ge(3)–Ge(9)=2.624(1), Ge(3)–Ge(6)=2.641(1),
 Ge(4)–Ge(6)=2.571(1), Ge(4)–Ge(7)=2.625(1), Ge(5)–Ge(7)=2.587(1), Ge(5)–Ge(8)=2.581(1);

H-Atome nur teilweise gezeigt, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Ge–Ge-Abstände innerhalb des Käfigs liegen zwischen 2.443(2) Å und 2.838(1) Å und damit im gängigen Bereich bekannter Ge₉-Verbindungen. Sie sind der Bildunterschrift von Abbildung 22 zu entnehmen.

Die Flächendiagonalen der Basisfläche d_1 und d_2 sind 3.775(6) Å bzw. 3.453(4) Å lang. Es berechnet sich daraus ein Verhältnis d von 1.09. Das h/e -Verhältnis beträgt 1.13 und der Verkipfungswinkel α ist 0.07°. Somit nimmt der vorliegende Käfig, entsprechend den Wade-Regeln, eine Form zwischen einem einfach überkappten quadratischem Antiprisma und einem dreifach überkappten trigonalen Prisma ein. Während der hohe h/e -Wert die Verzerrung weg vom trigonalen Prisma zeigt, kann bei einem Diagonalenverhältnis von fast 1.10 auch nicht mehr von einer quadratischen Grundfläche gesprochen werden. Der Abstand zwischen zwei Germaniumkäfigen selbst liegt bei fast 7 Å. Die interatomaren Abstände sind wieder von A bis D eingeteilt. A beträgt 2.591 Å, B ist 2.814 Å, C ist 2.559 Å und D gleich 2.609 Å.

Na(1) und Na(2) werden jeweils von sechs symmetrieunabhängigen Sauerstoffatomen des Kronenether-Moleküls koordiniert. Die Koordinationssphäre der beiden Alkalimetallionen wird von je zwei Ammoniakmolekülen abgesättigt, so dass Na(1) und Na(2) insgesamt je acht Kontakte haben. Auffällig dabei ist, dass die Metallionen nur sehr gering aus der Mitte des Kronenether-Moleküls herausgerückt sind. Im Speziellen liegt Na(1) nur 0.07 Å aus der Ebene der Sauerstoffatome herausgerückt, Na(2) ist 0.3 Å von der Ringebene entfernt. Dadurch ergeben sich relativ kurze Na–O-Abstände bis zu 2.422(6) Å.

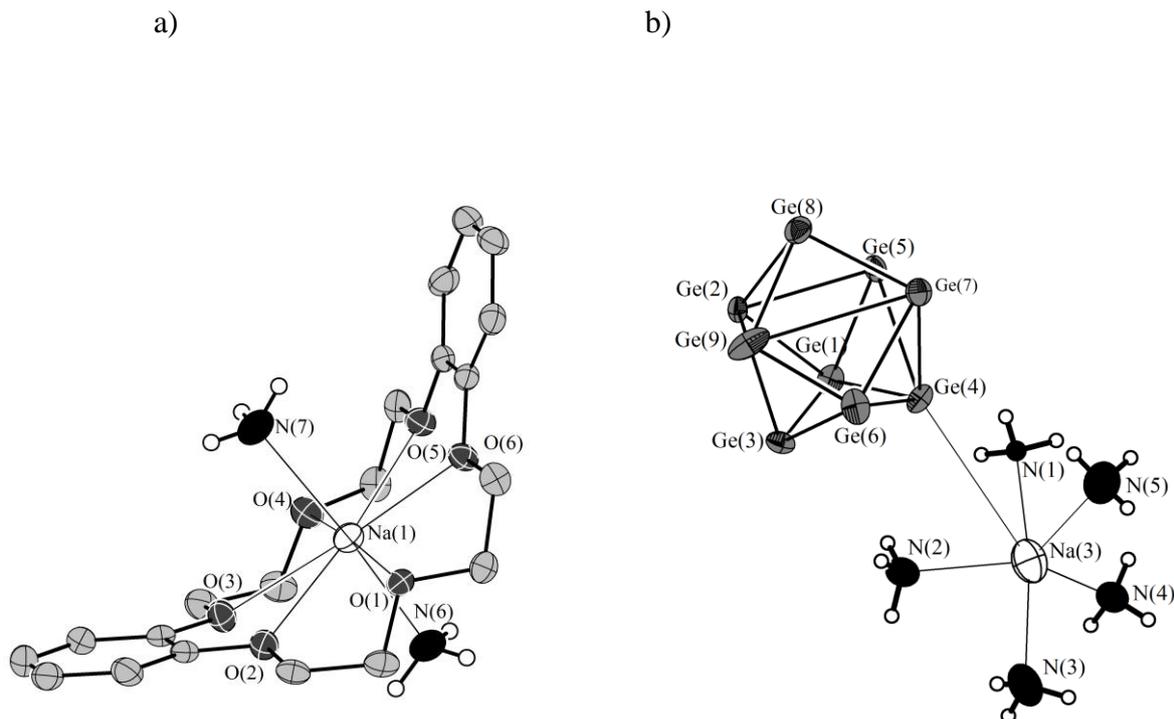


Abbildung 23. Koordinative Umgebung von Natrium in $[\text{Na}(\text{Dibenzo18Krone6})]_2\text{NaGe}_9 \cdot 11\text{NH}_3$; ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]:

a) $[\text{Na}(1)(\text{Dibenzo18K6})(\text{NH}_3)_2]$ -Komplex

$\text{Na}(1)\text{--O}(1)=2.668(5)$, $\text{Na}(1)\text{--O}(2)=2.651(5)$, $\text{Na}(1)\text{--O}(3)=2.748(6)$, $\text{Na}(1)\text{--O}(4)=2.812(5)$,
 $\text{Na}(1)\text{--O}(5)=2.700(5)$, $\text{Na}(1)\text{--O}(6)=2.565(5)$, $\text{Na}(1)\text{--N}(6)=2.422(6)$, $\text{Na}(1)\text{--N}(7)=2.447(7)$.

b) $\text{Na}(\text{NH}_3)_5(\text{Ge}_9)$ -Komplex

$\text{Na}(3)\text{--N}(1)=2.477(1)$, $\text{Na}(3)\text{--N}(2)=2.490(7)$, $\text{Na}(3)\text{--N}(3)=2.662(13)$, $\text{Na}(3)\text{--N}(4)=2.523(12)$,
 $\text{Na}(3)\text{--N}(5)=2.490(9)$, $\text{Na}(3)\text{--Ge}(4) = 4.225(5)$, $\text{N}(1)\text{--Na}(3)\text{--N}(2)=85.3(3)$, $\text{N}(2)\text{--Na}(3)\text{--N}(3)=86.5(3)$,
 $\text{N}(3)\text{--Na}(3)\text{--N}(4)= 93.4(3)$, $\text{N}(4)\text{--Na}(3)\text{--N}(5)=102.1(3)$, $\text{N}(5)\text{--Na}(3)\text{--N}(1)=79.1(3)$.

H-Atome an Kohlenstoff nicht gezeigt, alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abbildung 23.a zeigt den Komplex $[\text{Na}(1)(\text{Dibenzo18Krone6})(\text{NH}_3)_2]^+$. Die dazu gehörigen Abstandswerte sind der Bildunterschrift zu entnehmen. Der nicht explizit gezeigte Komplex um Na(2) ist analog aufgebaut. Die gewinkelte Form des Kronenethers ist charakteristisch. In der Literatur gibt es eine Reihe von Kristallstrukturen mit Metallkationen-Dibenzo18Krone6-Komplexen^[72]. In einer jüngsten Übersicht von 2007 zeigen Ingo Pantenburg und Gerd Meyer verschiedene Polyiodide als Gegenionen^[73]. Die Sauerstoffatome des Kronenethers bilden annähernd eine Ebene während sich die aromatischen Ringe deutlich über bzw. unter dieser

Ebene anordnen und so die typische V-förmige Gestalt ergeben. Entsprechend der Ionenradien der Alkalimetallionen nimmt der Abstand von Alkalimetallionen zu den Sauerstoffatomen von Cs zu Na hin ab. So beträgt z.B. bei $[\text{Na}_{0.5}(\text{Dibenzo18Krone6})\text{H}_2\text{O}]_2\text{I}_3$ der kürzeste Na–O-Abstand $2.32(1) \text{ \AA}^{[73]}$. Diese Verbindung zeigt bei der Absättigung der Na-Koordinationsphäre eine analoge Situation wie die Titelverbindung. Während, wie bereits erwähnt, im Ammoniakat je zwei Ammoniakmoleküle ober- und unterhalb des Kronenethers an Na(1) bzw. Na(2) koordinieren, besetzen im Hydrat Wassermoleküle diese Koordinationsstellen.

Das dritte Natriumion sitzt in der Mitte eines vermeintlichen Natriumpentammin-Komplexes. Während vier der Na–N-Abstände mit Werten knapp unter bzw. über 2.5 \AA nahe an den berechneten und auch experimentell vielfach bestätigten Werten für regulär bipyramidal gebaute $\text{Na}(\text{NH}_3)_5^+$ -Komplexe liegen, ist die Na(3)–N(3)-Bindung mit $2.662(1) \text{ \AA}$ doch etwas länger. Auch die Bindungswinkel weichen mit Werten zwischen 86.5° und 102.1° deutlich von den in ab-initio-Rechnungen bestimmten Idealwerten (104° bis 116°) für $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]^+$ ab^[74]. Ursache für die Verzerrung weg von der trigonalen Bipyramide ist die schwache koordinative Wechselwirkung von Ge(4) und Na(3), die in Abbildung 23.b mit dazugehörigen Bindungslängen in der Bildunterschrift dargestellt ist. Der Na(3)–Ge(4)-Abstand beträgt 4.225 \AA , was etwas kleiner ist als die Summe der van der Waals-Radien von Natrium (2.27 \AA) und Germanium (2.11 \AA). Die anderen Ge-Atome sind hingegen über 5 \AA von Na(3) entfernt. Es ergibt sich somit eine Gesamtkoordinationszahl von sechs für Na(3). Auf Grund der starken Verzerrung durch deutlich unterschiedliche Abstände von Natrium zu Stickstoff bzw. Germanium kann aber nicht mehr von einer oktaedrischen Koordination gesprochen werden.

Die von Kronenethern umschlossenen und koordinativ abgesättigten Ionen Na(1) und Na(2) sind über 5 \AA vom nächsten Ge-Atom entfernt.

Zwar wurden alle Wasserstoffatome, abgesehen von denen an N(10) und N(11), geometrisch konstruiert, dennoch können die in Tabelle 9 aufgeführten Wasserstoffbrückenbindungen als vernünftig angesehen werden. Eine genauere Einteilung bezüglich deren Stärke erübrigt sich allerdings. Zwischen dem Ammoniakmolekül N(11)H₃ und N(7) sowie dem O(1)-Atom des Kronenether-Moleküls bestehen ebenso Wasserstoffbrückenbindungen wie zwischen N(2)H₃ und O(9) bzw. N(3)H₃ und O(12) (siehe auch Abbildungen 22 und 24).

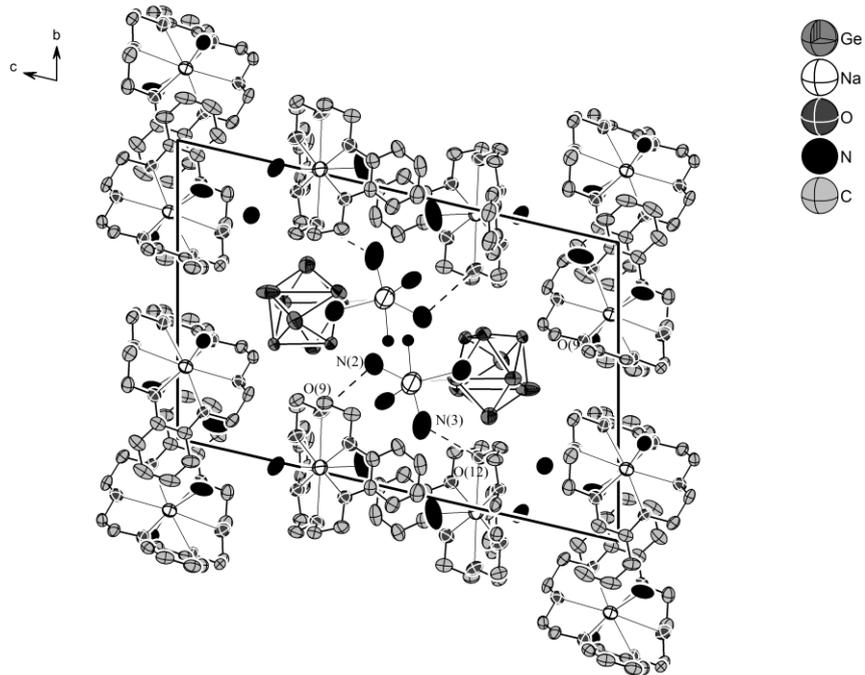
D–H···A	d(H···A) [Å]	d(D···A) [Å]	∠(D–H···A) [°]
N(2)–H(2c)···O(9)	2.551	3.452	170.66
N(3)–H(3b)···O(12)	2.404	3.296	162.49
N(7)–H(7c)···N11	2.287	3.167	162.49
N(11)–H(11a)···O(1)	2.347	3.122	151.92

Tabelle 9. Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Na}(\text{Dibenzo18Krone6})]_2\text{NaGe}_9 \cdot 11\text{NH}_3$.

Die H···Akzeptor-Abstände reichen von 2.347 Å bis 2.551 Å und sind demnach gegenüber der Summe der van der Waals-Radien um ca. 18% bis 24% verkürzt. Die berechneten Winkel bestätigen das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Na(1)-Komplexe ordnen sich entlang der kristallographischen *b*-Achse an. Die $[\text{Na}(3)(\text{NH}_3)_5\text{Ge}_9]^{2-}$ -Einheiten sind über Wasserstoffbrückenbindungen mit den $[\text{Na}(2)(\text{Dibenzo18Krone6})(\text{NH}_3)_2]$ -Komplexen verbunden. Zusammen kann also von $\frac{1}{2} \{ [\text{Na}(\text{Dibenzo18Krone6})(\text{NH}_3)_2][\text{Na}(\text{NH}_3)_5\text{Ge}_9] \}^-$ -Baueinheiten gesprochen werden, die sich parallel zur kristallographischen *a*-Achse anordnen. Die beiden Abbildungen 24.a und 24.b verdeutlichen dies.

a)



b)

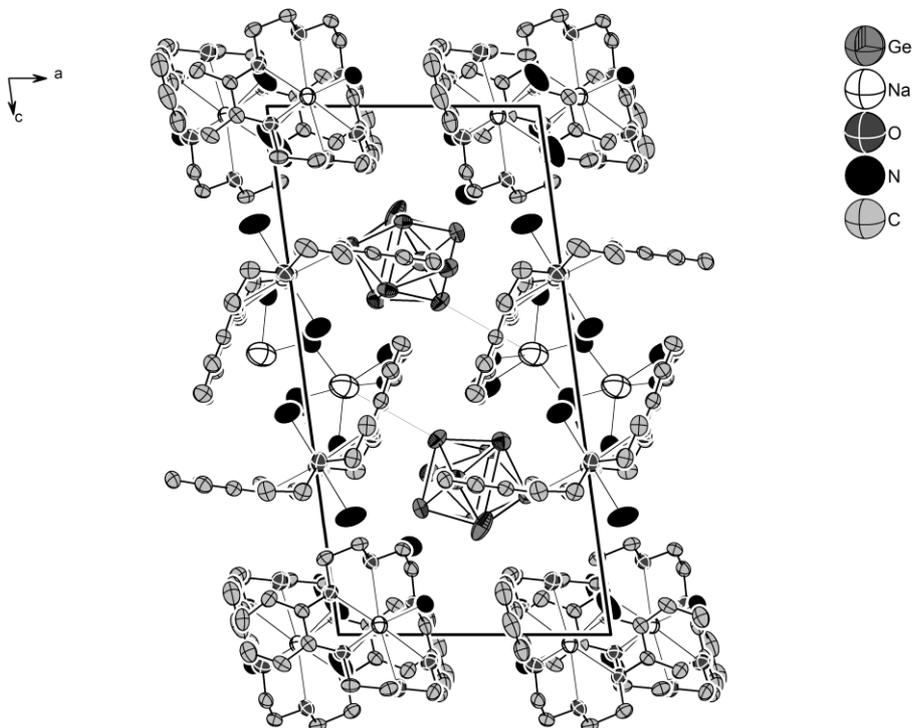


Abbildung 24. Strukturausschnitt von $[\text{Na}(18\text{Krone}6)]_2\text{NaGe}_9 \cdot 11\text{NH}_3$;

a) Projektion auf bc -Ebene.

b) Projektion auf ac -Ebene.

keine H-Atome gezeigt, alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.3.5 [Rb(18Krone6)]Rb₃Ge₉ · 4NH₃

[Rb(18Krone6)]Rb₃Ge₉ · 4NH₃ wurde durch Extraktion der Phase Rb₄Ge₉ mit flüssigem Ammoniak unter Verwendung von 18Krone6 dargestellt.

300 mg (0.30 mmol) dieser binären Phase wurden gemeinsam mit 75 mg (0.28 mmol) 18Krone6 in ein vakuumgetrocknetes Schlenkrohr eingewogen und mit 30 mL getrocknetem Ammoniak versetzt. Zunächst zeigte sich eine dunkelgelbe Färbung der Lösung.

Nach zwölf Monaten Lagerung konnte von Christof Suchentrunk ein roter Kristall – [Rb(18Krone6)]₃Ge₉ · 9NH₃ – vermessen werden^[56].

Nach weiteren drei Jahren Lagerzeit bei –38 °C konnte ein roter Kristall isoliert werden. Die Indizierung der während Orientierungsaufnahmen erhaltenen Reflexe ergab eine noch unbekannte Zellmetrik, woraufhin der Kristall vollständig gemessen wurde.

Die Indizierung aller daraus erhaltenen Reflexe lieferte eine monokline Zelle, der die Raumgruppe *C2/c* zugeordnet werden konnte. In dieser gelang eine sinnvolle Verfeinerung, deren Parameter Tabelle 10 entnommen werden können. Die Lösung der Struktur erfolgte unter Verwendung Direkter Methoden mit SHELXS. Die anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome erfolgte mit SHELXL. Die Wasserstoffatome des Kronenethers sowie des Stickstoffatoms N(4) wurden mit Hilfe von Reitermodellen geometrisch konstruiert, die der drei anderen N-Atome konnten aus der Differenzfouriersynthese entnommen und frei verfeinert werden. Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen.

Summenformel	Rb ₄ Ge ₉ C ₁₂ O ₆ N ₄ H ₃₆
molare Masse [g·mol ⁻¹]	1327.64
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Zellparameter [Å] und [°]	
<i>a</i>	38.726(8)
<i>b</i>	10.032(2)
<i>c</i>	19.005(4)
α	90
β	94.49(3)
γ	90
Volumen [Å ³]	7335(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Dichte [g·cm ⁻³]	2.404
Absorptionskorrektur	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	12.570
<i>F</i> (000)	4960
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	6
φ -Inkrement [°]	1.0
θ -Bereich [°]	2.10–25.54
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	99.0
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	6789/5443
<i>R</i> _{int}	0.0630
Parameters/Restraints	432/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0318, 0.0655
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0495, 0.0699
Goof	0.987
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.509/–1.092

Tabelle 10. Kristallographische Daten von [Rb(18Krone6)]Rb₃Ge₉ · 4NH₃.

Eine Formeleinheit baut sich aus einem Ge_9^{4-} -Käfig, vier Rubidiumkationen, eines davon gebunden an ein Kronenether-Molekül, sowie vier Molekülen Ammoniak auf.

Die Nonagermanid-Käfige liegen in monomerer Form vor, der kürzeste Abstand zwischen zwei Käfigen beträgt 8.8 Å. Innerhalb des Käfigs liegen die Ge–Ge-Abstände zwischen 2.565(1) Å und 2.893(1) Å. Die einzelnen Abstände können der Bildunterschrift von Abbildung 25.a entnommen werden.

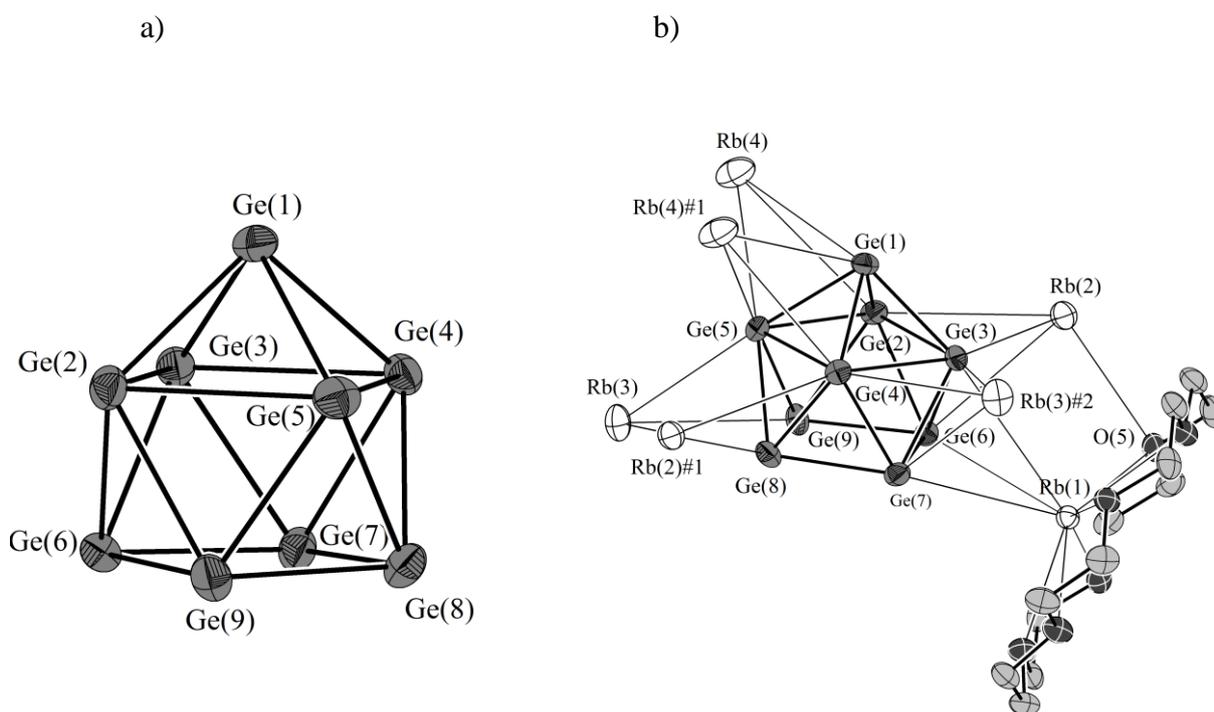


Abbildung 25. Strukturmodelle von $[\text{Rb}(\text{18Krone6})]\text{Rb}_3\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$; ausgewählte Abstände [Å]:

a) $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Käfig

Ge(1)–Ge(2)=2.578(1), Ge(1)–Ge(3)=2.577(1), Ge(1)–Ge(4)=2.591(1), Ge(1)–Ge(5)=2.602(1),
 Ge(2)–Ge(3)=2.893(1), Ge(3)–Ge(4)=2.781(1), Ge(4)–Ge(5)=2.853(1), Ge(5)–Ge(2)=2.780(1),
 Ge(6)–Ge(7)=2.615(1), Ge(7)–Ge(8)=2.582(1), Ge(8)–Ge(9)=2.566(1), Ge(9)–Ge(6)=2.565(1),
 Ge(2)–Ge(6)=2.605(1), Ge(2)–Ge(9)=2.596(1), Ge(3)–Ge(6)=2.589(1), Ge(3)–Ge(7)=2.597(1),
 Ge(4)–Ge(7)=2.591(1), Ge(4)–Ge(8)=2.613(1), Ge(5)–Ge(8)=2.576(1), Ge(5)–Ge(9)=2.604(1).

b) Koordinationssphäre des $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Käfigs

Ge(1)–Rb(4)=3.958(1), Ge(1)–Rb(4)#1=3.649(1), Ge(2)–Rb(4)=3.871(1), Ge(2)–Rb(2)=3.775(1),
 Ge(3)–Rb(2)#1=3.588(1), Ge(3)–Rb(1)=3.844(2), Ge(3)–Rb(2)=3.707(1), Ge(3)–Rb(3)=3.732(1),
 Ge(4)–Rb(2)#1=3.802(1), Ge(4)–Rb(3)#2=3.756(1), Ge(4)–Rb(4)#1=3.702(1), Ge(5)–Rb(3)=3.863(1),
 Ge(5)–Rb(4)=3.641(1), Ge(6)–Rb(1)=3.654(1), Ge(6)–Rb(2)=3.670(1), Ge(7)–Rb(1)=3.517(1),
 Ge(7)–Rb(3)#2=4.027(1), Ge(8)–Rb(3)=4.044(1), Ge(9)–Rb(3)=3.522(1), Rb(2)–O(5)=3.222(1).

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

alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wie unter 3.3.1 bereits aufgezeigt, erwartet man für einen vierfach negativ geladenen Nonagermanidkäfig mit seinen 40 Valenzelektronen ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma. Das Diagonalenverhältnis d von 1.04 deutet ebenso wie der kleine Verkipfungswinkel von 3.7° auf eine nahezu quadratische Grundfläche hin. Das hohe h/e -Verhältnis von 1.15 bestätigt die Verzerrung weg vom trigonalen Prisma. Die Gruppen interatomarer Abstände berechnen sich zu $A=2.587 \text{ \AA}$, $B=2.827 \text{ \AA}$, $C=2.582 \text{ \AA}$ und $D=2.595 \text{ \AA}$. Die hier aufgeführten Parameter sprechen allesamt dafür, den Ge_9 -Käfig in $[\text{Rb}(18\text{Krone6})]\text{Rb}_3\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$ als leicht verzerrtes, einfach überkapptes quadratisches Antiprisma anzusehen.

Abbildung 25.b zeigt den Ge_9 -Käfig mit seinen sieben koordinierten Rubidiumkationen. Die Ge–Rb-Abstände liegen zwischen 3.503 \AA und 4.027 \AA . Die einzelnen Werte können der Bildunterschrift entnommen werden.

Rb(1), Rb(3) und Rb(4) werden jeweils η^3 -artig von drei Ge-Atomen einer Dreiecksfläche des Käfigs koordiniert. Rb(1) ist außerdem von sechs Sauerstoffatome des Kronenethers in Abständen zwischen $2.867(4) \text{ \AA}$ und $3.050(4) \text{ \AA}$ umgeben und hat somit eine Gesamtkoordinationszahl von neun. Aus der Kavität des Kronenethers ist es um 1.403 \AA herausgerückt. Rb(2) verbrückt zwei Ge-Käfige über insgesamt fünf Kontakte. Während Rb(2) η^3 -artig von einer Dreiecksseite koordiniert wird, hat Rb(2)#1 nur zwei Kontakte zum Käfig. Die Koordinationssphäre der Rb(2)-Kationen wird durch die zwei Stickstoffkontakte N(1) und N(2) im Abstand von 3.124 \AA und 3.177 \AA sowie einen Sauerstoffkontakt (Rb(2)–O(5)= $3.221(1) \text{ \AA}$) abgesättigt. Rb(3) hat neben sechs Germanium-Kontakten noch weitere Kontakte zu N(3) und O(2); es ergibt sich die Gesamtkoordinationszahl acht. Erneut neunfach koordiniert liegt Rb(4) vor. Je drei weitere N- und Ge-Atome ergänzen dessen Umgebung. Abbildung 26 zeigt die durch überbrückende Rubidiumionen verknüpften Nonagermanid-Käfige und damit auch die Koordinationssphäre der einzelnen Alkalimetallionen. Zur besseren Übersicht wurde die weiterführende symmetrieäquivalente Ionenverknüpfung weggelassen.

Während die sechs O-Atome des Kronenethers an Rb(1) gebunden sind, besteht über O(5) eine zusätzliche Verknüpfung des Chelatliganden mit Rb(2) (Abstand 3.221 \AA). Dieses Ion wiederum verknüpft das dreidimensionale Netzwerk in b -Richtung. Rb(3), das über den O(2)–Rb(3)-Kontakt (Abstand $3.122(1) \text{ \AA}$) ebenfalls mit dem Kronenether verbunden ist, stellt die Fortführung des Netzwerkes in kristallographischer c -Richtung sicher, während Rb(4) die Verknüpfung in a -Richtung ermöglicht. Der Strukturausschnitt in Abbildung 27 verdeutlicht das so entstehende Raumnetz.

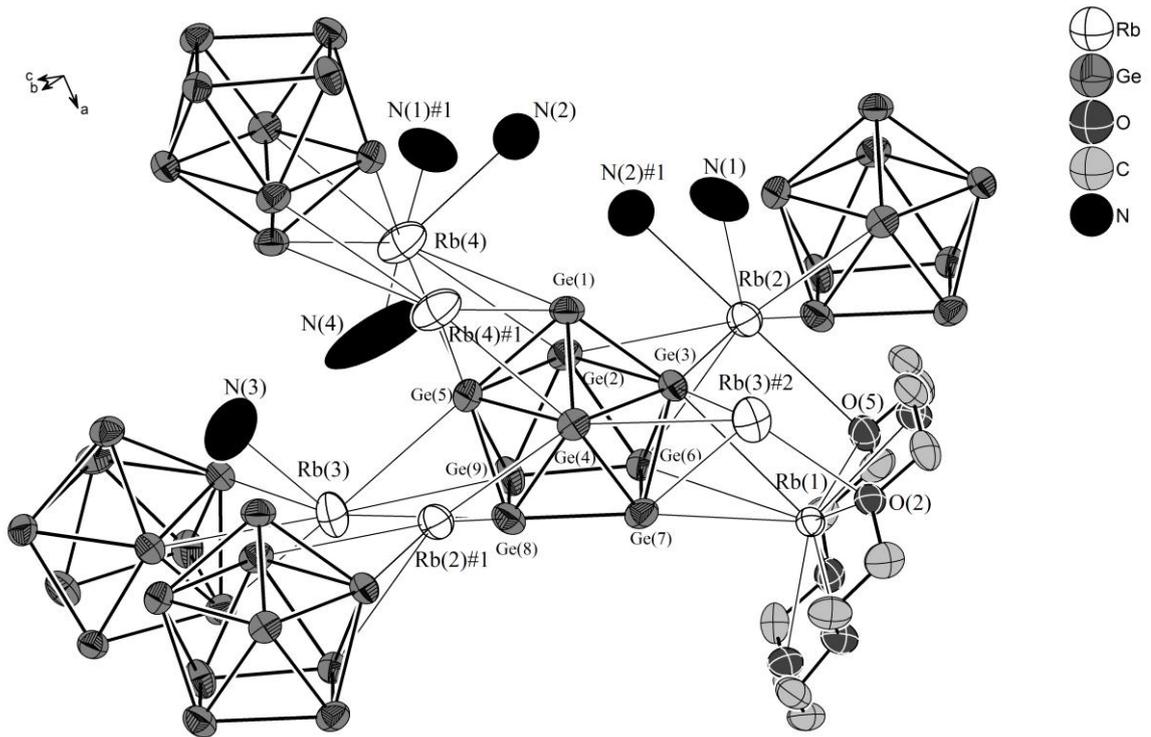


Abbildung 26. Koordinationssphäre der Rb-Kationen in $[\text{Rb}(18\text{Krone}6)] \text{Rb}_3\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$; keine H-Atome gezeigt, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

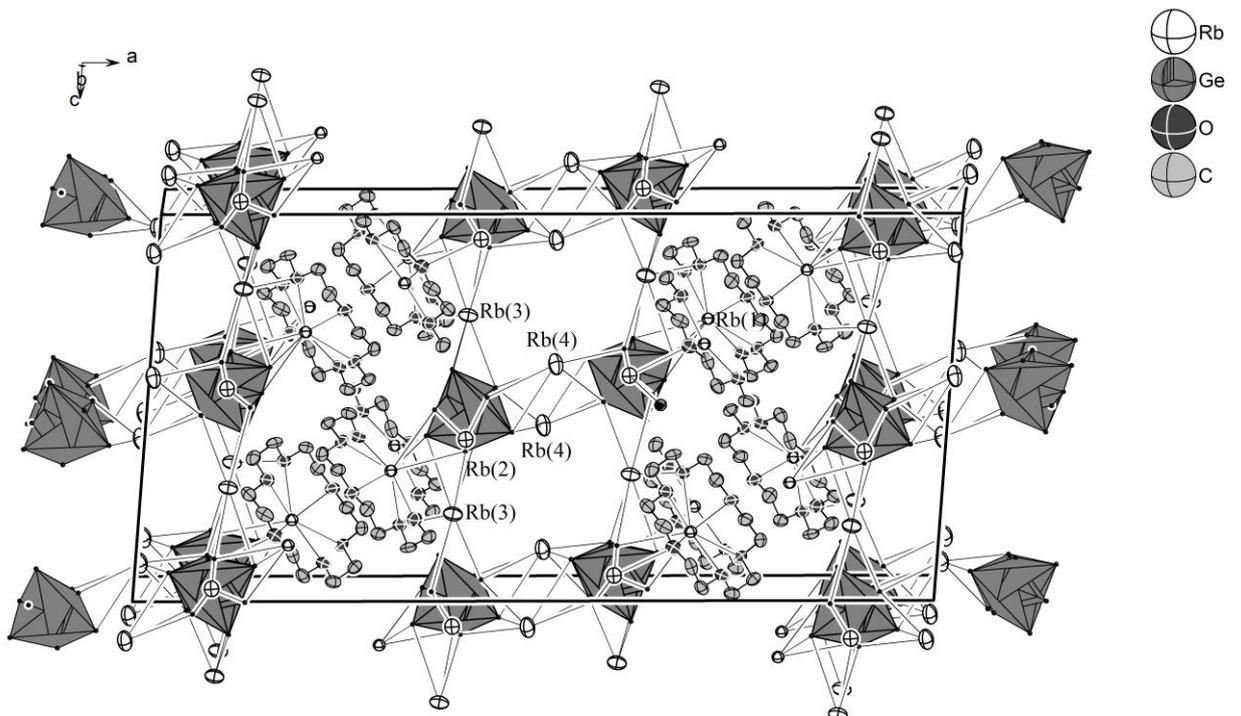


Abbildung 27. Strukturausschnitt von $[\text{Rb}(18\text{Krone}6)] \text{Rb}_3\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$; keine H-Atome gezeigt, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.3.6 [Rb(18Krone6)]₃RbGe₉ · 2NH₃

Auf eine Mischung aus 100 mg (0.09 mmol) einer Festkörperphase mit der nominellen Zusammensetzung Rb₂Cs₂Ge₉, 64 mg (0.1 mmol) Ni(CO)₂(PPh₃)₂ und 26 mg (0.1 mmol) 18Krone6 wurden ca. 30 mL Ammoniak aufkondensiert. Nach viermonatiger Lagerzeit bei –38 °C konnte aus dem schwarzen Bodensatz unter rot-brauner Lösung ein orangefarbener Einkristall isoliert und am IPDS vermessen werden.

Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung Direkter Methoden (SHELXS) in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und lieferte zunächst die Lagen von neun Germanium- sowie von vier Rubidium-Atomen. Im Zuge weiterer Verfeinerungszyklen konnte die asymmetrische Einheit um drei Kronenether-Moleküle und zwei Stickstoff-Atome ergänzt werden. Nach empirischer Absorptionskorrektur und anisotroper Verfeinerung wurden die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle sowie der CH₂-Gruppen der Kronenether mit geeigneten Reitermodellen konstruiert. Alle gefundenen Atome befinden sich auf allgemeinen Wyckoff-Lagen.

Die Kenndaten der Strukturbestimmung sind in Tabelle 11 abzulesen.

Summenformel	$\text{Rb}_4\text{Ge}_9\text{C}_{36}\text{O}_{18}\text{N}_2\text{H}_{78}$
molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	1822.19
Kristallgröße [mm]	0.2×0.1×0.1
Kristallfarbe	orange
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter [Å] und [°]	
a	10.062(2)
b	14.719(3)
c	22.758(5)
α	99.99(3)
β	91.26(3)
γ	101.91(3)
Volumen [Å ³]	3242(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.867
Absorptionskorrektur	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	7.150
$F(000)$	1776
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	8
φ -Inkrement [°]	1.0
θ -Bereich [°]	2.48–27.64
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	93.0
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	6802/1494
R_{int}	0.0443
Parameters/Restraints	660/0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0481, 0.0754
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.849, 0.1155
Goof	1.020
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.637/−0.365

Tabelle 11. Kristallographische Daten von $[\text{Rb}(18\text{Krone6})]_3\text{RbGe}_9 \cdot 2\text{NH}_3$.

Die asymmetrische Einheit entspricht der Formeleinheit und ist zweimal in der Elementarzelle enthalten. Sie besteht aus einem Ge_9^{4-} -Käfig, drei $[\text{Rb}(18\text{Krone6})]^+$ -Komplexen sowie einem weiteren Rb^+ -Kation. Außerdem sind zwei Moleküle Kristallammoniak vorhanden, die in keiner Wechselwirkung zu den Kationen stehen.

Als Kennwerte für den in Abbildung 28 gezeigten Nonagermanidkäfig berechnet sich das h/e -Verhältnis zu 1.19, das Verhältnis von $d1$ zu $d2$ ist 1.14 und der Verkippungswinkel α beträgt 9.5° . Damit widerspricht der Käfig etwas der theoretischen Vorhersage durch die Wade-Mingos-Regeln. Eigentlich erwartet man für einen Ge_9^{4-} -Käfig ein Diagonalenverhältnis nahe 1 und einen sehr kleinen α -Winkel. Die Literatur zeigt jedoch gerade bei den Ge_9^{x-} -Käfigen mehr oder weniger fließende Übergänge zwischen Elektronenzahl und theoretisch zu erwartender Käfiggeometrie.

Die exakten Ge–Ge-Abstände sind der Bildunterschrift zu entnehmen. Die interatomaren Bindungskategorien berechnen sich zu $A=2.610 \text{ \AA}$, $B=2.857 \text{ \AA}$, $C=2.586 \text{ \AA}$ und $D=2.611 \text{ \AA}$.

Die drei Rb-Ionen $\text{Rb}(2/3/4)$ werden jeweils von sechs O-Atomen der Kronenether in Abständen zwischen $2.875(1) \text{ \AA}$ und $3.143(2) \text{ \AA}$ koordiniert. Aus der Mitte der von den O-Atomen aufgespannten Ebenen sind sie um 0.825 \AA ($\text{Rb}(2)$), 0.961 \AA ($\text{Rb}(3)$) und 1.059 \AA ($\text{Rb}(4)$) herausgerückt. Außerdem bestehen jeweils η^3 -artige Kontakte zu einer Dreiecksfläche des Clusters. Die drei Kationen haben alle die Gesamtkoordinationszahl neun. $\text{Rb}(1)$ hingegen wird achtfach koordiniert. Neben zwei Kontakten zu O-Atomen von benachbarten Kronenethern verbrückt es zwei Ge_9^{4-} -Käfige über insgesamt sechs Kontakte. Alle relevanten Abstände sind der Bildunterschrift von Abbildung 28.b zu entnehmen.

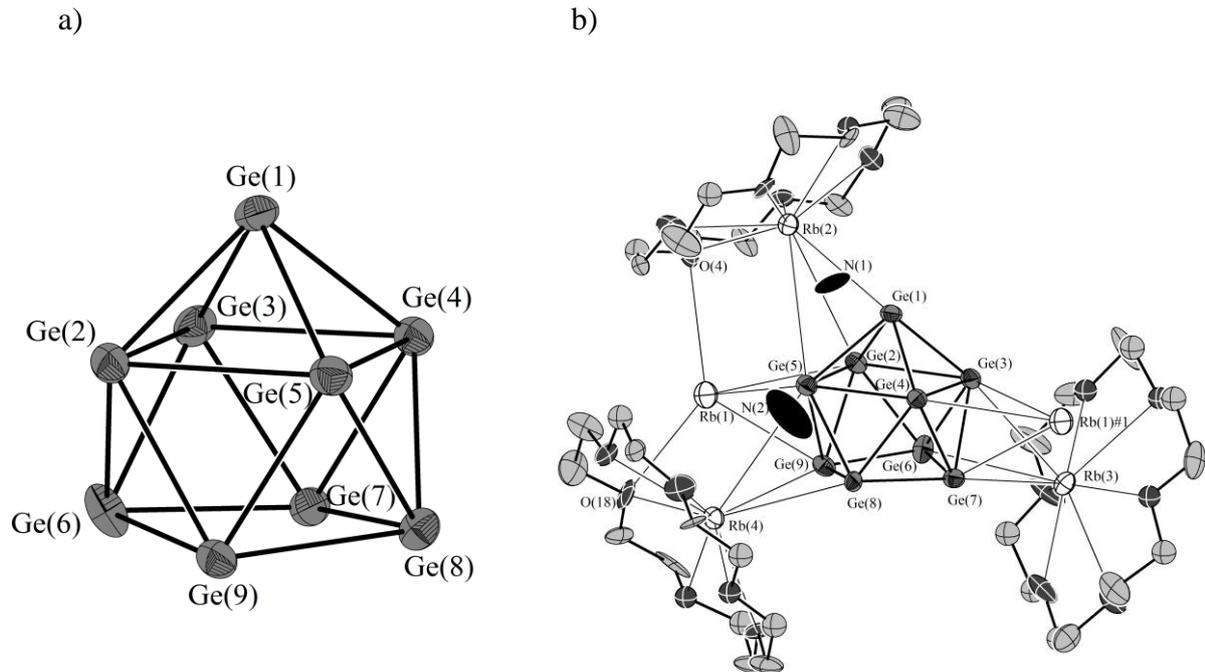


Abbildung 28. Strukturmodelle in $[\text{Rb}(\text{18Krone6})]_3\text{RbGe}_9 \cdot 2\text{NH}_3$; ausgewählte Abstände [Å]:

a) $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Käfig

Ge(1)–Ge(2)=2.598(3), Ge(1)–Ge(3)=2.582(4), Ge(1)–Ge(4)=2.575(4), Ge(1)–Ge(5)=2.638(3),
 Ge(2)–Ge(3)=2.301(1), Ge(3)–Ge(4)=2.779(4), Ge(4)–Ge(5)=2.920(4), Ge(5)–Ge(2)=2.750(4),
 Ge(6)–Ge(7)=2.614(4), Ge(7)–Ge(8)=2.608(3), Ge(8)–Ge(9)=2.599(4), Ge(9)–Ge(6)=2.584(3),
 Ge(2)–Ge(6)=2.619(4), Ge(2)–Ge(9)=2.653(4), Ge(3)–Ge(6)=2.615(2), Ge(3)–Ge(7)=2.590(4),
 Ge(4)–Ge(7)=2.647(3), Ge(4)–Ge(8)=2.579(2), Ge(5)–Ge(8)=2.651(5), Ge(5)–Ge(9)=2.659(3).

b) Koordinationssphäre des $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Käfigs

Rb(1)–Ge(5)=4.108(4), Rb(1)–Ge(2)=3.768(3), Rb(1)#1–Ge(9)=3.619(5), Rb(1)#1–Ge(3)=4.051(5),
 Rb(1)#1–Ge(4)=3.562(4), Rb(1)#1–Ge(7)=3.809(3), Rb(2)–Ge(1)=3.428(4), Rb(2)–Ge(2)=3.840(8),
 Rb(2)–Ge(5)=4.089(1), Rb(3)–Ge(6)=3.460(4), Rb(3)–Ge(7)=3.652(3), Rb(3)–Ge(3)=3.758(8),
 Rb(4)–Ge(5)=3.915(4), Rb(4)–Ge(8)=3.452(3), Rb(4)–Ge(9)=3.800(3), Rb(1)–O(4)=3.42(2),
 Rb(1)–O(18)=3.629(5).

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

alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Da nur Rb(1) zur Verknüpfung der einzelnen Käfige zur Verfügung steht, resultiert ein ein-dimensionaler Strang entlang der kristallographischen *b*-Achse, der von den drei Rb-Kronenether-Komplexen flankiert wird. Nach Niggli lässt sich die Titelverbindung als $\frac{1}{2} \{[\text{Rb}(\text{18Krone6})]_3\text{RbGe}_9\} \cdot 2\text{NH}_3$ formulieren.

Zur besseren Übersicht zeigt Abbildung 29 nur für einen Käfig die vollständige Koordinationssphäre inklusive Kronenethern. Diese sind ansonsten, ebenso wie N- und H-Atome, weggelassen.

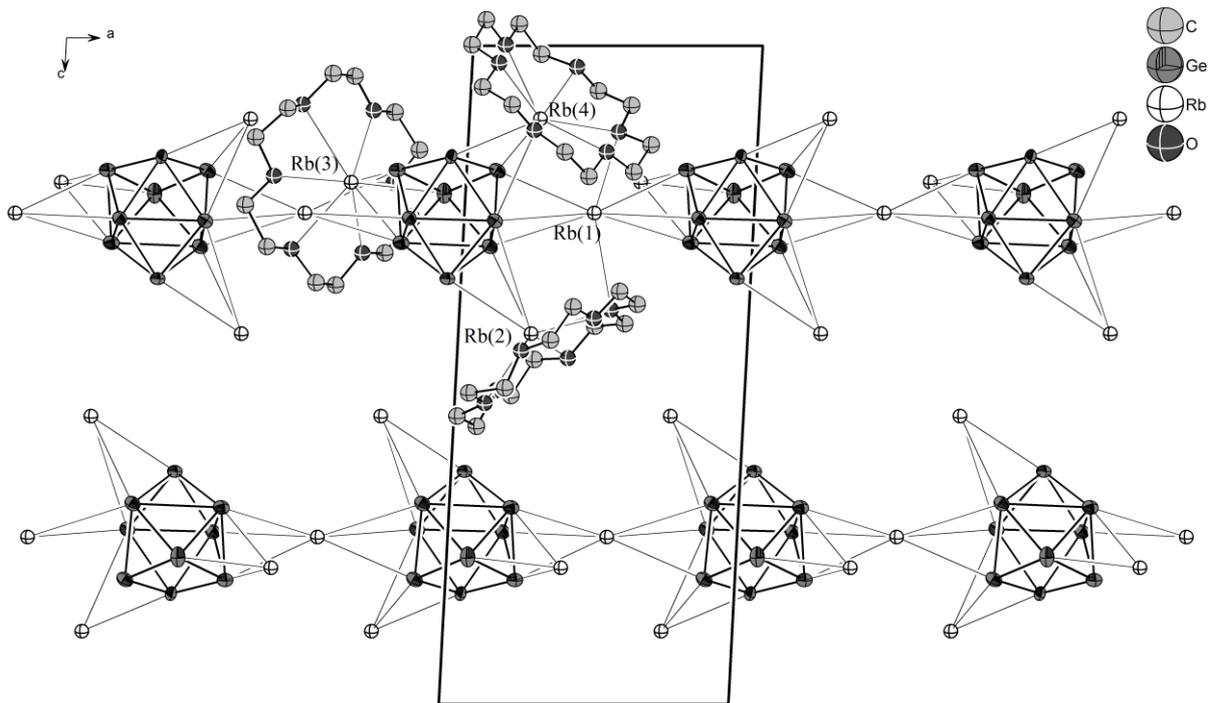


Abbildung 29. Strukturausschnitt von $[\text{Rb}(18\text{Krone}6)]_3\text{RbGe}_9 \cdot 2\text{NH}_3$;
 Projektion auf *ac*-Ebene, N- und H-Atome nicht gezeigt, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.3.7 Cs₂Ge₉ · 12NH₃

2005 wurden von Christof Suchentrunk 300 mg (0.25 mmol) der binären Phase Cs₄Ge₉, 4 mg (0.5 mmol) Na₂S und 16 mg (0.05 mmol) elementarer Schwefel in ein Schlenkgefäß eingewogen. Na₂S war zuvor 24 Stunden bei 100 °C im Hochvakuum getrocknet worden. Nach Aufkondensieren von ca. 30 mL Ammoniak konnte zunächst keine Löslichkeit beobachtet werden.

2010 konnte im grauen Bodensatz der mittlerweile schwach gelb gefärbten, überstehenden Lösung ein kleiner orangefarbener Kristall isoliert und am IPDS vermessen werden. Die Indizierung der gemessenen Reflexe ergab ein orthorhombisches Kristallsystem, das Programm XPREP schlug die Raumgruppe *Pnmm* vor, die auch durch PLATON bestätigt wurde.

Die Strukturlösung wurde mit den Programmen SUPERFLIP und SHELXS versucht. Dabei konnten zunächst immer die Lagen von einem Cs-Atom, einem Ge-Atom, drei S-Atomen und drei N-Atomen gefunden werden. Da zwei Schwefelatome sich sehr nahe kamen (Abstand 0.772 Å), wurde versucht ein Fehlordnungsmo- dell zu erstellen, bei dem die beiden Lagen als Germanium verfeinert wurden (Germanium hat die Ordnungszahl 32, Schwefel 16). Es gelang, die Split-Positionen zu je annähernd 50% zu verfeinern. Für die weiteren Germanium-Atome konnten hingegen keine Splitpositionen gefunden werden. Es ergab sich schließlich ein Cluster aus acht Ge- und zwei S-Atomen, wobei Ge(2) fehlgeordnet ist.

Die recht hohe verbleibende Restelektronendichte von 3.012 bzw. -0.922 konnte chemisch nicht weiter sinnvoll verfeinert werden. Die Residualwerte erreichten die guten Werte $R_1=0.0591$ und $wR_2=0.0977$. Es lässt sich somit die Formeleinheit [Cs(NH₃)₆]₂[Ge₈S₂] aufstellen, in dem aus Elektroneutralitätsgründen der in Abbildung 30.a gezeigte [Ge₈S₂]-Cluster zweifach negativ geladen sein müsste. Da die Literatur der Polyanionen der 14. Gruppe keinerlei Hinweise auf mit Elementen der 16. Gruppe substituierten Cluster-Verbindungen aufweist, wurde diese Lösungsvariante verworfen, zumal auch aus elektronischer Sicht nicht klar ist, wie die sechs Elektronen der Schwefelatome zu einer Bindung im Cluster führen bzw. beitragen könnten.

Verfeinert man das S(1)-Atom als Germanium (Ge(3)), so führt dies zu hohen Auslenkungsparametern, da die tatsächlich gemessene Elektronendichte zu klein ist für ein Ge-Atom, und zu deutlich höheren Residualwerten ($R_1=0.011$ und $wR_2=0.21$) sowie sehr hoher Restelektronendichte an Ge(3). Eine Splitposition lässt sich für Ge(3) nicht finden.

Vorteil dieser Beschreibung ist das „Entstehen“ eines Ge₁₀²⁻-Clusters (Abbildung 30.b).

Beim Ge_{10}^{2-} Anion handelt es sich um einen 10-atomigen Deltaeder mit 42 Elektronen (je vier pro Ge-Atom und zwei negative Ladungen). Entsprechend den Wade-Mingos-Regeln handelt es sich um einen *closo*-Cluster, dessen entsprechender Koordinationspolyeder ein zweifach überkapptes quadratisches Antiprisma ist. Die mittleren Ge–Ge-Abstände betragen bei dem unter 3.7.1 angesprochenen, von Sevov charakterisierten $[\text{Ge}_{10}\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$ -Cluster 2.575 Å für die überkappenden Ge-Atome (Kategorie A), 2.812 Å innerhalb der quadratischen Flächen (B bzw. C) und 2.547 Å zwischen den quadratischen Grundflächen (D). Diese Werte stimmen sehr gut mit anderen 10-atomigen Ge-Spezies überein, bei denen eine Ecke durch ein anderes Atom ersetzt ist, z.B. also mit den Abständen in $[\text{Ge}_9\text{Zn-Ph}]^{3-}$ [75].

Unter Berücksichtigung der fehlgeordneten Positionen erhält man für die entsprechenden Werte beim in Abbildung 30.b gezeigten Cluster die Werte 2.372 Å, 2.788 Å und 2.459 Å, also jeweils leicht verkürzte Abstandswerte.

Aufgrund der schlechten Verfeinerungswerte und des hohen Auslenkungsparameter an Ge(3) ist allerdings auch diese Lösungsvariante unwahrscheinlich.

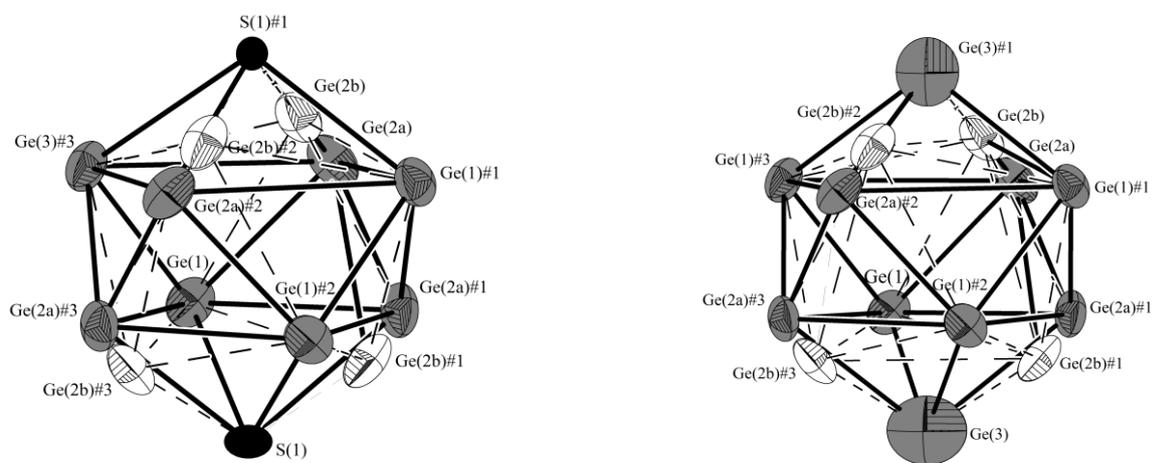


Abbildung 30. Mögliche Clusteranionen; ausgewählte Abstände [Å]:

a) Hypothetisches $[\text{S}_2\text{Ge}_8]^{2-}$ -Anion

$\text{S}(1)\text{--Ge}(2a)\#3=2.580(3)$, $\text{S}(1)\text{--Ge}(2b)\#3=1.810(3)$, $\text{S}(1)\text{--Ge}(1)=2.551(1)$.

b) Hypothetisches $[\text{Ge}_{10}]^{2-}$ -Anion

$\text{Ge}(3)\text{--Ge}(2b)\#3=2.558(5)$, $\text{Ge}(3)\text{--Ge}(2a)\#3=1.808(6)$, $\text{Ge}(3)\text{--Ge}(1)=2.560(3)$, $\text{Ge}(1)\text{--Ge}(2a)\#3=3.160(4)$,
 $\text{Ge}(1)\text{--Ge}(2b)\#3=2.709(5)$, $\text{Ge}(1)\text{--Ge}(2a)\#1=2.687(4)$, $\text{Ge}(1)\text{--Ge}(2b)\#1=2.597(4)$, $\text{Ge}(1)\text{--Ge}(1)\#3=2.545(3)$,
 $\text{Ge}(1)\text{--Ge}(2a)=2.455(5)$, $\text{Ge}(1)\text{--Ge}(2b)=2.730(6)$.

Splitpositionen für Ge(2) in weiß, Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1= $-x+0.5, -y+0.5, z$ #2= $x, -y+0.5, -z+0.5$ #3= $-x+0.5, y, -z+0.5$,

Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Verfeinert man das Ge(3)-Atom frei, ergibt sich eine 50%ige Besetzung der Germanium-Lage. Wie zu erwarten, „verschwindet“ dadurch die Restelektronendichte am Ge(3)-Atom und die Verfeinerung verläuft zu guten Werten, die in Tabelle 12 gemeinsam mit den weiteren Daten der Strukturanalyse aufgeführt sind. Die H-Atome der Ammoniakmoleküle wurden geometrisch konstruiert.

Eine Halbbesetzung der Ge(3)-Lage hat allerdings zur Folge, dass sich in der Elementarzelle nur noch 18 Ge-Atome befinden. Dies kann so interpretiert werden, dass das Ge(3)-Atom abwechselnd eine der beiden Grundflächen überkappt. Es ergeben sich also Ge₉-Käfige, deren überkappende Spitze alternierend in entgegengesetzte Richtungen zeigt. Die Summenformel des Ammoniakats ist Cs₂Ge₉N₁₂H₃₆, die Formeleinheit also Cs₂Ge₉ · 12NH₃.

Summenformel	Cs ₂ Ge ₉ N ₁₂ H ₃₆
molare Masse [g·mol ⁻¹]	1123.7
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	orange
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnnn</i>
Zellparameter [Å] und [°]	
<i>a</i>	9.247(2)
<i>b</i>	12.470(3)
<i>c</i>	13.524(3)
α	90
β	90
γ	90
Volumen [Å ³]	1569.4(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Dichte [g·cm ⁻³]	2.378
Absorptionskorrektur	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	10.786
<i>F</i> (000)	1035
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	10
φ -Inkrement [°]	1.0
θ -Bereich [°]	2.22–26.44
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	0.954
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	13949/1620
<i>R</i> _{int}	0.0558
Parameters/Restraints	65/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0352, 0.0813
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0566, 0.0879
Goof	0.987
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.997/–0.775

Tabelle 12. Kristallographische Daten von Cs₂Ge₉·12NH₃.

Als anionische Komponente enthält die Verbindung einen Ge_9^{2-} -Käfig. Dabei handelt es sich erneut um eine Spezies, über deren Existenz schon länger spekuliert wird. Erste kristallographische Daten stammen aus dem Jahr 1977. Dabei postulierte Corbett einen Ge_9^{2-} -Cluster, der allerdings einer starken Fehlordnung unterlag^[55]. Erst im August 2011 gelang der endgültige „Beweis“ für die Existenz des Anions. Sven Lidin veröffentlichte die Kristallstruktur eines zwar verzwillingten aber bei tiefen Temperaturen voll geordneten Ge_9^{2-} -Käfigs in der Verbindung $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{Ge}_9$ ^[8].

Ein Ge_9^{2-} -Käfig ist mit 20 Gerüstbindungselektronen ein *closo*-Cluster. Als dessen Koordinationspolyeder ist ein dreifach überkapptes trigonales Prisma mit D_{3h} -Symmetrie zu erwarten. Diese auch von theoretischen Rechnungen vorhergesagte Geometrie konnte im von Lidin untersuchten Kristall bestätigt werden. Dabei konnten zwei Sets von Ge–Ge-Abständen bestimmt werden, nämlich kürzere Abstände (ca. 2.56 Å) der überkappenden Atome und längere (ca. 2.73 Å) innerhalb des Prismas.

Abbildung 31 zeigt das Ge_9^{2-} -Anion der Titelverbindung. Zu beachten ist, dass das Ge(3)-Atom, wie bereits erwähnt, nur halbbesetzt ist. Da aber nicht für alle restlichen Ge-Atome eine Splitpositionen gefunden wurden, vermutlich weil sie übereinander liegen, können keine zwei sinnvollen Orientierungskonformere für den Käfig gezeigt werden. Die Bindungslängen sind der Bildunterschrift zu entnehmen.

Unter Berücksichtigung der Fehlordnung errechnet sich ein h/e -Verhältnis von 1.17 und deutet damit nicht auf das Vorliegen eines dreifach überkappten trigonalen Prismas hin. In der von Lidin analysierten Verbindung ergibt sich für den Ge_9^{2-} -Käfig ein h/e -Verhältnis von 1.01, was dem theoretisch zu erwartenden Wert von 1.0 quasi entspricht.

Die von Lidin gefundenen zwei Sets von Ge–Ge-Abständen hingegen konnten trotz recht großer Bandbreite der einzelnen Abstände im Durchschnitt sehr gut bestätigt werden. Die deutlich kürzeren Abstände der überkappenden Atome Ge(3), Ge(2a/b) und Ge(2a/b)#2 betragen gemittelt 2.54 Å, die Abstände innerhalb des (gedachten) trigonalen Prismas betragen im Durchschnitt 2.81 Å.

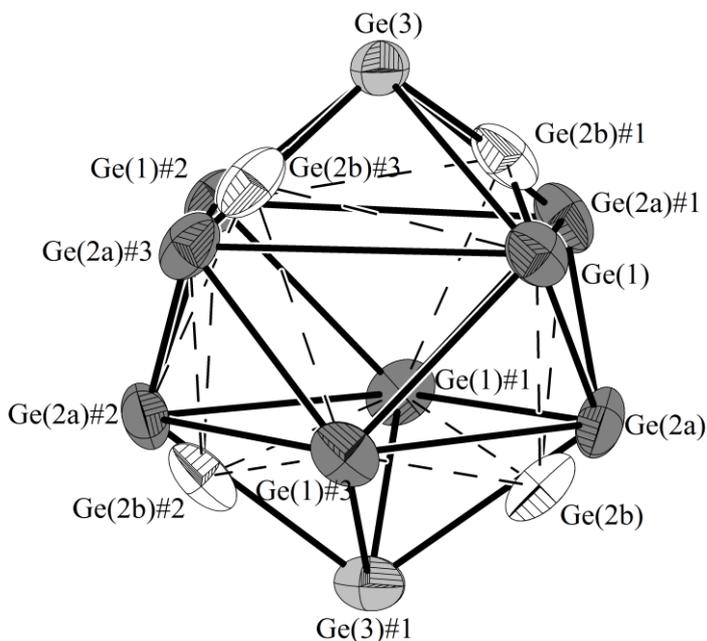


Abbildung 31. Ge_9^{2-} -Cluster in $\text{Cs}_2\text{Ge}_9 \cdot 12\text{NH}_3$; ausgewählte Abstände [\AA]:

$\text{Ge}(1)\text{--Ge}(2a)=2.455(2)$, $\text{Ge}(1)\text{--Ge}(2b)=2.727(2)$, $\text{Ge}(1)\text{--Ge}(2a)\#1=2.687(2)$, $\text{Ge}(1)\text{--Ge}(2b)\#1=2.594(2)$,
 $\text{Ge}(1)\text{--Ge}(2a)\#3=3.160(2)$, $\text{Ge}(1)\text{--Ge}(2b)\#3=2.697(2)$, $\text{Ge}(1)\#1\text{--Ge}(2b)=2.687(2)$, $\text{Ge}(1)\#1\text{--Ge}(2b)=2.594(2)$,
 $\text{Ge}(3)\text{--Ge}(1)=2.560(1)$, $\text{Ge}(3)\text{--Ge}(2a)\#1=2.558(2)$, $\text{Ge}(3)\text{--Ge}(2b)\#1=1.797(2)$;

Splitpositionen für Ge(2) in weiß, halbbesetztes Ge(3) in grau, Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1= $-x+0.5, -y+0.5, z$ #2= $x, -y+0.5, -z+0.5$ #3= $-x+0.5, y, -z+0.5$,

Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Als Gegenion tritt Cs^+ auf, dessen Koordinationssphäre durch sechs Kontakte zu Ammoniakmolekülen in Abständen von $2.894(6)$ \AA bis $2.931(6)$ \AA , sowie zu sechs Ge-Atomen mit Abständen von $3.663(1)$ \AA zu Ge(3), $3.960(1)$ \AA zu Ge(1) und $4.170(2)$ \AA zu Ge(2b) abgesättigt ist. Abbildung 32 zeigt die Koordinationssphäre des Cs^+ -Kations.

Abbildung 33 zeigt in einem Strukturausschnitt, wie die gerade beschriebenen Cs–Ge-Kontakte zur eindimensionalen Verknüpfung der Käfige führen. Die überkappenden Ge(3)-Atome wurden abwechselnd weggelassen, die Atomlage wurde also auch „graphisch halbbesetzt“. Jedes Cs-Atom hat damit eine Koordinationszahl von 11. Es bilden sich $^1_\infty\{[\text{Cs}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Ge}_9]\}$ -Stränge aus, die entlang der a -Richtung angeordnet sind und die Titelverbindung vollständig beschreiben.

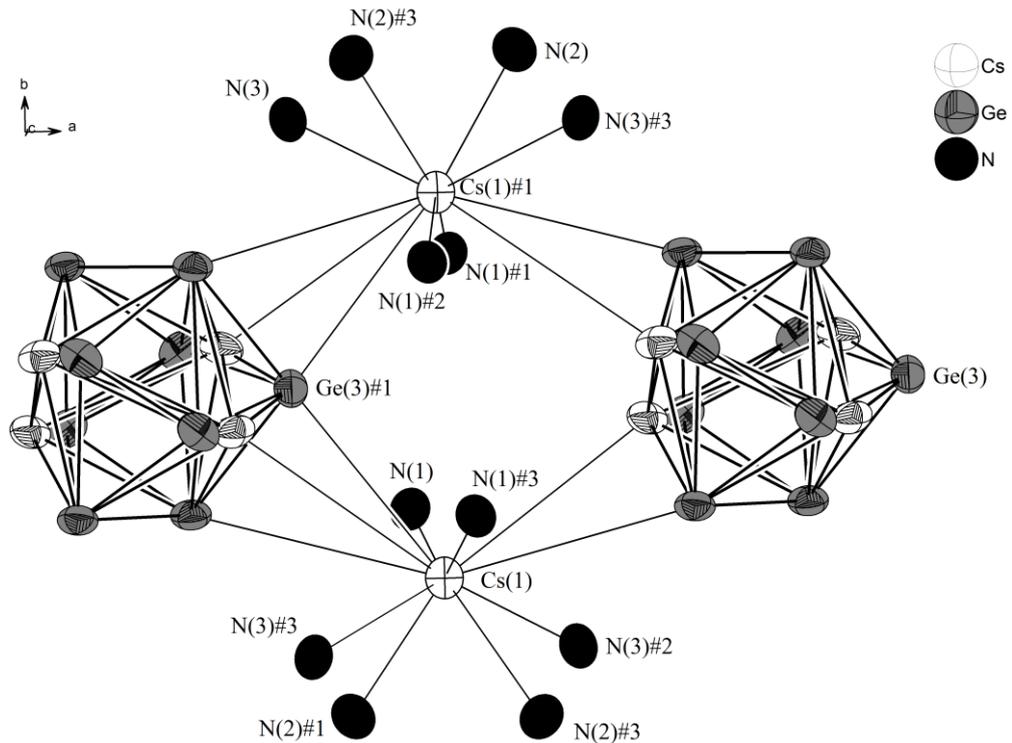


Abbildung 32. Koordinationssphäre von Cäsium in $\text{Cs}_2\text{Ge}_9 \cdot 12\text{NH}_3$; ausgewählte Ge–N–Abstände [Å]:
 $\text{Cs}(1)\text{--N}(1)=2.931(2)$, $\text{Cs}(1)\text{--N}(2)=2.894(6)$, $\text{Cs}(1)\text{--N}(3)=2.917(6)$.

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1= $-x+0.5, -y+0.5, z$ #2= $x, -y+0.5, -z+0.5$
 #3= $-x+0.5, y, -z+0.5$, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

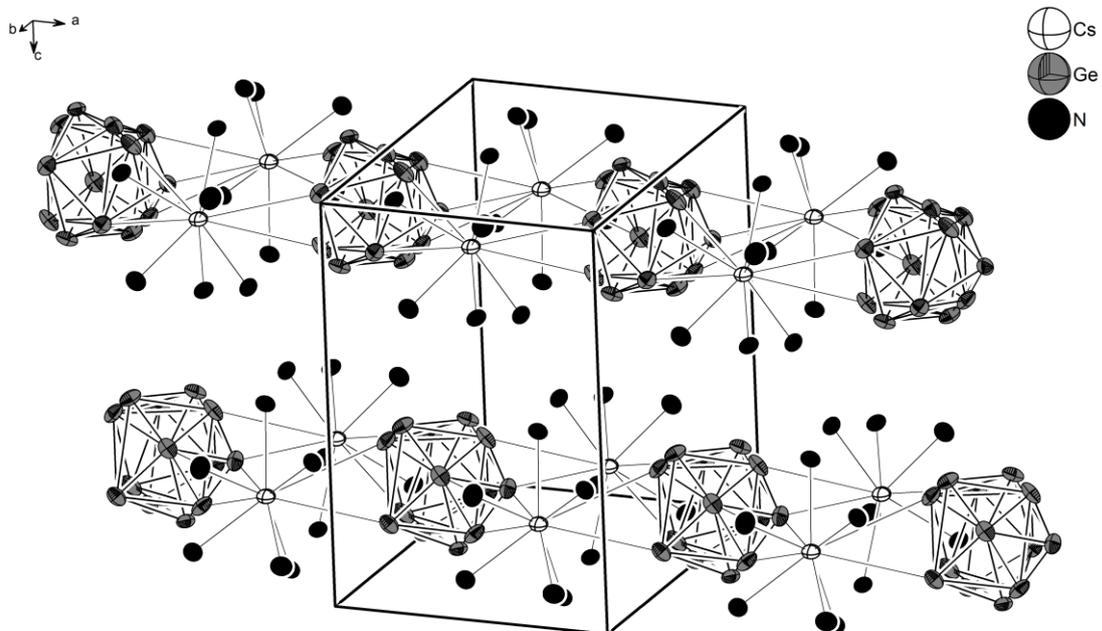


Abbildung 33. Strukturausschnitt von $\text{Cs}_2\text{Ge}_9 \cdot 12\text{NH}_3$;
 keine H-Atome gezeigt, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.3.8 Zusammenfassung und Diskussion

Über die Solvolyse einer ternären Festkörperphase mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ge}_9$ gelang es erstmalig, Li- und Na-Kationen als Gegenionen zu Ge_9^{x-} -Anionen in Solvatkristallen zu charakterisieren.

Dabei tritt das sehr kleine Li-Ion, das nicht in der Lage ist, das große Clusteranion alleine im Kristallverbund zu stabilisieren, als voluminöser Tetrammin-Komplex auf. In der Verbindung $\text{Li}_2\text{NaGe}_9 \cdot 15\text{NH}_3$ wird außerdem Natrium η^3 -artig von zwei Dreiecksflächen des Ge_9^{3-} -Käfigs koordiniert und verbrückt damit die Clusteranionen zu unendlichen Strängen.

Außerdem konnte Natrium auch in Form von $[\text{Na}(\text{Dibenzo18Krone6})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplexen als Gegenion aufgefunden werden. In $[\text{Na}(\text{Dibenzo18Krone6})]_2\text{NaGe}_9 \cdot 11\text{NH}_3$ wird ein Na^+ -Kation außer von fünf Ammoniakmolekülen auch von einem Ge-Atom des Käfigs koordiniert. Erstmals aus flüssigem Ammoniak kristallisiert werden konnte der $[\text{Na}(\text{12Krone4})_2]^+$ -Sandwich-Komplex, bei dem die Kronenether Natrium sterisch abschirmen, so dass keine weiteren Wechselwirkungen möglich sind. Die Dimensionalität hängt direkt mit der Anzahl der an den Käfig gebundenen Alkalimetallionen zusammen. Wie soeben erwähnt, sind die drei Na^+ -Kationen in $[\text{Na}(\text{12Krone4})_2]_3\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$ abgeschirmt, es treten deshalb vollkommen isolierte Ge_9^{3-} -Cluster auf. In $\text{Rb}_3[\text{Rb}(\text{18Krone6})]\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$ stehen drei Rb^+ -Ionen zur Verknüpfung in alle drei Raumrichtungen zur Verfügung. Hingegen sind in $[\text{Rb}(\text{18Krone6})]_3\text{RbGe}_9 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{Li}_2\text{NaGe}_9 \cdot 15\text{NH}_3$ (bzw. $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{NaGe}_9 \cdot 7\text{NH}_3$) nur eindimensional verknüpfte $[\text{AGe}_9]^{x-}$ -Stränge zu finden.

In der Verbindung $\text{Cs}_2\text{Ge}_9 \cdot 12\text{NH}_3$ konnte die seltene Oxidationsstufe Ge_9^{2-} charakterisiert werden. Dabei wurde die Strukturlösung selbst sowie die Bestimmung von Ge–Ge-Abständen durch Fehlordnung erschwert. Dennoch zeigen die durchschnittlichen Bindungslängen eine gute Übereinstimmung mit dem bislang einzig bekannten fehlordnungsfreien Ge_9^{2-} -Cluster.

Insgesamt bleibt aber noch immer unklar, welche Reaktionsbedingungen zum Auskristallisieren einer bestimmten Oxidationsstufe der Ge_9^{x-} -Cluster führt. Eine eindeutige Beziehung zwischen Eduktphase, eventuell beigeseztem Chelatliganden und Oxidationsstufe des Produkts konnte trotz einer mittlerweile hohen Anzahl an publizierten Verbindungen nicht hergestellt werden.

Tabelle 13 zeigt die geometrischen Parameter zur Charakterisierung der Ge_9^{x-} -Käfige der unter 3.3 beschriebenen Verbindungen im Vergleich zu literaturbekannten Verbindungen. Dabei zeigt sich gerade bei den interatomaren Ge–Ge-Abständen der einzelnen Bindungskategorien

im Durchschnitt eine sehr gute Übereinstimmung. Die einzelnen Abstandskategorien sind offensichtlich mehr oder weniger unabhängig von der Oxidationsstufe des Clusters. So unterscheiden sich zum Beispiel die durchschnittlichen Ge–Ge-Abstände der beiden „Extremfälle“ $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{Ge}_9$ und K_4Ge_9 (Festkörper) überhaupt nur in den Abständen zwischen den beiden Vierecksflächen (Kategorie D), während die anderen Bindungskategorien im Durchschnitt sehr ähnlich sind.

Die geometrischen Parameter h/e , d und α variieren in bekannten Bandbreiten relativ frei und unabhängig von der Oxidationsstufe der Käfige. So treten auch in Ge_9^{4-} -Clustern entgegen den Wade-Regeln von 1 verschiedene d -Verhältnisse auf.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass „Vorhersagen“ durch die Wade-Mingos-Regeln zwar eine hilfreiche Unterstützung sein können, aber keinesfalls absolut gelten. An Hand der Cluster-Struktur ist also nie einfach auf die Ladung des Käfigs zu schließen, vielmehr muss die Elektronenzahl bzw. die Oxidationsstufe des Clusters rückwirkend über die Kationen bestimmt werden.

Verbindung	A	B	C	D	h/e	$d1/d2$	α
$\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9\text{NH}_3$ ^[56]	2.555	2.859	2.588	2.579	1.16	1.01	4
$\text{K}_5\text{Ge}_9(\text{OH}) \cdot 8\text{NH}_3$ ^[56]	2.588	2.839	2.586	2.569	1.18	1.07	3
$[\text{Rb}_4][\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{0.8}](\text{Ge}_9)(\text{OH}) \cdot 8\text{NH}_3$ ^[56]	2.592	2.842	2.584	2.597	1.17	1.05	2
$[\text{K}(\text{Db}18\text{Krone}6)]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11\text{NH}_3$ ^[56]	2.590	2.926	2.593	2.629	1.18	1.44	1
$\text{Rb}_3[\text{Rb}(18\text{Krone}6)]\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$	2.587	2.867	2.582	2.596	1.15	1.04	3.7
$[\text{Rb}(18\text{Krone}6)]_3\text{RbGe}_9 \cdot 2\text{NH}_3$	2.610	2.857	2.586	2.611	1.19	1.12	9.5
K_4Ge_9 (Festkörper) ^[50]	2.560	2.747	2.593	2.581	-----	1.00	0.03
$\text{Cs}_6\text{Ge}_{18} \cdot 4\text{NH}_3$ ^[56]	2.600	2.820	2.590	2.615	1.12	1.21	7
$[\text{Rb}(18\text{Krone}6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 9\text{NH}_3$ ^[56]	2.594	2.826	2.583	2.624	1.10	1.26	6.6
$[\text{Cs}(18\text{Krone}6)]_3\text{Ge}_9 \cdot 6\text{NH}_3$ ^[56]	2.588	2.825	2.611	2.585	1.10	1.18	26
$[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Ge}_9 \cdot 8\text{NH}_3$	2.591	2.821	2.608	2.582	1.14	1.11	0.69
$\text{Li}_2\text{NaGe}_9 \cdot 15\text{NH}_3$	2.573	2.768	2.583	2.573	1.16	1.33	16.6
$[\text{Na}(12\text{Krone}4)]_2\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$	2.564	2.792	2.614	2.595	1.22	1.06	0.70
$[\text{Na}(\text{Db}18\text{Krone}6)]_2\text{NaGe}_9 \cdot 11\text{NH}_3$	2.591	2.814	2.556	2.609	1.13	1.10	3.35
$[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{Ge}_9$ ^[8]	2.568	2.722	2.582	2.651	1.01	-----	-----
$\text{Cs}_2\text{Ge}_9 \cdot 12\text{NH}_3$	2.306	2.854	2.785	2.616	1.17	1.16	12.4

Tabelle 13. Geometrische Parameter verschiedenen Ge_9 -Verbindungen; A-D [Å], α [°].

Die Umsetzungen von Nonagermanid-Festkörperphasen mit Übergangsmetallkomplexen führten hingegen nicht zum erhofften Ziel, funktionalisierte oder endohedrale Ge_9^{x-} -Cluster in flüssigem Ammoniak aufzubauen bzw. aus Lösung zu kristallisieren. Stattdessen konnten neben den beiden oben beschriebenen Verbindungen $[\text{Na}(\text{18Krone6})]_2\text{NaGe}_9 \cdot 11\text{NH}_3$ und $[\text{Rb}(\text{18Krone6})]_3\text{RbGe}_9 \cdot 2\text{NH}_3$ noch weitere bereits bekannte Ammoniakate reproduziert werden. So kristallisierten beispielsweise $\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9\text{NH}_3$ und $\text{K}_5\text{Ge}_9(\text{OH}) \cdot 8\text{NH}_3$ mehrmals aus verschiedenen Umsetzungen von K_4Ge_9 mit $\text{Ni}(\text{CO}_2)(\text{PPh}_3)_2$ oder auch $\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$. Kristalle mit der Zellmetrik von $[\text{Rb}(\text{18Krone6})]_3\text{Ge}_9 \cdot 9\text{NH}_3$ und $[\text{Cs}(\text{18Krone6})]_3\text{Ge}_9 \cdot 6\text{NH}_3$ konnten bei der Umsetzung der gemischten Phase $\text{Rb}_2\text{Cs}_2\text{Ge}_9$ mit 18Krone6 und $\text{Mn}_2(\text{CO}_{10})$ in äquimolaren Verhältnis gewonnen werden. Es kam also nicht, wie etwa in analogen Reaktionen von Sevov berichtet, zur Bildung eines $[\text{Ge}_{10}\text{Mn}(\text{CO}_4)]^{3-}$ -Clusters^[69]. Auch die Umsetzungen mit dem Komplex $\text{Fe}(\text{COT})(\text{CO})_3$ führte entgegen den Berichten von Goicoechea nicht zu interessanten Zintl-Anionen^[68], sondern ausschließlich zu Reaktionsprodukten des Komplexes selbst (siehe 3.5.2). Offensichtlichster Unterschied zwischen den Reaktionsschemata ist das Lösungsmittel, dass in der vorliegenden Arbeit Ammoniak, in den Arbeiten von Sevov und Goicoechea Ethylendiamin war.

Dennoch belegen vereinzelte von Fässler und Scharfe publizierte Verbindungen, dass die Reaktion eines Metalls bzw. eines metallhaltigen Komplex-Fragments mit einem Ge_9^{x-} -Cluster auch in flüssigem Ammoniak realisiert werden kann. Allerdings beschränken sich die Ergebnisse auf Umsetzungen mit Cu(I)-Systemen. Insgesamt konnten dabei einmal das Clusteranion $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{P}^i\text{Pr}_3]^{3-}$ sowie zweimal das Anion $[\text{Cu}(\eta^4\text{-Ge}_9)(\eta^4\text{-Ge}_9)]^{2-}$ charakterisiert werden^[76].

Es gilt also festzuhalten, dass empirische Daten darauf hindeuten, dass für die Untersuchung von Reaktionen von A_4Ge_9 mit Komplexen das Lösungsmittel Ethylendiamin besser geeignet scheint als flüssiges Ammoniak. Ursache hierfür könnte der langsame Kristallisationsprozess in Ammoniak sein. Die häufige Reproduktion bereits bekannter Verbindungen deutet auch darauf hin, dass, wenn überhaupt, funktionalisierte Cluster nur in geringen Konzentrationen entstehen, so dass eine Kristallisation erschwert ist.

3.4 Umsetzungen von APb- und A₄Pb₉-Phasen mit Übergangsmetallkomplexen

3.4.1 Überblick

Bereits in den 1930er Jahren gelang es Zintl und Mitarbeitern, die Zusammensetzung der Verbindung Na₄Pb₉ durch potentiometrische Titration der Reaktion von PbI₂ mit Natrium in flüssigem Ammoniak korrekt zu bestimmen^[3]. Die ersten strukturchemischen Untersuchungen an Pb₉^{x-}-Anionen konnten allerdings erst sehr viel später durchgeführt werden. 1988 berichteten Eichhorn und Haushalter von einem [Sn₉Cr(CO)₃]⁴⁻-Cluster^[77]. Analoge Ergebnisse wurden wenig später auch für Pb₉⁴⁻-Anionen erzielt. Bei der schließlich 1990 veröffentlichten Verbindung [K(2,2,2-crypt)]₄[Pb₉Cr(CO)₃] handelt es sich um den ersten röntgenographisch untersuchten Pb₉-Käfig überhaupt. Erhalten wurden die schwarzen, luftempfindlichen Kristalle durch Mischen einer Ethylendiamin-Lösung von K₄Pb₉ mit einer Toluol-Lösung von [(Cr(CO)₃(mes))] unter Inertbedingungen^[78]. Seit dieser Zeit häufen sich neue Beiträge zur Chemie von Nonaplumbiden. Neben weiteren aus Festkörperphasen kongruent herausgelösten Pb₉-Anionen^[79, 80], konnten Fässler und Mitarbeiter 1999 endlich auch einen aus direkter Reduktion gewonnenen Käfig in der Verbindung [K(18Krone6)]₄Pb₉ strukturell untersuchen^[59]. Allerdings ist der Zugang über die Hochtemperaturroute, also die Extraktion aus binären Festkörperphasen, die Methode der Wahl bei der Untersuchung von Reaktionen von Pb₉-Anionen in Lösung.

Bei der Umsetzung von K₄Pb₉-Precursoren mit Pt(PPh₃)₄ gelang Eichhorn et al. 2004 die Charakterisierung des metallzentrierten Bleiclusters [Pt@Pb₁₂]²⁻^[81] (Abbildung 34.c). Dieser Entdeckung folgten zahlreiche theoretischen Berechnungen zur möglichen Stabilität von homoatomaren Tetrelidkäfigen [T₁₀]^{x-} und [T₁₂]^{x-} (T=Si, Ge, Sn, Pb) mit und ohne „Metall-Dotierung“^[82].

Seitdem gibt es eine Reihe von strukturell bestätigten Beispielen, in denen gezeigt wird, dass die Nonatetrelid-Zintl-Anionen [E₉]⁴⁻ (E=Ge, Sn, Pb) mit „nackten“ Metallatomen unter Bildung endohedraaler Cluster reagieren können.

Im Falle von Blei werden dazu K₄Pb₉-Precursoren mit Ni(cod)₂ oder Pd(PPh₃)₄ bzw. Pt(PPh₃)₄ in Ethylendiamin gemeinsam mit 2,2,2-crypt umgesetzt. So wurde 2006 von Eichhorn die Reihe [M@Pb₁₂]²⁻ mit den höheren Homologen Palladium und Platin vervollständigt^[83]. Außerdem konnte er in der Gasphase auch die neuen Zintl-Anionen *closo*-[Pb₁₀]²⁻ und

$closo-[Pb_{12}]^{2-}$ nachweisen. Während der Cluster $[Ni@Pb_{10}]^{2-}$ strukturell charakterisiert wurde^[84] (Abbildung 34.b), konnte die Existenz dessen Analoga $[Pd/Pt@Pb_{10}]^{2-}$ nur massenspektrometrisch belegt werden^[83].

Seit 2006 ist auch eine Kristallstruktur eines undotierten $closo-[Pb_{10}]^{2-}$ -Cluster bekannt^[85] (Abbildung 34.a). Mit dem im August 2011 veröffentlichten Anion $[Mn@Pb_{12}]^{3-}$ zeigt Goicoechea, dass die Chemie dieser überaus spannenden endohedralen Cluster wohl erst begonnen hat^[86].

Augenscheinlich muss es bei der Bildung aller $[Pb_{10}]^{2-}$ - und $[Pb_{12}]^{2-}$ -Käfige, unabhängig ob ein Metallatom in deren Mitte sitzt oder nicht, zur Fragmentierung und Neuordnung der neunatomigen Edukt-Cluster kommen. Dabei ist bis heute unklar, welchem Mechanismus derartige Reaktionen folgen.

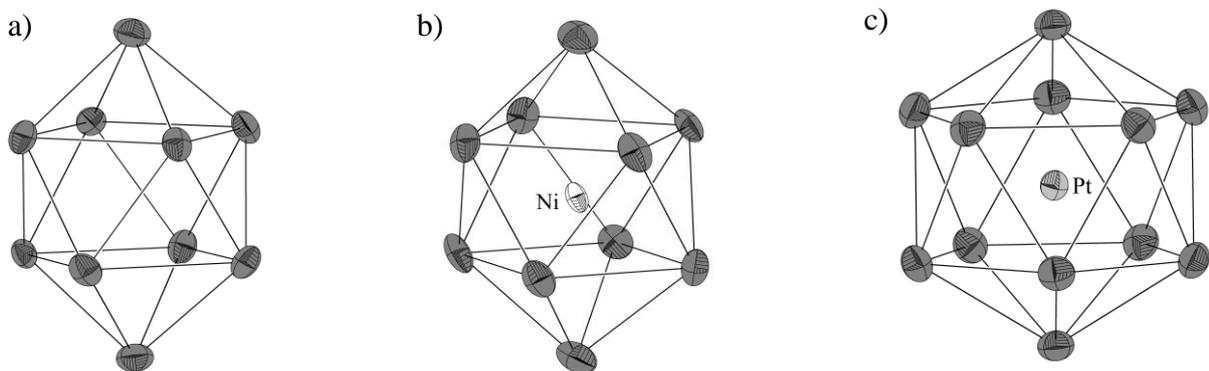


Abbildung 34. a) $closo-[Pb_{10}]^{2-}$, b) $[Ni@Pb_{10}]^{2-}$, c) $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$

Anders als bei den Pb_9^{x-} -Anionen konnte für die Pb_4^{4-} -Anionen bis heute keine Lösungsschemie etabliert werden. Dabei handelt es sich bei den tetraedrisch gebauten Anionen eigentlich um die dominierende homoatomare Spezies bei binären Metall-Tetrel-Phasen^[87].

Erst vor kurzem gelang am Arbeitskreis die Extraktion der hochgeladenen Pb_4^{4-} -Anionen aus Festkörperphasen in Lösung sowie die anschließende strukturelle Charakterisierung des Ammoniakats $Rb_4Pb_4 \cdot 2NH_3$ ^[5]. Die Beständigkeit dieses sehr hoch geladenen Tetraeders in Lösung konnte im Ammoniakat $K_6Pb_4(OH)_2 \cdot 5NH_3$ bestätigt werden^[80]. Eine weitere Lösungsschemie darüber hinaus ist nicht bekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Umsetzungen von Festkörperphasen der allgemeinen nominellen Zusammensetzungen APb bzw. A_4Pb_9 (A =Alkalimetall) mit Übergangsmetallkomplexen in flüssigem Ammoniak untersucht.

3.4.2 [Rb(18Krone6)]Rb₄Pb₄O₁₀NH₂ · 9NH₃

In ein Schlenkgefäß wurden 157 mg (0.16 mmol) der Phase KPb, 110 mg (0.22 mmol) Ni(PPh₃)₂(CO)₂, 60 mg (0.17 mmol) 18Krone6 und 15 mg (0.17 mmol) elementares Rubidium in der Glovebox eingewogen. Danach wurden 30 mL Ammoniak aufkondensiert. Über dem verbleibenden schwarzen Bodensatz färbte sich die Lösung dunkelrot. Nach viermonatiger Lagerzeit konnten aus der noch immer roten Lösung zwei Sorten von Kristallen isoliert werden.

Schwarze, plättchenförmige Kristalle zeigten die Zellmetrik des bereits bekannten und unter 3.4.1 angesprochenen Ammoniakats Rb₄Pb₄ · 2NH₃^[5], das zuvor durch Solvataion der binären Phase RbPb in Ammoniak gewonnen wurde. Da aber die Kalium-Eduktphase eingesetzt wurde, ist der vonstattengegangene Austausch der Alkalimetalle ein weiteres Indiz für das Vorliegen des Tetraeders in Lösung.

Außerdem befanden sich im Bodensatz einige wenige, dunkelrote Kristalle, die sich bei Luft- oder Wärmezufuhr ebenso schnell entfärbten wie die gesamte Lösung im Schlenkgefäß. Ein noch roter Kristall konnte am IPDS vermessen werden.

Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es ergaben sich dabei zunächst die Lagen von je vier Pb- und Rb-Atomen sowie von zehn Sauerstoffatomen. Zusätzlich wurden zwei Kaliumkationen gefunden. Für beide Alkalimetallkationen ergaben sich symmetrieeerzeugte, chemisch unmöglich kurze K–K-Abständen von ca. 1.3 Å, was auf eine Fehlordnung hindeutete. Aus der Fourierkarte konnten daraufhin die Atomlagen für zwölf C-Atome sowie sechs weitere O-Atome entnommen und verfeinert werden. Es ergaben sich je ein Kronenether-Molekül um die fehlgeordneten Alkalikationen. Da ein K⁺-Kation mit 18 Elektronen genau halb so viele Elektronen zur Verfügung hat wie ein Rb⁺-Kation (36 Elektronen), wurden die Fehlordnungen um die Inversionszentren jeweils mit Hilfe einer halbbesetzten Rubidium-Lage erfolgreich beschrieben. Abschließend wurde in weiteren Verfeinerungszyklen noch die Lagen von zehn N-Atomen gefunden, für die allerdings auch nach empirischer Absorptionskorrektur und anisotroper Verfeinerung nicht alle H-Atome in der Differenzfourierkarte gefunden werden konnten. Sie wurden mit Hilfe von Reitermodellen in geometrisch sinnvollen Abständen konstruiert. Die Restelektronendichte liegt weniger als 1 Å von den Pb-Atomen entfernt. Nach Abschluss der Verfeinerung wurde mit dem Programm ADDSYM-EXT auf fehlende Symmetrieelemente geprüft; das Programm schlug keine Symmetrieeerhöhung vor. Tabelle 14 zeigt die Kennwerte zu Messung und Verfeinerung.

Summenformel	Rb ₅ Pb ₄ O ₁₆ N ₁₀ C ₁₂ H ₅₃
molare Masse [g·mol ⁻¹]	1849.75
Kristallgröße [mm]	0.2×0.2×0.1
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter [Å] und [°]	
<i>a</i>	11.432(2)
<i>b</i>	13.707(3)
<i>c</i>	13.987(3)
α	95.24(3)
β	89.93(3)
γ	89.86(3)
Volumen [Å ³]	2182.6(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Dichte [g·cm ⁻³]	2.815
Absorptionskorrektur	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	20.983
<i>F</i> (000)	1672
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	6
φ -Inkrement [°]	1.0
θ -Bereich [°]	1.99–25.46
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	93.4
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	29880/7571
R_{int}	0.1083
Parameters/Restraints	445/0
R_1 ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0633, 0.1537
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.1040, 0.1672
Goof	0.970
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.597/–2.536

Tabelle 14. Kristallographische Daten von [Rb@18Krone6]Rb₄Pb₄O₁₀NH₂ · 9NH₃.

Als Strukturmotive treten in der Verbindung Pb₄O₁₀⁴⁻-Anionen, [Rb(18Krone6)]⁺-Komplexe, Rb⁺-Kationen, NH₃-Moleküle sowie NH₂⁻-Anionen auf.

Die Elementarzelle enthält 10 Rb-, 8 Pb-, 32 O-, 24 C- und 20 N-Atome bei Z gleich 2. Jedem vierfach negativ geladenen Pb₄O₁₀⁴⁻-Cluster sowie dem Amid-Ion stehen somit neben einem [Rb(18Krone6)]⁺-Komplex noch vier weitere Rb⁺-Kationen gegenüber.

Da keine H-Atome aus der Differenzfourierkarte an den N-Atomen platziert werden konnten, wurden anhand von indikativ kurzen N–N-Abständen auf das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ammoniak-Amid-Einheiten, wie sie beispielsweise in der Verbindung KNH₂ · 2NH₃^[88] vorliegen, geschlossen und entsprechende H-Atome geometrisch konstruiert.

Als Anionen treten zwei analog aufgebaute, symmetrieunabhängige Pb₄O₁₀⁴⁻-Cluster auf, von denen einer in Abbildung 35 dargestellt ist. Der Cluster setzt sich aus Pb(IV)- und O²⁻-Ionen zusammen.

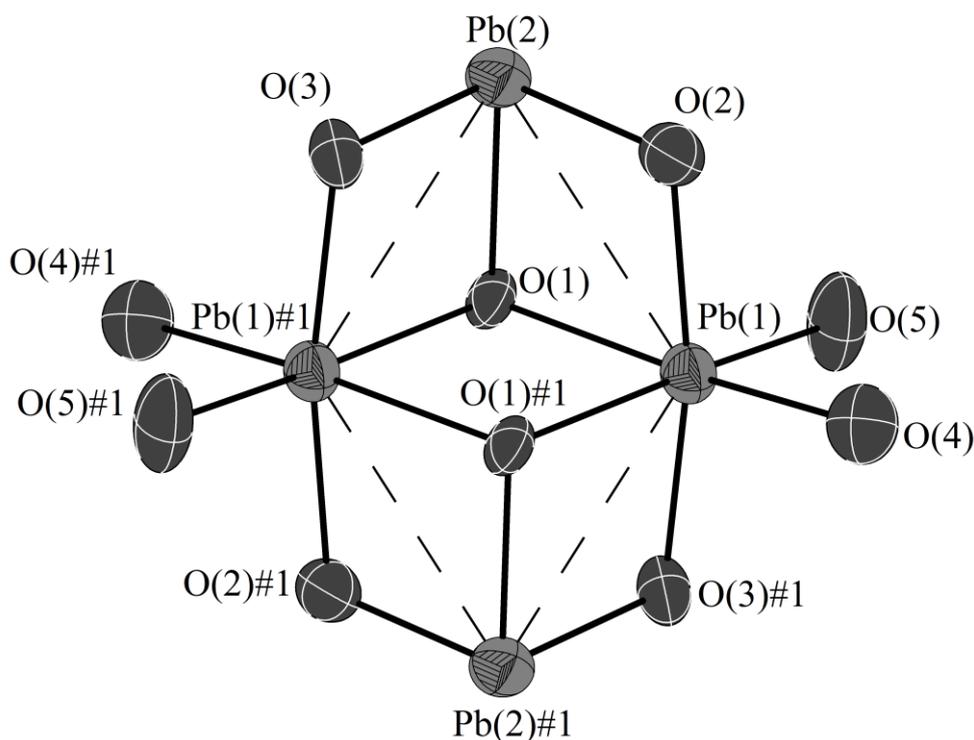


Abbildung 35. Pb₄O₁₀⁴⁻-Cluster in [Rb(18Krone6)]Rb₄Pb₄O₁₀NH₂ · 9NH₃; ausgewählte Pb–O-Abstände [Å]:

Pb(1)–O(1)=2.336(1), Pb(1)–O(1)#1=2.289(1), Pb(1)–O(2)=2.155(1), Pb(1)–O(2)#1=2.168(1),
Pb(1)–O(3) #1=2.182(1), Pb(2)–O(1)=2.209(1), Pb(2)–O(2)=2.155(1), Pb(2)–O(3)=2.168(2),
Pb(1)–O(4)=2.239(2), Pb(1)–O(5)=2.273(1).

Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1=–x, –y, –z,

Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Pb–O-Abstände liegen für oben gezeigten Cluster zwischen 2.168(1) Å und 2.336(1) Å, im zweiten Cluster zwischen 2.146(4) Å und 2.325(4) Å und damit innerhalb der Grenzen anderer Blei-Oxo-Cluster, in denen die Abstände aber auch bis zu 2.5 Å reichen können^[89].

Die gestrichelt gezeichneten Linien zwischen den Pb-Atomen sind keine Bindungen, sondern nur geometrische Hilfslinien zur Verdeutlichung der Anordnung. Die Pb–Pb-Abstände liegen bei 3.355 Å und damit deutlich über dem doppelten Kovalenzradius von Blei, der 1.46 Å beträgt.

Die Pb-Atome bilden die Ecken einer Raute, in dessen Mitte sich ein Inversionszentrum befindet. Durch dieses Symmetrieelement generiert sich der Cluster aus der symmetrieunabhängigen Pb₂O₅-Einheit. Die Sauerstoffatome O(1), O(2) und O(3) befinden sich jeweils ober- und unterhalb der Pb–Pb-Kantenmitten. So entstehen wiederum fast planare Vierecks-Anordnungen aus je zwei Pb- und zwei O-Atomen (Bsp. Pb(1)–O(1)–Pb(2)–O(2)).

Das Grundgerüst des Clusters lässt sich als zwei übereinander stehende Würfel mit der gemeinsamen Grundfläche Pb(1)–O(1)–Pb(1)#1–O(1)#1 sehen, bei deren oberen und unteren Fläche jeweils eine Ecke nicht besetzt ist. Zusätzlich sind die Pb(1)-Atome noch von den zwei Sauerstoffatomen O(4) und O(5) koordiniert, so dass sich für Pb(1) eine verzerrt oktaedrische Umgebung ergibt während Pb(2) dreifach koordiniert vorliegt.

Als weiteres Anion tritt ein Amid auf. Abbildung 36.a zeigt die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Amid N(1)H₂[–] und dem benachbarten Ammoniakmolekülen N(7)H₃ und N(6)H₃, Tabelle 15 zeigt die zugehörigen Parameter. Eine genaue Einteilung bzgl. der Stärke erübrigt sich allerdings, da die H-Atome geometrisch konstruiert wurden. In Abbildung 36.b ist die Koordinationssphäre des N(1)H₂-Anions gezeigt.

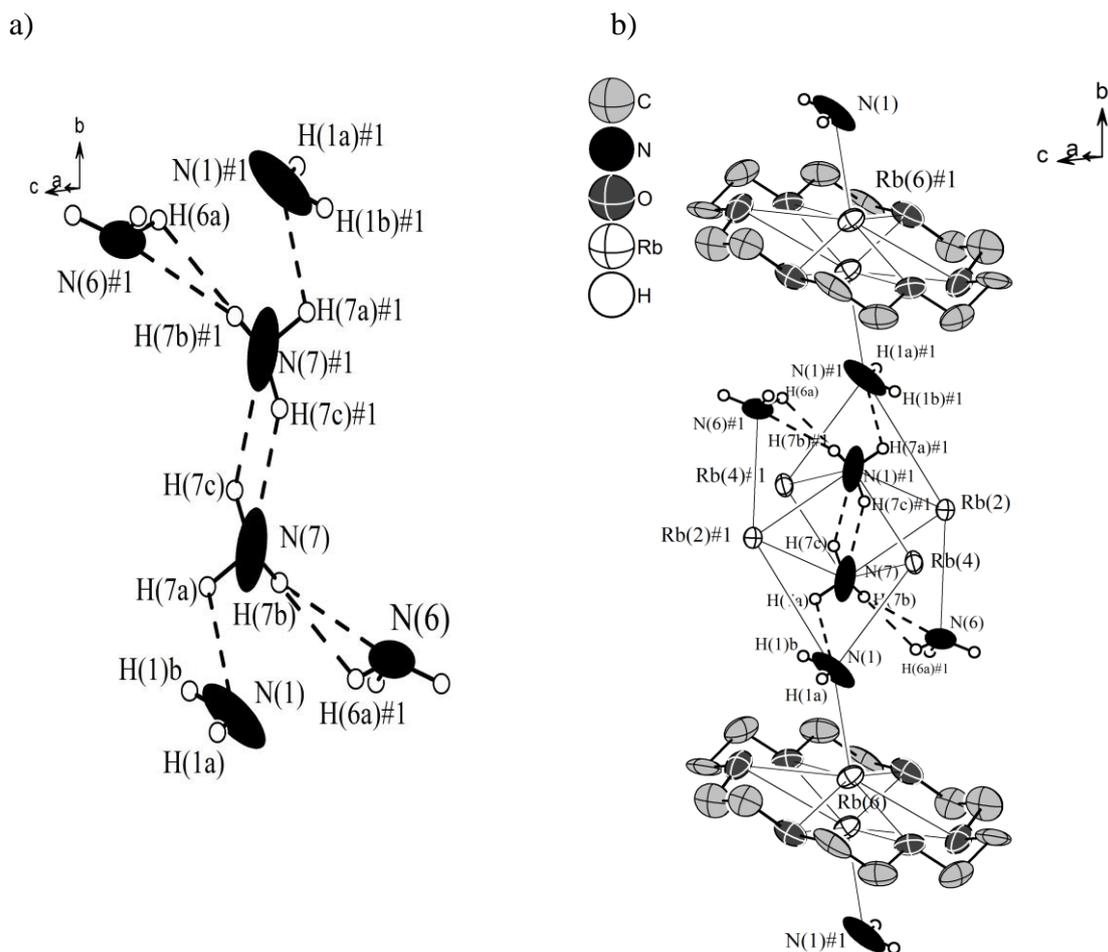


Abbildung 36. a) Wasserstoffbrückenbindungen zwischen N(7)H₃, N(6)H₃ und N(1)H₂⁻.

b) Koordinationssphäre von N(7)H₃, N(6)H₃ und N(1)H₂⁻ sowie fehlgeordneter [Rb(6)(18Krone6)(NH₂)₂]⁻-Komplex in [Rb(18Krone6)]Rb₄Pb₄O₁₀NH₂ · 9NH₃; Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 = -x, -y, -z, Ellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

D-H...A	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	∠(D-H...A) [°]
N(7)-H(7a)···N(1)	2.42	2.922	115
N(7)-H(7c)···N(7)	2.19	2.799	123
N(7)-H(7b)···N(6)	2.24	3.067	151
N(6)-H(6a)···N(7)	2.56	3.067	116
N(1)-H(1c)···N(7)	2.55	3.094	119

Tabelle 15. Wasserstoffbrückenbindungen in [Rb(18Krone6)]Rb₄Pb₄O₁₀NH₂ · 9NH₃.

Wie in Abbildung 36.b zu erkennen, ist das Amid-Ion an das fehlgeordnete Rb(6)-Kation koordiniert. Zwischen den eingezeichneten, halbbesetzten Rb-Splitpositionen befindet sich das zugehörige Inversionszentrum. Rb(6) hat mit den Kontakten zu den sechs O-Atomen des

Kronenethers insgesamt die Koordinationszahl acht. Auf Grund der Fehlordnung werden die einzelnen Rb–O- und Rb–N-Abstände nicht explizit angeführt. Sie liegen aber im Bereich analoger Struktur motive.

Eine ähnliche Bindungssituation ergibt sich auch für den nicht explizit gezeigten [Rb(5)(18Krone6)]⁺-Komplex, bei dem N(3) an das fehlgeordnete Rb(5) koordiniert ist. Allerdings bildet sich hier keine Wasserstoffbrückenbindung zum nächstliegenden Ammoniakmolekül N(2)H₃ aus (vgl. Abbildung 38), obwohl die beiden N-Atome 3.212(3) Å voneinander entfernt liegen.

Abbildung 37 zeigt, wie die Sauerstoffionen des Blei-Oxo-Clusters in Abständen von 2.880(1) Å bis 3.059(1) Å die Rubidiumkationen koordinieren.

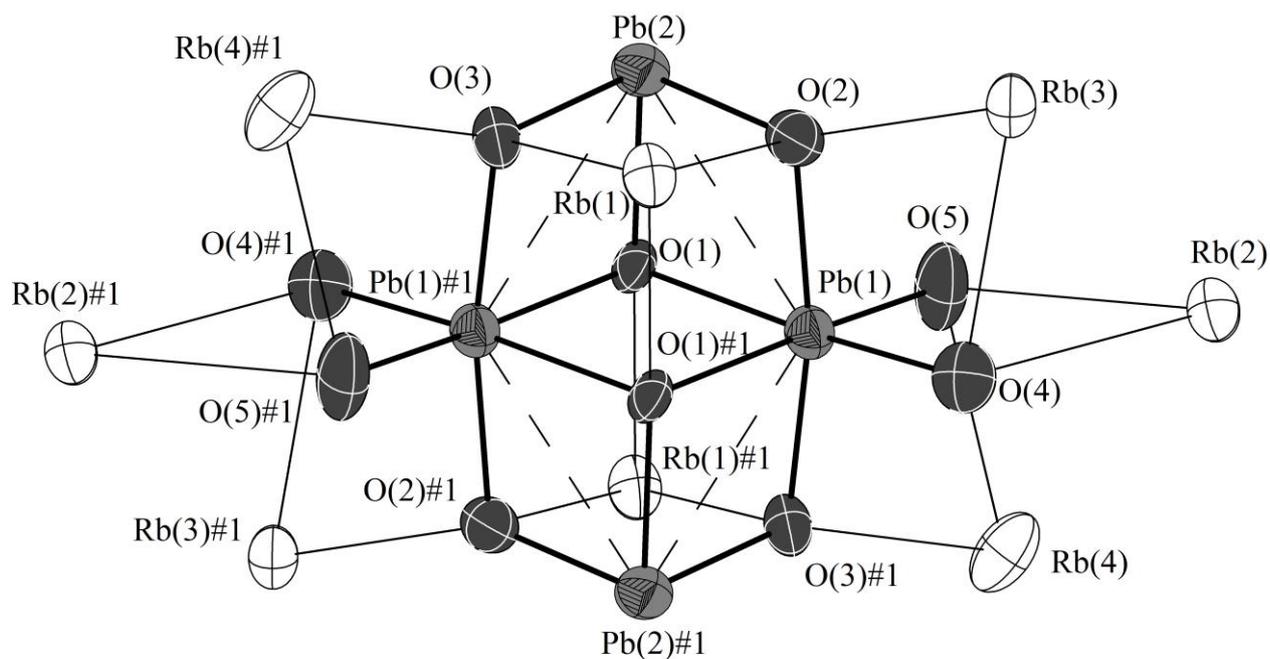


Abbildung 37. Rb-Koordination der Pb₄O₁₀-Cluster in [Rb@18Krone6]Rb₄Pb₄O₁₀NH₂ · 9NH₃;

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

Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Rubidiumkationen selbst sind wiederum durch Stickstoff-Kontakte in Abständen zwischen 2.891(2) Å und 3.753(2) Å abgesättigt. Abbildung 38 zeigt die Koordinationssphäre der Rubidiumkationen (1) bis (4) und deutet bereits an, dass die Blei-Oxo-Cluster über Ionenkontakte mit Rb⁺ in kristallographischer *b*- und *c*-Richtung miteinander verknüpft sind. Durch

entsprechende Sauerstoff- und Stickstoffkontakte sind die vier Alkalkationen Rb(1) bis Rb(4) je neunfach koordiniert.

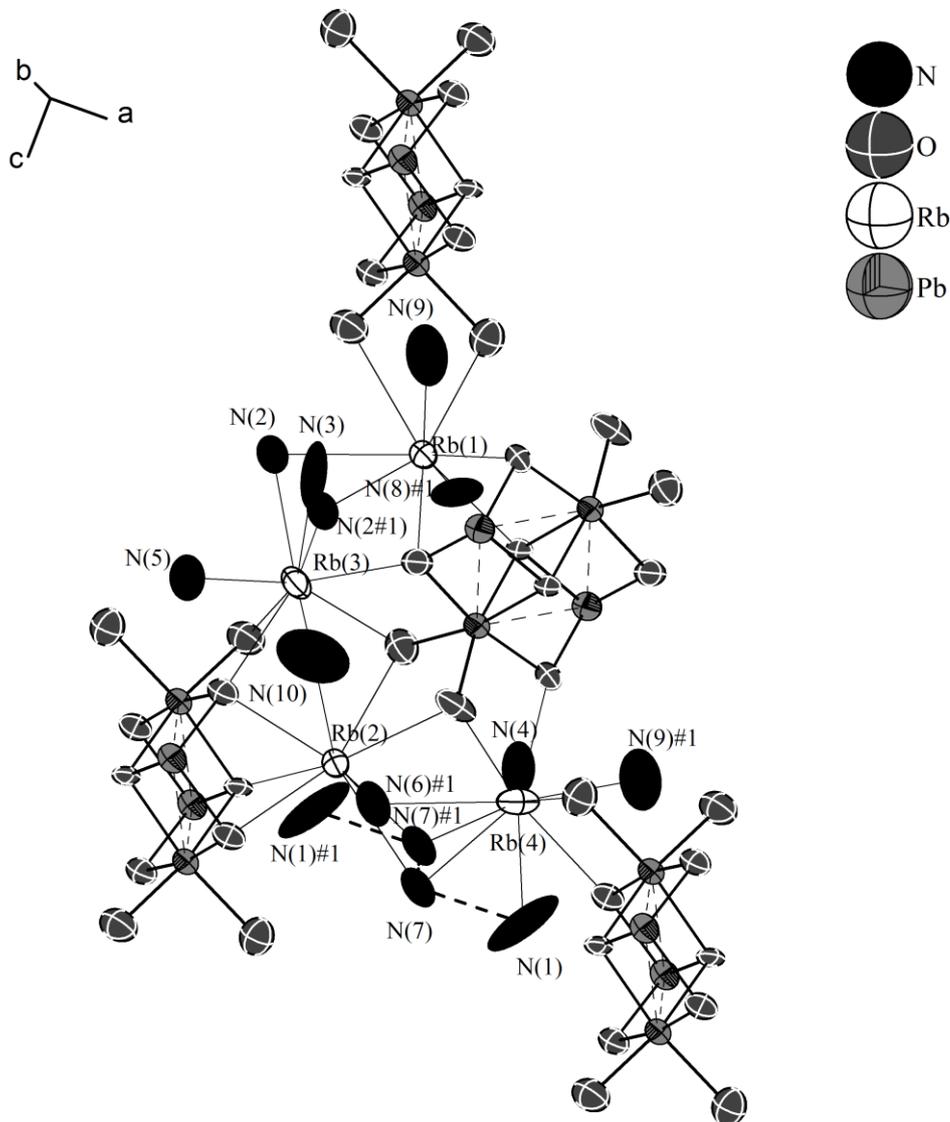


Abbildung 38. Koordinationssphäre der Rb-Kationen (1) bis (4) in [Rb@18Krone6]Rb₄Pb₄O₁₀NH₂ · 9NH₃; Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1=-x,-y,-z, H-Atome nicht gezeigt, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Über die gemeinsamen N- und O-Kontakte verknüpfen die Rb-Kationen die in der Verbindung auftretenden Strukturmodule miteinander, was zu dem in Abbildung 39 gezeigten Netzwerk führt. Die Rubidium-verbrückten Blei-Oxo-Cluster bilden eine Schicht in der *ac*-Ebene aus. Über die verbrückenden N(3) und N(7)-Atome sind auch diese Schichten miteinander verknüpft.

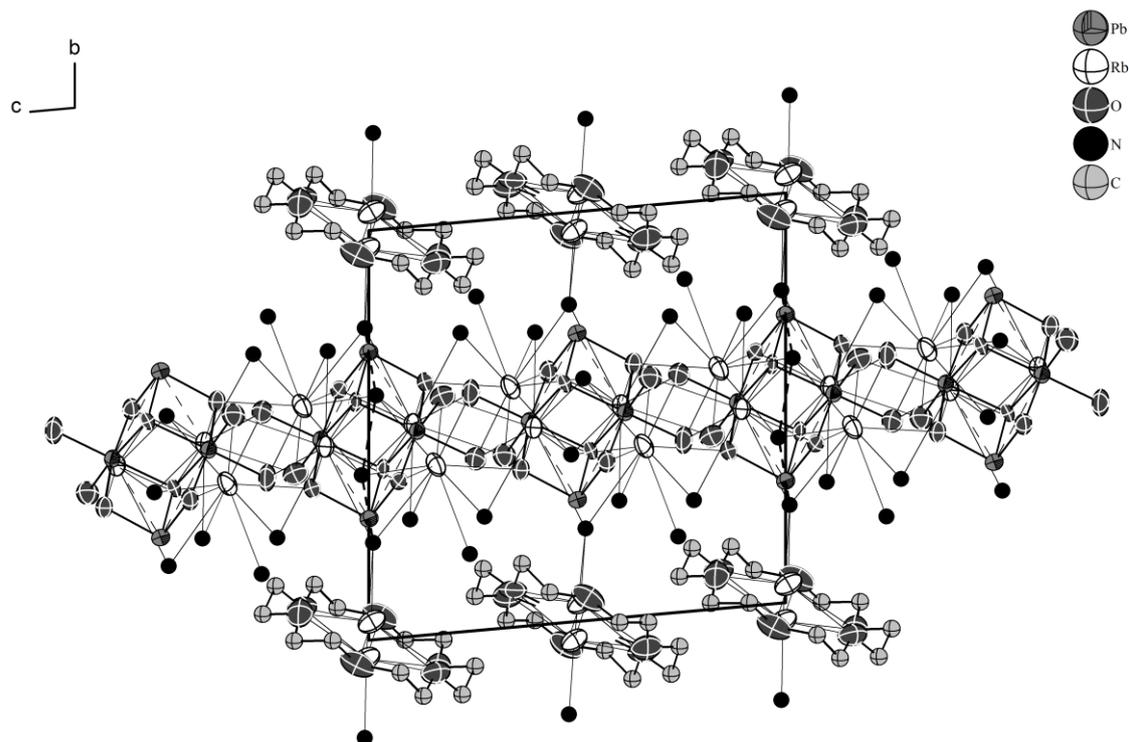


Abbildung 39. Strukturausschnitt von [Rb@18K6]Rb₄Pb₄O₁₀NH₂ · 9NH₃; Projektion auf *bc*-Ebene, H-Atome nicht gezeigt, Ellipsoide für Pb, Rb und O mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Diskussion

Blei-Oxo-Cluster sind bisher überwiegend eingebettet in Blei-Oxo-Alkoxid-Verbindungen beschrieben worden. Die ausgiebige Untersuchung von Bleialkoxiden hängt eng mit deren Potential als molekulare Precursoren für bleihaltige Metalloxidmaterialien zusammen, die in MO-CVD-Prozessen eingesetzt werden könnten^[90]. Da das größte Forschungsinteresse der Synthese und der spektroskopischen Charakterisierung gilt, sind Kristallstrukturen rar. Eine Systematik im Bezug auf Syntheseweg, beteiligten Substituenten und daraus entstehender Verknüpfung ist dabei noch nicht zu erkennen.

Strukturell charakterisiert sind bislang nur neutrale Cluster wie z.B. Pb₆O₄(OR)₄ (R=ⁱPr) oder auch [Pb₄(OSiPh₃)₆O] mit adamantanartigem Pb–O-Gerüst^[89] sowie kationische Cluster wie in der Verbindung [Pb₇(μ₃-O)(μ₄-O)(μ₃-OMe)₄(μ₂-I)₄]I₂. Gemeinsam ist diesen Verbindungen das häufige Auftreten der Koordinationszahlen drei (wie sie auch im Cluster der Titelverbindung auftritt) und vier für die Pb-Atome. Die verzerrte Oktaeder-Koordination hingegen ist mit der aus Pb(IV)O₂ bekannten vergleichbar. Darin ist jedes Bleiatom von sechs O-Atomen

verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Pb–O-Abstände liegen zwischen 2.117 Å und 2.207 Å für α -PbO₂^[91] und zwischen 2.163 Å und 2.235 Å für β -PbO₂^[92].

Das Strukturmotiv der Pb₄O₁₀⁴⁻-Cluster ist zwar nicht für Blei, aber für Zinn bekannt. In der Verbindung Sn₄(μ_3 -O)₂(μ_2 -OEt)₄(OEt)₆(η^2 -acac)₂ tritt ein analog gebautes Sn₄O₁₀-Gerüst auf^[93], das in Abbildung 40 gezeigt ist. Die Sn–O-Abstände sind entsprechend den Größenunterschieden von Sn(IV) und Pb(IV) etwas kürzer als die Pb–O-Abstände der Titelverbindung.

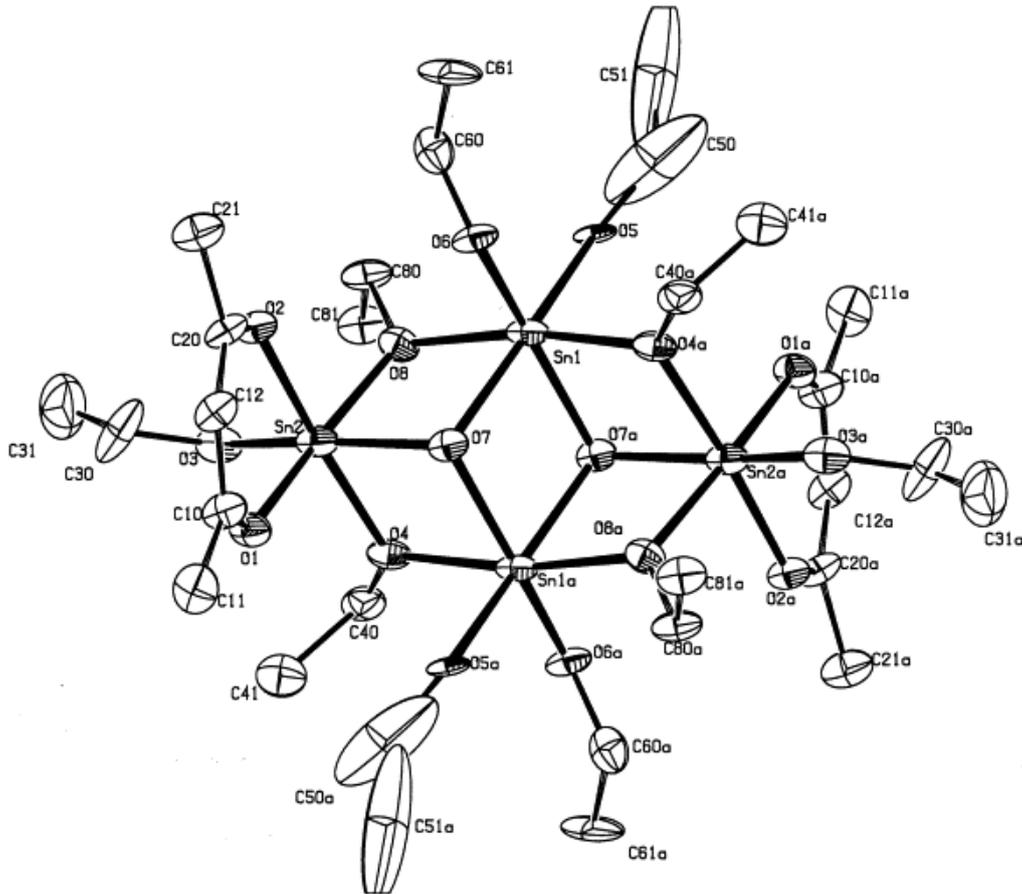


Abbildung 40. Formeleinheit von Sn₄(μ_3 -O)₂(μ_2 -OEt)₄(OEt)₆(η^2 -acac)₂; Abbildung übernommen aus ^[93].

Das entstandene Clusteranion der Titelverbindung ist dem hoch reduzierendem Reaktionsmedium zuzuschreiben. Gleichwohl kann nicht nachvollzogen werden, wie sich aus den offensichtlich ebenfalls in Lösung vorliegenden Tetraplumbid-Anionen ein solcher Cluster, bei dem die Pb–Pb-Bindungen aufgebrochen wurden, bilden konnte. Der Sauerstoff stammt wahrscheinlich aus Verunreinigungen der Edukte.

3.4.3 $\text{Rb}_4[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}] \cdot 26\text{NH}_3$

Auf eine Mischung von 150 mg (0.075 mmol) Rb_4Pb_9 , 75 mg (0.075 mmol) $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ und 25 mg (0.07 mmol) 2,2,2-crypt wurden ca. 30 mL Ammoniak aufkondensiert. Nach zweimonatiger Lagerung bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ hatten sich wenige dunkelrote, transparente Plättchen an der Glaswand des Schlenkrohrs gebildet. Einer der thermolabilen Kristalle wurde am IPDS vermessen.

Die Indizierung der während der Messung erfassten Reflexe ergab ein triklinisches Kristallsystem. Die Lösung der Struktur wurde in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Direkten Methoden des Programms SHELXS sowie mit charge-flipping in SUPERFLIP versucht. Zunächst konnten jeweils sechs Pb- und zwei Rb-Atome auf allgemeinen Lagen sowie ein Ni-Atom auf einer speziellen Position bestimmt und mit dem Programm SHELXL anisotrop verfeinert werden. Da die Rubidium-Kationen nicht von den Blei-Atomen koordiniert werden (Abstände Rb–Pb $>5\text{ \AA}$), muss angenommen werden, dass Rubidium entweder von einem Kryptand-Molekül oder von Ammoniakmolekülen umgeben ist, da „freie“ Rb-Kationen sicher nicht auftreten können. Während keine Kryptand-Moleküle gefunden wurden, gelang die anisotrope Verfeinerung von insgesamt 13 Stickstoff-Atomen in charakteristischen Rb–NH₃-Abständen zwischen ca. 2.8 \AA und 3.9 \AA . Die auch nach empirischer Absorptionskorrektur noch vorhandene Restelektronendichte befindet sich überwiegend im Abstand von 1.5 \AA um die Pb-Atome. Die Wasserstoffatome der NH₃-Moleküle wurden mit Hilfe von Reitermodellen (HFIX 137) in geometrisch sinnvollen Abständen konstruiert.

Tabelle 16 zeigt die Kenndaten der Einkristallanalyse. Die geringe Kristallqualität spiegelt sich in den schlechten Residualwerten wieder.

Summenformel	Rb ₄ NiPb ₁₂ N ₂₆ H ₇₈
molare Masse [g·mol ⁻¹]	3329.76
Kristallgröße [mm]	0.2×0.1×0.1
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter [Å] und [°]	
<i>a</i>	12.278(3)
<i>b</i>	16.091(3)
<i>c</i>	16.724(3)
α	69.78(3)
β	68.58(3)
γ	89.95(3)
Volumen [Å ³]	2856(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Dichte [g·cm ⁻³]	2.406
Absorptionskorrektur	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	20.559
<i>F</i> (000)	1730
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	6
φ -Inkrement [°]	1.0
θ -Bereich [°]	2.10–25.48
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	90.8
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	13628/4327
R_{int}	0.1071
Parameters/Restraints	134/0
R_1 ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1037, 0.2624
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.1291, 0.2812
Goof	1.123
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.891/–2.727

Tabelle 16. Kristallographische Daten von Rb₄[Ni@Pb₁₂] · 26NH₃.

Die asymmetrische Einheit von $\text{Rb}_4[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}] \cdot 26\text{NH}_3$ (**1**) besteht aus 2 Rb-, 6 Pb-, 0.5 Ni- und 13 N-Atomen. Durch Verdoppelung erhält man eine Formeleinheit. Die 12 Pb-Atome bilden ein Ikosaeder aus, in dessen Mitte sich ein Nickelatom auf einem Inversionszentrum befindet. Die Pb–Pb-Abstände des $[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{4-}$ -Clusters liegen im engen Bereich zwischen 3.808(7) Å und 3.905(4) Å und bilden damit einen sehr symmetrischen Ikosaeder aus, obwohl das einzig kristallographisch auferlegte Symmetriezentrum das Inversionszentrum in der Mitte ist. Das darauf liegende Ni-Atom ist zwischen 3.634 Å und 3.671 Å von den Pb-Atomen entfernt.

Rb(1) wird von sieben Ammoniakmolekülen in Abständen zwischen 2.881(4) Å und 3.580(4) Å koordiniert. Rb(2) ist ebenfalls von sieben NH_3 -Molekülen in Abständen von 3.210(9) Å und 3.966(3) Å umgeben. Die zwei N(10)-Atome koordinieren an je zwei symmetrieäquivalente Rb(2)-Atome, so dass sich ein zweikerniger $[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_{12}]^+$ -Komplex ausbildet. Abbildung 41 zeigt die Koordinationssphäre beider Alkalimetallkationen.

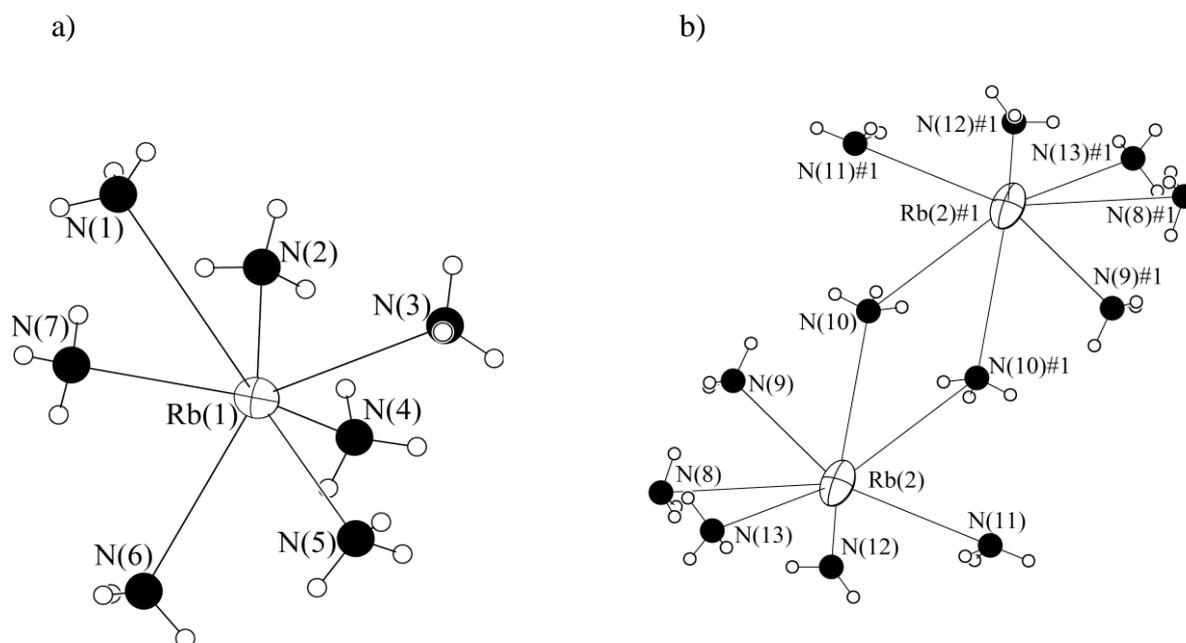


Abbildung 41. Rb-Koordinationssphäre in $\text{Rb}_4[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}] \cdot 26\text{NH}_3$; Rb–N-Abstände [Å]:

- a) Rb(1)–N(1)=2.881(5), Rb(1)–N(2)=3.275(3), Rb(1)–N(3)=3.136(4), Rb(1)–N(4)=3.580(4), Rb(1)–N(5)=3.367(1), Rb(1)–N(6)=3.205(5), Rb(1)–N(7)=3.226(4).
- b) Rb(2)–N(8)=3.856(4), Rb(2)–N(9)=3.210(9), Rb(2)–N(10)=3.955(5), Rb(2)–N(10)#1=3.952(6), Rb(2)–N(11)=3.888(1), Rb(2)–N(12)=3.966(3), Rb(2)–N(13)=3.541(7).

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

Rb-Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abbildung 42 zeigt einen Strukturausschnitt, bei dem ersichtlich wird, wie sich die $[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{4-}$ -Cluster entlang a hintereinander anordnen. Die einzelnen Cluster sind dabei über 10 \AA voneinander entfernt. Wechselwirkungen zwischen Anion-Clustern und kationischen Rb-Ammoniak-Komplexen gibt es nicht.

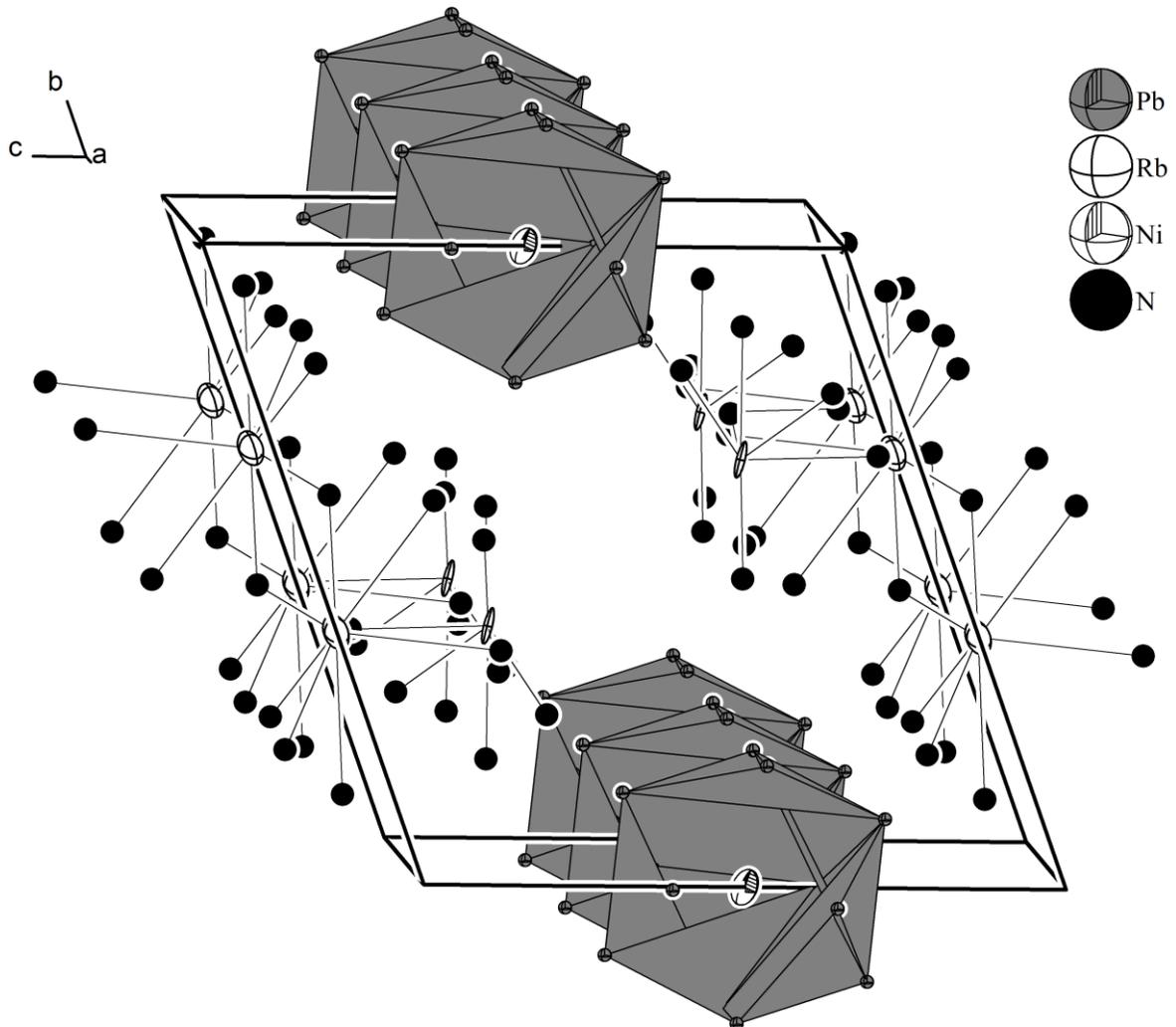


Abbildung 42. Strukturausschnitt von $\text{Rb}_4[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}] \cdot 26\text{NH}_3$;
Rb- und Ni-Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Diskussion

Die Pb–Pb- und Pb–Ni-Abstände des $[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{4-}$ -Anions sind mit Werten zwischen 3.808(7) Å und 3.905(4) Å bzw. 3.634(3) Å und 3.671(5) Å beträchtlich größer als vergleichbare Literaturwerte. So betragen die entsprechenden Werte für das von Eichhorn et al. beschriebene $[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ -Anion im Durchschnitt 3.078 Å für Pb–Pb-Abstände und 3.001 Å für Pb–Ni-Abstände^[83]. Dieses Anion wurde in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}] \cdot \text{en}$ (**2**) aus der Reaktion von K_4Pb_9 mit $\text{Ni}(\text{cod})_2$ in Ethylendiamin charakterisiert.

Abbildung 43 zeigt die beiden Clusteranionen im Vergleich. Die offensichtliche strukturelle Ähnlichkeit lässt sich auch kristallographisch untermauern. In beiden Anionen sitzt das Ni-Atom auf einem Inversionszentrum, durch welches aus den sechs Pb-Atomen der asymmetrischen Einheit der Pb_{12} -Ikosaeder erzeugt wird. Das aus **2** stammende Anion zeigt eine starke Orientierungsfehlordnung, die im Bild zur besseren Übersichtlichkeit nur schematisch dargestellt ist. **1** und **2** haben zwar unterschiedliche Kationen-Komplexe, kristallisieren aber beide in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Pb- bzw. Ni-Atome liegen, wie bereits erwähnt, auf den selben Wyckoff-Lagen.

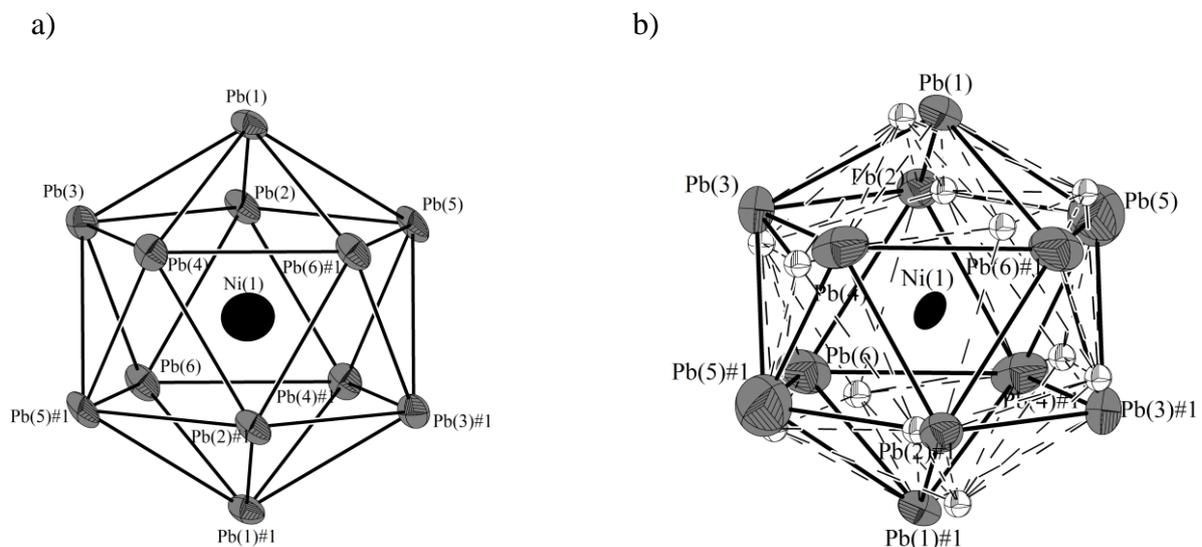


Abbildung 43.

- a) $[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{4-}$ aus $\text{Rb}_4[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}] \cdot 26\text{NH}_3$; ausgewählte Abstände [Å]:
 Pb(1)–Pb(2)=3.882(6), Pb(1)–Pb(3)=3.832(4), Pb(1)–Pb(4)=3.821(7), Pb(1)–Pb(5)=3.854(6),
 Pb(2)–Pb(3)=3.832(5), Pb(3)–Pb(4)=3.841(3), Pb(2)–Pb(5)=3.817(5), Pb(3)#1–Pb(5)=3.823(39),
 Pb(2)–Pb(6)=3.861(2), Pb(2)–Pb(4)#1=3.818(3), Pb(3)–Pb(6)=3.808(7), Pb(3)–Pb(5)#1=3.905(4),
 Pb(5)–Pb(3)#1=3.905(4), Pb(5)–Pb(4)#1=3.811(2).
- b) $[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ aus $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}] \cdot \text{en}$; die Pb-Splitpositionen sind nur als kleine weiße Kugeln angedeutet.

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1= $-x, -y, -z$,
 alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ein Vergleich der Bindungslängen von **2** mit den unter 3.5.1 bereits angesprochenen homologen Clusteranionen $[M@Pb_{12}]^{2-}$ mit $M=Pd, Pt^{[83]}$ zeigt eine hohe Folgerichtigkeit. Für die Pd- und Pt-zentrierten Blei-Cluster treten sehr ähnliche Pb–Metall-Abstände auf, während die Pb–Pb-Abstände über das größere Palladium (3.189 Å) bis hin zum Platin (3.216 Å) zunehmen. Im Gegensatz zur Nickel-Verbindung unterliegen die beiden schwereren Homologen keiner Fehlordnung und ließen sich, anders als **2**, zu guten Residualwerten verfeinern. Offenbar lässt sich die deutlich höhere Elektronendichte von Pd und Pt im Vergleich zum Nickel in der Mitte der sehr schweren Pb-Atome eindeutiger bestimmen.

Tabelle 17 zeigt eine Gegenüberstellung der gefundenen Abstände sowie die Varianzen. Ebenfalls enthalten sind die entsprechenden Abstände der literaturbekannten endohedralen $[Ir@Sn_{12}]^{3-}$ - bzw. $[Mn@Pb_{12}]^{3-}$ -Cluster, die im weiteren auch besprochen werden. Dabei zeigt sich in der niedrigen Varianz die hohe Symmetrie der $[M@T_{12}]^{x-}$ -Anionen. Auf die Sonderstellung von $[Mn@Pb_{12}]^{3-}$ wird im Folgenden eingegangen.

	T–Metall [Å]	σ^2 [$\cdot 10^{-3}$]	T–T[Å]	σ^2 [$\cdot 10^{-3}$]
$[Pt@Pb_{12}]^{2-}$	3.058	0.004	3.216	3.1
$[Pd@Pb_{12}]^{2-}$	3.033	1.1	3.189	0.33
$[Ni@Pb_{12}]^{2-}$	3.001	1.3	3.078	0.14
$[Ni@Pb_{12}]^{4-}$	3.652	0.232	3.841	1.4
$[Ir@Sn_{12}]^{3-}$	2.906	0.7	3.074	1.0
$[Mn@Pb_{12}]^{3-}$	3.063	23.67	3.223	26.6

Tabelle 17. Durchschnittliche Atomabstände endohedraler $[M@T_{12}]^{2/3-}$ -Cluster, T=Tetrel, Varianz der Abstände $\sigma^2 = [\sum_1^N (x_i - \bar{x})^2] / (N-1)$.

Ursache für die deutlich unterschiedlichen Bindungslängen bei $[Ni@Pb_{12}]^{4-}$ und $[Ni@Pb_{12}]^{2-}$ muss die elektronische Struktur der Cluster sein.

Beim $[Pb_{12}]^{2-}$ -Anion handelt es sich nach den Wade-Mingos-Regeln um einen *closo*-Cluster. Je vier Elektronen pro Pb-Atom sowie die zweifach negative Nettoladung des Käfigs ergeben eine Gesamtelektronenzahl von 50, die auf 25 Elektronenpaare verteilt sind. Da 12 exo-Elektronen-Paare an den Pb-Ecken lokalisiert sind, verbleiben 13 Gerüst-Elektronen-Paare,

die mit $n=12$ einen *closo*-Cluster ergeben, der 26 Gerüstelektronen hat. Daraus ergibt sich als Koordinationspolyeder ein Ikosaeder. Theoretische Rechnungen sagen sogar eine perfekt ikosaedrische Struktur für den $[\text{Pb}_{12}]^{2-}$ -Käfig voraus^[94].

Allerdings wurde ein $[\text{Pb}_{12}]^{2-}$ -Anion ohne interstitiell liegendes Atom bis heute nur in der Gasphase, nicht aber in Lösung oder im Kristall detektiert. Im Gegensatz dazu sind metallzentrierte $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ -Anionen aus Lösung in fester Phase charakterisiert worden. Dies legt den Schluss nahe, dass das interstitielle Metall-Atom einen Beitrag zur Cluster-Stabilität leistet.

Anhand der in den bekannten Kristallstrukturen vorhandenen $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Kationen kann eindeutig auf die Gegenladung der Anionen-Cluster geschlossen werden. So wurde die Reihe $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ mit $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ von Eichhorn allesamt als $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Salze isoliert. Dem entsprechend wurde für das Metallatom auf die Oxidationsstufe 0 geschlossen, da sonst die Elektroneutralität der Verbindung nicht „eingehalten“ werden kann. Ni, Pd und Pt haben also jeweils d^{10} -Konfiguration. Die dabei kristallographisch gefundene, nahezu perfekte Ikosaederstruktur der $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ wurde wiederum auch theoretisch bestätigt^[83]. DFT-Rechnungen von Eichhorn zeigen, dass sich die fünf d-Orbitale der Metall-Atome in den $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ -Anionen zu fünffach entarteten h_g -Orbitalen transformieren und damit zur Stabilität der Cluster beitragen^[83]. Derartige „closed-shell“-Spezies werden also nicht über direkte elektronische Beiträge durch die Metall(0)-Atome stabilisiert, wohl aber über ein „Bereitstellen“ von Orbitalen.

Analoge Ergebnisse präsentieren Fässler und Mitarbeiter bei dem 2010 veröffentlichten Clusteranion $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$, das in der Verbindung $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_3[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}] \cdot \text{tol}$ charakterisiert wurde^[95]. Da die gefundene Ikosaederstruktur wiederum für einen $[\text{closo-Sn}_{12}]^{2-}$ -Cluster spricht, wurde für das interstitielle Iridium-Atom eine Ladung von -1 postuliert. Die drei positiven Ladungen der $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Komplexe stützen dies ebenso wie die Tatsache, dass ein Ir^- -Anion, ebenso wie $\text{Ni}(0)$, $\text{Pd}(0)$ und $\text{Pt}(0)$, eine d^{10} -Konfiguration aufweist. DFT-Rechnungen hierzu bestätigen für $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ eine vergleichbare Bindungssituation zu $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$.

Die größten bisher bekannten Pb–Pb-Abstände endohedraler Cluster treten in der kürzlich publizierten Verbindung $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_3[\text{Mn}@\text{Pb}_{12}] \cdot 1.5\text{en}$ auf. In der fehlgeordneten Spezies $[\text{Mn}@\text{Pb}_{12}]^{3-}$ liegen Pb–Pb-Abstände im weiten Bereich zwischen 3.10 \AA und 3.75 \AA . Die Mn–Pb-Abstände variieren zwischen 2.94 \AA und 3.33 \AA . Damit reichen die jeweils längsten Abstände, zumindest die der interatomaren Blei-Abstände, vergleichsweise nahe an die oben

beschriebenen Abstände in $[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{4-}$ heran. Die Ikosaeder-Symmetrie wird aber nicht mehr erreicht, es liegt eine starke Verzerrung vor.

Zur Bestätigung der Bindungslängen sowie zur Analyse der elektronischen Bindungssituation wurden ausgiebige theoretische Rechnungen durchgeführt. Diese ergeben einen substantziellen Elektronentransfer des formal einfach negativ geladenen Mangans hin zu niedrig gelegenen Orbitalen des $[\text{Pb}_{12}]^{2-}$ -Käfigs. Da Mangan mit einer Formalladung von -1 eine d^8 -Konfiguration hat, ermöglicht eine Jahn-Teller-Verzerrung des Ikosaeders hin zur kristallographisch gefundenen D_{2h}/D_{3d} -Symmetrie eine Stabilisierung von 3 der 5 (aus den d-Orbitalen transformierten) h_g -Orbitalen. Damit einher geht auch eine Aufweitung des Pb_{12} -Gerüsts.

Da Mangan aber in Verbindungen vielmehr versucht eine halbgefüllte d-Schale mit d^5 anstatt einer d^{10} -Konfiguration zu erreichen, postuliert Goicoechea die Grenzformulierung $[\text{Mn}(\text{II})@\text{Pb}_{12}^{5-}]^{3-}$ mit sehr hoher Elektronendichte im Pb_{12} -Gerüst. Alternativ lässt sich der Cluster aber auch mit der Grenzformel $[\text{Mn}(-1)@\text{Pb}_{12}^{2-}]^{3-}$ formulieren. Die Spindichten berechnen sich zu $+3.21$ für Mn und -1.21 für den Pb_{12} -Käfig und liegen damit etwa in der Mitte der Werte, die sich für beide Grenzformulierungen ergeben.

Goicoechea vertritt die Meinung, dass der $[\text{Mn}@\text{Pb}_{12}]^{3-}$ -Cluster (mit 34 Gesamtelektronen) weniger als eine Elektronenmangel-Verbindung verstanden werden soll, der $2 e^-$ zum *closo*-Cluster ($36 e^-$ für $\text{Pb}_{12}^{2-} + d^{10}$ an Mn) fehlen, sondern vielmehr als ein elektronenreicher Komplex der $3 e^-$ mehr hat als ein *closo*- Pb_{12} -Cluster mit interstitiellem d^5 -Mn benötigt. Die drei zusätzlichen Elektronen sind teilweise auch über das Pb_{12} -Gerüst delokalisiert.

In jedem Fall handelt es sich aber um die erste „open-shell“-Spezies eines endohedralen Pb_{12} -Clusters bei dem es signifikante elektronische Wechselwirkungen zwischen Metall-Atom und Blei-Gerüst gibt.

Bei $\text{Rb}_4[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}] \cdot 26\text{NH}_3$ liegt nun ein bisher unbekanntes $[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{4-}$ -Anion vor. Der Cluster hat 2 Elektronen mehr als $[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$. Da es ein Ni^{2-} -Ion nicht gibt, müssen die zusätzlichen Elektronen in dem Pb_{12} -Gerüst stecken. Die oben angeführten Grenzformulierungen und Spindichte-Analysen von $[\text{Mn}@\text{Pb}_{12}]^{3-}$ zeigen, dass eine höhere Ladung als -2 für das Pb_{12} -Gerüst durchaus möglich ist. Außerdem lassen sich dadurch die deutlich höheren Pb–Pb-Abstände von $[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{4-}$ verstehen. Die zusätzlichen Elektronen sitzen in den $1g_g$ -Orbitalen mit hohem 6p-Charakter und damit nahe an den Pb-Atomen. Damit erhöhen sich die repulsiven Coulomb-Kräfte und das Blei-Gerüst dehnt sich aus. Die quasi nicht verzerrte

Ikosaeder-Struktur bleibt erhalten, weil mit Ni(0) weiterhin ein d^{10} -Atom interstitiell positioniert, das keinen elektronischen Beitrag zum Käfig leistet.

3.5 Metallorganische Komplexverbindungen

3.5.1 [K(2,2,2-crypt)][Mn(CO)₅] · 0.5NH₃

81 mg (0.1 mmol) der binären Phase K₄Ge₉ wurden mit 39 mg (0.1 mmol) Mn₂(CO)₁₀ und 38 mg (0.1 mmol) 2,2,2-crypt in der Glove-Box eingewogen. Anschließend wurden ca. 20 mL Ammoniak ins Schlenkrohr einkondensiert. Nach einmonatiger Lagerung bei –78 °C war die Lösung wie zu Beginn tiefrot und es konnten zahlreiche gelbe und orangefarbene Kristalle gefunden werden, die bei Orientierungsmessungen die gleiche Zellmetrik zeigten. Ein geeignetes Exemplar wurde einer vollständigen Einkristallstrukturanalyse unterzogen.

Die Strukturlösung erfolgte mit SUPERFLIP. Nach empirischer Absorptionskorrektur wurden die Auslenkungsparameter zur anisotropen Verfeinerung freigegeben. Alle H-Atome wurden mit geeigneten Reitermodellen geometrisch konstruiert.

Tabelle 18 zeigt die Kenndaten des Beugungsexperiments und dessen Auswertung.

Summenformel	KMnO ₁₁ N ₅ C ₂₃ H ₃₉
molare Masse [g·mol ⁻¹]	675.61
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	gelb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>
Zellparameter [Å] und [°]	
<i>a</i>	21.680(4)
<i>b</i>	11.967(2)
<i>c</i>	22.789(5)
α	90
β	91.93(3)
γ	90
Volumen [Å ³]	5909(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte [g·cm ⁻³]	1.398
Absorptionskorrektur	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.648
<i>F</i> (000)	2600
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	6
φ -Inkrement [°]	1.2
θ -Bereich [°]	1.95–25.51
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	96.7
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	32374/10608
<i>R</i> _{int}	0.0841
Parameters/Restraints	731/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0449, 0.0701
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.08320, 0.1147
Goof	0.910
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.583/–0.570

Tabelle 18. Kristallographische Daten von [K(2,2,2-crypt)][Mn(CO)₅] · 0.5NH₃.

Als anionische Komponente der Verbindung treten $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ -Anionen auf. Die kationische Komponente wird von zwei $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Komplexen gebildet, wobei das Ammoniakmolekül nur an ein Kalium-Kation koordiniert. Damit lässt sich die Titelverbindung genauer als $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})(\text{NH}_3)][\text{K}(2,2,2\text{-crypt})][\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ formulieren.

In der reduktiven Umgebung kam es zur typischen Reaktion des Manganpentacarbonyl-Dimers, der heterolytischen bzw. reduktiven Spaltung der Mn–Mn-Bindung mit anschließender Bildung des Manganpentacarbonyl-Anions.

Die zwei symmetrieunabhängigen $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ -Komplexe sind in Abbildung 44 gezeigt.

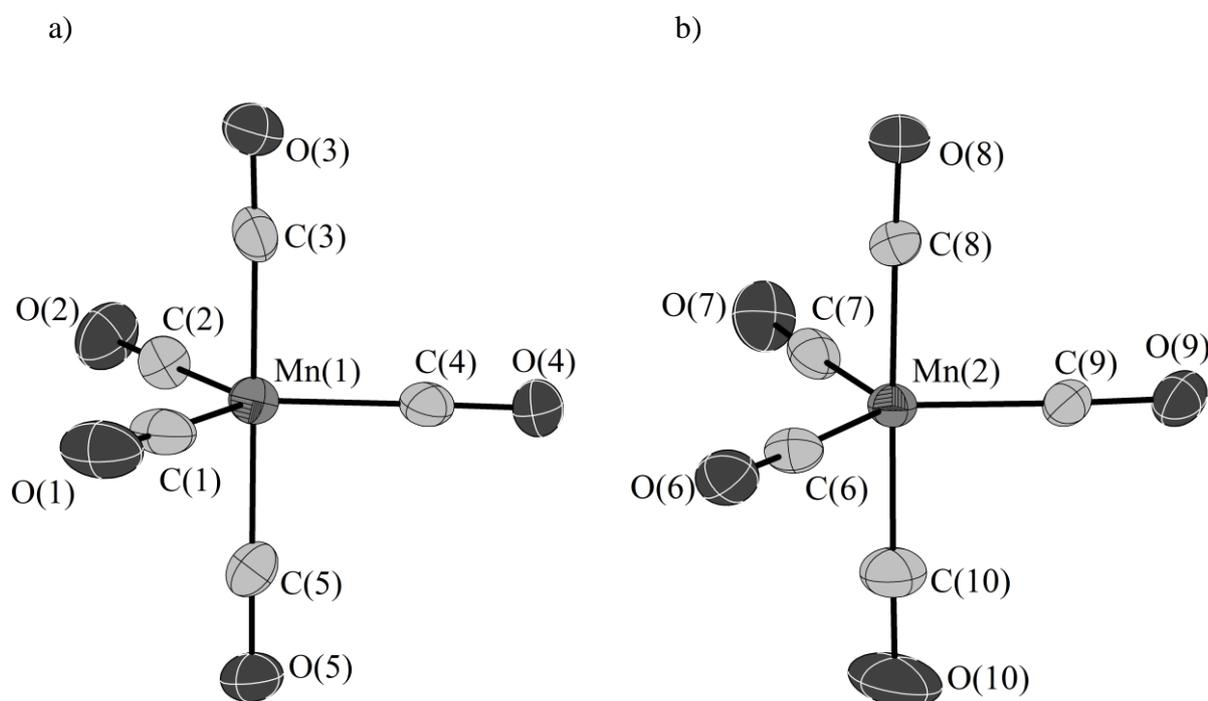


Abbildung 44. $[\text{Mn}(1)(\text{CO})_5]^-$ -Anionen in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})][\text{Mn}(\text{CO})_5] \cdot 0.5\text{NH}_3$; Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]:
a) $[\text{Mn}(1)(\text{CO})_5]^-$

$\text{Mn}(1)\text{-C}(1)=1.819(6)$, $\text{Mn}(1)\text{-C}(2)=1.796(4)$, $\text{Mn}(1)\text{-C}(3)=1.820(5)$, $\text{Mn}(1)\text{-C}(4)=1.811(5)$,

$\text{Mn}(1)\text{-C}(5)=1.820(5)$, $\text{C}(1)\text{-Mn}(1)\text{-C}(2)=117.31(2)$, $\text{C}(2)\text{-Mn}(1)\text{-C}(3)=91.99(2)$,

$\text{C}(3)\text{-Mn}(1)\text{-C}(4)=88.46(2)$, $\text{C}(4)\text{-Mn}(1)\text{-C}(5)=91.82(2)$, $\text{C}(1)\text{-Mn}(1)\text{-C}(2)=87.10(3)$.

b) $[\text{Mn}(2)(\text{CO})_5]^-$

$\text{Mn}(2)\text{-C}(6)=1.808(5)$, $\text{Mn}(2)\text{-C}(7)=1.791(6)$, $\text{Mn}(2)\text{-C}(8)=1.805(4)$, $\text{Mn}(2)\text{-C}(9)=1.804(6)$,

$\text{Mn}(2)\text{-C}(10)=1.822(5)$, $\text{C}(6)\text{-Mn}(2)\text{-C}(7)=118.70(2)$, $\text{C}(7)\text{-Mn}(2)\text{-C}(8)=92.24(2)$,

$\text{C}(8)\text{-Mn}(2)\text{-C}(9)=90.11(2)$, $\text{C}(9)\text{-Mn}(2)\text{-C}(10)=88.75(2)$, $\text{C}(10)\text{-Mn}(2)\text{-C}(6)=88.51(20)$.

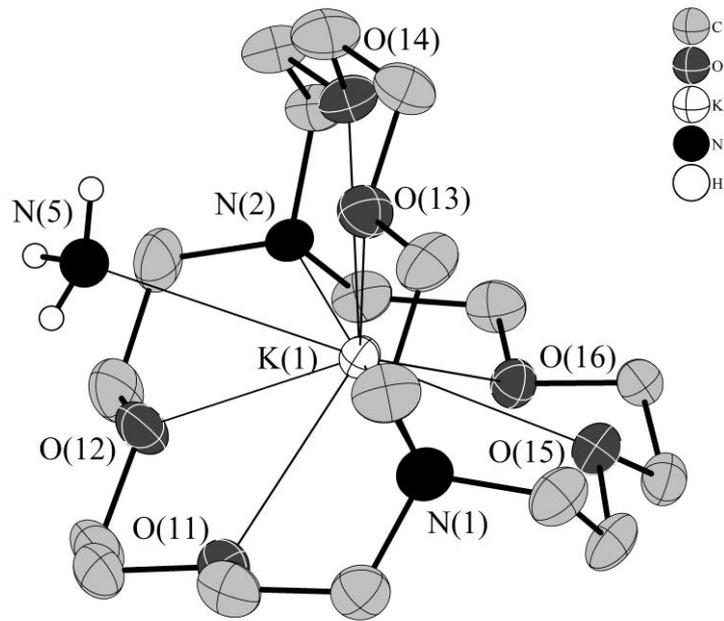
Alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Anhand der Winkel ist deutlich zu erkennen, dass sich in beiden Fällen eine leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Umgebung für die Mangan-Atome ergibt. Dies ist die häufigste Koordination für Mangan in $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ -Anionen, die z.B. auch in $[\text{Ni}(\text{phen})_3[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2]^{[96]}$ auftritt. Allerdings ist auch die quadratisch pyramidale Umgebung für Mangan, z.B. in $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Mn}(\text{CO})_5]^{[97]}$, bekannt.

Als Kationen treten zwei $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Komplexe auf, von denen nur K(1) zusätzlich zu den sechs O- und den zwei N-Atomen des Kryptand-Moleküls noch vom Ammoniakmolekül N(5) im Abstand von 3.320(1) Å koordiniert wird (siehe Abbildung 45.a).

Die K–O- bzw. K–N-Abstände sind in beiden symmetrieunabhängigen Kryptand-Molekülen sehr ähnlich und liegen zwischen 2.787(7) Å und 2.869(1) Å bzw. 2.892(3) Å und 2.998(3) Å. Abbildung 45.b zeigt, wie sich die diskreten Anionen und Kationen entlang der *c*-Achse anordnen.

a)



b)

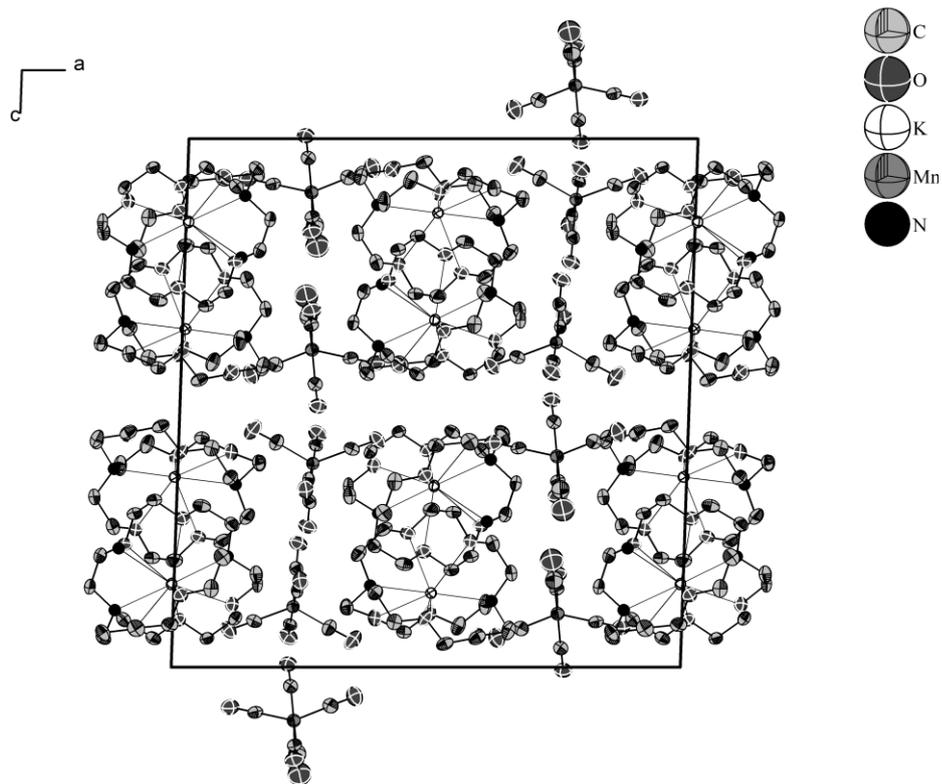


Abbildung 45. a) $[\text{K}(1)(2,2,2\text{-crypt})(\text{NH}_3)]^+$ -Komplex in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})][\text{Mn}(\text{CO})_5] \cdot 0.5\text{NH}_3$;

H-Atome nur an N(5) gezeigt.

b) Strukturausschnitt von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})][\text{Mn}(\text{CO})_5] \cdot 0.5\text{NH}_3$;

keine H-Atome gezeigt, Projektion auf ac -Ebene.

Alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.5.2 Reduktionsprodukte von $\text{Fe}(\text{COT})(\text{CO})_3$

Bei der Umsetzung von K_4Ge_9 mit $\text{Fe}(\text{COT})(\text{CO})_3$ in Ethylendiamin gelangen Jose Goicoechea und Binbin Zhou neben der Darstellung des $[\text{Ge}_8\text{Fe}(\text{CO})_3]^{3-}$ -Anions auch die Isolierung und Charakterisierung der Verbindung $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})][\text{Fe}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_3]$ [68].

Das metallorganische Anion $[\text{Fe}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_3]^-$ entsteht durch eine Einelektronenreduktion des Eduktkomplexes. In EPR-Messungen konnte Goicoechea den radikalischen Charakter des Liganden nachweisen. Bis dahin waren nur sehr wenige metallorganische Spezies bekannt, bei denen einem COT-Liganden ein radikalischer Charakter zugeschrieben wird. Als Beispiel sei $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PR}_2)(\text{COT})]$ ($\text{R} = \textit{i}\text{Pr}, \textit{t}\text{Bu}$) [98] genannt. In diesen Verbindungen zeigt die (C_8H_8) -Einheit allerdings eine planare Anordnung.

Daraufhin wurde Kalium mit $\text{Fe}(\text{COT})(\text{CO})_3$ und 2,2,2-crypt in Dimethylformamid umgesetzt und Kristalle der Zusammensetzung $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Fe}_2(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{16}\text{H}_{16})(\text{CO})_6]_2$ konnten erhalten werden. Dabei handelt es sich vermutlich um das Produkt aus der Dimerisierung zweier oben angesprochener Radikalanionen zum Dianion, wobei eine klare Zuordnung der negativen Ladung nicht möglich ist. Das Radikal selbst konnte nicht reproduziert werden.

Beide von Goicoechea charakterisierten Spezies, also sowohl Radikal- als auch Dianion, zeigen dabei eine deutliche Verzerrung des COT-Liganden sowie unterschiedliche C–C-Bindungslängen, die zwischen 1.275(5) Å und 1.562(5) Å für das Radikal und zwischen 1.334(3) Å und 1.532(2) Å für das Dianion liegen. Diese unterschiedlichen Längen werden einer Einelektronen-Reduktion der COT-Liganden zugeschrieben. Dies ist durchaus plausibel, zumal durch die einfach positiv geladenen $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Komplexe die negative Ladung(en) der Fe-Spezies „vorgegeben“ ist. Eine Reduktion zum planaren, aromatischen $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ konnte nicht beobachtet werden.

Im Rahmen von Umsetzungen nonagermanidhaltiger Festkörperphasen mit $\text{Fe}(\text{COT})(\text{CO})_3$ in flüssigem Ammoniak konnten nun eine Verbindung, die vermeintlich das Radikal, sowie zwei Verbindungen, die das Dianion enthalten, charakterisiert werden.

3.5.2.1 [K(2,2,2-crypt)][Fe(C₈H₈)(CO)₂(CONH₂)]

In ein mit 83 mg (0.1 mmol) K₄Ge₉, 25 mg (0.1 mmol) Fe(COT)(CO)₃ und 38 mg (0.1 mmol) 2,2,2-crypt gefülltes Schlenkrohr wurden 20 mL Ammoniak kondensiert. Die Lösung verfärbte sich zunächst gelb. Nach sechs Monaten Lagerung bei −38 °C war die Lösung klar orange und es konnten zahlreiche rote Kristalle isoliert werden. Davon wurde einer am IPDS vermessen. Die Indizierung der gesammelten Daten ergab eine monokline Elementarzelle. Die Strukturlösung erfolgte in der Raumgruppe *P*2₁/*c*. Die H-Atome des Kryptand-Moleküls wurden in geometrisch sinnvollen Abständen konstruiert (HFIX), die des C₈H₈-Liganden und der NH₂-Gruppe wurden der Differenzfouriersynthese entnommen und frei verfeinert.

Tabelle 19 zeigt die kristallographischen Daten der Titelverbindung.

Summenformel	$\text{KFeO}_9\text{N}_3\text{C}_{29}\text{H}_{46}$
molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	675.61
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellparameter [Å] und [°]	
a	10.829(2)
b	18.468(4)
c	16.456(3)
α	90
β	92.80(3)
γ	90
Volumen [Å ³]	3287(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.365
Absorptionskorrektur	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.639
$F(000)$	1432
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	11
φ -Inkrement [°]	1.2
θ -Bereich [°]	2.21–25.45
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	83.8
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	4812/3269
R_{int}	0.0734
Parameters/Restraints	438/0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0451, 0.0677
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0923, 0.1482
Goof	0.889
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.220/−0.168

Tabelle 19. Kristallographische Daten von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})][\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)]$.

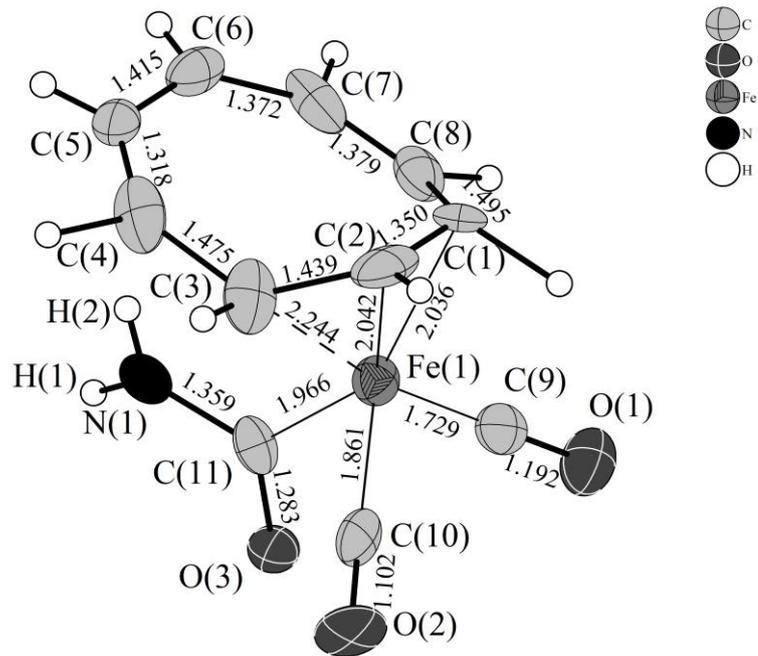
Eine Formeleinheit der Verbindung baut sich aus einer $[\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)]^-$ -Einheit und einem $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Komplex auf. Der in Abbildung 46.a gezeigte metallorganische Komplex weist dabei einige Besonderheiten auf.

So wurde einer der drei im Edukt-Komplex vorhandenen Carbonyl-Liganden zu einem CONH_2 -Liganden, also einem primären Carbonsäureamid „erweitert“. Die C–N- und C–O-Abstände liegen mit Werten von 1.359(2) bzw. 1.283(2) Å im literaturbekannten Bereich für primäre Carbonsäureamide^[99]. Zwischen dem H(1)-Atom der Amidgruppe und dem symmetrieäquivalenten Carbonyl-Sauerstoff O(3) eines zweiten Anions bildet sich eine Wasserstoffbrückenbindung aus, wobei $d(\text{H}\cdots\text{O})$ gleich 2.13(7) Å ist, der $d(\text{D}\cdots\text{O})$ -Abstand beträgt 2.967(8) Å und der dazugehörige (D–H \cdots O)-Winkel liegt bei 155(1)°.

Die η^3 -Koordination zwischen dem C_8H_8 -Ligand und Eisen ist im Vergleich zum Edukt-Komplex aufgeweitet. Der Fe–C(3)-Abstand ist mit 2.249(8) Å auf jeden Fall deutlich größer als die Fe–C(1)- und Fe–C(2)-Abstände mit 2.034(1) Å bzw. 2.043(1) Å. Außerdem ist der Ring augenscheinlich nicht planar und die interatomaren C–C-Abstände variieren deutlich. Die Bindungslängen lassen auf teilweise allylischen Charakter schließen. Die deutlich längeren, benachbarten Abstände C(2)–C(3) und C(3)–C(4) zeugen aber auch vom Verlust der konjugierten Doppelbindungen des COT-Liganden. Die Bindungslängen des neutralen, wannenförmigen C_8H_8 -Moleküls liegen bei 1.333 Å für Doppelbindungen und 1.470 Å für Einfachbindungen^[100].

Eine mögliche Einelektronen-Reduktion, wie sie von Goicoechea für die Verbindung $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})][\text{Fe}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_3]$ vorgeschlagen wird (siehe 3.5.2), ist auch hier denkbar, zumal die entsprechenden Bindungslängen ähnlich sind. Damit würde es sich also um ein Radikal-Anion handeln. Abbildung 46.b zeigt Bindungslängen des von Goicoechea veröffentlichten Anions zum Vergleich mit der Titelverbindung.

a)



b)

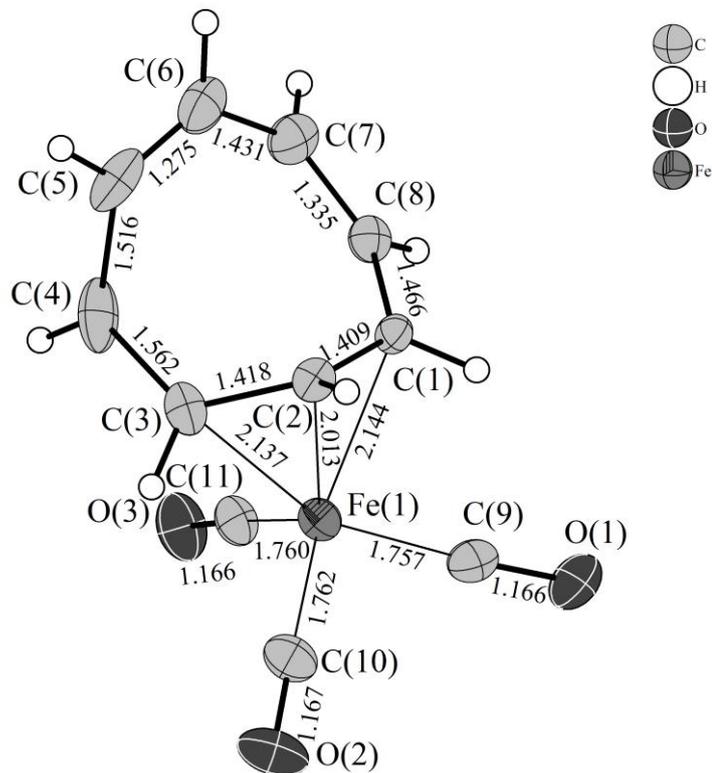


Abbildung 46. a) $[\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)]^-$ -Anion in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})][\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)]$.

b) $[\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_3]^-$ -Anion in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})][\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_3]$.

Bindungslängen in \AA im Bild angegeben, alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Als Kation der Titelverbindung tritt ein K^+ -Ion auf, das in der Mitte eines Kryptand-Moleküls sitzt und dabei von sechs O-Atomen (Abstände 2.800(6) Å bis 2.885(5) Å) und zwei N-Atomen in Abständen von 3.002(1) Å bzw. 3.011(1) Å koordiniert wird. Zwischen Anion und Kation besteht keine Wechselwirkung. Im in Abbildung 47 gezeigten Strukturausschnitt ist die Dimerisierung von jeweils zwei $[Fe(C_8H_8)(CO)_2(CONH_2)]^-$ -Anionen durch die bereits besprochenen Wasserstoffbrückenbindungen zu sehen.

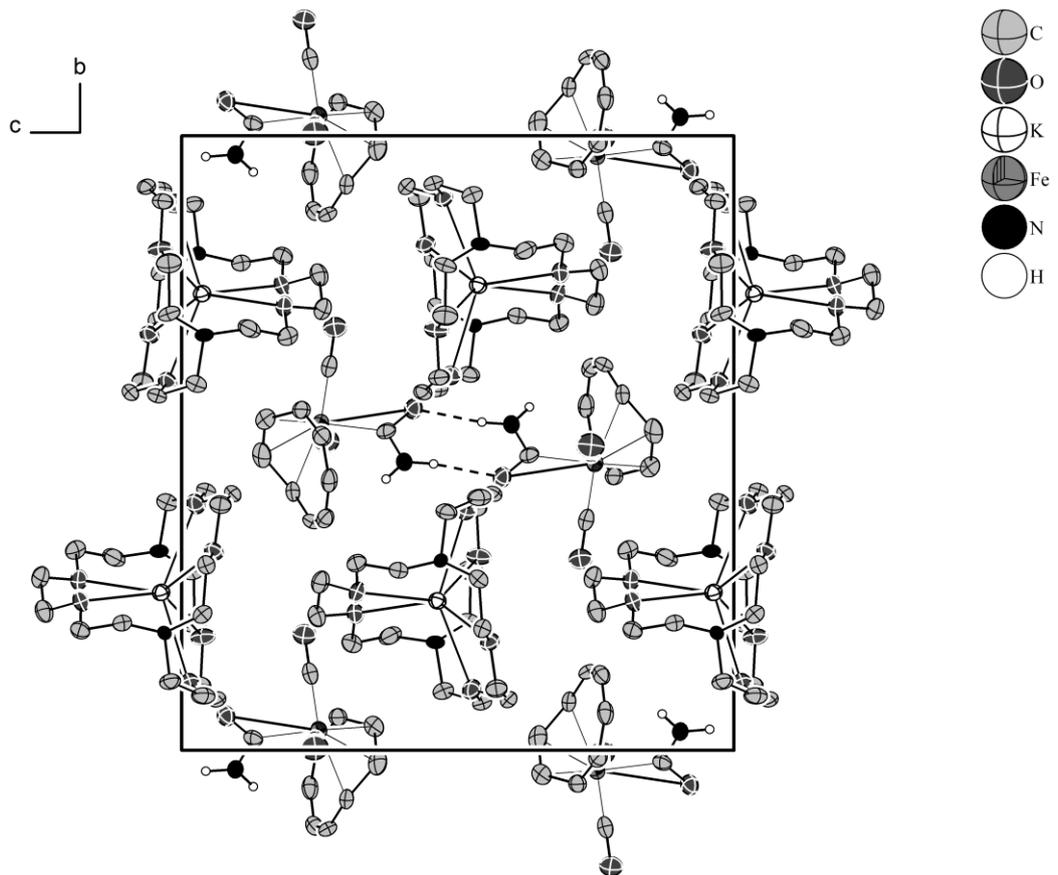


Abbildung 47. Strukturausschnitt von $[K(2,2,2\text{-crypt})][Fe(C_8H_8)(CO)_2(CONH_2)]$;

Projektion auf bc -Ebene, nur Amid-H-Atome gezeigt, alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.5.2.2 $[\text{Cs}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Fe}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{16})(\text{CO})_6] \cdot 4\text{NH}_3$ und $[\text{Cs}_2(18\text{Krone6})_3]_2[\text{Fe}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{16})(\text{CO})_6]$

$[\text{Cs}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Fe}_2(\eta^3\text{-C}_{16}\text{H}_{16})(\text{CO})_6] \cdot 4\text{NH}_3$ (**1**) wurde in Form roter Kristalle charakterisiert. Dazu wurden zunächst 64 mg (0.1 mmol) $\text{Rb}_2\text{Cs}_2\text{Ge}_9$ gemeinsam mit 25 mg (0.1 mmol) $\text{Fe}(\text{COT})(\text{CO})_3$ und 26 mg (0.1 mmol) 18Krone6 in ein Schlenkgefäß eingewogen. Beim Einkondensieren von 30 mL Ammoniak färbte sich die Lösung rot. Nach dreimonatiger Lagerung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ waren an der Gefäßwand thermolabile Kristalle gewachsen. Ein geeignet erscheinendes Exemplar wurde am IPDS vermessen. Die Struktur wurde mit SUPERFLIP gelöst und alle Nichtwasserstoffatome wurden mit dem Programm SHELXL anisotrop verfeinert. Die H-Atome des Kryptand-Moleküls und der Ammoniakmoleküle wurden mit Reitermodellen konstruiert, die des C_8H_8 -Liganden wurden der Differenzfouriersynthese entnommen und unter Verwendung von Abstandsrestraints verfeinert.

$[\text{Cs}_2(18\text{Krone6})_3][\text{Fe}_2(\eta^3\text{-C}_{16}\text{H}_{16})(\text{CO})_6]$ (**2**) wurde aus dem analogen Ansatz mit 27 mg (0.1 mmol) 18Krone6 statt 2,2,2-crypt gewonnen. Aus der roten Lösung konnten nach vier Monaten bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ rote Kristalle isoliert werden. Die Struktur wurde mit SUPERFLIP und SHELXL berechnet, die Absorptionskorrektur erfolgte auch hier empirisch. Die Kronenether-H-Atome wurden wiederum geometrisch konstruiert, die des C_8H_8 -Liganden aus der Fourierkarte entnommen und diesmal frei verfeinert.

Tabelle 20 zeigt Kristall-, Lösungs-, und Verfeinerungsdaten beider Verbindungen.

Summenformel	Cs ₂ Fe ₂ O ₁₈ N ₈ C ₅₈ H ₁₀₀	Cs ₂ Fe ₂ O ₂₄ C ₅₈ H ₈₈
molare Masse [g·mol ⁻¹]	1573.31	1633.31
Kristallgröße [mm]	0.2×0.2×0.2	0.2×0.2×0.2
Kristallfarbe	rot	rot
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Zellparameter [Å] und [°]		
<i>a</i>	11.622(2)	11.132(2)
<i>b</i>	21.967(4)	12.353(3)
<i>c</i>	16.111(6)	12.636(3)
α	90	99.94(3)
β	117.42(2)	103.06(3)
γ	90	92.61(3)
Volumen [Å ³]	3649.6(2)	1660.7(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	2
Dichte [g·cm ⁻³]	1.408	1.538
Absorptionskorrektur	DELrefABS	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.446	1.593
<i>F</i> (000)	1564	780
Detektorabstand [mm]	70	70
Belichtungszeit [min]	8	7
φ -Inkrement [°]	1	1
θ -Bereich [°]	2.05–25.42	2.15–25.53
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	87.9	92.9
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	12168/5897	21167/5762
<i>R</i> _{int}	0.0803	0.1438
Parameters/Restraints	415/0	381/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0662, 0.1508	0.0796, 0.1346
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1168, 0.1670	0.1532, 0.1519
Goof	0.889	1.037
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.779/–0.586	1.139/–0.681

Tabelle 20. Kristallographische Daten von [Cs(2,2,2-crypt)]₂[Fe₂(η^3 -C₁₆H₁₆)(CO)₆] · 4NH₃ und [Cs₂(18Krone6)₃][Fe₂(η^3 -C₁₆H₁₆)(CO)₆].

Beide Verbindungen enthalten mit $[\text{Fe}_2(\eta^3\text{-C}_{16}\text{H}_{16})(\text{CO})_6]^{2-}$ das selbe Dianion wie das von Goicoechea in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Fe}_2(\eta^3\text{-C}_{16}\text{H}_{16})(\text{CO})_6]_2$ (**3**) bereits beschriebene (vgl. 3.5.2). Abbildung 48 zeigt exemplarisch das Anion der Kronenether-Verbindung. Alle drei Dianionen werden durch Inversion des asymmetrischen „Monomers“ generiert. Das zugehörige Zentrum liegt in der Mitte der verknüpfenden C(8)–C(8)#1-Bindung.

Tabelle 21 vergleicht alle relevanten Bindungslängen von **1**, **2** und **3**. Die Benennung folgt Abbildung 48.

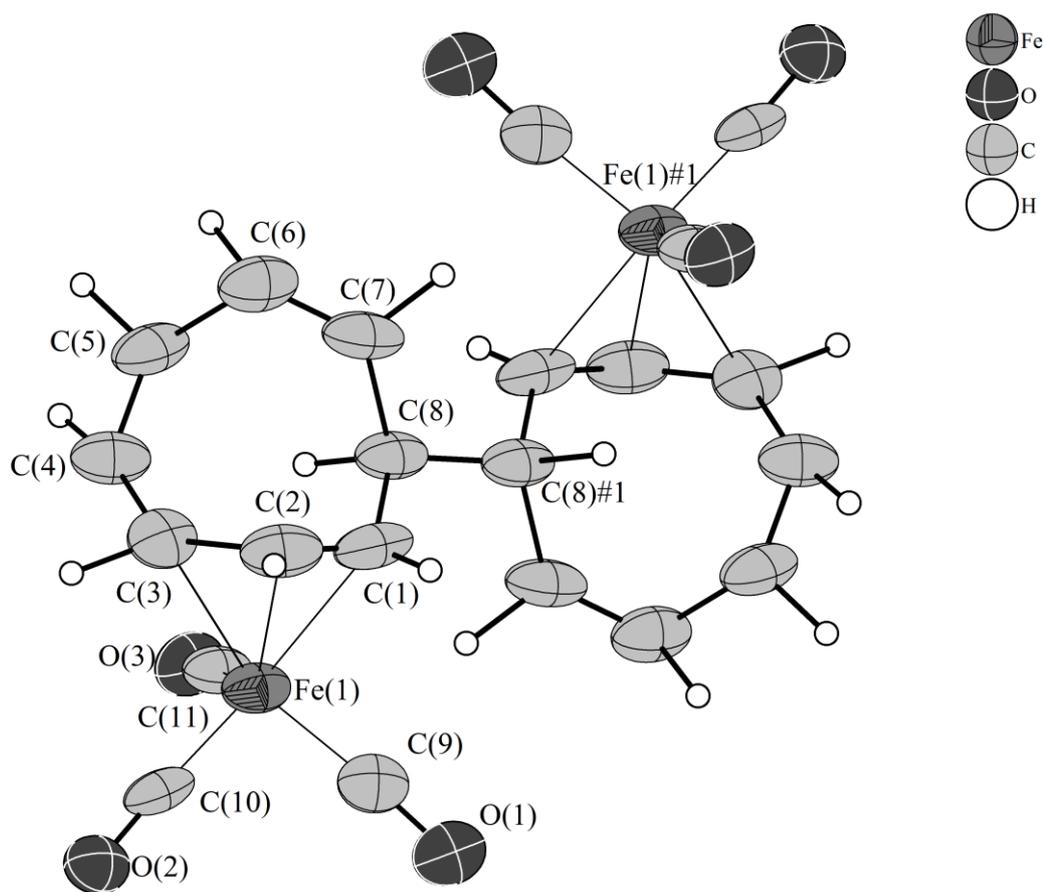


Abbildung 48. $[\text{Fe}_2(\eta^3\text{-C}_{16}\text{H}_{16})(\text{CO})_6]^{2-}$ aus $[\text{Cs}_2(18\text{Krone}6)_3][\text{Fe}_2(\eta^3\text{-C}_{16}\text{H}_{16})(\text{CO})_6]$;

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

Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bindungslängen [Å]	1	2	3
Fe(1)–C(1)	2.129(4)	2.116(2)	2.126(2)
Fe(1)–C(2)	2.049(3)	2.036(2)	2.016(2)
Fe(1)–C(3)	2.169(3)	2.123(3)	2.137(2)
Fe(1)–C(9)	1.722(3)	1.746(2)	1.759(2)
Fe(1)–C(10)	1.772(1)	1.743(1)	1.763(2)
Fe(1)–C(11)	1.778(2)	1.767(2)	1.754(2)
C(9)–O(1)	1.180(2)	1.188(2)	1.176(2)
C(10)–O(2)	1.183(1)	1.190(1)	1.167(2)
C(11)–O(3)	1.161(1)	1.169(2)	1.170(2)
C(1)–C(2)	1.411(2)	1.480(3)	1.429(2)
C(2)–C(3)	1.448(4)	1.360(3)	1.417(3)
C(3)–C(4)	1.489(2)	1.610(3)	1.472(3)
C(4)–C(5)	1.377(2)	1.292(3)	1.341(3)
C(5)–C(6)	1.483(3)	1.487(3)	1.463(3)
C(6)–C(7)	1.334(3)	1.448(3)	1.334(3)
C(7)–C(8)	1.520(2)	1.505(3)	1.512(3)
C(8)–C(1)	1.566(2)	1.519(3)	1.532(2)
C(8)–C(8)#1	1.559(3)	1.585(3)	1.544(3)

Tabelle 21. Bindungslängen [Å] in **1**, **2** und **3**.

Die Bindungslängen von Eisen zum Ringsystem sind sehr ähnlich, was zur Annahme einer gleichartigen η^3 -Koordination berechtigt. Die leicht unterschiedlich langen C–O-Abstände liegen allesamt im bekannten Bereich für terminal gebundene CO-Liganden^[101]. Bei den C–C-Bindungslängen sind in allen drei Anionen die gleichen Tendenzen zu sehen, d.h. die Bindungen mit Doppelbindungs- bzw. Einfachbindungscharakter liegen zwischen den gleichen Kohlenstoff-Atomen. Eine genaue Lokalisierung der negativen Ladung kann nicht erfolgen.

Die kationische Komponente von Verbindung **1** ist ein nicht gezeigter [Cs(2,2,2-crypt)]⁺-Komplex. Beide symmetrieunabhängigen NH₃-Moleküle zeigen keine Wechselwirkung. Anion und Kation liegen also in der Verbindung isoliert vor.

Als Kation der Verbindung **2** tritt der in Abbildung 49.a gezeigte Tripeldecker $[\text{Cs}_2(18\text{Krone}6)_3]^{2+}$ -Komplex auf. Es handelt es sich um einen selten auftretenden Multi-decker-Komplex. 1999 wurde $[\text{Cs}_n(18\text{Krone}6)_3]^{n+}$ für $n=2$ und 3 als Gegenion zu Iodocuprat-Clustern beschrieben^[102].

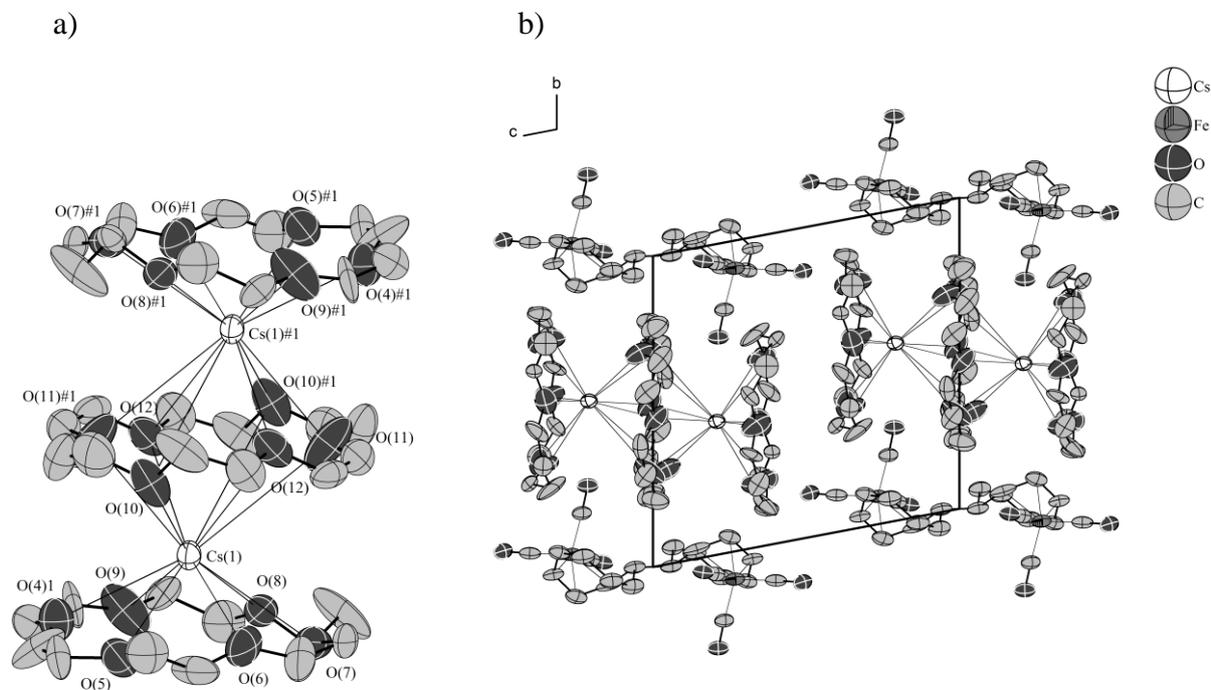


Abbildung 49. a) $[\text{Cs}_2(18\text{Krone}6)_3]^{2+}$ -Komplex in $[\text{Cs}_2(18\text{Krone}6)_3][\text{Fe}_2(\eta^3\text{-C}_{16}\text{H}_{16})(\text{CO})_6]$;

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

b) Strukturausschnitt von $[\text{Cs}_2(18\text{Krone}6)_3][\text{Fe}_2(\eta^3\text{-C}_{16}\text{H}_{16})(\text{CO})_6]$; Projektion auf bc -Ebene.

keine H-Atome gezeigt; alle Ellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Cs(1) wird jeweils von zwölf O-Atomen in Abständen von 3.257(5) bis 4.349(1) Å koordiniert und ist damit sterisch und elektronisch abgeschirmt. Zwischen kationischen Tripeldecker-Komplex und Dianion besteht keine Wechselwirkung. Abbildung 49.b zeigt, wie sich die beiden Struktur motive anordnen.

3.5.3 $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph})]^-$

3.5.3.1 $[\text{K}(\text{18Krone6})][\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph})] \cdot 3.5\text{NH}_3$

157 mg (0.16 mmol) KPb wurden gemeinsam mit 110 mg (0.17 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ und 50 mg (0.19 mmol) 18Krone6 in ein Schlenkgefäß eingewogen. Nach Einkondensieren von ca. 30 mL Ammoniak und einmonatiger Lagerzeit in der Tiefkühltruhe bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ hatten sich orangefarbene Kristalle gebildet, von denen einer am IPDS vermessen wurde. Die Indizierung der während der Messung aufgenommenen Reflexe ergab eine trikline Zellmetrik, das Programm XPREP schlug die Raumgruppe $P\bar{1}$ vor.

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SUPERFLIP, die Verfeinerung mit SHELXL. Abgesehen von einem Stickstoffatom liegen alle Atomen auf allgemeinen Lagen. Nach anisotroper Verfeinerung aller Schwertome wurden die Koordinaten der H-Atome der Kronenether-Kohlenstoffatome sowie der drei allgemein liegenden N-Atome aus der Fourierkarte entnommen und frei verfeinert. Am auf dem Inversionszentrum liegenden N-Atom wurden keine H-Atome platziert, dafür wurde die Summenformel und molare Masse der Titelverbindung nachträglich angepasst. Tabelle 22 fasst die kristallographischen Daten zusammen.

Summenformel	$\text{KNiPO}_8\text{N}_{3.5}\text{C}_{38}\text{H}_{56}$
molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	818.62
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	orange
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter [Å] und [°]	
a	10.892(2)
b	13.629(3)
c	16.060(3)
α	68.35(3)
β	74.51(3)
γ	75.44(3)
Volumen [Å ³]	2104.1(7)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.289
Absorptionskorrektur	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.650
$F(000)$	863
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	8
φ -Inkrement [°]	1.0
θ -Bereich [°]	1.97–25.52
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	92.5
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	22378/7275
R_{int}	0.0621
Parameters/Restraints	646/0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0518, 0.1141
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0804, 0.1235
Goof	0.962
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.490/−0.581

Tabelle 22. Kristallographische Daten von $[\text{K}(18\text{Krone}6)][\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph})] \cdot 3.5\text{NH}_3$.

Abbildung 48 zeigt die asymmetrische Einheit der Verbindung, die gleichzeitig eine Formeleinheit ist und zweimal in der Elementarzelle enthalten ist.

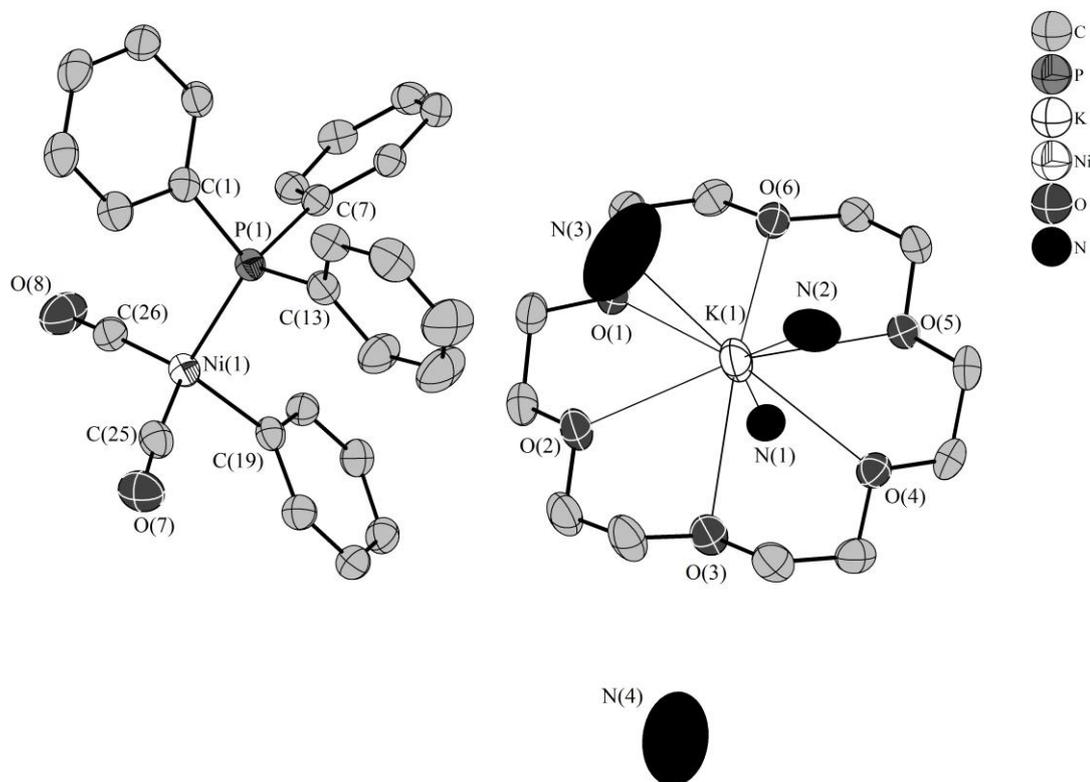


Abbildung 50. Asymmetrische Einheit von $[\text{K}(\text{18Krone6})][\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph})] \cdot 3.5\text{NH}_3$; H-Atome nicht gezeigt, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Als Anion liegt der bisher unbekannte, einfach negativ geladene Nickel-Komplex $[\text{Ni}(\text{CO})_2\text{PPh}_3(\text{Ph})]^-$ vor. Eine Diskussion der Bindungslängen erfolgt unter 3.5.3.2.

Als Kation tritt der zweikernige $[\text{K}_2(\text{18Krone6})_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Komplex auf, der in Abbildung 51 dargestellt ist. Das K^+ -Kation wird von sechs Sauerstoffatomen in Abständen zwischen $2.793(3) \text{ \AA}$ und $2.943(3) \text{ \AA}$ koordiniert, aus der Mitte der von den O-Atomen aufgespannten Ebene ist es um 0.85 \AA herausgerückt. Außerdem hat es in Abständen von $2.891(2) \text{ \AA}$ und $3.036(3) \text{ \AA}$ Kontakte zu den zwei endständigen Stickstoffatomen N(2) und N(3). Das sich auf einem Inversionszentrum befindliche N(1)-Atom liegt $3.036(3) \text{ \AA}$ von den beiden symmetrieäquivalenten K^+ -Kationen entfernt und verknüpft damit die $[\text{K}(\text{18Krone6})]^+$ -Komplexe.

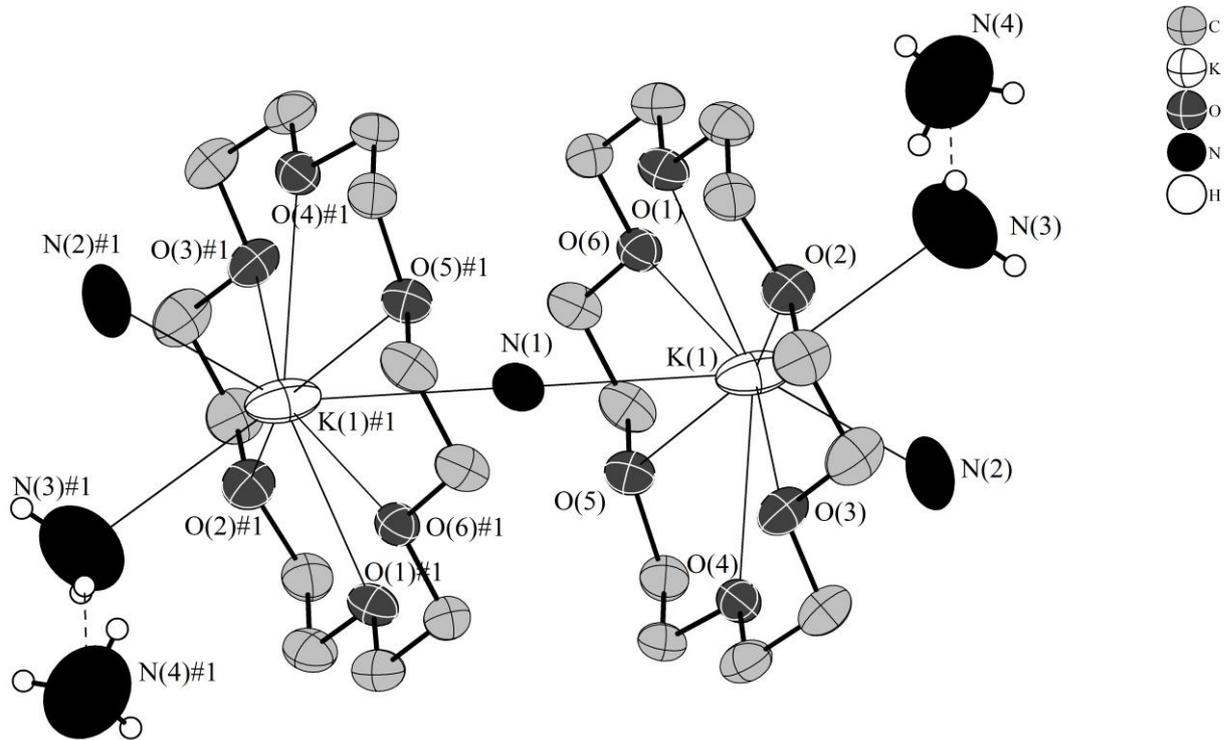


Abbildung 51. $[\text{K}_2(18\text{Krone6})_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ in $[\text{K}(18\text{Krone6})][\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph})] \cdot 3.5\text{NH}_3$;
H-Atome nicht gezeigt, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Über eine mittelstarke^[103] Wasserstoffbrückenbindung, die in Abbildung 51 ebenfalls eingezeichnet ist, sind die Ammoniakmoleküle N(3) und N(4) miteinander verbunden. Die charakteristischen Abstände dazu sind $\text{H}\cdots\text{A}=2.04 \text{ \AA}$, $\text{D}\cdots\text{A}=2.938(2) \text{ \AA}$ und der $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$ -Winkel beträgt 170° . Damit liegt bei nahezu linearer Anordnung eine Abstandsverkürzung in Bezug auf die Summe der van der Waals-Radien von Stickstoff und Wasserstoff von 26% vor ($r(\text{H})=1.20 \text{ \AA}$, $r(\text{N})=1.55 \text{ \AA}$).

Da zwischen Anion und Kation keine Verknüpfung besteht, liegen in der Verbindung die $[\text{K}_2(18\text{Krone6})_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Komplexe isoliert neben den $[\text{Ni}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{Ph}]^-$ -Anionen vor.

Abbildung 52 zeigt einen Strukturausschnitt.

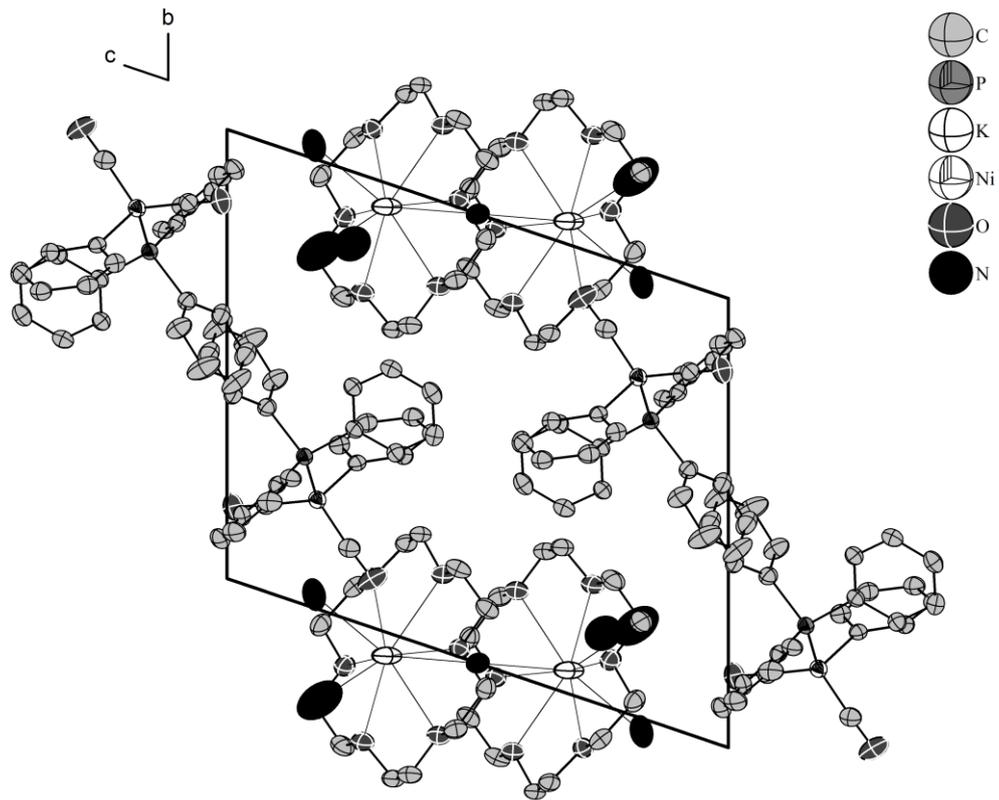


Abbildung 52. Strukturausschnitt von $[K(18Krone6)][Ni(CO)_2PPh_3(Ph)] \cdot 3.5NH_3$;

Projektion auf bc -Ebene, keine H-Atome gezeigt, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.5.3.2 [Rb(18Krone6)][Ni(CO)₂(PPh₃)₂(Ph)]

150 mg (0.15 mmol) Rb₄Pb₄ wurden mit 0.110 g (0.17 mmol) Ni(CO)₂(PPh₃)₂ und 50 mg (0.19 mmol) 18Krone6 in ein Schlenkgefäß eingewogen. Nach Einkondensieren von ca. 30 mL Ammoniak und dreimonatiger Lagerzeit bei –38 °C wurde ein orangefarbener Kristall am IPDS vermessen.

Die Strukturlösung erfolgte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit SUPERFLIP, die Verfeinerung mit SHELXL.

Nach anisotroper Verfeinerung aller Schweratome wurden die H-Atome des Kronenether-Moleküls und der Phenylringe mit Hilfe eines Reitermodells in geometrisch sinnvollen Abständen konstruiert. Tabelle 23 zeigt die kristallographischen Daten.

Summenformel	RbNiPO ₈ C ₃₈ H ₄₄
molare Masse [g·mol ⁻¹]	3215.45
Kristallgröße [mm]	0.1×0.2×0.2
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zellparameter [Å] und [°]	
<i>a</i>	13.611(3)
<i>b</i>	16.858(3)
<i>c</i>	18.421(7)
α	90
β	116.42(2)
γ	90
Volumen [Å ³]	3785(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte [g·cm ⁻³]	1.404
Absorptionskorrektur	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.318
<i>F</i> (000)	1664
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	9
φ -Inkrement [°]	1.0
θ -Bereich [°]	2.28–25.75
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	91.9
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	32113/6704
<i>R</i> _{int}	0.1178
Parameters/Restraints	442/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0913, 0.1136
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1223, 0.1505
Goof	1.074
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.876/–0.488

Tabelle 23. Kristallographische Daten von [Rb(18Krone6)][Ni(CO)₂(PPh₃)(Ph)].

Abbildung 53 zeigt eine Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}(\text{18Krone6})][\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph})]$ (**1**). Beim Nickel-Komplex handelt es sich um dasselbe Anion wie bei dem unter 3.5.3.1 vorgestellten Ammoniakat $[\text{K}(\text{18Krone6})][\text{Ni}(\text{CO})_2\text{PPh}_3(\text{Ph})] \cdot 3.5\text{NH}_3$ (**2**). Als Kation tritt ein $[\text{Rb}(\text{18Krone6})]^+$ -Komplex auf.

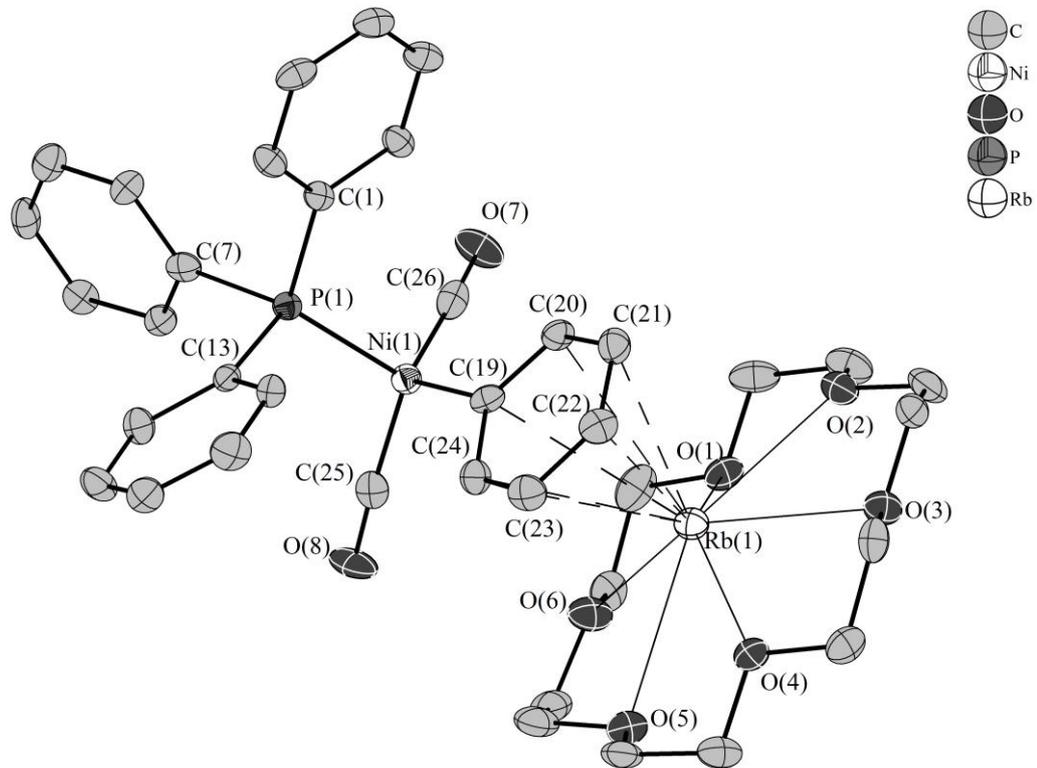


Abbildung 53. Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}(\text{18Krone6})][\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph})]$;

H-Atome nicht gezeigt, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Rb^+ -Kationen in **1** werden von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenether-Moleküls in Abständen zwischen $2.865(3) \text{ \AA}$ und $3.012(2) \text{ \AA}$ koordiniert. Aus der Mitte der Ringebene ist es um 0.91 \AA herausgerückt. Während in der Verbindung **2** Ammoniakmoleküle zur Absättigung der Koordinationssphäre des Alkalimetallions dienen, ist dies in der solvatfreien Verbindung nicht möglich. Stattdessen tritt das Rb^+ -Kation zusätzlich in Wechselwirkung mit der π -Elektronenwolke des Phenyl-Liganden des Anions. Die Abstände zwischen Rb^+ und den sechs sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen des Phenyl-Liganden liegen zwischen $3.350(2) \text{ \AA}$ und $3.416(2) \text{ \AA}$. Mit der η^6 -artigen Koordination durch den Phenylring ergibt sich für Rubidium eine Gesamtkoordinationszahl von 12. Diese Form von Koordination eines Alkalikations ist z.B. auch aus dem Ammoniakat $\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}) \cdot 2\text{NH}_3$ bekannt^[104], bei dem Rb^+

sowohl Kontakte zum π -System hat als auch von Ammoniakmolekülen koordiniert wird und insgesamt die Koordinationszahl 15 hat.

Durch die π -Wechselwirkung sind Anion und Kation über schwache Wechselwirkungen miteinander verknüpft.

Abbildung 54 zeigt einen Strukturausschnitt mit Blickrichtung entlang der monoklinen Achse.

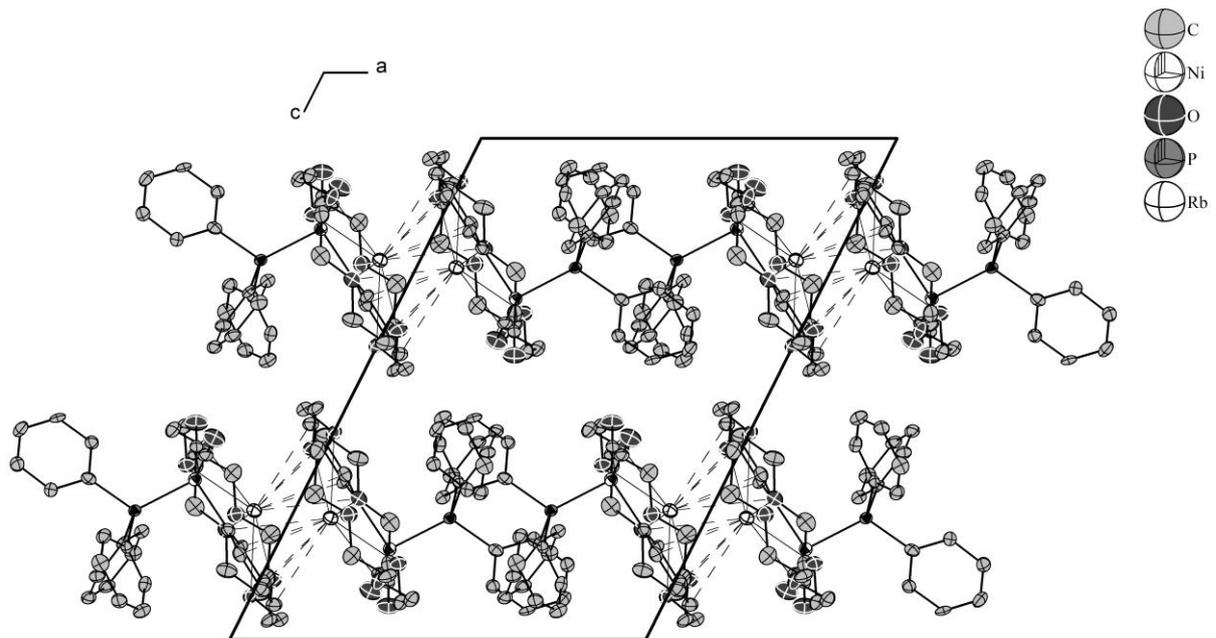


Abbildung 54. Strukturausschnitt von $[\text{Rb}(\text{18Krone6})][\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph})]$; keine H-Atome gezeigt, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Diskussion

Offensichtlich kam es bei **1** und **2** in Lösung zur Abspaltung eines Triphenylphosphin-Liganden vom Eduktkomplex. Formal wurde dieser durch einen Phenyl-Liganden ersetzt. Da nur die Triphenylphosphin-Gruppen als Quelle zur Verfügung steht, wurde der Ligand im stark reduzierendem Medium weiter gespalten. Insgesamt kommt es also zu einem Substituentenaustausch. Der PPh_3 -Ligand wird von einem einfach negativ geladenen C_6H_5^- -Liganden ersetzt. Beide Ni-Verbindungen sind $18e^-$ -Komplexe. Eine Netto-Redoxreaktion findet also nicht statt.

Eichhorn und Mitarbeiter konnten bei ihren Umsetzungen von Nonastannid-Anionen mit $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ in Ethylendiamin bzw. Toluol neben Sn_9^{3-} -Anionen auch über Phosphido-Liganden verknüpfte zweikernige Nickelkomplexe als Nebenprodukte erhalten. So konnten die Komplexanionen $[\text{Ni}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-PPh}_2)_2]^{2-}$ und $[\text{Ni}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-CO})]^-$ als $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Salze isoliert werden^[105]. Bei beiden Verbindungen handelt es sich ebenfalls um $18e^-$ -Komplexe, wobei letzterer diese Zahl durch Ausbildung einer Ni–Ni-Bindung erreicht. Offensichtlich werden in den verwendeten Lösungsmitteln Dimethylformamid, Ethylendiamin und Toluol nur einzelne Phenyl-Liganden aus den Triphenylphosphin-Gruppen abgespalten, die Spaltung der Ni–P-Bindung konnte nicht beobachtet werden.

Tabelle 24 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel der beiden Anionen sowie des Edukt-Komplexes $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ ^[106] (**3**) im Vergleich. Die Atombezeichnung folgt Abbildung 53. Die C–C-Bindungslängen der Phenylringe liegen in allen drei Verbindungen zwischen 1.38 Å und 1.42 Å und werden nicht explizit aufgeführt. Gleiches gilt für die C–O-Abstände der Carbonyl-Liganden, die zwischen 1.45 Å und 1.80 Å liegen.

Bindungslänge [Å], Bindungswinkel [°]	1	2	3
Ni(1)–P(1)	2.204(3)	2.215(1)	2.219(2)
Ni(1)–C(19)	2.012(4)	1.993(3)	-----
Ni(1)–C(25)	1.761(4)	1.761(8)	1.758(1)
Ni(1)–C(26)	1.762(3)	1.761(1)	1.742(2)
P(1)–C(1)	1.846(3)	1.845(9)	1.830(1)
P(1)–C(7)	1.851(4)	1.845(2)	1.821(1)
P(1)–C(13)	1.837(3)	1.858(8)	1.862(2)
P(1)–Ni(1)–C(19)	106.43(1)	95.88(2)	-----
C(19)–Ni(1)–C(25)	103.29(2)	109.91(3)	-----
C(25)–Ni(1)–C(26)	121.21(2)	113.16(4)	112.52(5)
C(26)–Ni(1)–P(1)	109.87(2)	107.98(3)	103.90(3)

Tabelle 24. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **1**, **2**, **3**.

Die Abstände von Nickel zu Phosphor sowie zu den beiden C-Atomen der Carbonyl-Liganden sind nahezu unverändert im Vergleich zum Edukt. Somit bleiben sowohl der nicht abgespaltene Triphenylphosphin-Ligand als auch die Carbonyl-Liganden strukturell unverändert. Gleiches gilt für die verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre am Nickel.

3.6 Sekundäre Pniktide

3.6.1 Einführung

Für die Synthese von phosphorhaltigen Liganden haben sich Alkalimetallsalze von organosubstituierten Phosphanen als sehr nützlich erwiesen. Insbesondere Lithiumderivate der allgemeinen Zusammensetzung LiP(H)R und LiPR_2 haben sich als wichtige Synthesebausteine etabliert^[107]. Die bisher charakterisierten Verbindungen zeigen dabei meist oligomere oder polymere Struktur. Die Verknüpfung erfolgt über Alkalimetall-Phosphor-Wechselwirkungen. Treten aromatische oder zumindest elektronenreiche Reste auf, so kommt es auch zu Wechselwirkungen zwischen Alkalimetallen und dem π -Elektronensystem^[108].

Durch ihre elektronischen und sterischen Eigenschaften haben die Substituenten Einfluss auf die Dimensionalität der Verbindungen. Eine Minimierung der Alkalimetall-Phosphor-Wechselwirkungen erhöht den ionischen Bindungsanteil. Um dies zu erreichen, können die Alkalimetallionen mit Hilfe von chelatisierenden Reagenzien wie Kronenether- und Kryptand-Molekülen zu voluminösen Kationen komplexiert werden. Diesen Weg wählte Philip Power 1984. Dabei gelang ihm erstmalig die Charakterisierung der diskreten $[\text{PPh}_2]^-$ und $[\text{AsPh}_2]^-$ -Anionen^[109]. Durch Zugabe von 12Krone4 zu einer Etherlösung von *in-situ* hergestelltem LiPPh_2 bzw. LiAsPh_2 und anschließender Umkristallisation in THF konnten geeignete Kristalle erhalten werden.

Am Arbeitskreis traten sekundäre Pniktide von Phosphor, Bismut und Antimon bisher des Öfteren als Nebenprodukte beim Versuch der Funktionalisierung von Zintl-Anionen mit PnPh_3 ($\text{Pn}=\text{Pniktid}$) auf. So konnten von Tobias Hanauer und Katharina Wiesler $[\text{BiPh}_2]^-$ - und $[\text{SbPh}_2]^-$ -Anionen in verschiedenen Alkalimetall-Kronenether- oder -Kryptand-Salzen charakterisiert werden. Außerdem gelang die Darstellung des primären Phosphids $[\text{K}(18\text{Krone}6)(\text{NH}_3)_2]\text{P(H)Ph}$ ^[110].

3.6.2 [Rb(2,2,2-crypt)][PPh₂] und [K(2,2,2-crypt)][PPh₂]

Als Edukte wurden 200 mg (0.1 mmol) Rb₄Pb₉, 116 mg (0.1 mmol) Pd(PPh₃)₄ und 26 mg (0.1 mmol) 18Krone6 in ein Schlenkgefäß eingewogen. Während der Zugabe von etwa 30 mL Ammoniak färbte sich die Lösung dunkelgrün. Nach sechs Monaten Lagerung bei -78 °C konnte [Rb(2,2,2-crypt)][PPh₂] (**1**) in Form eines orangefarbenen Kristalls, der auf dem schwarzen Bodensatz aufgewachsen war, am IPDS vermessen werden. Die Strukturlösung erfolgte problemlos mit dem Programm SUPERFLIP, die Verfeinerung erfolgte mit SHELXL. Nach empirischer Absorptionskorrektur konnten alle H-Atome den verbliebenen Maxima der Differenzfourierkarte zugeordnet und dann frei verfeinert werden.

Kristalle der Zusammensetzung [K(2,2,2-crypt)][PPh₂] (**2**) konnten aus dem analogen Ansatz mit 202 mg (0.1 mmol) K₄Pb₉ als orangefarbene Kristalle erhalten werden. Diese waren nach vier Monaten bei -78 °C gewachsen. Die Strukturberechnung erfolgte analog zu oben Beschriebener. Auch hier wurden alle H-Atome der Fouriersynthese entnommen und frei verfeinert.

Tabelle 25 zeigt nebeneinander die sehr ähnlichen Zellparameter der beiden isostrukturellen Verbindungen sowie die jeweiligen Kristall- und Verfeinerungsdaten.

Summenformel	RbPO ₆ N ₂ C ₃₀ H ₄₆	KPO ₆ N ₂ C ₃₀ H ₄₆
molare Masse [g·mol ⁻¹]	647.13	601.75
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	rot	rot
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Zellparameter [Å] und [°]		
<i>a</i>	12.876(3)	12.806(3)
<i>b</i>	14.105(3)	14.081(3)
<i>c</i>	17.909(4)	18.045(4)
α	90	90
β	96.49(3)	96.35(3)
γ	90	90
Volumen [Å ³]	3231(1)	3234(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	4
Dichte [g·cm ⁻³]	1.329	1.234
Absorptionskorrektur	DELrefABS	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.622	0.256
<i>F</i> (000)	1360	1284
Detektorabstand [mm]	70	70
Belichtungszeit [min]	3	5
φ -Inkrement [°]	1.0	1.0
θ -Bereich [°]	2.15–25.57	2.28–27.70
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	98.1	94.1
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	26492/5947	13364/7120
<i>R</i> _{int}	0.0762	0.1060
Parameters/Restraints	545/0	541/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0325, 0.0666	0.0572, 0.0765
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0531, 0.0704	0.1745, 0.1035
Goof	0.877	0.809
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.675/−0.327	0.344/−0.306

Tabelle 25. Kristallographische Daten von [Rb(2,2,2-crypt)][PPh₂] und [K(2,2,2-crypt)][PPh₂].

Beide Verbindungen bestehen aus $[\text{PPh}_2]^-$ -Anionen, deren negative Ladung von Alkalimetall-Kryptand-Komplexen ausgeglichen wird.

Abbildung 55.a zeigt exemplarisch das $[\text{PPh}_2]^-$ -Anion der Rb-Verbindung. Wie Tabelle 26 zeigt, sind alle charakteristischen Werte der isostrukturellen Verbindungen quasi identisch. Der Verkippungswinkel beschreibt, wie stark die beiden von den Phenylsubstituenten aufgespannten Ebenen gegeneinander verdreht sind. Mit knapp 48° liegen diese in **1** und **2** nur wenig über dem der Verbindung $[\text{Li}(12\text{Krone4})][\text{PPh}_2]$ (**3**), bei der entsprechender Winkel 43.4° beträgt^[109]. Überhaupt ist auch bei der von Philip Power dargestellten Li-Verbindung eine hohe Übereinstimmung bezüglich der geometrischen Kenngrößen des Anions zu erkennen (vgl. Tabelle 26, Beschriftung folgt Abbildung 55.a). Da die aufgeführten Anionen isoliert vorliegen, ist dies nicht überraschend. Alle aromatischen C–C-Abstände der drei Verbindungen liegen im zu erwartenden Bereich zwischen 1.38 \AA und 1.42 \AA und sind deshalb nicht explizit angeführt.

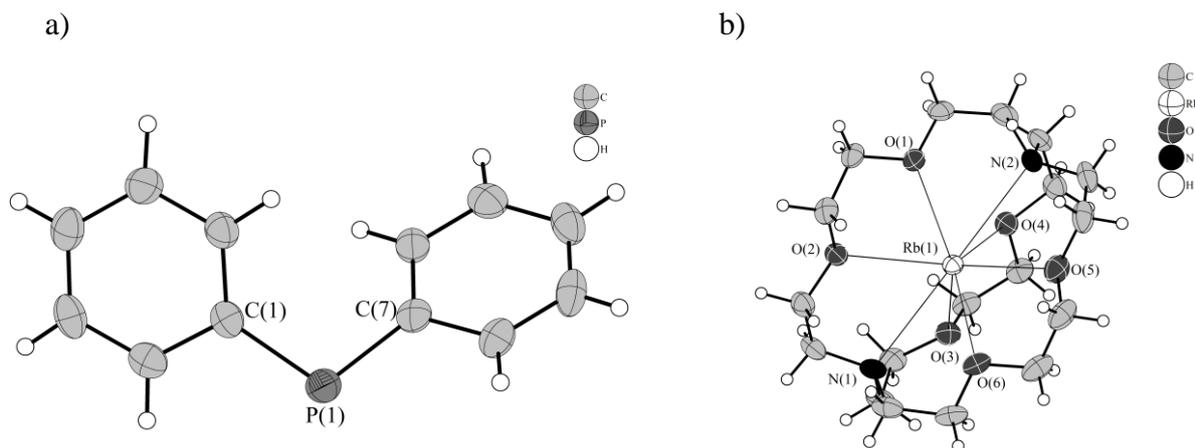


Abbildung 55. a) $[\text{PPh}_2]^-$ und b) $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ in $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})][\text{PPh}_2]$; alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abstände [\AA], Winkel [$^\circ$]	1	2	3
P(1)–C(1)	1.823(3)	1.823(5)	1.811(4)
P(1)–C(7)	1.830(3)	1.828(5)	1.804(4)
C(1)–P(1)–C(7)	104.75(3)	104.8(2)	105.2(2)
Verkippungswinkel	47.33	47.99	43.42

Tabelle 26. Vergleich von Bindungslängen [\AA] und -winkeln [$^\circ$].

Abbildung 55.b zeigt den $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Komplex. Rb^+ wird darin von den sechs Sauerstoffatomen O(1) bis O(6) in Abständen zwischen 2.815(3) Å und 2.931(2) Å sowie von den beiden N-Atomen in den Abständen 3.063(2) Å und 3.056(2) Å koordiniert. Damit hat Rubidium die Koordinationszahl acht. Im analog aufgebauten $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Komplex liegen die K–O-Abstände zwischen 2.749(4) Å und 2.894(4) Å, die K–N-Abstände betragen 3.062(4) Å und 3.074(4) Å. Ursache für die marginal kürzeren Abstände zu den O-Atomen ist der kleinere Ionenradius von K^+ ($r = 1.38$ Å) gegenüber Rb^+ ($r = 1.52$ Å).

Es besteht keinerlei Wechselwirkung zwischen den einzelnen Strukturmotiven. Abbildung 56 zeigt in einem Strukturausschnitt von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})][\text{PPh}_2]$ die voneinander isolierten Anionen und Kationen.

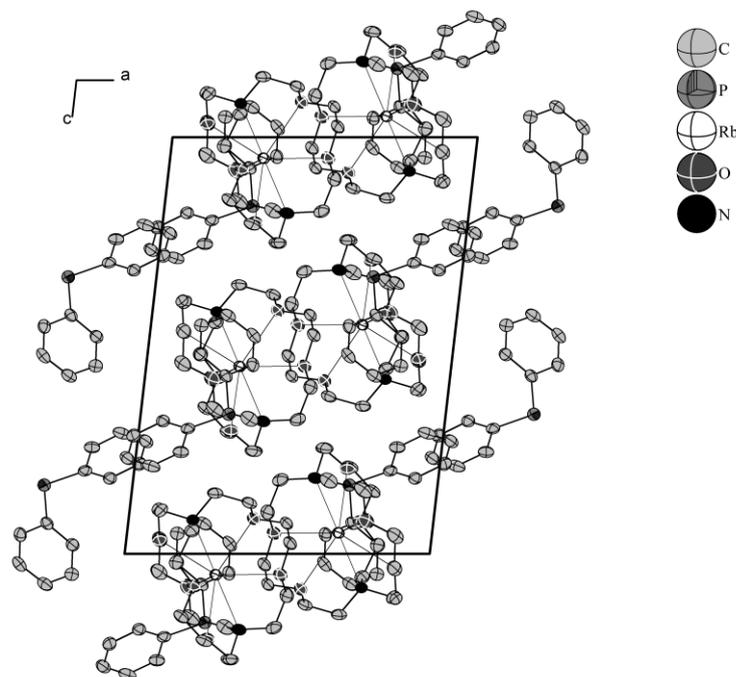


Abbildung 56. Strukturausschnitt von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})][\text{PPh}_2]$;

H-Atome nicht gezeigt, Projektion auf *ac*-Ebene, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Obwohl es sich beim Eduktkomplex $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wie auch bei $\text{Ni}/\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ um einen $18e^-$ -Komplex handelt, ist bekannt, dass sich in Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder auch Acetonitril häufig irreversibel Liganden abspalten^[111]. Wie sowohl die Titelverbindung als auch weitere, unter 3.7 beschriebene Verbindungen zeigen, ist dies auch im flüssigem Ammoniak der Fall. Hinzu kommt in den hochreduzierenden Elektridlösungen noch die Möglichkeit, die P–C-Bindungen in Triphenylphosphin-Liganden reaktiv zu spalten.

3.6.3 [K(18Krone6)][AsPh₂] · 3NH₃

In der Glove-Box wurden 243 mg (0.30 mmol) K₄Ge₉, 100 mg (0.32 mmol) AsPh₃ und 80 mg (0.30 mmol) 18Krone6 in ein Schlenkrohr eingewogen. Anschließend wurden 30 mL Ammoniak aufkondensiert, woraufhin sich die Lösung gelb-orange verfärbte. Nach dreimonatiger Lagerung bei –38 °C konnten aus der nun tief orangefarbenen Lösung gelb-orange Kristalle isoliert werden, die sich bei Luftzufuhr sehr schnell über grün nach schwarz verfärbten. Ein geeigneter Kristall wurde am IPDS vermessen.

Die Strukturlösung gelang mit SUPERFLIP in der monoklinen Raumgruppe *C2/c*. Nach anisotroper Verfeinerung der As-, K-, O-, N- und C-Atome wurde der Datensatz empirisch absorptionskorrigiert. Die Koordinaten der H-Atome für die drei Ammoniakmoleküle wurden der Differenzfourierkarte entnommen und frei verfeinert, die der CH₂-Gruppen des Kronenethers sowie der aromatischen C-Atome wurden mit Reitermodellen geometrisch konstruiert. Die Daten der Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 27 aufgelistet.

Summenformel	$\text{KAsN}_3\text{O}_6\text{C}_{24}\text{H}_{46}$
molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	4661.01
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	orange
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Zellparameter [Å] und [°]	
a	21.979(4)
b	9.835(2)
c	27.954(6)
α	90
β	94.30(3)
γ	90
Volumen [Å ³]	6021(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.297
Absorptionskorrektur	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.318
$F(000)$	2456
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	6
φ -Inkrement [°]	1.0
θ -Bereich [°]	2.27–25.53
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	93.7
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	8804/5248
R_{int}	0.0472
Parameters/Restraints	317/0
$R_1 (I > 2\sigma(I)), wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0354, 0.0583
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0634, 0.0725
Goof	0.843
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.351/−0.356

Tabelle 27. Kristallographische Daten von $[\text{K}(18\text{Krone}6)]\text{AsPh}_2 \cdot 3\text{NH}_3$.

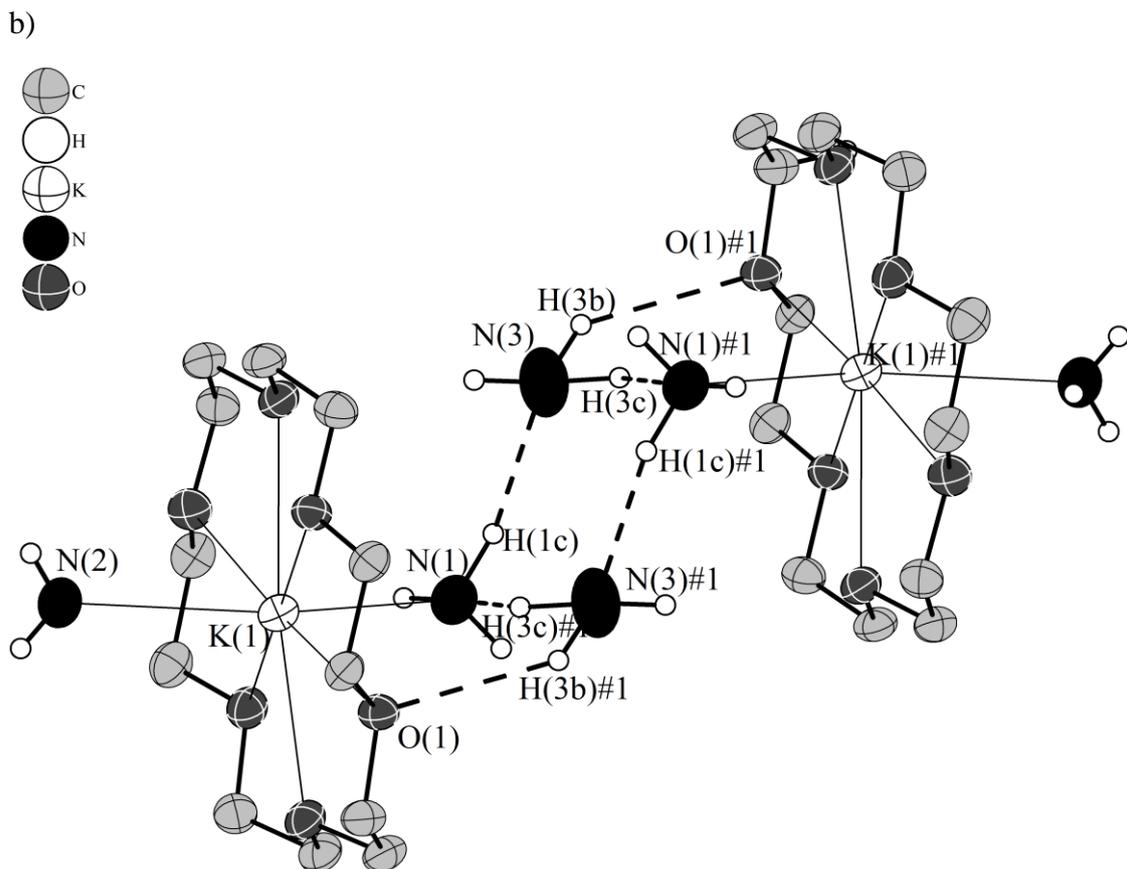


Abbildung 57. a) $[\text{AsPh}_2]^-$ und b) $[\text{K}_2(18\text{Krone6})_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ in $[\text{K}(18\text{Krone6})]\text{AsPh}_2 \cdot 3\text{NH}_3$;
H-Atome nur teilweise gezeigt, alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Als Kation tritt ein Kalium-Ion auf, das in der Mitte eines Kronenethers sitzt und von dessen sechs Sauerstoffatomen in Abständen von 2.765(3) Å bis 2.865(2) Å koordiniert wird. Außerdem bestehen zwei Kontakte zu den Ammoniakmolekülen N(1) (2.813(6) Å) und N(2) (2.908(3) Å). Zwischen den Ammoniakmolekülen N(1) und N(3) bilden sich zwei Wasserstoffbrückenbindungen aus. Eine zusätzliche Wasserstoffbrücke besteht zwischen H(3b) und dem O(1)-Atom des Kronenethers. Über diese in Abbildung 57.b eingezeichneten Wechselwirkungen werden zwei symmetrieäquivalente $[\text{K}(18\text{Krone6})(\text{NH}_3)_3]^+$ -Komplexe miteinander verknüpft, so dass sich als kationische Komponente der Komplex $[\text{K}_2(18\text{Krone6})_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ formulieren lässt. Tabelle 28 zeigt die Kenndaten der auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen. Die vier N-Atome der überbrückenden Ammoniakmoleküle sitzen dabei auf den Ecken einer Raute, in dessen Mittelpunkt sich das zugehörige Inversionszentrum befindet.

D–H···A	d(H···A) [Å]	d(D···A) [Å]	∠(D–H···A) [°]
N(1)–H(1c)···N(3)	2.36	3.328	156
N(3)–H(3b)···O(1)	2.55	3.358	140
N(3)–H(3b)···N(1)	2.51	3.374	134

Tabelle 28. Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{K}(18\text{Krone6})]\text{AsPh}_2 \cdot 3\text{NH}_3$.

Da die $[\text{K}_2(18\text{Krone6})_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Komplexe weder untereinander noch mit den $[\text{AsPh}_2]^-$ -Anionen verknüpft sind, bilden sich keine Netzwerke aus. Abbildung 58 zeigt dies in einem Strukturausschnitt mit Blickrichtung entlang der monoklinen Achse.

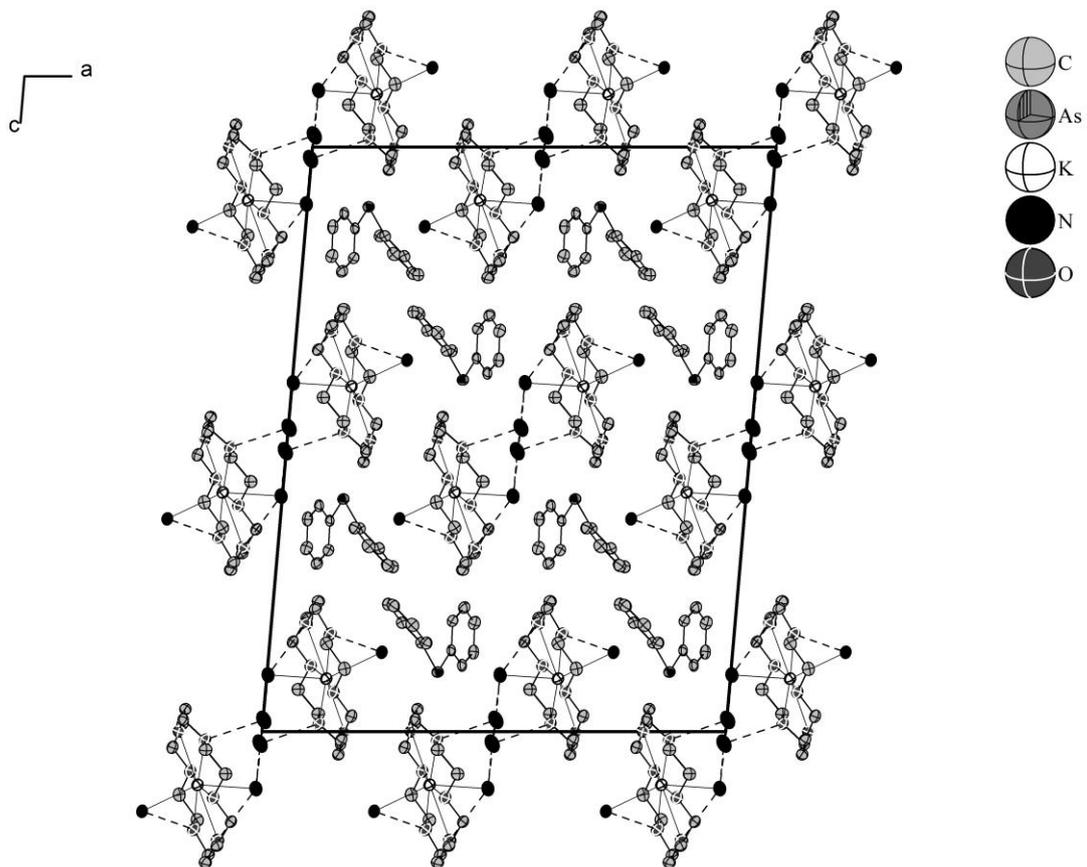


Abbildung 58. Strukturausschnitt von $[\text{K}(18\text{Krone6})]\text{AsPh}_2 \cdot 3\text{NH}_3$;

H-Atome nicht gezeigt, Projektion auf *ac*-Ebene, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.7 Reduktion von Kronenether und Triphenylphosphin-Einheiten

3.7.1 $\text{Rb}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) \cdot 2\text{NH}_3$

Im Handschuhkasten wurden 136 mg (0.1 mmol) CsPb, 115 mg (0.1 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 25 mg (0.1 mmol) 18Krone6 und 8 mg (0.1 mmol) elementares Rubidium in ein Schlenkrohr eingewogen. Nach Aufkondensieren von ca. 30 mL Ammoniak und zwei Monaten Lagerung bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ hatten sich an der Gefäßwand zahlreiche farblose Kristalle gebildet, von denen einer am IPDS vermessen wurde.

Die Struktur wurde mit dem Programm SUPERFLIP in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ gelöst. Nach anisotroper Verfeinerung mit SHELXL und empirischer Absorptionskorrektur (DELrefABS) wurden die Positionen der H-Atome den Differenzfourierkarten entnommen und isotrop verfeinert. Tabelle 29 zeigt die Kennwerte der Einkristallstrukturanalyse und der nachfolgenden Strukturbestimmung.

Summenformel	Rb ₂ O ₂ N ₂ C ₂ H ₁₀
molare Masse [g·mol ⁻¹]	265.06
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Zellparameter [Å] und [°]	
<i>a</i>	14.719(3)
<i>b</i>	11.404(2)
<i>c</i>	10.533(2)
α	90
β	117.58(3)
γ	90
Volumen [Å ³]	1567.2(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Dichte [g·cm ⁻³]	2.247
Absorptionskorrektur	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	12.422
<i>F</i> (000)	1008
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	6
φ -Inkrement [°]	1.0
θ -Bereich [°]	3.13–25.49
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	99.1
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	10381/1446
<i>R</i> _{int}	0.0896
Parameters/Restraints	113/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0272, 0.0761
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0295, 0.0773
Goof	1.125
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.536/–0.485

Tabelle 29. Kristallographische Daten von Rb₂(C₂H₄O₂) · 2NH₃.

Das Anion der Titelverbindung bildet dabei eine $C_2H_4O_2^{2-}$ -Einheit, also ein zweifach deprotoniertes Ethylenglykol-Molekül. Offensichtlich wurde der Kronenether in dem hoch reduzierenden Reaktionsmedium gespalten. Diese Vermutung stützt auch die Verbindung $Rb_3Cs_2[P(C_6H_6)][O_5C_8H_{16}] \cdot 6NH_3$, die unter 3.7.3 beschrieben wird und aus dem gleichen Reaktionsansatz erhalten wurde. Darin tritt mit $O_5C_8H_{16}^{2-}$ ein weiteres Kronenether-Fragment auf.

Die zwei negativen Ladungen der endständigen O-Atome werden durch zwei Rb^+ -Kationen kompensiert. Rb(1) wird von drei Sauerstoff-Atomen in Abständen zwischen 2.680(2) Å und 2.823(2) Å sowie von fünf N-Atomen zwischen 3.119(4) Å und 3.873(3) Å koordiniert. Rb(2) hat Kontakte zu fünf O-Atomen (2.907(2)–3.079(2) Å) und zu drei N-Atomen (3.315(4)–4.089(3) Å).

Außerdem treten zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ammoniakmolekülen sowie je eine zwischen den Ammoniakmolekülen und einem O-Atom auf. Die Kenndaten der insgesamt vier Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 30 angeführt.

Alle Wechselwirkungen sind in Abbildung 59 eingezeichnet. Aus den zahlreichen Verknüpfungen ergibt sich ein enggestricktes Netzwerk, das in Abbildung 60 dargestellt ist.

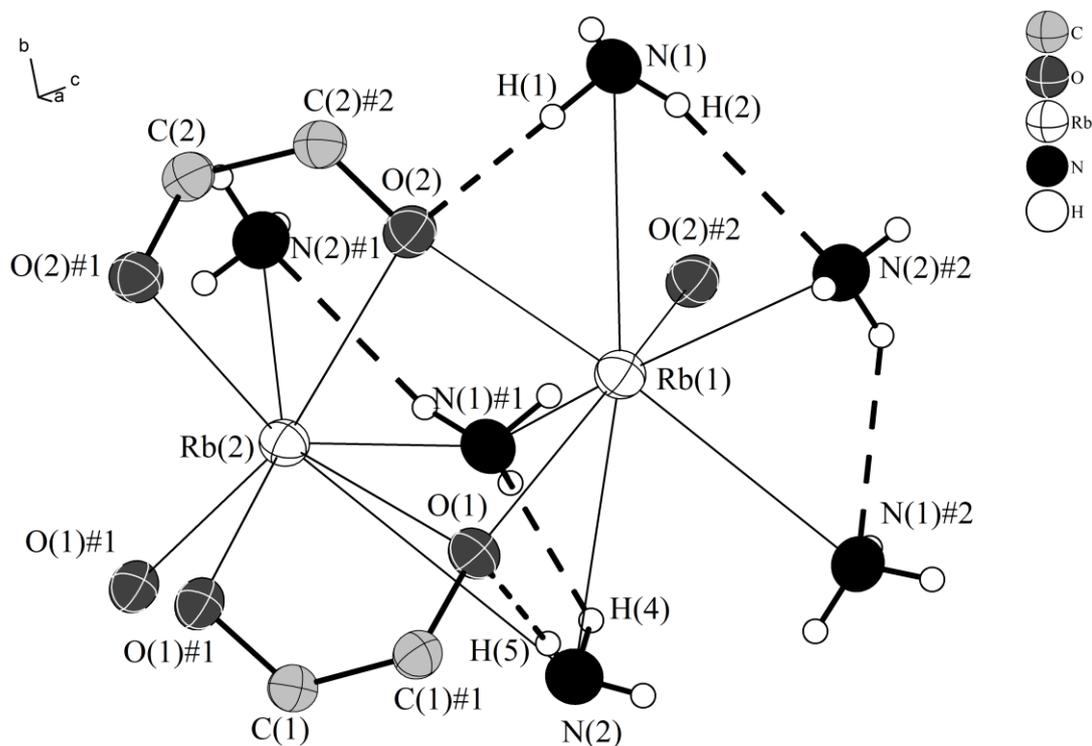


Abbildung 59. Wechselwirkungen in $Rb_2(C_2H_4O_2) \cdot 2NH_3$;

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

H-Atome nur teilweise gezeigt, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

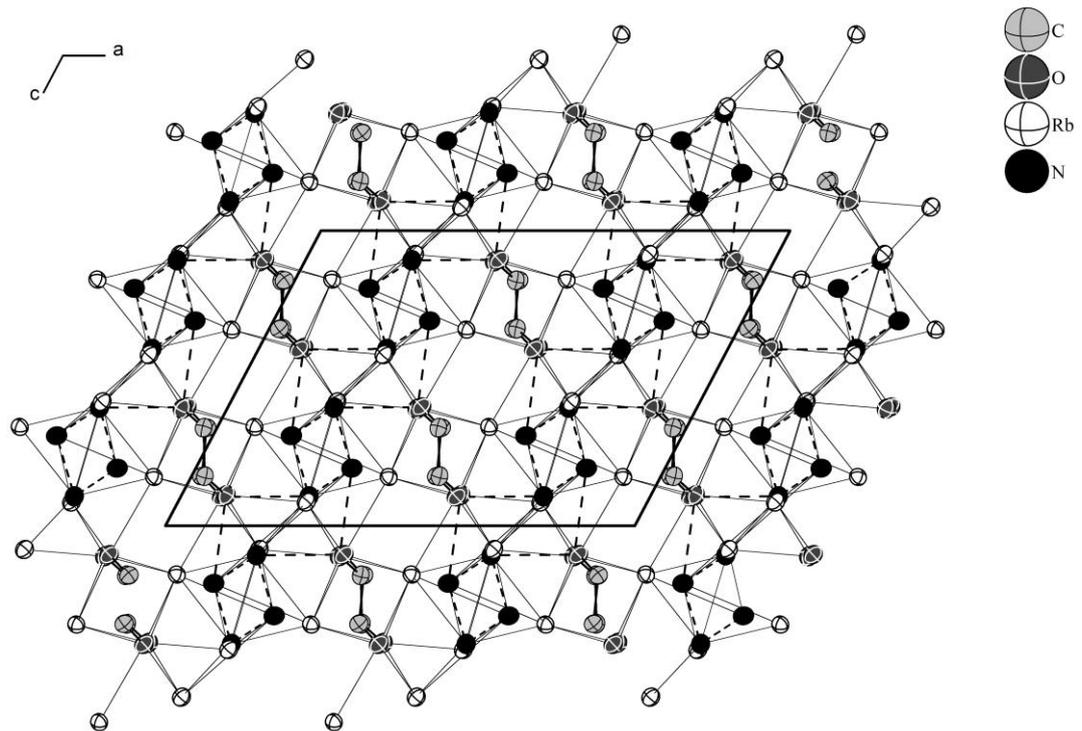


Abbildung 60. Strukturausschnitt von $\text{Rb}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) \cdot 2\text{NH}_3$;
keine H-Atome gezeigt, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

D–H···A	d(H···A) [Å]	d(D···A) [Å]	∠(D–H···A) [°]
N(1)–H(1)···O(2)	2.152	3.038	172.41
N(2)–H(5)···O(1)	2.054	2.954	172.39
N(2)–H(4)···N(1)	2.586	3.367	140.77
N(1)–H(2)···N(2)	2.561	3.385	155.78

Tabelle 30. Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Rb}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) \cdot 2\text{NH}_3$.

3.7.2 [Rb(18Krone6)][P(Ph₂)(C₆H₅)(O)] · 2NH₃ und [K(18Krone6)][P(Ph₂)(C₆H₅)(O)] · 2NH₃

In ein Schlenkgefäß wurden 202 mg (0.1 mmol) Rb₄Pb₉ gemeinsam mit 111 mg (0.1 mmol) Ni(PPh₃)₄ und 26 mg (0.1 mmol) 18Krone6 eingewogen. Als 20 mL Ammoniak aufkondensiert wurden, verfärbte sich die Lösung dunkelgrün. Nach zweimonatiger Lagerung bei –78 °C konnten zwei Sorten von Kristallen isoliert werden. Schwarze, relativ große Kristalle zeigten die Zellmetrik des bekannten Ammoniakats [Rb(18Krone6)]₄Pb₉ · NH₃^[80]. Ein kleiner, roter Kristall – [Rb(18Krone6)][P(Ph₂)(C₆H₅)(O)] · 2NH₃ (**1**) – wurde am IPDS vermessen. Die Struktur wurde in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* gelöst. Nach anisotroper Verfeinerung der gefundenen Atome und empirischer Absorptionskorrektur des Datensatzes wurden die Koordinaten aller auftretenden H-Atome der Fouriersynthese entnommen und frei verfeinert.

In ein mit 180 mg (0.1 mmol) K₄Pb₉, 120 mg (0.1 mmol) Pt(PPh₃)₄ und 26 mg (0.1 mmol) 18Krone6 gefülltes Schlenkgefäß wurden ca. 30 mL Ammoniak einkondensiert. Nach viermonatiger Lagerung bei –78 °C konnte aus der nun grünlichen Lösung ein relativ großer, roter, transparenter Kristall isoliert werden, der am Diffraktometer vermessen wurde. Die Struktur von [K(18Krone6)][P(Ph₂)(C₆H₅)(O)] · 2NH₃ (**2**) wurde mit SUPERFLIP gelöst und mit SHELXL verfeinert. Die H-Atome der Kronenether-C-Atome wurden konstruiert (HFIX), die der C₆H₅-Gruppen und der Ammoniakmoleküle der Fourierkarte entnommen und frei verfeinert.

Die Kenndaten der Kristallanalyse sowie von Lösung und Verfeinerung sind für beide Verbindungen in Tabelle 31 zusammengefasst.

Summenformel	RbPO ₇ N ₂ C ₃₀ H ₄₅	KPO ₇ N ₂ C ₃₀ H ₄₅
molare Masse [g·mol ⁻¹]	662.1	615.75
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1	0.3×0.3×0.3
Kristallfarbe	rot	rot
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
Zellparameter [Å] und [°]		
<i>a</i>	15.274(3)	16.690(3)
<i>b</i>	9.816(2)	11.255(2)
<i>c</i>	22.17(4)	17.331(4)
<i>α</i>	90	90
<i>β</i>	97.48(3)	95.81(3)
<i>γ</i>	90	90
Volumen [Å ³]	3287(1)	3238(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	4
Dichte [g·cm ⁻³]	1.338	1.263
Absorptionskorrektur	DELrefABS	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.601	0.261
<i>F</i> (000)	1388	1316
Detektorabstand [mm]	70	70
Belichtungszeit [min]	8	13
<i>φ</i> -Inkrement [°]	1.0	1.2
<i>θ</i> -Bereich [°]	2.28–25.57	2.17–25.59
Vollständigkeit gegenüber <i>θ</i> [%]	97.8	96.1
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	43588/6011	24677/5808
<i>R</i> _{int}	0.1649	0.1561
Parameters/Restraints	550/0	403/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0505, 0.0758	0.0486, 0.0697
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1189, 0.0886	0.1671, 0.1023
Goof	0.871	0.823
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.411/−0.259	0.223/−0.277

Tabelle 31. Kristallographische Daten von [Rb(18Krone6)][P(Ph₂)(C₆H₅)(O)] · 2NH₃ und [K(18Krone6)][P(Ph₂)(C₆H₅)(O)] · 2NH₃.

Abgesehen vom unterschiedlichen Alkalimetall sind die Summenformeln der beiden Verbindungen isomer. Durch die leicht unterschiedliche Koordinationssphäre der Alkalikationen ergeben sich allerdings leicht verschiedene Verknüpfungsmuster der Struktur motive, so dass letztlich nicht von einer Isostruktur gesprochen werden kann.

Abbildung 61.a und 61.b zeigen die zwei durch eine C–C-Einfachbindung miteinander verknüpften $[P(\text{Ph})_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O})]^-$ -Einheiten der Rb(**1**)- und der K(**2**)-Verbindung. Dabei liegt in der Mitte der C(4)–C(4)#1-Bindung jeweils das zugehörige Inversionszentrum. Die nun folgende Beschreibung gilt für beide Anionen analog.

Nur zwei der Ringsysteme entsprechen bezüglich Planarität und C–C-Bindungslängen (1.356(2) Å - 1.400(2) Å) den Erwartungen eines aromatischen Phenyl-Liganden.

Gemäß der Bindungslängen kann dem C(1)-Atom des dritten C₆H₅-Liganden eine negativ Ladung zugeordnet werden. Die fehlende Planarität und die stark unterschiedlichen Bindungslängen zeigen, dass der dritte Ring nicht mehr aromatisch ist. C(3)–C(4) und C(4)–C(5) haben ebenso Abstände über 1.5 Å wie C(4)–C(4)#1. Es handelt sich also jeweils um Einfachbindungen. Mit Winkeln zwischen 104.41(4)° bis 113.77(3)° für **1** bzw. 106.61(3)° bis 112.16(4)° für **2** um C(4) zeigt sich die entsprechend der sp³-Hybridisierung erwartete, leicht verzerrte tetraedrische Umgebung. Die deutlich kürzeren nebenstehenden C(2)–C(3) und C(5)–C(6)-Bindungen sind hingegen C-C-Doppelbindungen. Die im Vergleich zur Einfachbindung verkürzten, im Vergleich zur Doppelbindung aber etwas längeren Bindungen von C(2) und C(6) zu C(1) deuten auf eine negative Ladung am C(1)-Atom hin. Beim nur dreibindigen C(1)-Atom handelt es sich folglich um ein Carbanion.

Die Winkel um das Carbanion liegen zwischen 113.23(2)° und 123.30(2)° für **1** bzw. 114.21(5)° und 123.41(4)° für **2**. Die für freie Carbanionen theoretisch zu erwartende tetraedrische Umgebung wird nicht erreicht. Ursache hierfür ist, dass das vorliegende Carbanion im Ringsystem recht starr eingebettet ist.

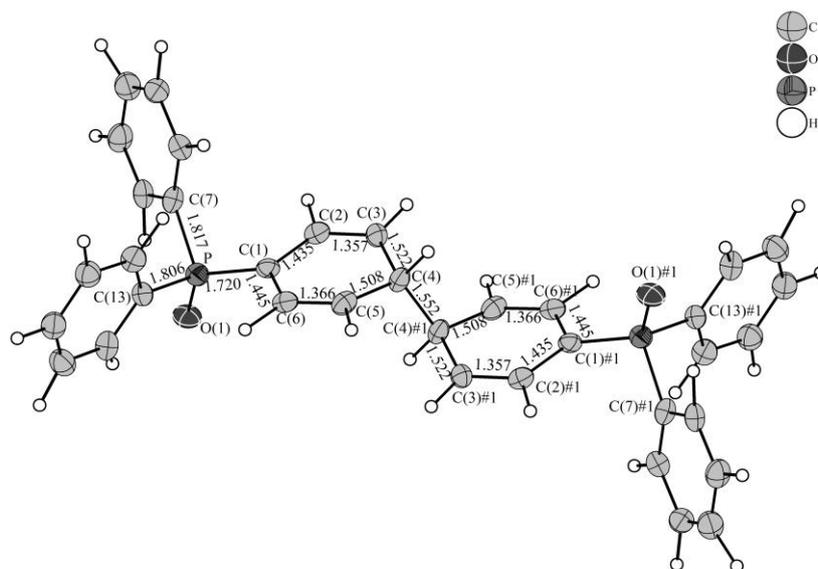
Die P–C(1)-Bindungslänge ist mit 1.720(6) Å für **1** (1.725(2) Å für **2**) Å etwas kürzer als die Bindungen von Phosphor zu den ungeladenen C-Atomen der Phenylringe, die 1.817(2) Å und 1.806(6) Å (**1**) bzw. 1.819(3) Å und 1.821(1) Å (**2**) betragen.

Phosphor selbst ist leicht verzerrt tetraedrisch umgeben (C–P–C-Winkel 106.14(2)° bis 117.76(3)° für **1**; 104.28(3)° bis 121.40(2)° für **2**); die Verzerrung tritt mit Winkeln zwischen 106.1° und 118.2° allerdings auch in den Molekülstrukturen von Triphenylphosphinoxid selbst auf^[113], die P–C-Bindungslängen in den fünf veröffentlichten unterschiedlichen Polymeren von PPh₃O liegen zwischen 1.70 Å und 1.82 Å. Die P–O-Bindungen bleiben mit

1.506 Å (**1**) bzw. 1.497 Å (**2**) im Vergleich zu PPh_3O , wo der Abstand bei 1.484 Å liegt, ebenfalls unverändert.

Die eben besprochenen Bindungslängen sind explizit in den Abbildungen 61.a und 61.b eingezeichnet. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung beider Verbindungen. Unterschiede bestehen allerdings in der Konformation der Phenylringe. Während die entsprechenden Verkippungswinkel in der Rb-Verbindung 46.7° , 82.2° und 78.0° betragen, sind diejenigen der K-Verbindung mit 52.3° , 38.9° und 38.3° deutlich kleiner.

a)



b)

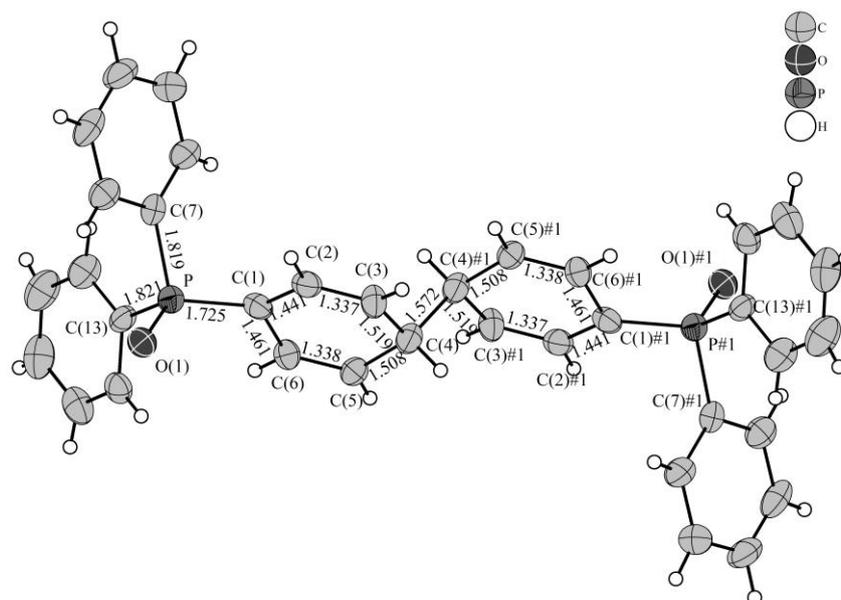


Abbildung 61. $[\text{P}(\text{Ph})_2(\text{C}_6\text{H}_5)^-(\text{O})]_2$ -Einheiten von a) **1** und b) **2**;

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

Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Als Kationen treten in **1** Rb^+ -Kronenether-Komplexe auf. $\text{Rb}(1)$ wird von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenether-Moleküls in Abständen von 2.980(3) Å und 3.155(4) Å sowie im Abstand von 2.982(4) Å vom O(1)-Atom der PPh_3O -Einheit koordiniert. Aus der Kronenether-Mitte ist das Rubidium-Kation um 1.198(3) Å herausgerückt. Über eine Ion-Dipol-Wechselwirkung ist Rb^+ an das $\text{N}(2)\text{H}_3$ -Molekül (Abstand 3.642(4) Å) „gebunden“. Dieses Ammoniakmolekül bildet zusätzlich zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu O-Atomen des Kronenethers aus. Die charakterisierenden Daten dazu sind in Tabelle 32 zusammengefasst. Zusätzlich wechselwirkt Rb^+ mit den π -Elektronen der sp^2 -hybridisierten C-Atomen, insbesondere auch mit dem Carbanion selbst. Die Abstände liegen zwischen 3.288(2) Å und 3.797(4) Å, wobei der kürzeste Abstand zwischen Rb und dem Carbanion C(1) liegt. Der Abstand $\text{Rb}-\text{C}(4)$ ist mit 4.135(4) Å deutlich größer als die Benachbarten. Eine Wechselwirkung mit dem sp^3 -hybridisierten C(4) ist daher nicht gegeben. Das Kation hat die Gesamtkoordinationszahl 13. Das $\text{N}(1)\text{H}_3$ -Molekül hingegen koordiniert nicht an Rb^+ .

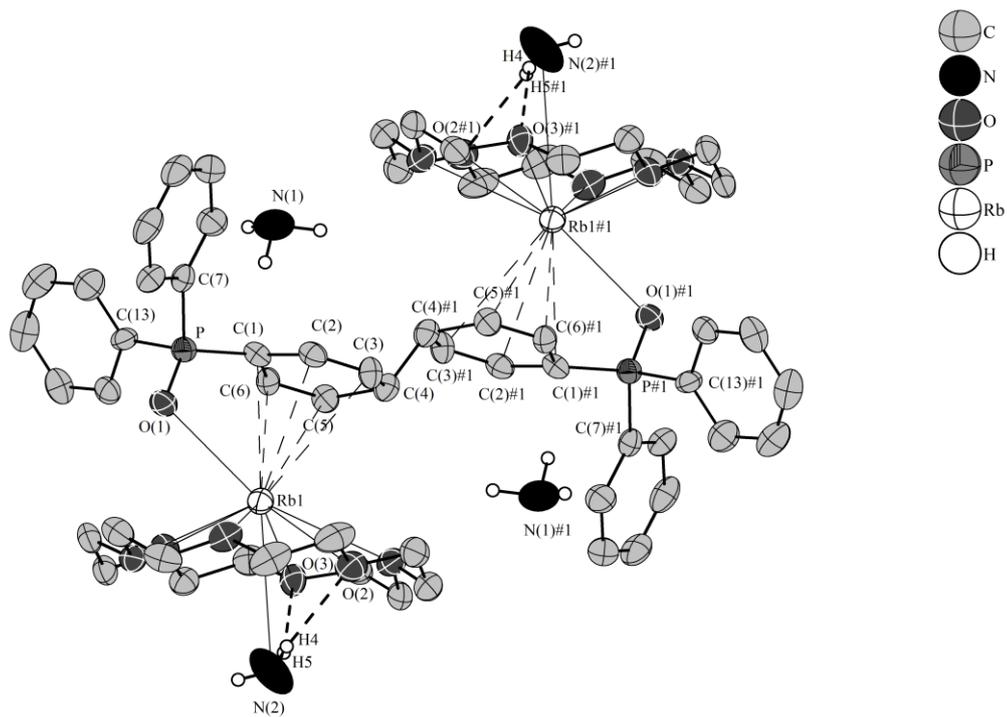
D–H···A	d(H···A) [Å]	d(D···A) [Å]	$\angle(\text{D}-\text{H}\cdots\text{A})$ [°]
N(2)–H(4)···O(2)	2.401	3.282	154.96
N(2)–H(5)···O(3)	2.590	3.503	163.58

Tabelle 32. Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Rb}(18\text{Krone6})]\text{Ph}_3\text{PO} \cdot 2\text{NH}_3$.

In **2** wird K^+ sowohl von den sechs O-Atomen (Abstände 2.723(3)–2.869(4) Å) des Chelatliganden als auch von beiden NH_3 -Molekülen koordiniert. Der $\text{K}(1)-\text{N}(1)$ -Abstand beträgt 2.789(1) Å, der von $\text{K}(1)$ zu $\text{N}(2)$ ist 2.931(6) Å lang. Es ergeben sich somit insgesamt $[\text{K}(18\text{Krone6})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplexe. Allerdings „fehlt“ der Kontakt zum O(1)-Atom der $[\text{P}(\text{Ph}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]^-$ -Einheit. Stattdessen besteht eine Wasserstoffbrücke zwischen eben jenem O-Atom und dem $\text{N}(1)\text{H}_3$ -Molekül. Die charakteristischen Abstandswerte betragen $d(\text{H}\cdots\text{A})=1.898$ Å, $d(\text{D}\cdots\text{A})=2.939$ Å und der $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$ -Winkel ist mit 169.82° ziemlich linear. Die Abstandsverkürzung liegt damit bei knapp 19%.

Abbildung 62 zeigt für **1** und **2** die Koordinationssphäre der Alkalimetall-Kationen, die Wechselwirkungen von Anion und Kation sowie bestehende Wasserstoffbrückenbindungen.

a)



b)

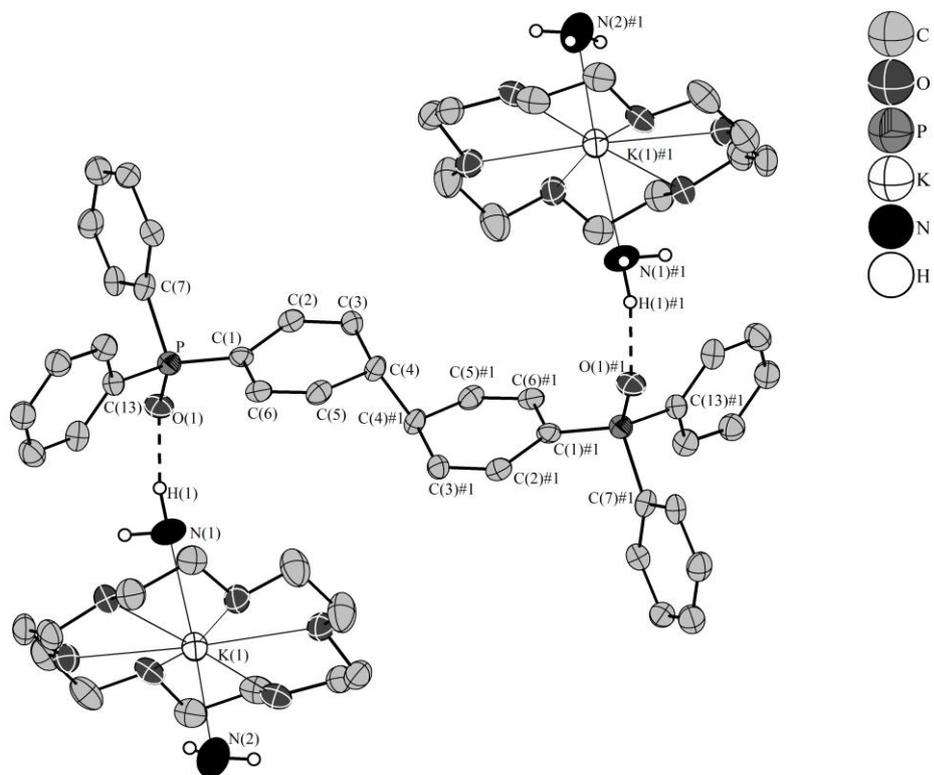
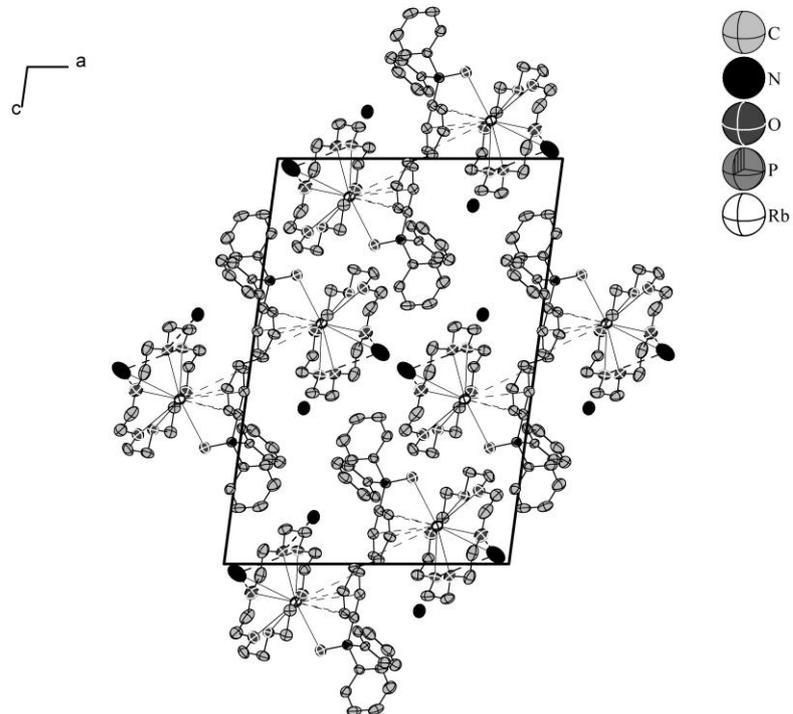


Abbildung 62. Wechselwirkungen in a) $[\text{Rb}(\text{18Krone6})]\text{Ph}_3\text{PO} \cdot 2\text{NH}_3$ und b) $[\text{K}(\text{18Krone6})]\text{Ph}_3\text{PO} \cdot 2\text{NH}_3$; H-Atome nur teilweise gezeigt, Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: $\#1 = -x+1, -y, -z$, alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abbildung 63 zeigt beide Elementarzellen mit Blickrichtung entlang der monoklinen Achse.

a)



a)

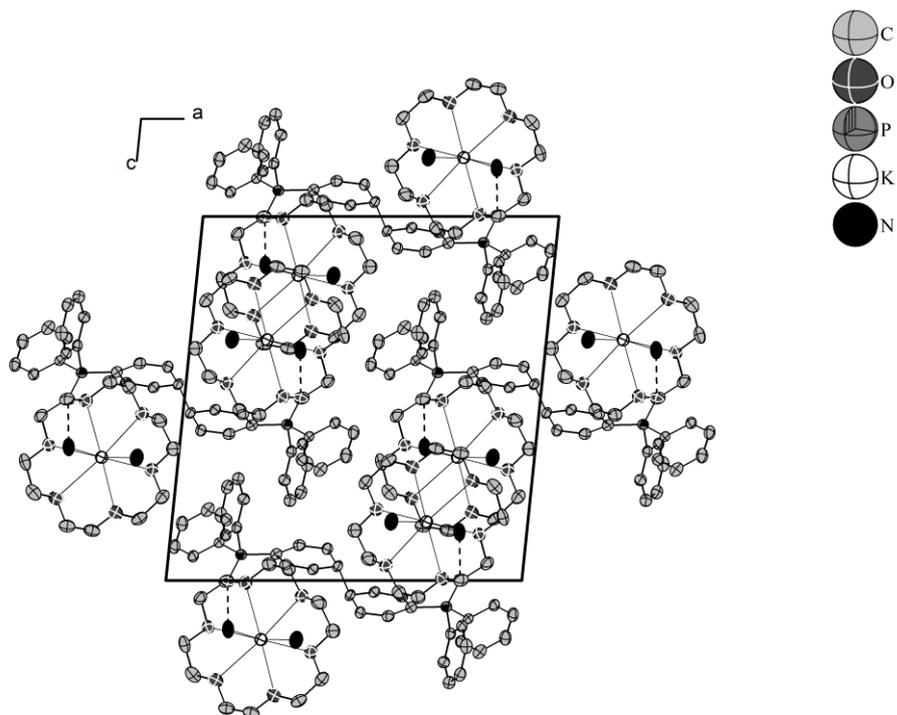


Abbildung 63. a) Strukturausschnitt von $[\text{Rb}(\text{18Krone6})]\text{Ph}_3\text{PO} \cdot 2\text{NH}_3$;

b) Strukturausschnitt von $[\text{K}(\text{18Krone6})]\text{Ph}_3\text{PO} \cdot 2\text{NH}_3$;

Projektion auf *ac*-Ebene, keine H-Atome gezeigt, alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.7.3 $\text{Rb}_3\text{Cs}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3(\text{O})][\text{C}_8\text{O}_5\text{H}_{18}] \cdot 6\text{NH}_3$

Die Titelverbindung konnte aus dem selben Ansatz wie $\text{Rb}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) \cdot 2\text{NH}_3$ gewonnen werden.

Dazu wurden 136 mg (0.1 mmol) CsPb, 115 mg (0.1 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 25 mg (0.1 mmol) 18Krone6 und 8 mg (0.1 mmol) elementares Rubidium in ein Schlenkrohr eingewogen und anschließend 30 mL Ammoniak aufkondensiert. Nach zweimonatiger Lagerung bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ hatten sich an der Gefäßwand neben den unter 3.7.1 beschriebenen farblosen auch orangefarbene Kristalle gebildet, von denen einer am IPDS vermessen wurde.

Die Strukturlösung erfolgte mit SUPERFLIP in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcm*. Nach anisotroper Verfeinerung aller Schweratome wurde der Datensatz empirisch absorptionskorrigiert. Alle H-Atome wurden der Fouriersynthese entnommen und frei verfeinert. Die Restelektronendichte findet sich unter 1 \AA von den Alkali-Kationen entfernt.

Summenformel	$\text{Cs}_2\text{Rb}_3\text{PN}_6\text{C}_{26}\text{H}_{49}$
molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	1094.91
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	orange
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcm</i>
Zellparameter [Å] und [°]	
<i>a</i>	15.647(3)
<i>b</i>	13.912(3)
<i>c</i>	18.224(4)
α	90
β	90
γ	90
Volumen [Å ³]	3967(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.833
Absorptionskorrektur	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	5.577
<i>F</i> (000)	2124
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	4
φ -Inkrement [°]	1.0
θ -Bereich [°]	1.96–25.49
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	99.4
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	32148/3782
R_{int}	0.1144
Parameters/Restraints	297/0
R_1 ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0488, 0.01052
R_1 (alle Daten), wR_2 (alle Daten)	0.0794, 0.1129
Goof	1.045
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	2.063/–1.216

Tabelle 33. Kristallographische Daten von $\text{Rb}_3\text{Cs}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3(\text{O})][\text{C}_8\text{O}_5\text{H}_{16}] \cdot 6\text{NH}_3$.

Eine Formeleinheit der Titelverbindung enthält mit $\text{O}_5\text{C}_8\text{H}_{16}^{2-}$, dem Spaltprodukt eines 18Krone6-Moleküls, und einer $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3(\text{O})]^{3-}$ -Einheit zwei Anionen. Außerdem sind zwei Cs^+ - und drei Rb^+ -Kationen sowie drei Ammoniakmoleküle vertreten. Diese Strukturelemente bilden untereinander zahlreiche Wechselwirkungen aus, die im Folgenden näher beschrieben werden.

Die $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3(\text{O})]^{3-}$ -Einheit ist in Abbildung 64 gezeigt. Analog zu der unter 3.7.3 beschriebenen Bindungssituation tragen die Atome C(1) und C(7) jeweils eine negative Ladung. Von den Bindungslängen zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen wird auf deren Hybridisierung geschlossen. Die frei verfeinerten H-Atome bestätigen diese Annahme.

So werden am C(4) bzw. am C(10)-Atom jeweils zwei H-Atome gefunden. Gemeinsam mit den nebenstehenden C-Atomen entsteht eine leicht verzerrte tetraedrische Koordinationssphäre an C(4) und C(10) – entsprechend deren sp^3 -Hybridisierung. Die Winkel um C(4) liegen zwischen $107.87(3)^\circ$ und $110.61(6)^\circ$, die um C(10) zwischen $105.91(7)^\circ$ und $111.06(7)^\circ$. Bei den C(2)–C(3)-Bindungen handelt es sich ebenso wie bei C(8)–C(9) und C(11)–C(12) um Doppelbindungen. Die von C(1) bzw. C(7) ausgehenden Bindungen liegen mit Werten von $1.455(3) \text{ \AA}$ bzw. $1.423(2) \text{ \AA}$ zwischen Einfach- und Doppelbindung. Die Bindungswinkel um C(1) liegen zwischen $114.73(4)^\circ$ und $121.93(3)^\circ$, die um C(7) zwischen $113.12(6)^\circ$ und $123.6(4)^\circ$. Eine tetraedrische Umgebung, die ein Carbanion theoretisch haben sollte, ist durch die Bindungssituation erschwert. Die negativen Ladungen sind an den Atomen C(1) bzw. C(7) lokalisiert.

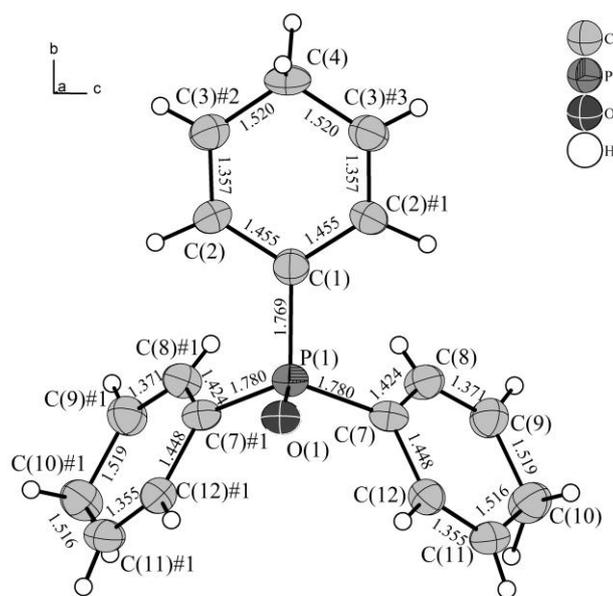


Abbildung 64. $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3(\text{O})]^{3-}$ in $\text{Rb}_3\text{Cs}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3(\text{O})][\text{C}_8\text{O}_5\text{H}_{16}] \cdot 6\text{NH}_3$;

Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1= $x,y,-z+0.5$ #2= $-x,y+0.5,z-0.5$ #3= $-x,y+0.5,z$, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die P–C-Bindungslängen sind mit 1.769(1) Å und 1.780(8) Å nicht anders als in den neutralen Polymorphen von Triphenylphosphinoxid^[113]. Das P-Atom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert (C–P–C-Winkel 107.19(2)° bis 114.53(3)°). Der P–O-Abstand beträgt 1.521(6) Å.

Als weitere anionische Komponente tritt eine $O_5C_8H_{16}^{2-}$ -Einheit auf, die an beiden endständigen, symmetrieäquivalenten O(2)-Atomen eine negative Ladung trägt. Es handelt sich dabei um ein Teilfragment des Kronenether-Moleküls, dessen Form noch deutlich zu erkennen ist. Die fünf verbliebenen O-Atome liegen in einer Ebene und werden von vier C_2H_4 -Gruppen miteinander verknüpft. O(2) ist jeweils an Rb(1), Rb(2) und an Cs(1) koordiniert. Außerdem wird O(2) über je eine starke Wasserstoffbrückenbindung von N(2)H₃ und N(3)H₃ koordiniert. Die dazugehörigen Abstands- und Winkelwerte sind Tabelle 34 zu entnehmen.

Den insgesamt fünf negativen Ladungen der beiden eben beschriebenen Anionen stehen fünf einfach positiv geladene Alkalimetall-Kationen gegenüber.

Rb(1) wird zweimal von N(1)H₃-Molekülen koordiniert. Außerdem bestehen Wechselwirkungen mit insgesamt zehn C-Atomen. Rb(2) „bindet“ an vier N-Atome, drei O-Atome und fünf C-Atome einer C_6H_6 -Einheit. Das Rb(3)-Kation hat Kontakte zu den fünf O-Atomen des „aufgebrochenen“ Kronenethers sowie je zwei Kontakte zu N(2) und N(3). Von der durch die fünf O-Atome gebildeten Ebene ist Rb(3) 0.763(9) Å entfernt. Während Cs(1) ebenfalls durch die O-Atome des Kronenether-Fragments, je zweimal von N(2) und N(3) sowie O(1) koordiniert wird, hat Cs(2) ausschließlich Kontakte zu C-Atomen der C_6H_6 -Einheiten (insgesamt 15 Kontakte). Die Abstände zwischen den Alkali-Kationen und den sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen C(4) und C(10) sind jeweils etwas länger als die benachbarten Abstände und werden deshalb nicht als Kontakt berücksichtigt. Abbildung 65 zeigt die Koordinationssphären der Alkali-Kationen sowie ausgewählte Atomabstände. Auf symmetrieäquivalente Verknüpfungen wurde dabei, wenn möglich, zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet. Ebenfalls eingezeichnet sind die oben angesprochenen Wasserstoffbrückenbindungen. Die Rb–C-Abstände liegen zwischen 3.110 Å und 3.489 Å, die Cs–C-Abstände zwischen 3.308 Å und 3.583 Å. Sie werden in der Bildunterschrift nicht einzeln angeführt.

D–H···A	d(H···A) [Å]	d(D···A) [Å]	∠(D–H···A) [°]
N(2)–H(1)···O(2)	1.907	2.956	177.49
N(3)–H(4)···O(2)	2.002	3.062	171.61

Tabelle 34. Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Rb}_3\text{Cs}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3(\text{O})][\text{C}_8\text{O}_5\text{H}_{16}] \cdot 6\text{NH}_3$.

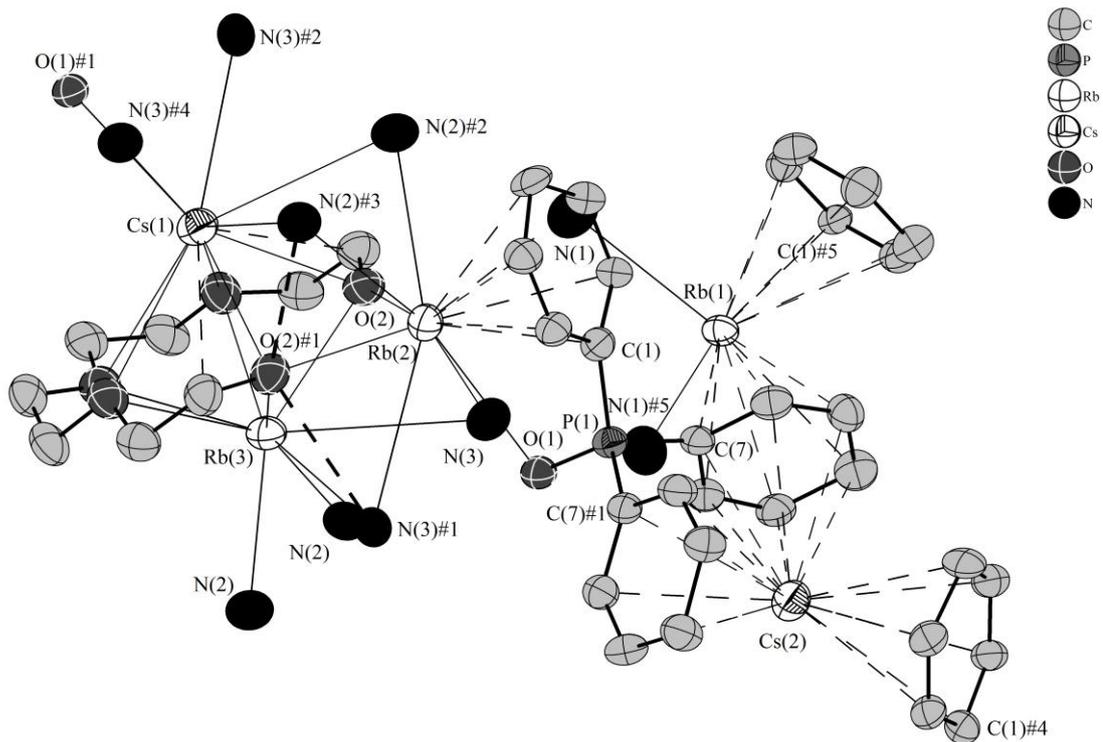


Abbildung 65. Koordinationssphären der Alkalikationen in $\text{Rb}_3\text{Cs}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3(\text{O})][\text{C}_8\text{O}_5\text{H}_{16}] \cdot 6\text{NH}_3$; ausgewählte Bindungslängen [Å]:

$\text{Rb}(1)\text{--N}(1)=3.124(1)$, $\text{Rb}(2)\text{--O}(1)=3.122(7)$, $\text{Rb}(2)\text{--O}(2)=2.770(1)$, $\text{Rb}(2)\text{--N}(2)=3.375(4)$,

$\text{Rb}(2)\text{--N}(3)=3.599(6)$, $\text{Rb}(3)\text{--O}(2)=2.934(6)$, $\text{Rb}(3)\text{--O}(3)=3.187(6)$, $\text{Rb}(3)\text{--O}(4)=3.021(6)$,

$\text{Rb}(3)\text{--N}(2)=3.064(9)$, $\text{Rb}(3)\text{--N}(3)=3.775(8)$, $\text{Cs}(1)\text{--O}(1)=3.081(7)$, $\text{Cs}(1)\text{--O}(2)=3.227$,

$\text{Cs}(1)\text{--O}(3)=3.286(6)$, $\text{Cs}(1)\text{--O}(4)=3.690(9)$, $\text{Cs}(1)\text{--N}(2)=3.607(1)$, $\text{Cs}(1)\text{--N}(3)=3.405(9)$.

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

#3= $-x, y+0.5, z$ #4= $-x, y+0.5, -z+0.5$ #5= $x, y-0.5, -z$, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Durch die zahlreichen Wechselwirkungen werden die einzelnen Strukturmodule in alle Raumrichtungen verknüpft. Das entstehende, eng gepackte Netzwerk ist in einem Strukturausschnitt mit Blickrichtung entlang b gezeigt (Abbildung 66).

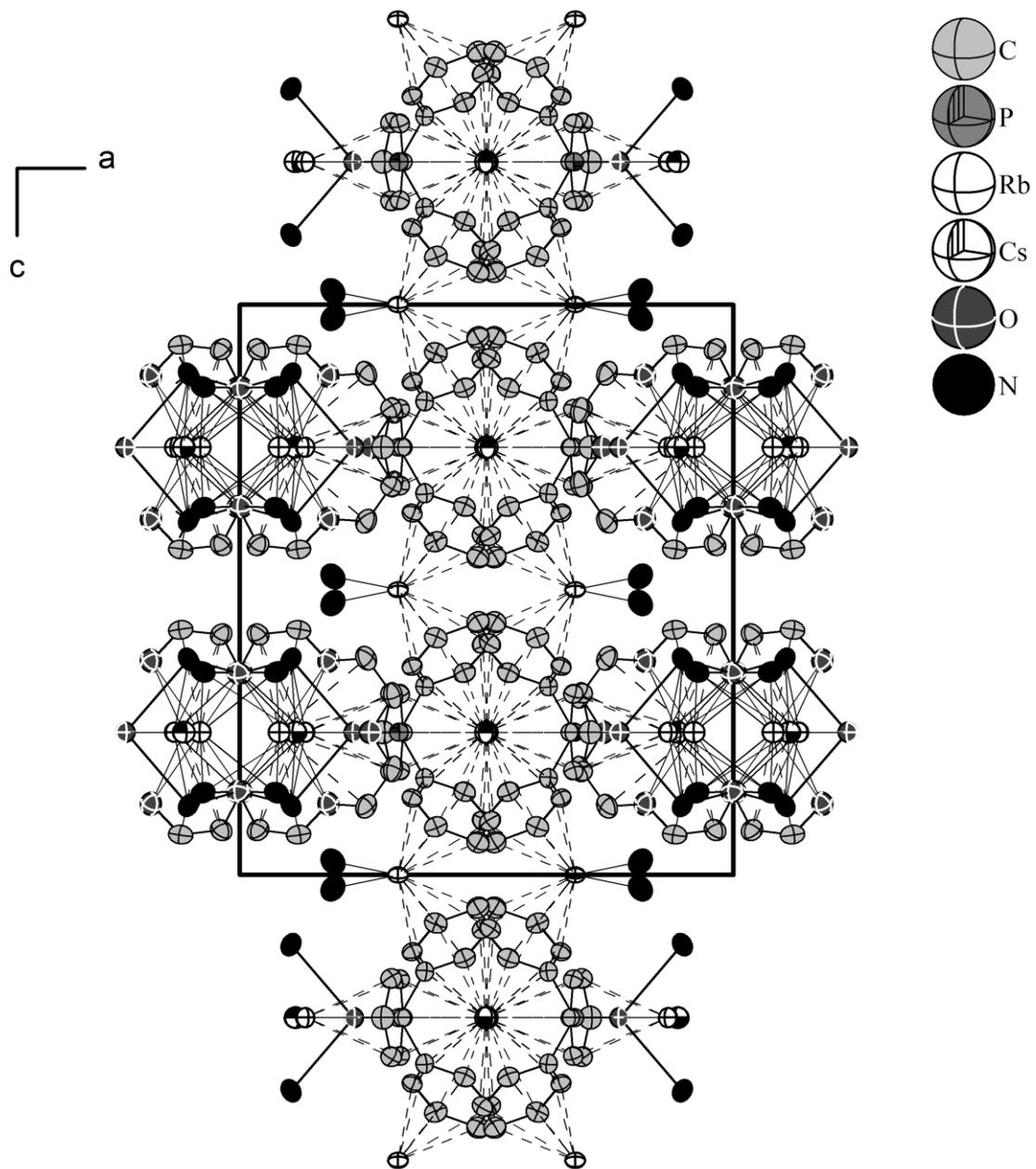


Abbildung 66. Strukturausschnitt von $\text{Rb}_3\text{Cs}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3(\text{O})][\text{C}_8\text{O}_5\text{H}_{16}] \cdot 6\text{NH}_3$; keine H-Atome gezeigt, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.7.4 [Na(2,2,2-crypt)][P(C₆H₅)₃]

150 mg (0.2 mmol) Na₄Ge₉ wurden gemeinsam mit 90 mg (0.1 mmol) Rh(PPh₃)Cl und 80 mg (0.2 mmol) 2,2,2-crypt in einem Schlenkgefäß vorgelegt. Beim Aufkondensieren von 30 mL Ammoniak bildete sich eine tief dunkelrote Lösung. Aus dem verbliebenen Bodensatz konnte nach drei Monaten Lagerung bei -78 °C ein schwarzer Kristall isoliert werden, der einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurde. Die Indizierung ergab eine orthorhombische Elementarzelle. Gelöst wurde die Struktur in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁. Nach der anisotropen Verfeinerung aller Schweratome wurde der Datensatz empirisch absorptionskorrigiert. Die Koordinaten aller H-Atome wurden der Differenzfouriersynthese entnommen und frei verfeinert. Tabelle 35 enthält Angaben zur Datensammlung sowie zur Strukturlösung und -verfeinerung.

Summenformel	NaPO ₆ N ₂ C ₃₆ H ₅₁
molare Masse [g·mol ⁻¹]	661.75
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zellparameter [Å] und [°]	
<i>a</i>	12.085(2)
<i>b</i>	12.377(3)
<i>c</i>	23.863(5)
α	90
β	90
γ	90
Volumen [Å ³]	3569(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte [g·cm ⁻³]	1.231
Absorptionskorrektur	DELrefABS
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.135
<i>F</i> (000)	1420
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	10
φ -Inkrement [°]	1.0
θ -Bereich [°]	2.35–25.38
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	98.3
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	11803/6365
<i>R</i> _{int}	0.0588
Parameters/Restraints	618/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0444, 0.0700
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0764, 0.0768
Goof	0.884
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.606/–0.246

Tabelle 35. Kristallographische Daten von [Na(2,2,2-crypt)][P(C₆H₅)₃].

Eine Formeleinheit der Titelverbindung setzt sich aus einer $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Einheit sowie einem $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Komplex zusammen. Aus Gründen der Elektroneutralität (siehe auch später) ist wahrscheinlich, dass die $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Einheit eine negative Ladung trägt. In der Elementarzelle ist die Formeleinheit viermal vorhanden.

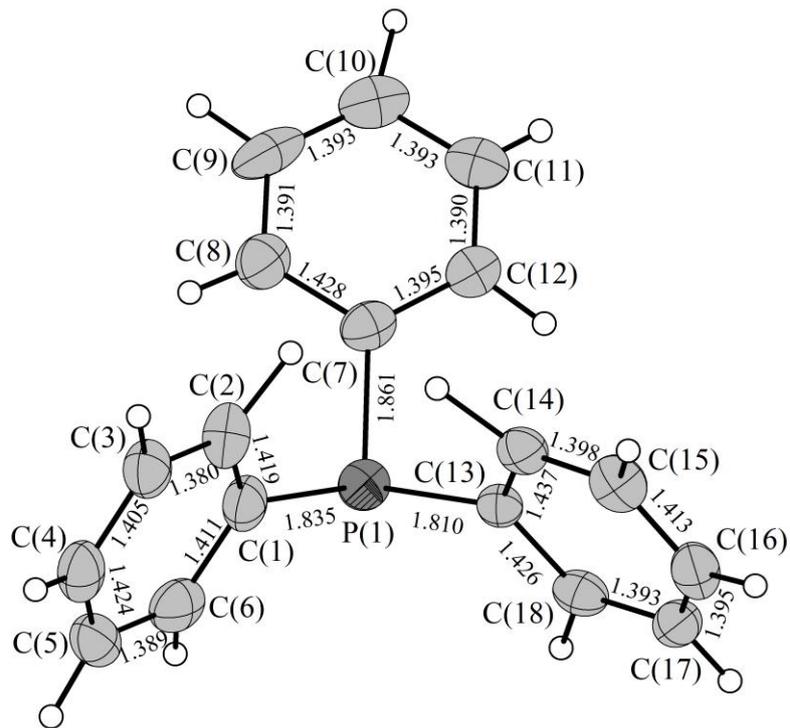
Da es sich bei Triphenylphosphin um ein sehr flexibles Molekül handelt, kann es eine Vielzahl von verschiedenen Konformationen einnehmen. Allein in der ICSD befinden sich mehr als 25000 Einträge von Molekülen, die PPh_3 -Gruppen enthalten. Immerhin fünf leicht unterschiedliche reine Molekül-Kristallstrukturen wurden bis heute veröffentlicht. Die unterschiedlichen Konformationen spiegeln sich dabei in den Verkippungswinkeln der von den Phenylgruppen aufgespannten Ebenen zueinander wider. Charakterisiert werden die PPh_3 -Einheiten also über 3 Diederwinkel. Eine Auswertung von 1998 ergab, dass zwischen -90° und $+90^\circ$ alle möglichen Winkel auftreten, für freie Triphenylphosphin-Einheiten aber zwischen -60° und $+60^\circ$ liegen^[114].

Im hier vorliegenden Molekül liegt ein freies $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Molekül vor, das keinerlei Wechselwirkung eingeht. Es ist in Abbildung 67.a gezeigt. Die Winkel liegen aber dennoch bei 73.12° , 77.03° und 86.60° .

Das Bild zeigt auch die einzelnen C–C-Abstände innerhalb der Sechsringe. Sie liegen zwischen $1.380(6)$ Å und $1.437(6)$ Å. Damit liegen einzelne Bindungen etwas höher als für aromatische Phenylgruppen üblicherweise berichtet wird. Im freien Benzol beispielsweise liegen die Bindungslängen bei 1.39 Å^[115]. Die Planarität der C_6H_5 -Reste ist aber dennoch größtenteils erhalten. Der höchste auftretende Torsionswinkel zwischen vier C-Atomen liegt bei 1.7° . Eine klare Zuordnung für ein eventuell vorliegendes Carbanion – analog zu der unter 3.7.2 und 3.7.3 beschriebenen Situation – kann aber nicht getroffen werden. Unter Umständen liegt ein Radikalanion vor. Die Aufnahme eines Elektrons durch Triphenylphosphinoxid konnte bereits unter 3.7.2 und 3.7.3 nachgewiesen werden. Dort kam es anschließend allerdings zur Rekombination bzw. zur Protonierung des Radikal-Anions.

Die P–C-Abstände betragen $1.810(3)$ Å, $1.835(4)$ Å und $1.861(4)$ Å. Die C–P–C-Winkel liegen mit $100.27(4)^\circ$, $104.97(2)^\circ$ und $108.08(1)^\circ$ im „normalen“ Bereich.

a)



b)

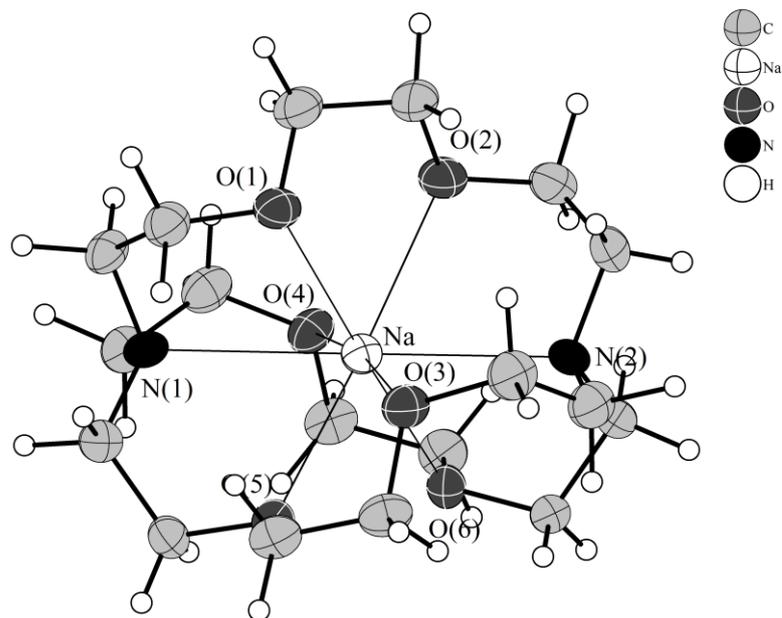


Abbildung 67. a) $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$ und b) $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ in $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})][\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Als weitere Komponente tritt der in Abbildung 67.b gezeigte $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Komplex auf. Dieser entspricht der Norm. Na^+ wird von sechs Sauerstoff-Atomen in Abständen zwischen

2.491(3) Å und 2.555(3) Å sowie von zwei N-Atomen in Abständen von 2.675(3) Å und 2.781(3) Å koordiniert.

Die C–C-Abstände sprechen mit Abständen von 1.504(6) Å bis 1.514(6) Å auch eindeutig für Einfachbindungen sp^3 -hybridisierter Kohlenstoffatome, was auch die aus den Differenzfourierkarten entnommenen, frei verfeinerten H-Atome bestätigen. Die C-Atome sind jeweils tetraedrisch koordiniert.

Da aber das Natrium im Kryptand-Molekül aller Erfahrung nach ein Na^+ -Kation sein muss, stellt sich die oben bereits aufgeworfene Frage nach der zur Wahrung der zwingend erforderlichen Elektroneutralität notwendigen negativen Ladung der Titelverbindung. Die schwarze Kristall-Farbe stützt dabei die Annahme eines vorliegenden Radikals. Das Kryptand-Molekül gibt weder durch etwaige ungewöhnliche Bindungslängen noch Koordination Hinweise auf eine negative Ladung. Da die Differenzfourierkarte keinerlei Maxima mehr zeigt und die Gütefaktoren zu sehr guten Werten verfeinert wurden, muss von einer vollständigen Strukturlösung ausgegangen werden. Dadurch ist die Annahme eines freien Elektrons innerhalb der $P(C_6H_5)_3$ -Einheit wahrscheinlich. Wo allerdings dieses freie Elektron lokalisiert bzw. delokalisiert ist, kann mit der Einkristallstrukturanalyse nicht geklärt werden. Abbildung 68 zeigt einen Strukturausschnitt von $[Na(2,2,2\text{-crypt})][P(C_6H_5)_3]$.

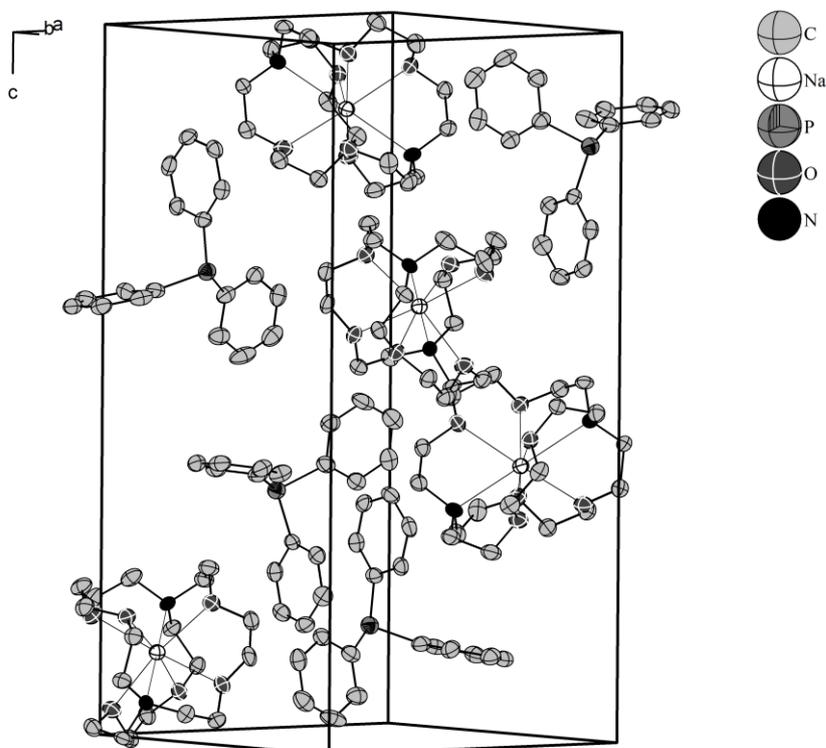


Abbildung 68. Elementarzelle von $[Na(2,2,2\text{-crypt})][P(C_6H_5)_3]$;

keine H-Atome gezeigt, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.7.5 Diskussion

Die hohe Reduktionskraft von Alkalimetall-Ammoniak-Lösungen zeigt sich bei den unter 3.7 beschriebenen Verbindungen insbesondere bei der Spaltung von 18Krone6. Für gewöhnlich sind Kronenether-Moleküle sehr stabil. Bisher sind, abgesehen von ihrer Hauptaufgabe – der Komplexierung bzw. Koordination von Kationen – nur sehr wenige „Reaktionen“ bekannt.

So konnte bei der Reaktion von supramolekularen $K^+K^+(15Krone5)_2$ -Lösungen in THF mit Methyloxiran chromatographisch und per ^{13}C NMR-Signal die Öffnung und anschließende Methylierung des Kronenether-Rings gezeigt werden^[116]. Außerdem gibt es Berichte über einen „Selbstabbau“ von supramolekularen Alkalimetall-Kronenether-Komplexen in THF bei Raumtemperatur. NMR-Daten zeigen dabei sowohl Polyethylenglycol als auch Ethan und Butan (wahrscheinlich aus weiteren Abbaureaktionen) als Spaltprodukte^[117].

Am Arbeitskreis wurden von Christian Güntner bzw. Florian Kraus die beiden Verbindungen $K_2(C_8O_5H_{16}) \cdot NH_3$ und $K_2(C_2H_4O_2) \cdot 2NH_3$ charakterisiert. Ersteres enthält dasselbe Kronenether-Fragment wie $Rb_3Cs_2[P(C_6H_6)_3(O)][C_8O_5H_{16}] \cdot 6NH_3$, letzteres zeigt keine Isostruktur zu $Rb_2(C_2H_4O_2) \cdot 2NH_3$. Diese vier Verbindungen sind die bislang einzigen kristallographisch charakterisierten Spaltprodukte von Kronenether-Molekülen. Es gelang also, die als überaus stabil geltenden Verbindungen, zumindest partiell, reaktiv aufzuspalten.

Auch in der organischen Synthese werden die Eigenschaften der Elektridlösungen nun mehr seit 1944 in der von Arthur Birch entwickelten und nach ihm benannten Reduktion von aromatischen Systemen genutzt. Dabei werden in der Regel Lithium oder Natrium in flüssigem Ammoniak gelöst und die zu reduzierende Substanz sowie zusätzlich ein Alkohol als Protonenspender zugegeben. Die Reaktion verläuft regioselektiv. Ein Benzolring z.B. wird in 1,4 Stellung hydriert. Zunächst wird dabei ein solvatisiertes Elektron in das LUMO des aromatischen Ringes übertragen. Es bildet sich an einem Kohlenstoffatom ein Carbanion, während ein anderes radikalisch wird. Anschließend erfolgt die Protonierung durch den Alkohol. Die weitere Aufnahme eines Elektrons aus der Lösung führt zur Bildung eines Carbanions, das durch erneute Protonierung zum 1,4 dihydrierten Produkt führt.

Eventuell vorhandene Substituenten des aromatischen Systems haben dabei entscheidenden Einfluss auf die Regioselektivität von ablaufenden Dearomatisierungen. Elektronendonoren führen zu möglichst hochsubstituierten Doppelbindungen, elektronenziehende Substituenten „vermeiden“ entstehende Doppelbindungen, die im Endprodukt nie konjugiert sind.

In den Verbindungen $[\text{Rb/K}(18\text{Krone6})]\text{Ph}_3\text{PO} \cdot 2\text{NH}_3$ kam es zur Rekombination zweier zwischenzeitlich in Lösung gebildeter Radikalanionen. Dabei nahm jeweils nur das LUMO eines Phenylringes ein Elektron auf. Die Doppelbindungen liegen einander, entsprechend der Theorie, gegenüber.

In der unter 3.7.3 beschriebenen Verbindung $\text{Rb}_3\text{Cs}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3(\text{O})][\text{C}_8\text{O}_5\text{H}_{16}] \cdot 2\text{NH}_3$ konnte das zwischenzeitlich entstandene Cyclohexadienyl-Carbanion in Form des neuen $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3(\text{O})]^{3-}$ -Anions stabilisiert werden. Alle drei Phenylliganden nahmen ein Elektron auf und wurden anschließend in *para*-Position protoniert. Dies ist erstaunlich, da Carbanionen, ebenso wie Radikale, in der organischen Synthese meist nur als reaktive Zwischenstufen auftreten. Stabilisiert werden können sie durch elektronenziehende Nachbargruppen. Kristallstrukturen von Carbanionen und Radikalen sind dennoch selten. Als ein Beispiel sei ein dreifach durch Cyano-Gruppen substituiertes aromatisches Cyclopentadienyl-Anion genannt, das von Massa und Mitarbeitern als Ammoniumsalz kristallisiert werden konnte^[118].

Bei $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})][\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ gelang augenscheinlich die Stabilisierung der radikalischen ersten Zwischenstufe einer Birch-Reduktion.

3.8 $C_{20}O_6H_{24} \cdot 2NH_3$

In ein Schlenkgefäß wurden 120 mg (0.098 mmol) $K_6Rb_6Si_{17}$ sowie 25 mg (0.1 mmol) $Fe(COT)(CO)_3$ und 36 mg (0.1 mmol) Dibenzo18Krone6 eingewogen. Nach Aufkondensieren von 20 mL Ammoniak wurde die rote Reaktionsmischung zwei Monate bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es konnten schwach gelbe, blockförmige Kristalle im schwarzen Bodensatz gefunden werden. Einer davon wurde am IPDS vermessen. Die Indizierung der gemessenen Reflexe ergab eine orthorhombische Zellmetrik, welche durch das Programm XPREP, das die Raumgruppe *Pnma* vorschlug, bestätigt wurde. Die Strukturlösung erfolgte mit SUPERFLIP, die Verfeinerung der C-, O- und N-Atome mit SHELXL. Den verbliebenen Maxima in der Differenzfourierkarte konnten H-Atome zugewiesen werden, wobei die H-Atome des Kronenether-Moleküls und die des Ammoniakmoleküls N(2) frei verfeinert, die des Ammoniakmoleküls N(1) mit Abstandsrestraints (SADI) festgehalten wurden. Auf eine Absorptionskorrektur wurde auf Grund des sehr kleinen Absorptionskoeffizienten (0.094 mm^{-1}) verzichtet. Die Kenndaten des Beugungsexperiments zeigt Tabelle 36.

Summenformel	O ₆ N ₂ C ₂₀ H ₃₀
molare Masse [g·mol ⁻¹]	197.23
Kristallgröße [mm]	0.2×0.2×0.2
Kristallfarbe	gelb, transparent
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Zellparameter [Å] und [°]	
<i>a</i>	7.885(2)
<i>b</i>	18.538(4)
<i>c</i>	14.114(3)
α	90
β	90
γ	90
Volumen [Å ³]	2063.2(7)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Dichte [g·cm ⁻³]	1.271
Absorptionskorrektur	keine
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.094
<i>F</i> (000)	848
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	8
φ -Inkrement [°]	1.2
θ -Bereich [°]	2.20–25.44
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	93.4
Gesamtzahl der Reflexe/unabhängige Reflexe	5157/1839
<i>R</i> _{int}	0.0958
Parameters/Restraints	190/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0469, 0.0606
<i>R</i> ₁ (alle Daten), <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0745, 0.1323
Goof	0.754
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.161/–0.170

Tabelle 36. Kristallographische Daten von C₂₀O₆H₂₄ · 2NH₃.

Eine Formeleinheit der Titelverbindung besteht aus einem Molekül Dibenzo18Krone6 (C₂₀O₆H₂₄) sowie zwei Ammoniakmolekülen. Die Kronenether-Moleküle zeigen dabei die aus Koordinationsverbindungen bekannte und charakteristische V-förmige Gestalt^[73]. Über zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Ammoniakmolekül N(2)H₃ und zwei als Akzeptoren fungierenden O-Atomen sind die Kronenether unendlich miteinander verknüpft. Zusätzlich besteht eine weitere Brückenbindung zwischen den beiden Ammoniakmolekülen. Das N(1)H₃-Molekül selbst hat hingegen keinen Kontakt zum Kronenether-Molekül.

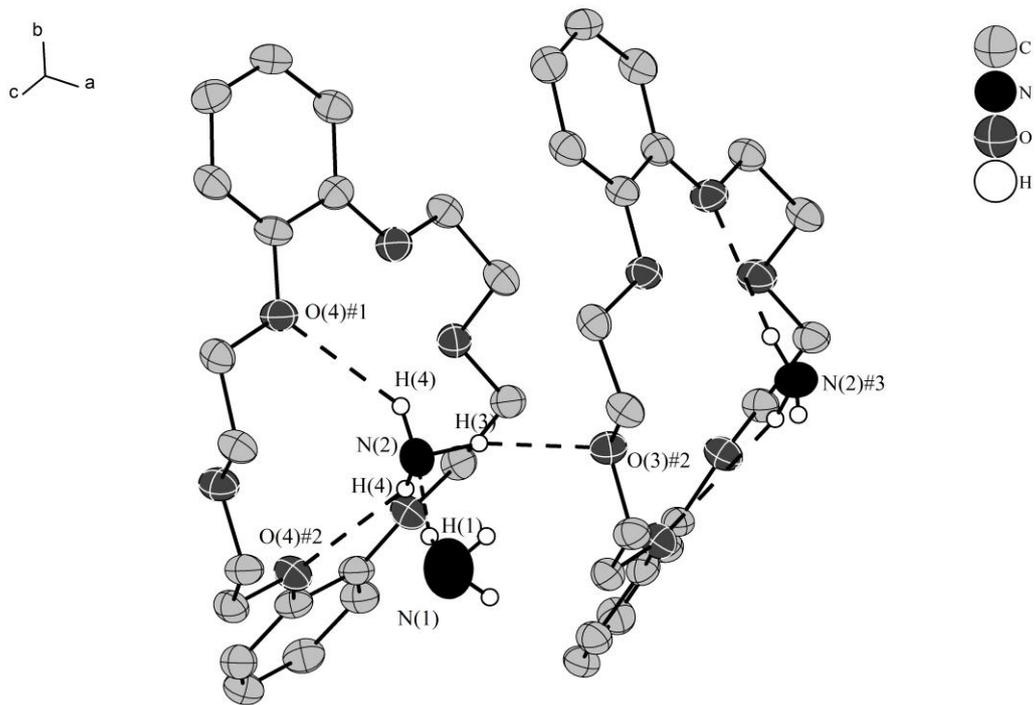
Die Abstandsverkürzung entsprechender Bindungen im Vergleich zur Summe der van der Waals-Radien der beteiligten Atome stellt ein Maß für die Stärke der auftretenden Wechselwirkung dar. Die van der Waals-Radien für O, N und H betragen 1.40, 1.55 und 1.20 Å. Demnach liegt eine Abstandsverkürzung von 13% für die Brücke zwischen den Ammoniakmolekülen vor, die N–H···O-Abstände sind um knapp 20% und 3% verkürzt. Die ausgebildeten Winkel unterstützen die Annahme von Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Daten zur Charakterisierung der Wasserstoffbrückenbindungen im Dibenzo-Ammoniakat sind in Tabelle 37 zusammengefasst. Abbildung 69.a zeigt die Verknüpfung der Kronenether-Moleküle, die sich so anordnen, dass in einer AB-Folge jedes zweite Molekül übereinander liegt. Abbildung 69.b zeigt die versetzte Anordnung in der Elementarzelle.

D–H···A	d(H···A) [Å]	d(D···A) [Å]	∠(D–H···A) [°]
N(1)–H(1)···N(2)	2.388	3.407	167.87
N(2)–H(3)···O(3)	2.088	3.060	152.47
N(2)–H(4)···O(4)	2.521	3.277	144.47

Tabelle 37. Wasserstoffbrückenbindungen in C₂₀O₆H₂₄ · 2NH₃.

a)



b)

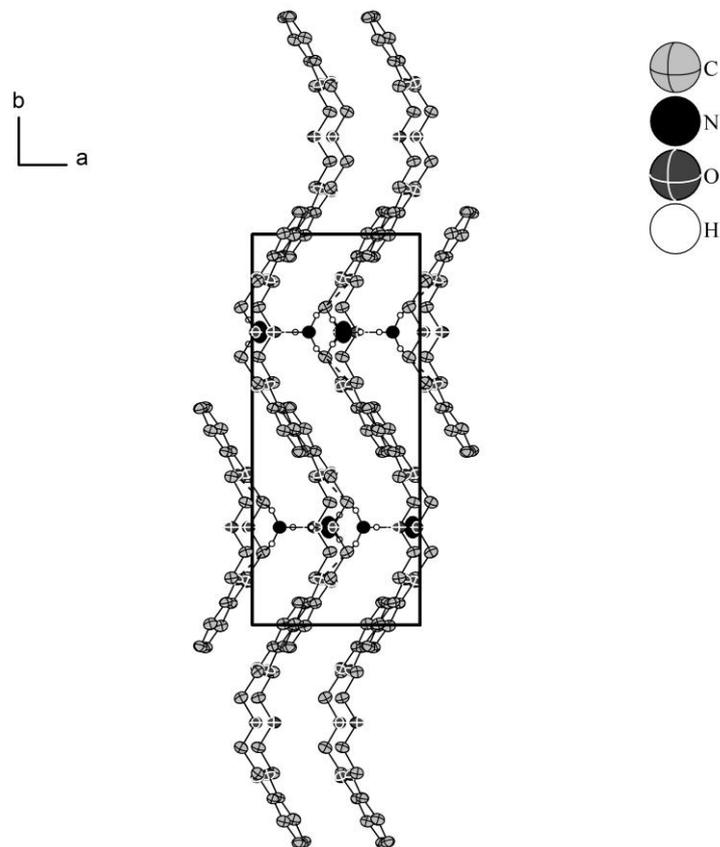


Abbildung 69. a) Wasserstoffbrückenbindungen und b) Strukturausschnitt von $C_{20}O_6H_{24} \cdot 2NH_3$; Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1= $-x,-y,-z$ #2= $-x,0.5+y,-z$ #3= $0.5-x,-y,0.5+z$, H-Atome nur teilweise gezeigt, alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der Aufbau von $C_{20}O_6H_{24} \cdot 2NH_3$ unterscheidet sich wesentlich von dem ebenfalls am Arbeitskreis charakterisierten 18Krone6-Solvat $C_{12}H_{24}O_6 \cdot 2NH_3$ ^[119], bei dem beide (symmetrieäquivalenten) Ammoniakmoleküle je drei O-Atome koordinieren, untereinander aber keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Außerdem sind die in sich abgeschlossenen $C_{12}H_{24}O_6 \cdot 2NH_3$ -Einheiten nicht miteinander verknüpft.

Bei der Titelverbindung handelt es sich um die erste Solvatverbindung des in der chemischen Synthese häufig verwendeten Dibenzo18Krone6. Trotz zahlreicher Anwendungen wurde auch die Kristallstruktur des Kronenethers selbst erst 2008 publiziert^[120].

Nichtsdestoweniger ist er auch in der am Arbeitskreis durchgeführten Forschung ein wichtiges Hilfsmittel zur Stabilisierung von hochgeladenen Anionen, da er, ebenso wie andere Kronenether- oder auch Kryptand-Moleküle mit Alkalimetallionen voluminöse Komplexe bildet, die große Anionen in Ionenkristallen stabilisieren.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der Festkörperphase der nominellen Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Si}_4$ wurde eine silicidhaltige Eduktphase synthetisiert, deren Zusammensetzung nicht vollends bestimmt werden konnte. Nichtsdestoweniger konnte die Existenz von Si_4^{4-} -Tetraedern über Raman-Spektroskopie belegt werden. Die gerade am Arbeitskreis eingeführte Technik der Hochtemperatursynthese in Tantalampullen erhöht in Zukunft die Aussicht, phasenreine Produkte zu erhalten, und ermöglicht insbesondere die bedenkenlose Umsetzung mit Lithium, die in Glasampullen kritisch ist. Dies verspricht neue Erkenntnisse in Bezug auf die exakte Zusammensetzung von „ $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Si}_4$ “.

Die Solvatation dieser Phase in Ammoniak führte zur Charakterisierung der Verbindungen Na_7LiSi_8 und $\text{Li}_3\text{Si}_4 \cdot 12\text{NH}_3$. Während erstere das fehlende Glied der homologen Reihe A_7LiSi_8 (A=Alkalimetall) ist, enthält das Ammoniakat bislang unbekannte Si_4^{3-} -Anionen, die vollkommen isoliert von den Lithiumtetramminkomplexen vorliegen.

Als nächster Schritt sollten Umsetzungen von $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Si}_4$ mit Übergangsmetallkomplexen untersucht werden. Analog zur Entwicklung der Si_9^{4-} -haltigen Festkörperphasen stellt dies einen vielversprechenden Ansatz dar, um Reaktionen von Si_4^{4-} zu erforschen, zumal die Möglichkeit den Silicid-Tetraeder zu substituieren bereits von Fässler aufgezeigt wurde.

Die bereits begonnene Solvatation mit Chelatliganden verspricht weitere Si_4^{x-} -haltige Reaktionsprodukte und könnte möglicherweise sogar zum Auskristallisieren des im Festkörper vorhandenen vierfach geladenen Tetraeders führen.

Die Umsetzung von ternären $\text{A}_2^{\text{I}}\text{A}_2^{\text{II}}\text{Ge}_9$ -Phasen mit Übergangsmetallkomplexen führte zur Charakterisierung neuer Nonagermanide. Diese zeigen innerhalb gewisser Bandbreiten allesamt die erwartete Struktur. Die Abmessungen der Anionen reihen sich nahtlos in literaturbekannte Daten ein. Insgesamt wurden alle drei Oxidationsstufen der Ge_9^{x-} -Käfige charakterisiert. Ein Zusammenhang, unter welchen Reaktionsbedingungen eine bestimmte Oxidationsstufe auskristallisiert, konnte nicht hergestellt werden.

Durch gezielten Einsatz einer entsprechenden Eduktphase mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ge}_9$ gelang es erstmals, die beiden leichten Alkalimetalle Lithium und Natrium in Solvatkristallen mit Nonagermanid-Clustern zu stabilisieren. Über die Verwendung verschiedener Chelatliganden wie Dibenzo18Krone6 oder 12Krone4 wurden unterschiedliche Kationenkomplexe von Natrium eingeführt.

Da die Umsetzungen nicht zur Funktionalisierung der Cluster führten und die Nonagermanide selbst mittlerweile ausgiebig untersucht wurden, sollte das Hauptaugenmerk zukünftig mehr auf den in Lösung noch immer unbekanntem Ge_4^{4-} -Käfigen liegen. Auch hier bietet sich die Hochtemperaturroute mit der phasenreinen Synthese von binären AGe und ternären $\text{A}_2^{\text{I}}\text{A}_2^{\text{II}}\text{Ge}_4$ -Eduktphasen in Tantalampullen mit anschließender Solvataion in flüssigem Ammoniak an.

Die Umsetzungen von APb -Phasen führten zwar nicht etwa zur Substitution der Tetraplumbide oder gar zur Bildung neuartiger Zintl-Anionen, im Ammoniakat $\text{Rb}(18\text{Krone6})\text{Rb}_4\text{Pb}_4\text{O}_{10}\text{NH}_2 \cdot 9\text{NH}_3$ konnte gleichwohl ein neuartiger, anionischer Blei-Oxo-Cluster charakterisiert werden.

Die Verbindung $\text{Rb}_4[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}] \cdot 26\text{NH}_3$ hingegen zeigt, dass die Bildung von endohedralen Plumbiden in flüssigem Ammoniak durchaus möglich ist. Überraschenderweise entstand aber nicht das literaturbekannte $[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ -Anion, sondern ein um zwei Elektronen höher reduzierter Cluster. Die zusätzlichen Elektronen führen zur Aufweitung des Blei-Gerüsts in $[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{4-}$, das interstitiell liegende Ni-Atom hat d^{10} -Konfiguration.

Zwar kann in beiden Fällen kein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen werden, dennoch ist offensichtlich, dass es bei der Bildung des Blei-Oxo- und des Plumbid-Clusters zur Spaltung von Pb-Pb -Bindungen und anschließender Neuordnung kam.

Bei der Umsetzung von unterschiedlichen Tetrelid-Festkörperphasen mit metallhaltigen Reagenzien kam es zur Ausbildung zahlreicher Verbindungen, die meist dem hoch reduktiven Reaktionsmedium zuzuschreiben sind. Auch hier konnten neuartige, teils außergewöhnliche, Spezies dargestellt werden. Während mit $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph})]^-$ ein bislang unbekanntes Komplexanion charakterisiert werden konnte, bestätigen die Reduktionsprodukte des $\text{Fe}(\text{COT})(\text{CO})_3$ -Komplexes Ergebnisse von Goicoechea. Darüber hinaus belegt die Verbindung $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})][\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)]$ einen nukleophilen Angriff von Ammoniak an einen terminalen CO-Liganden mit anschließender Bildung eines Carbonsäureamids.

In $[\text{Rb}/\text{K}(18\text{Krone6})][\text{P}(\text{Ph}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O})] \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{Rb}_3\text{Cs}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3(\text{O})][\text{C}_8\text{O}_5\text{H}_{16}] \cdot 6\text{NH}_3$ konnten einzelne Zwischenstufen der Birch-Reduktion stabilisiert werden. Letzteres enthält mit $[\text{C}_8\text{O}_5\text{H}_{16}]^{2-}$ außerdem das Spaltprodukt eines 18Krone6-Moleküls. Die aus dem selben Reaktionsansatz erhaltene Verbindung $\text{Rb}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) \cdot 2\text{NH}_3$ beweist die Spaltung der eigentlich sehr stabilen Kronenether-Moleküle in den stark reduzierenden Elektridlösungen.

Literaturverzeichnis

- [1] A. C. Joannis, *C. R. Acad. Sci.* **1891**, 29, 795; A. C. Joannis, *C.R. Acad. Sci.* **1892**, 114.
- [2] C. A. Kraus, *Journal of the American Chemical Society* **1908**, 29; C. A. Kraus, *Journal of the American Chemical Society* **1922**, 44, 1216.
- [3] E. Zintl, A. Harder, *Zeitschrift für physikalische Chemie, Abt. A* **1931**, 47; E. Zintl, W. Dullenkopf, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1932**, B16, 195-205.
- [4] M. Reil, N. Korber, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2007**, 633, 1599-1602; N. Korber, F. Richter, *Angewandte Chemie-International Edition* **1997**, 36, 1512-1514; F. Kraus, N. Korber, *Chemistry-A European Journal* **2005**, 11, 5945-5959.
- [5] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2009**, 635, 508-512.
- [6] C. Hoch, M. Wendorff, C. Rohr, *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 361, 206-221.
- [7] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 2654-2658.
- [8] J. Akerstedt, S. Ponou, L. Kloo, S. Lidin, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, 3999-4005.
- [9] J. Campbell, G. J. Schrobilgen, *Inorganic Chemistry* **1997**, 36, 4078-4081; C. Suchentrunk, N. Korber, *New Journal of Chemistry* **2006**, 30, 1737-1739.
- [10] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorganic Chemistry* **1977**, 16, 903-907.
- [11] A. D. Zdetsis, *Journal of Chemical Physics* **2007**, 127.
- [12] J. D. Corbett, *Vol. 21*, Lippard, S. J., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., **1976**, 129-158.
- [13] K. Wade, *Inorganic & Nuclear Chemistry Letters* **1972**, 8, 559-&.
- [14] T. F. Fassler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 347-377.
- [15] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fassler, *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, 50, 3630-3670.
- [16] T. Kottke, D. Stalke, *Journal of Applied Crystallography* **1993**, 26, 615-619.
- [17] Origin, *Vol. 7.5*, OriginLab, Northampton, MA.
- [18] WinXPOW, Stoe&Cie Vol. [1.08] **2000**.
- [19] X.-A. 1.35, *STOE & Cie GmbH* **2006**.
- [20] SHELXS-97, University of Göttingen **1997**, Sheldrick, G. M..
- [21] L. Palatinus, G. Chapuis, *Journal of Applied Crystallography* **2007**, 40, 786-790.
- [22] SHELXL-97, University of Göttingen **1997**, Sheldrick, G. M.
- [23] X-SHAPE, STOE & Cie GmbH Darmstadt **1998**, Numerical Absorption Correction.
- [24] X-RED, STOE & Cie GmbH Darmstadt **1998**, X-RED Data Reduction for STADI4 and IPDS.
- [25] PLATON, Version 1.12 Utrecht University **2006**, Spek, A. L.
- [26] A. Bondi, *Journal of Physical Chemistry* **1966**, 70, 3006.
- [27] Diamond, Version 2.1e Bonn **1998**, K. Brandenburg.
- [28] L. Hackspill, *Vol. 11*, *Helvetica Chimica Acta*, **1928**, 1003-1026.
- [29] H. Schafer, *Annual Review of Materials Science* **1985**, 15, 1-41.
- [30] H. G. von Schnering, M. Somer, M. Kaupp, W. Carrillo-Cabrera, M. Baitinger, A. Schmeding, Y. Grin, *Angewandte Chemie-International Edition* **1998**, 37, 2359-2361.
- [31] V. Queneau, E. Todorov, S. C. Sevov, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 3263-3264.

- [32] H. G. von Schnering, M. Schwarz, R. Nesper, *Angewandte Chemie-International Edition* **1986**, 25, 566-567.
- [33] J. Llanos, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Acta Crystallographica Section A* **1984**, 40, C228-C229.
- [34] M. Schwarz, Dissertation, Universität Stuttgart, **1987**.
- [35] G. Kliche, M. Schwarz, H. G. von Schnering, *Angewandte Chemie-International Edition* **1987**, 26, 349-351.
- [36] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 6860-6861.
- [37] S. Joseph, Dissertation, Universität Regensburg, **2010**.
- [38] N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *Angewandte Chemie-International Edition* **1993**, 32, 1054-1056.
- [39] M. Ichinohe, M. Toyoshima, R. Kinjo, A. Sekiguchi, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 13328-13329.
- [40] S. Joseph, C. Suchentrunk, F. Kraus, N. Korber, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 4641-4647.
- [41] S. Joseph, M. Hamberger, F. Mutzbauer, O. Haertl, M. Meier, N. Korber, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48, 8770-8772.
- [42] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Organometallics* **2006**, 25, 4530-4536.
- [43] M. Waibel, F. Kraus, S. Scharfe, B. Wahl, T. F. Faessler, *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, 49, 6611-6615.
- [44] J. Llanos, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Angewandte Chemie-International Edition* **1983**, 22, 998-998.
- [45] H. G. von Schnering, M. Schwarz, R. Nesper, *Journal of the Less Common Metals* **1988**, 137, 297-310.
- [46] N. Scotti, U. Zachwieja, H. Jacobs, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1997**, 623, 1503-1505; N. Korber, F. Richter, *Chemical Communications* **1996**, 2023-2024.
- [47] Turbomole V6.3, University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, **2011**.
- [48] T. Goebel, Y. Prots, F. Haarmann, *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures* **2008**, 223, 187-188.
- [49] Kriegsma.H, P. Reich, G. Schott, H. Werner, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1966**, 343, 101.
- [50] S. Ponou, T. F. Fassler, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2007**, 633, 393-397.
- [51] V. Queneau, S. C. Sevov, *Angewandte Chemie-International Edition* **1997**, 36, 1754-1756.
- [52] W. Carrillo-Cabrera, R. C. Gil, M. Somer, O. Persil, H. G. von Schnering, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2003**, 629, 601-608.
- [53] H. G. von Schnering, J. Llanos, J. H. Chang, K. Peters, E. M. Peters, R. Nesper, *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures* **2005**, 220, 324-326.
- [54] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Chemistry-A European Journal* **2004**, 10, 3727-3733.
- [55] C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99, 7163-7169.
- [56] C. Suchentrunk, Dissertation, Universität Regensburg, **2006**.

- [57] W. Carrillo-Cabrera, U. Aydemir, M. Somer, A. Kircali, T. F. Faessler, S. D. Hoffmann, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2007**, 633, 1575-1580.
- [58] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E. M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1998**, 624, 1915-1921.
- [59] T. F. Fassler, R. Hoffmann, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1999**, 3339-3340.
- [60] E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. Eichhorn, *Polyhedron* **2006**, 25, 521-529; D. R. Gardner, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Angewandte Chemie-International Edition* **1996**, 35, 2852-2854.
- [61] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Faessler, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48, 1998-2002.
- [62] B. Zhou, M. S. Denning, D. L. Kays, J. M. Goicoechea, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 2802.
- [63] L. Xu, S. C. Sevov, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 9245-9246.
- [64] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 10990-10991.
- [65] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 5789.
- [66] C. Downie, Z. J. Tang, A. M. Guloy, *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, 39, 338.
- [67] A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, 443, 320-323.
- [68] B. Zhou, J. M. Goicoechea, *Chemistry-a European Journal* **2010**, 16, 11145-11150.
- [69] D. Rios, S. C. Sevov, *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 6396-6398.
- [70] C. Belin, H. Mercier, V. Angilella, *New Journal of Chemistry* **1991**, 15, 931-938.
- [71] A. Ahle, B. Neumuller, J. Pebler, M. Atanasov, K. Dehnicke, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1992**, 615, 131-136; A. Ahle, K. Dehnicke, K. Maczek, D. Fenske, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1993**, 619, 1699-1703.
- [72] C. Walbaum, I. Pantenburg, P. Junk, G. B. Deacon, G. Meyer, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2010**, 636, 1444-1446; C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2009**, 635, 1083-1085.
- [73] C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2007**, 633, 1609-1617.
- [74] K. Hashimoto, K. Morokuma, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 4151-4159.
- [75] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Organometallics* **2006**, 25, 4530-4536.
- [76] S. Scharfe, Dissertation, TU München, **2010**; S. Scharfe, T. F. Faessler, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 1207-1213.
- [77] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, 8704-8706.
- [78] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1990**, 937-938.
- [79] T. F. Fassler, M. Hunziker, *Inorganic Chemistry* **1995**, 34, 3126-3126; T. F. Fassler, M. Hunziker, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1996**, 622, 837-844; J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorganic Chemistry* **1995**, 34, 5798-5809.

- [80] K. Brandl, Dissertation, Universität Regensburg, **2009**.
- [81] E. N. Esenturk, J. Fettinger, Y. F. Lam, B. Eichhorn, *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 2132-2134.
- [82] F. Hagelberg, C. Xiao, W. A. Lester, *Physical Review B* **2003**, *67*; Q. Sun, Q. Wang, T. M. Briere, V. Kumar, Y. Kawazoe, P. Jena, *Physical Review B* **2002**, *65*; V. Kumar, Y. Kawazoe, *Applied Physics Letters* **2003**, *83*, 2677-2679; V. Kumar, Y. Kawazoe, *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 859-861; V. Kumar, A. K. Singh, Y. Kawazoe, *Nano Letters* **2004**, *4*, 677-681; J. Lu, S. Nagase, *Chemical Physics Letters* **2003**, *372*, 394-398; J. Lu, S. Nagase, *Physical Review Letters* **2003**, *90*.
- [83] E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. Eichhorn, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 9178-9186.
- [84] E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. Eichhorn, *Chemical Communications* **2005**, 247-249.
- [85] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fassler, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 3459-3462.
- [86] B. Zhou, T. Kraemer, A. L. Thompson, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 8028-8037.
- [87] M. Baitinger, K. Peters, M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, Y. Grin, R. Kniep, H. G. von Schnering, *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures* **1999**, *214*, 455-456; C. Hoch, M. Wendorff, C. Rohr, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2003**, *629*, 2391-2397; J. D. C. McConnell, *Zeitschrift für Kristallographie* **1999**, *214*, 457-464; I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Vol. 328, Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1964**, 283.
- [88] F. Kraus, N. Korber, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2005**, *631*, 1032-1034.
- [89] C. Gaffney, P. G. Harrison, T. J. King, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1980**, 1251-1252.
- [90] R. Merkle, H. Bertagnolli, *Polyhedron* **1999**, *18*, 1089-1093.
- [91] S. Filatov, N. Bendeliani, B. Albert, H. Kopf, T. Dyuzeva, L. Lityagina, *Solid State Sciences* **2005**, *7*, 1363-1368.
- [92] H. Harada, Y. Sasa, M. Uda, *Journal of Applied Crystallography* **1981**, *14*, 141-142.
- [93] M. Verdenelli, S. Parola, L. G. Hubert-Pfalzgraf, S. Lecocq, *Polyhedron* **2000**, *19*, 2069-2075.
- [94] L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, J. Li, L.-S. Wang, *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 10169-10172.
- [95] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl, T. F. Faessler, *Chemistry-A European Journal* **2010**, *16*, 1793-1798.
- [96] B. A. Frenz, J. A. Ibers, *Inorganic Chemistry* **1972**, *11*, 1109.
- [97] R. Seidel, B. Schnautz, G. Henkel, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1996**, *35*, 1710-1712.
- [98] I. Bach, K. R. Porschke, B. Proft, R. Goddard, C. Kopsike, C. Kruger, A. Rufinska, K. Seevogel, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 3773-3781.
- [99] R. Kaminski, W. Schilf, P. Cmoch, T. Dziembowska, K. Wozniak, *Journal of Physical Organic Chemistry* **2009**, *22*, 857-871.
- [100] K. H. Claus, C. Kruger, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1988**, *44*, 1632-1634.
- [101] N. S. Hush, M. L. Williams, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1974**, *50*, 349-368.

- [102] K. V. Domasevitch, J. A. Rusanova, O. Y. Vassilyeva, V. N. Kokozay, P. J. Squattrito, J. Sieler, P. R. Raithby, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1999**, 3087-3093.
- [103] T. Steiner, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2002**, *41*, 48-76.
- [104] K. Pfisterer, Dissertation, Universität Regensburg, **2003**.
- [105] B. Kesanli, D. R. Gardner, B. Scott, B. W. Eichhorn, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **2000**, 1291-1296.
- [106] J. Moncol, M. Gembicky, P. Coppens, *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online* **2004**, *60*, M1582-M1583.
- [107] G. Becker, B. Eschbach, D. Kashammer, O. Mundt, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1994**, *620*, 29-40.
- [108] G. W. Rabe, S. Kheradmandan, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Angewandte Chemie-International Edition* **1998**, *37*, 1404-1407.
- [109] H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, X. J. Xu, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 819-821.
- [110] K. Wiesler, Dissertation, Universität Regensburg, **2007**.
- [111] P. Rechberger, G. Gritzner, V. Gutmann, *Monatshefte für Chemie* **1977**, *108*, 57-64.
- [112] Mazharulhaque, H. A. Tayim, J. Ahmed, W. Horne, *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research* **1985**, *15*, 561-571.
- [113] A. L. Spek, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1987**, *43*, 1233-1235.
- [114] H. Kooijman, A. L. Spek, K. J. C. van Bommel, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1998**, *54*, 1695-1698.
- [115] C. E. Weir, Piermari.Gj, S. Block, *Journal of Chemical Physics* **1969**, *50*, 2089.
- [116] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Czaja, W. Demuth, A. Maercker, *Journal of Organic Chemistry* **1999**, *64*, 8990-8994.
- [117] P. M. Cauliez, J. E. Jackson, J. L. Dye, *Tetrahedron Letters* **1991**, *32*, 5039-5042.
- [118] S. Buchholz, K. Harms, W. Massa, G. Boche, *Angewandte Chemie-International Edition* **1989**, *28*, 73-75.
- [119] C. Suchentrunk, T. Rossmeier, N. Korber, *Zeitschrift für Kristallographie* **2006**, *221*, 162-165.
- [120] G. M. de Lima, J. L. Wardell, W. T. A. Harrison, *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online* **2008**, *64*, O2001-U4465.

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter

Na₇LiSi₈

Tabelle 38. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Na₇LiSi₈

Atom	x	y	z	U(eq)
Si(1)	2108(1)	686(1)	515(1)	30(1)
Si(2)	2075(1)	2075(1)	2075(1)	31(1)
Na(1)	7754(1)	1882(1)	410(1)	35(1)
Na(2)	5000	0	0	45(1)
Li(1)	0	0	0	35(2)

Tabelle 39. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Na₇LiSi₈

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si(1)	30(1)	31(1)	30(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
Si(2)	31(1)	31(1)	31(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
Na(1)	37(1)	35(1)	33(1)	1(1)	0(1)	3(1)
Na(2)	45(1)	45(1)	45(1)	-5(1)	5(1)	-5(1)
Li(1)	35(2)	35(2)	35(2)	-3(2)	-3(2)	-3(2)

Li₃Si₄ · 12NH₃

Tabelle 40. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) Li₃Si₄ · 12NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Si(1)	787(1)	720(2)	2998(1)	39(1)	H(3)	1380(60)	3940(60)	3710(50)	39
N(1)	1025(6)	2283(7)	5000	31(2)	H(4)	850(60)	1930(60)	4590(40)	39
N(2)	1197(5)	3976(5)	3163(3)	34(1)	H(5)	4080(60)	1440(60)	3720(40)	39
N(3)	1834(8)	-561(8)	5000	49(2)	H(6)	1030(60)	3300(60)	3050(40)	39
N(4)	3478(5)	2070(5)	3901(3)	36(1)	H(7)	330(90)	2730(90)	5000	39
Li(1)	2826(12)	2693(14)	5000	35(3)	H(8)	2560(80)	210(90)	5000	39
Li(2)	0	5000	2500	26(4)	H(9)	1490(60)	-600(60)	5440(40)	39
H(1)	2850(60)	1940(60)	3730(40)	39	H(10)	3700(70)	2410(70)	3660(50)	39
H(2)	1970(60)	4030(50)	2990(40)	39					

Tabelle 41. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Li₃Si₄ · 12NH₃

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si(1)	35(1)	42(1)	39(1)	-16(1)	-6(1)	-5(1)
N(1)	32(4)	32(4)	28(3)	0	0	3(3)
N(2)	36(3)	31(3)	35(3)	4(2)	0(2)	0(2)
N(3)	61(5)	52(5)	35(4)	0	0	22(5)
N(4)	32(3)	47(4)	30(3)	-4(2)	-2(2)	-7(3)
Li(1)	33(7)	46(8)	27(6)	0	0	-8(6)
Li(2)	25(9)	18(9)	34(9)	0	0	0

Li₂NaGe₉ · 15NH₃**Tabelle 42.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Li₂NaGe₉ · 15NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	1715(1)	858(1)	791(1)	40(1)
Ge(3)	1716(1)	858(1)	1671(1)	44(1)
Ge(3)	1323(1)	-1323(1)	1229(1)	44(1)
Na(1)	0	0	2500	72(5)
Na(2)	0	0	0	43(3)
Li(1)	6667	3333	1023(15)	98(15)
Li(2)	3333	6667	273(14)	77(11)
N(1)	2182(6)	4364(11)	129(3)	63(3)
N(2)	4550(20)	2273(10)	2500	132(11)
N(3)	5557(6)	1113(13)	794(5)	87(4)
N(4)	6667	3333	1561(11)	115(10)
N(5)	3333	6667	872(5)	52(4)
N(6)	3333	6667	2048(6)	62(4)
N(7)	1996(13)	3990(30)	2500	89(6)
N(8)	640(30)	5321(14)	1814(6)	138(7)

Tabelle 43. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Li₂NaGe₉ · 15NH₃

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ge(1)	35(1)	42(1)	40(1)	3(1)	7(1)	17(1)
Ge(3)	42(1)	45(1)	43(1)	-7(1)	-13(1)	21(1)
Ge(5)	46(1)	46(1)	52(1)	0(1)	0(1)	32(1)
Na(1)	96(8)	96(8)	24(5)	0	0	48(4)
Na(2)	49(4)	49(4)	30(5)	0	0	25(2)
Li(1)	110(20)	110(20)	80(30)	0	0	54(12)
Li(2)	71(15)	71(15)	90(30)	0	0	35(8)
N(1)	85(6)	40(5)	49(5)	1(4)	0(2)	20(3)
N(2)	47(10)	240(30)	41(8)	0	0	24(5)
N(3)	47(5)	57(7)	159(14)	21(7)	11(3)	28(3)
N(4)	120(16)	120(16)	100(20)	0	0	60(8)
N(5)	52(6)	52(6)	52(9)	0	0	26(3)
N(6)	58(6)	58(6)	68(11)	0	0	29(3)
N(7)	92(9)	128(17)	60(10)	0	0	64(9)
N(8)	190(20)	120(9)	123(13)	-12(7)	-24(15)	97(10)

[Na(12Krone4)₂]₃Ge₉ · 4NH₃**Tabelle 44.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Na(12Krone4)₂]₃Ge₉ · 4NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	5000	-718(1)	-2500	51(1)	H(2A)	-514	-4063	-2027	110
Ge(2)	4355(1)	-1750(1)	-3122(1)	52(1)	H(2B)	-1023	-3802	-1535	110
Ge(3)	4356(1)	-1750(1)	-1877(1)	51(1)	H(2C)	3362	-462	-2774	171
Ge(4)	5000(1)	-3106(1)	-3342(1)	66(1)	H(2D)	3268	-233	-2140	171
Ge(5)	4176(1)	-3099(1)	-2500(1)	69(1)	H(2E)	2900	191	-2611	171
Na(1)	2500	-2500	0	65(1)	H(3A)	2068	-1112	-1083	160
Na(2)	2500	-7500	0	66(1)	H(3B)	2204	-1867	-650	160
Na(3)	0	-2034(4)	-2500	91(2)	H(4A)	2998	-1964	-1528	135
O(1)	915(4)	-1094(7)	-2508(9)	169(5)	H(4B)	2311	-1828	-1786	135
O(2)	2397(6)	-8374(9)	-1003(8)	188(7)	H(5A)	1999	-6993	-1515	132
O(3)	1431(13)	-6375(17)	69(9)	294(14)	H(5B)	2675	-6817	-1801	132
O(4)	2691(8)	-1036(10)	-632(8)	215(7)	H(6A)	2406	-3897	-961	118
O(5)	3542(8)	-1969(16)	149(5)	225(11)	H(6B)	2617	-3163	-526	118
O(6)	2388(5)	-2857(14)	-1256(6)	252(11)	H(7A)	2424	-5462	-627	158
O(7)	-249(7)	-3073(10)	-1514(8)	237(9)	H(7B)	2410	-6235	-192	158
O(8)	1368(6)	-8304(12)	-79(5)	182(6)	H(8A)	3560	-1182	-858	155
O(9)	1025(10)	-3098(11)	-2275(10)	264(12)	H(8B)	3417	-315	-522	155
O(10)	3342(10)	-3644(10)	-405(7)	242(9)	H(9A)	1490	-7108	561	279
O(11)	-28(17)	-1127(10)	-1624(9)	337(17)	H(9B)	1880	-7171	-41	279
O(12)	2606(4)	-6440(10)	-929(6)	191(6)	H(10A)	2926	-7909	-1533	159
N(1)	-2(4)	-5176(6)	-744(3)	85(3)	H(10B)	2932	-7512	-893	159
N(2)	3078(5)	-303(7)	-2497(4)	114(3)	H(11A)	1253	-342	-1826	305
C(1)	719(5)	-3577(8)	-1819(6)	90(4)	H(11B)	585	-55	-2046	305
C(2)	-708(6)	-3585(9)	-1815(6)	92(4)	H(12A)	1445	-6188	-861	154
C(3)	2405(5)	-1477(11)	-933(6)	133(7)	H(12B)	1569	-5335	-501	154
C(4)	2552(5)	-2001(11)	-1432(5)	113(5)	H(13A)	1476	-8094	-1198	139
C(5)	2450(6)	-6981(11)	-1435(5)	110(5)	H(13B)	1634	-9094	-1253	139
C(6)	2648(6)	-3369(9)	-940(7)	99(4)	H(14A)	3511	-3118	-1225	155
C(7)	2270(8)	-6046(11)	-589(8)	132(6)	H(14B)	3325	-4113	-1257	155
C(8)	3322(8)	-924(9)	-529(8)	129(6)	H(15A)	441	-3012	-1140	179
C(9)	1478(12)	-6990(20)	129(8)	230(20)	H(15B)	382	-2499	-1736	179
C(10)	2651(5)	-7693(14)	-1216(7)	133(7)	H(16A)	3922	-1056	95	292
C(11)	839(14)	-552(14)	-1940(14)	255(17)	H(16B)	3229	-1036	317	292
C(12)	1666(8)	-5944(9)	-516(7)	128(6)	H(17A)	1037	-42	-2973	269
C(13)	1727(6)	-8564(9)	-1039(6)	115(5)	H(17B)	1198	-869	-3334	269
C(14)	3266(7)	-3576(9)	-1041(6)	129(6)	H(18A)	899	-7344	-555	163
C(15)	296(7)	-3055(11)	-1556(9)	149(7)	H(18B)	603	-7506	101	163
C(16)	3506(17)	-1292(16)	16(10)	243(18)	H(19A)	4101	-2351	-549	201
C(17)	886(12)	-615(17)	-3067(13)	224(13)	H(19B)	4412	-2513	100	201
C(18)	988(5)	-7498(12)	-137(5)	136(7)	H(1E)	163	-5088	-377	127
C(19)	4020(5)	-2496(15)	-128(5)	168(9)	H(20A)	3919	-3687	121	154
C(20)	3635(8)	-3266(14)	-54(6)	129(6)	H(20B)	3337	-3122	264	154
C(21)	-950(10)	-3039(13)	-2190(9)	149(7)	H(21A)	-1366	-2913	-2029	179

C(22)	590(40)	-890(40)	-1480(30)	750(50)	H(21B)	-704	-2520	-2136	179
C(23)	1701(11)	-8636(11)	-454(7)	164(9)	H(22A)	596	-494	-1143	104
C(24)	390(30)	-520(40)	-3380(30)	910(50)	H(22B)	835	-1398	-1363	104
H(1A)	509	-4071	-1994	107	H(23A)	1647	-9247	-386	197
H(1B)	1024	-3777	-1522	107	H(23B)	2127	-8505	-320	197
H(1C)	262	-5496	-964	127	H(24A)	511	-406	-3799	195
H(1D)	-371	-5446	-708	127	H(24B)	164	-16	-3235	195

Tabelle 45. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(\text{12Krone4})_2]_3\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ge(1)	54(1)	42(1)	57(1)	0	-2(1)	0
Ge(2)	49(1)	58(1)	49(1)	3(1)	-6(1)	-1(1)
Ge(3)	49(1)	57(1)	48(1)	-2(1)	6(1)	0(1)
Ge(4)	57(1)	58(1)	82(1)	-8(1)	0(1)	0(1)
Ge(5)	94(1)	54(1)	59(1)	0(1)	0(1)	-9(1)
Na(1)	56(3)	76(4)	61(3)	-15(3)	18(2)	-7(3)
Na(2)	53(3)	75(4)	70(3)	-16(3)	-19(2)	9(3)
Na(3)	61(3)	43(4)	170(6)	0	0(3)	0
O(1)	80(6)	82(9)	345(19)	3(12)	10(9)	-6(5)
O(2)	124(9)	119(12)	320(20)	-21(11)	-74(12)	24(7)
O(3)	440(30)	310(30)	130(13)	-105(15)	-160(17)	140(20)
O(4)	155(12)	189(16)	300(20)	-117(14)	34(13)	25(11)
O(5)	224(14)	380(30)	69(7)	-38(12)	67(8)	-161(19)
O(6)	112(8)	450(30)	190(12)	169(17)	-57(8)	-147(13)
O(7)	161(11)	201(16)	350(20)	-178(15)	127(13)	-68(12)
O(8)	185(12)	244(18)	118(9)	53(11)	19(8)	30(11)
O(9)	310(20)	192(17)	290(20)	111(17)	-185(18)	-160(16)
O(10)	400(30)	195(17)	130(12)	38(11)	77(15)	-70(16)
O(11)	710(60)	48(13)	260(20)	-60(11)	30(30)	-18(19)
O(12)	82(6)	320(20)	172(10)	-99(11)	-65(6)	6(8)
N(1)	80(5)	103(8)	71(5)	-16(5)	-1(4)	-12(5)
N(2)	148(9)	87(9)	107(7)	4(6)	-5(6)	21(7)
C(1)	75(7)	66(9)	128(10)	-19(7)	-47(7)	1(6)
C(2)	89(8)	71(10)	116(10)	-5(8)	42(7)	1(7)
C(3)	49(6)	220(20)	130(11)	-104(12)	50(6)	-32(8)
C(4)	87(7)	177(16)	75(7)	30(9)	8(6)	-7(9)
C(5)	102(8)	163(15)	67(6)	11(8)	-4(6)	19(10)
C(6)	94(9)	84(11)	117(10)	-4(8)	28(8)	-22(7)
C(7)	127(13)	108(14)	159(15)	-76(11)	10(11)	-28(10)
C(8)	160(14)	86(13)	141(14)	-40(10)	59(11)	-53(10)
C(9)	210(20)	440(50)	56(8)	-42(17)	-42(10)	250(30)
C(10)	49(6)	200(20)	147(12)	83(14)	25(7)	47(9)
C(11)	370(30)	61(16)	330(30)	-6(18)	-250(30)	-46(18)
C(12)	158(14)	104(13)	123(12)	-42(9)	-66(10)	72(10)
C(13)	144(12)	87(11)	116(10)	-31(8)	-66(8)	-24(8)
C(14)	187(15)	87(12)	112(10)	-23(8)	93(10)	9(9)
C(15)	83(9)	117(15)	246(19)	-93(14)	-76(11)	13(10)

C(16)	460(50)	160(30)	106(15)	-48(16)	180(20)	-80(30)
C(17)	230(30)	150(20)	290(30)	80(20)	140(20)	-32(19)
C(18)	52(6)	280(20)	76(7)	9(10)	-27(5)	38(9)
C(19)	44(6)	390(30)	67(7)	2(11)	19(5)	-19(10)
C(20)	141(13)	190(20)	53(7)	15(11)	-5(7)	-10(13)
C(21)	184(18)	117(18)	146(15)	-33(14)	73(14)	43(14)
C(22)	1090(120)	430(60)	740(120)	370(60)	-650(100)	-501
C(23)	270(30)	137(17)	83(11)	7(10)	-19(13)	101(16)
C(24)	690(60)	940(80)	1110(100)	950(70)	-680(50)	-610(70)

[Na(Dibenzo18Krone6)]₂NaGe₉ · 11NH₃**Tabelle 46.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Na(Dibenzo18Krone6)]₂NaGe₉ · 11NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	2365(1)	5129(1)	2656(1)	44(1)	H(1A)	3018	4831	4823	30
Ge(2)	4190(1)	4381(1)	2053(1)	58(1)	H(1B)	3661	5005	5339	30
Ge(3)	4924(1)	3174(1)	2932(1)	49(1)	H(1C)	2576	4377	5497	30
Ge(4)	3053(1)	3833(1)	3655(1)	40(1)	H(1D)	7149	7941	2069	37
Ge(5)	4432(1)	6091(1)	2185(1)	31(1)	H(1E)	6586	7548	1543	37
Ge(6)	6361(1)	4624(1)	2389(1)	36(1)	H(2A)	952	5606	4232	80
Ge(7)	5398(1)	4164(1)	3700(1)	38(1)	H(2B)	-299	5673	4618	80
Ge(8)	3516(1)	5619(1)	3477(1)	36(1)	H(2C)	228	6541	4173	80
Ge(9)	5868(1)	5897(1)	3064(1)	38(1)	H(3A)	-1092	7393	5674	106
Na(1)	8452(2)	7531(2)	184(1)	32(1)	H(3B)	-131	7925	5855	106
Na(2)	-123(3)	9866(2)	3226(1)	41(1)	H(3C)	-385	8132	5184	106
Na(3)	1437(4)	6328(3)	5307(2)	79(1)	H(4A)	3201	7764	4536	96
O(1)	8454(3)	7629(3)	1387(2)	27(1)	H(4B)	3992	7085	4962	96
O(2)	7049(4)	8928(3)	585(2)	28(1)	H(4C)	3708	6848	4373	96
O(3)	6811(4)	8735(3)	-527(2)	30(1)	H(4)	6869	2195	1292	65
O(5)	2046(4)	10791(3)	2711(2)	31(1)	H(5)	4319	11268	2862	44
O(6)	9951(3)	6240(3)	-338(2)	28(1)	H(5A)	1179	4873	6500	69
O(8)	-2197(4)	10669(3)	3791(2)	32(1)	H(5B)	1325	5778	6692	69
O(9)	-152(4)	7969(3)	3266(2)	33(1)	H(5C)	77	5555	6564	69
O(10)	-2150(4)	8840(3)	3899(2)	35(1)	H(6A)	5945	6893	528	44
O(11)	1986(4)	9002(3)	2685(2)	33(1)	H(6B)	6688	6259	1000	44
O(12)	-174(4)	11710(3)	3164(2)	33(1)	H(6C)	6716	6060	361	44
O(13)	8094(4)	7268(3)	-1014(2)	32(1)	H(7)	4199	8023	2825	43
O(14)	10082(3)	6429(3)	791(2)	27(1)	H(7A)	10059	8407	-944	73
N(1)	2906(4)	4910(3)	5229(2)	25(1)	H(7B)	10831	8297	-418	73
N(2)	419(7)	5982(7)	4446(4)	66(2)	H(7C)	9894	9117	-539	73
N(3)	-335(8)	7665(8)	5544(4)	88(3)	H(8A)	-665	10672	1947	92
N(4)	3399(10)	7135(6)	4697(4)	80(3)	H(8B)	-1867	10283	2305	92
N(5)	923(6)	5502(6)	6447(3)	58(2)	H(8C)	-871	9634	2059	92
N(6)	6673(5)	6529(4)	580(3)	37(1)	H(9A)	6169	9235	1403	35
N(7)	10061(7)	8488(5)	-543(4)	61(2)	H(9B)	7659	9379	1291	35
N(8)	-1022(9)	10160(6)	2227(4)	76(3)	H(9C)	1035	8842	4276	109

N(9)	783(8)	9473(8)	4188(4)	91(3)	H(10A)	8194	6226	1645	35
N(10)	6929(6)	1945(5)	1671(3)	54(2)	H(10B)	8719	6639	2174	35
N(11)	349(6)	9248(5)	855(4)	66(2)	H(10C)	6367	1401	1781	65
C(1)	7222(5)	7962(5)	1609(3)	31(1)	H(11A)	70	8709	1054	80
C(2)	-3754(6)	8983(6)	5509(3)	48(2)	H(11B)	989	9133	976	80
C(3)	12372(5)	6110(4)	678(3)	30(1)	H(11C)	557	9222	495	80
C(4)	6659(5)	9660(4)	-449(3)	30(1)	H(12A)	-1903	11855	4074	43
C(5)	4288(6)	10611(5)	2861(3)	36(1)	H(12B)	-3113	11961	3705	43
C(6)	6786(5)	9760(4)	165(3)	29(1)	H(13)	14251	5817	445	43
C(7)	4212(6)	8677(5)	2837(3)	36(1)	H(14)	6747	10747	706	44
C(8)	11232(5)	6227(4)	448(3)	26(1)	H(15A)	8270	6157	-1432	38
C(9)	7001(5)	8968(4)	1245(3)	29(1)	H(15B)	7930	5857	-672	38
C(10)	8777(5)	6679(4)	1712(3)	30(1)	H(16A)	-1365	6965	3339	43
C(11)	3130(5)	9286(5)	2765(3)	31(1)	H(16B)	-1829	8014	2976	43
C(12)	-2236(6)	11692(5)	3715(3)	36(1)	H(18A)	10109	5467	-1005	36
C(13)	13462(5)	5908(5)	288(3)	36(1)	H(18B)	10312	6589	-1294	36
C(14)	6656(5)	10673(5)	294(3)	37(1)	H(19A)	289	8197	2317	42
C(15)	8433(6)	6287(4)	-1026(3)	31(1)	H(19B)	556	7108	2683	42
C(16)	-1392(6)	7656(5)	3335(3)	36(1)	H(20A)	-1743	11902	2743	43
C(17)	11143(5)	6127(4)	-171(3)	26(1)	H(20B)	-1466	12801	3013	43
C(18)	9813(5)	6121(4)	-961(3)	30(1)	H(21)	6112	10250	2997	48
C(19)	604(6)	7785(5)	2700(3)	35(1)	H(22A)	713	12895	2705	52
C(20)	-1436(6)	12093(5)	3099(3)	36(1)	H(22B)	581	12178	2259	52
C(21)	5355(6)	10007(6)	2938(3)	40(2)	H(23)	-3318	11225	4825	48
C(22)	748(7)	12213(5)	2686(3)	43(2)	H(24)	12186	5857	-972	41
C(23)	-3287(6)	10551(5)	4870(3)	40(2)	H(27)	14142	5728	-601	44
C(24)	12232(6)	5930(5)	-555(3)	34(1)	H(28)	-4155	10224	5785	54
C(25)	3165(5)	10257(5)	2781(3)	31(1)	H(29A)	2693	12123	2508	47
C(26)	-2722(5)	9164(5)	4427(3)	33(1)	H(29B)	2168	11740	3246	47
C(27)	13394(6)	5838(5)	-331(3)	37(1)	H(30)	6840	2254	1978	65
C(28)	-3787(7)	9953(6)	5440(3)	45(2)	H(31A)	6236	7167	-713	42
C(29)	2026(6)	11756(4)	2806(3)	39(2)	H(31B)	6580	7364	-1473	42
C(30)	-2744(5)	10145(5)	4370(3)	32(1)	H(32)	-3214	7899	5043	48
C(31)	6787(5)	7522(5)	-1084(3)	35(1)	H(33)	6303	10395	-1330	45
C(32)	-3227(6)	8573(6)	4999(3)	40(1)	H(36A)	10692	6913	1478	36
C(33)	6396(5)	10462(5)	-917(3)	37(1)	H(36B)	10409	5794	1679	36
C(34)	10116(5)	6431(5)	1445(3)	30(1)	H(37)	6056	8648	2986	51
C(35)	5320(6)	9056(6)	2929(3)	43(2)	H(38A)	7211	8937	-1475	43
C(36)	6603(6)	8586(5)	-1129(3)	36(1)	H(38B)	5739	8813	-1217	43
C(37)	6395(6)	11471(5)	-177(4)	45(2)	H(39)	6305	12087	-84	54
C(38)	1927(6)	7993(5)	2714(3)	38(1)	H(40A)	2224	7610	3110	46
C(39)	6267(6)	11379(5)	-779(4)	46(2)	H(40B)	2477	7819	2348	46
C(40)	-2080(6)	7830(5)	3951(3)	38(1)	H(41)	6093	11929	-1099	56
H(1)	201	9596	4511	109	H(42A)	-2937	7586	4028	46
H(2)	1459	9834	4147	109	H(42B)	-1622	7499	4309	46
H(3)	12417	6167	1098	36	H(43)	-4088	8586	5902	57

Tabelle 47. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(\text{Dibenzo18Krone6})]_2\text{NaGe}_9 \cdot 11\text{NH}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ge(1)	36(1)	52(1)	42(1)	-3(1)	-10(1)	-5(1)
Ge(2)	61(1)	38(1)	91(1)	-24(1)	-45(1)	5(1)
Ge(3)	57(1)	51(1)	42(1)	-13(1)	-3(1)	-21(1)
Ge(4)	40(1)	35(1)	41(1)	-2(1)	-1(1)	-6(1)
Ge(5)	38(1)	28(1)	24(1)	-3(1)	-2(1)	-2(1)
Ge(6)	27(1)	36(1)	45(1)	-11(1)	3(1)	-3(1)
Ge(7)	44(1)	33(1)	39(1)	-4(1)	-17(1)	-2(1)
Ge(8)	46(1)	32(1)	27(1)	-10(1)	3(1)	4(1)
Ge(9)	44(1)	34(1)	40(1)	-10(1)	-10(1)	-11(1)
Na(1)	29(1)	31(1)	34(1)	-6(1)	-2(1)	-5(1)
Na(2)	51(1)	39(2)	37(1)	-11(1)	-17(1)	4(1)
Na(3)	91(3)	86(3)	64(2)	-26(2)	0(2)	-20(2)
O(1)	25(2)	26(2)	28(2)	-3(2)	2(1)	-2(2)
O(2)	33(2)	25(2)	25(2)	-9(2)	1(2)	0(2)
O(3)	33(2)	29(2)	28(2)	-6(2)	-5(2)	3(2)
O(4)	25(2)	34(2)	23(2)	-8(2)	-4(1)	4(2)
O(5)	34(2)	29(2)	32(2)	-11(2)	1(2)	0(2)
O(6)	28(2)	34(2)	22(2)	-8(2)	-3(1)	2(2)
O(7)	32(2)	32(2)	36(2)	-13(2)	-7(2)	1(2)
O(8)	33(2)	29(2)	32(2)	-8(2)	0(2)	1(2)
O(9)	28(2)	36(2)	40(2)	-19(2)	-4(2)	2(2)
O(10)	36(2)	32(2)	33(2)	-5(2)	1(2)	1(2)
O(11)	29(2)	33(2)	40(2)	-15(2)	-4(2)	2(2)
O(12)	34(2)	29(2)	31(2)	-2(2)	2(2)	-1(2)
N(1)	30(3)	34(3)	27(3)	-7(2)	-1(2)	0(2)
N(2)	52(4)	78(6)	62(4)	-9(4)	3(3)	4(4)
N(3)	62(5)	154(10)	55(4)	-26(5)	0(4)	-49(6)
N(4)	125(8)	60(5)	64(5)	-30(4)	-24(5)	11(5)
N(5)	46(3)	73(5)	57(4)	-22(4)	-4(3)	-2(3)
N(6)	34(2)	43(3)	36(3)	-13(2)	1(2)	-12(2)
N(7)	56(4)	34(3)	81(5)	-8(3)	27(4)	-9(3)
N(8)	116(7)	72(6)	48(4)	-32(4)	-27(4)	42(5)
N(9)	76(5)	142(9)	48(4)	14(5)	-18(4)	-60(6)
N(10)	58(4)	54(4)	48(3)	-14(3)	2(3)	3(3)
N(11)	41(3)	37(4)	111(6)	-10(4)	15(4)	-8(3)
C(1)	26(2)	44(4)	24(2)	-15(3)	1(2)	2(2)
C(2)	38(3)	69(5)	27(3)	-1(3)	4(2)	4(3)
C(3)	30(3)	27(3)	31(3)	-3(2)	-6(2)	-3(2)
C(4)	19(2)	31(3)	37(3)	-3(3)	3(2)	-2(2)
C(5)	37(3)	44(4)	28(3)	-10(3)	3(2)	-12(3)
C(6)	19(2)	27(3)	38(3)	-6(2)	2(2)	0(2)
C(7)	34(3)	41(4)	33(3)	-12(3)	0(2)	1(3)
C(8)	26(2)	24(3)	25(2)	-5(2)	1(2)	-1(2)
C(9)	24(2)	37(3)	29(3)	-16(2)	0(2)	3(2)

C(10)	35(3)	32(3)	21(2)	-5(2)	-4(2)	-3(2)
C(12)	33(3)	31(3)	40(3)	-9(3)	-3(2)	6(2)
C(13)	24(2)	29(3)	55(4)	-10(3)	-3(2)	0(2)
C(14)	29(3)	29(3)	51(4)	-11(3)	0(3)	1(2)
C(15)	39(3)	31(3)	27(3)	-11(2)	-7(2)	-3(2)
C(16)	33(3)	31(3)	45(3)	-11(3)	-7(2)	-5(2)
C(17)	25(2)	21(3)	30(3)	-6(2)	2(2)	0(2)
C(18)	40(3)	27(3)	23(2)	-10(2)	-2(2)	0(2)
C(19)	36(3)	36(3)	37(3)	-17(3)	-3(2)	0(3)
C(20)	42(3)	29(3)	36(3)	-7(3)	-3(2)	2(3)
C(21)	30(3)	59(4)	34(3)	-18(3)	0(2)	-11(3)
C(22)	56(4)	26(3)	40(3)	-4(3)	11(3)	-5(3)
C(23)	34(3)	49(4)	39(3)	-14(3)	-1(3)	-1(3)
C(24)	34(3)	33(3)	31(3)	-8(3)	6(2)	-4(2)
C(25)	31(3)	38(3)	23(2)	-9(2)	5(2)	-3(2)
C(26)	28(3)	38(4)	31(3)	-4(3)	-4(2)	5(2)
C(27)	32(3)	29(3)	46(3)	-8(3)	1(2)	2(2)
C(28)	41(3)	56(5)	34(3)	-10(3)	-1(3)	4(3)
C(29)	44(3)	26(3)	44(3)	-10(3)	10(3)	-7(3)
C(30)	27(3)	41(4)	26(3)	-7(3)	-2(2)	3(2)
C(31)	28(3)	45(4)	36(3)	-14(3)	-11(2)	1(3)
C(32)	33(3)	45(4)	35(3)	3(3)	-2(2)	3(3)
C(33)	25(3)	35(3)	43(3)	3(3)	1(2)	3(2)
C(34)	36(3)	34(3)	24(2)	-10(2)	-8(2)	1(2)
C(35)	28(3)	66(5)	35(3)	-19(3)	0(2)	3(3)
C(36)	33(3)	44(4)	30(3)	-9(3)	-7(2)	6(3)
C(37)	32(3)	27(3)	70(5)	-9(3)	11(3)	-3(3)
C(38)	35(3)	34(3)	48(4)	-18(3)	-1(3)	-2(3)
C(39)	31(3)	32(4)	63(5)	8(3)	1(3)	0(3)
C(40)	36(3)	32(3)	47(4)	-8(3)	-5(3)	-3(3)

[Rb(18Krone6)]Rb₃Ge₉ · 4NH₃**Tabelle 48.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Rb(18Krone6)]Rb₃Ge₉ · 4NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	431(1)	8296(1)	4142(1)	27(1)	H(1)	2268(14)	5680(60)	4980(30)	21(14)
Ge(2)	770(1)	6963(1)	5131(1)	27(1)	H(2)	1213(17)	5820(70)	1880(40)	39(18)
Ge(3)	990(1)	7275(1)	3720(1)	22(1)	H(3)	2110(14)	2210(60)	3660(30)	20(14)
Ge(4)	891(1)	10022(1)	3812(1)	24(1)	H(3A)	414	12923	7454	163
Ge(5)	682(1)	9717(1)	5210(1)	29(1)	H(3B)	255	12091	6867	163
Ge(6)	1413(1)	6864(1)	4822(1)	23(1)	H(3C)	447	13329	6709	163
Ge(7)	1497(1)	8933(1)	4010(1)	27(1)	H(4)	1247(15)	4670(60)	1270(40)	29(16)
Ge(8)	1289(1)	10543(1)	4952(1)	28(1)	H(4A)	407	6758	7286	284
Ge(9)	1235(1)	8514(1)	5762(1)	28(1)	H(4B)	456	8192	7474	284
Rb(1)	1899(1)	6148(1)	3293(1)	21(1)	H(4C)	680	7551	6969	284
Rb(2)	991(1)	3713(1)	4260(1)	31(1)	H(5)	2936(15)	8370(60)	3930(30)	26(15)
Rb(3)	1091(1)	11048(1)	6993(1)	39(1)	H(6)	1500(16)	13320(70)	5950(40)	30(16)

Rb(4)	-54(1)	8358(1)	5899(1)	48(1)	H(7)	1423(16)	1980(70)	3100(40)	32(16)
O(1)	1556(1)	4519(4)	2153(2)	29(1)	H(8)	1751(16)	2360(60)	2650(40)	30(16)
O(2)	1744(1)	7183(4)	1829(2)	26(1)	H(9)	2445(16)	9140(70)	3410(40)	27(17)
O(3)	2339(1)	4346(4)	4300(2)	26(1)	H(10)	2832(15)	6710(70)	4880(40)	29(16)
O(4)	2373(1)	8005(4)	2606(2)	29(1)	H(11)	2175(15)	12510(60)	6360(30)	21(14)
O(5)	1707(1)	3369(4)	3523(2)	29(1)	H(12)	1923(13)	3960(60)	4820(30)	17(13)
O(6)	2544(1)	6992(4)	4000(2)	25(1)	H(13)	2900(15)	7240(60)	3350(30)	24(15)
N(1)	281(2)	4506(7)	3476(5)	63(2)	H(14)	1250(20)	3020(90)	2130(50)	60(20)
N(2)	-364(2)	6478(8)	4760(4)	65(2)	H(15)	2225(17)	2800(70)	4920(40)	44(19)
N(3)	438(2)	12621(13)	7008(4)	109(4)	H(16)	1969(17)	9380(70)	2390(40)	37(17)
N(4)	463(2)	7580(20)	7121(6)	189(9)	H(17)	1191(16)	3990(60)	2670(40)	26(16)
C(1)	2729(1)	6182(6)	4518(3)	27(1)	H(18)	2730(17)	9370(70)	2890(40)	41(18)
C(2)	2567(2)	8740(6)	3151(3)	30(1)	H(19)	1770(20)	14360(90)	6070(50)	60(20)
C(3)	1609(2)	13759(6)	6306(3)	30(1)	H(20)	2874(17)	5680(70)	4260(40)	39(18)
C(4)	2094(1)	3419(6)	4560(3)	31(1)	H(21)	1894(18)	11360(80)	6150(40)	50(20)
C(5)	2776(1)	7788(7)	3622(3)	30(1)	H(22)	1849(17)	1820(80)	4070(40)	39(18)
C(6)	2474(2)	5242(6)	4833(3)	30(1)	H(23)	2308(19)	9400(80)	1990(40)	50(20)
C(7)	1363(2)	5307(6)	1638(3)	33(1)	H(24)	2612(17)	4690(70)	5320(40)	43(19)
C(8)	2167(2)	8861(7)	2136(3)	34(1)	H(25)	-190(20)	6400(80)	4490(40)	51
C(9)	1564(2)	2639(6)	2921(3)	35(1)	H(26)	-31(19)	4450(80)	3470(40)	51
C(10)	1949(1)	2586(6)	3957(4)	32(1)	H(27)	380(20)	4150(90)	3060(50)	51
C(11)	1343(2)	3558(7)	2458(3)	35(1)	H(28)	-613(18)	6990(80)	4030(40)	51
C(12)	2003(2)	11975(7)	6549(3)	33(1)	H(29)	-464(19)	5680(90)	4490(40)	51
					H(30)	227(18)	5460(80)	2920(40)	51

Tabelle 49. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(\text{18Krone6})]\text{Rb}_3\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ge(1)	20(1)	29(1)	32(1)	-1(1)	-1(1)	-3(1)
Ge(2)	25(1)	21(1)	35(1)	4(1)	7(1)	-1(1)
Ge(3)	26(1)	21(1)	20(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
Ge(4)	25(1)	23(1)	24(1)	5(1)	1(1)	2(1)
Ge(5)	24(1)	31(1)	34(1)	-8(1)	4(1)	4(1)
Ge(6)	23(1)	25(1)	21(1)	1(1)	1(1)	3(1)
Ge(7)	23(1)	20(1)	40(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
Ge(8)	33(1)	24(1)	27(1)	-2(1)	2(1)	-8(1)
Ge(9)	39(1)	25(1)	20(1)	-2(1)	-4(1)	4(1)
Rb(1)	22(1)	22(1)	20(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
Rb(2)	33(1)	22(1)	38(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
Rb(3)	56(1)	35(1)	28(1)	-7(1)	7(1)	1(1)
Rb(4)	34(1)	44(1)	68(1)	15(1)	12(1)	8(1)
O(1)	29(2)	31(2)	26(2)	0(2)	2(2)	-7(2)
O(2)	26(2)	31(2)	21(2)	-2(2)	2(1)	-4(2)
O(3)	31(2)	26(2)	20(2)	0(2)	6(2)	-2(2)
O(4)	31(2)	36(2)	18(2)	4(2)	-2(2)	-6(2)
O(5)	34(2)	23(2)	30(2)	-4(2)	5(2)	-2(2)
O(6)	22(2)	31(2)	21(2)	4(2)	-4(1)	0(2)
N(1)	63(4)	42(4)	79(5)	7(4)	-23(4)	-6(3)

N(2)	71(4)	61(5)	69(5)	-6(4)	37(4)	-27(4)
N(3)	55(4)	224(13)	45(4)	-36(6)	-14(3)	39(6)
N(4)	41(4)	400(20)	131(10)	147(13)	16(5)	35(8)
C(1)	30(3)	25(3)	26(3)	-7(3)	-5(2)	2(2)
C(2)	34(3)	33(3)	24(3)	-3(3)	1(2)	-11(3)
C(3)	41(3)	33(3)	16(3)	4(3)	-5(2)	-5(3)
C(4)	31(3)	28(3)	34(3)	10(3)	11(2)	2(2)
C(5)	23(2)	36(3)	32(3)	1(3)	1(2)	-7(2)
C(6)	39(3)	28(3)	23(3)	-2(2)	5(2)	7(2)
C(7)	31(3)	34(3)	32(3)	-11(3)	-4(2)	-3(2)
C(8)	33(3)	33(3)	35(3)	12(3)	1(3)	-9(3)
C(9)	50(3)	25(3)	33(3)	-6(3)	14(3)	-12(3)
C(10)	26(3)	25(3)	47(4)	3(3)	13(3)	1(2)
C(11)	35(3)	44(4)	29(3)	-13(3)	8(3)	-18(3)
C(12)	34(3)	43(4)	22(3)	-9(3)	3(2)	4(3)

[Rb(18Krone6)]₃RbGe₉ · 2NH₃**Tabelle 50.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Rb(18Krone6)]₃RbGe₉ · 2NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	-472(3)	1518(2)	3536(1)	25(1)	H(3A)	-379	1353	-599	55
Ge(2)	937(3)	323(2)	3050(1)	26(1)	H(3B)	997	2072	-706	55
Ge(3)	-2144(3)	7(2)	3007(1)	26(1)	H(4A)	1832	184	477	26
Ge(4)	-1895(3)	1733(2)	2636(1)	23(1)	H(4B)	2609	-331	-46	26
Ge(5)	1066(3)	2014(2)	2673(1)	26(1)	H(5A)	1187	-250	5383	38
Ge(6)	-734(3)	-872(2)	2237(1)	32(1)	H(5B)	2571	438	5696	38
Ge(7)	-2405(3)	97(2)	1885(1)	25(1)	H(6A)	5107	-14	4346	50
Ge(8)	-558(3)	1520(2)	1686(1)	23(1)	H(6B)	4152	324	3894	50
Ge(9)	1060(3)	434(2)	1901(1)	27(1)	H(7A)	6317	1215	1112	38
Rb(1)	4506(3)	914(2)	2549(1)	43(1)	H(7B)	6035	1713	563	38
Rb(2)	2538(3)	2227(1)	4387(1)	25(1)	H(8A)	5389	3478	2255	57
Rb(3)	-3968(3)	-2293(1)	2079(1)	26(1)	H(8B)	6567	4283	2082	57
Rb(4)	2453(3)	2470(1)	1109(1)	26(1)	H(9A)	-1097	-4406	1598	42
O(1)	1047(16)	2964(10)	5458(6)	17(4)	H(9B)	-1055	-3310	1599	42
O(2)	2209(18)	4148(10)	4639(7)	24(5)	H(10A)	1420	5111	5221	64
O(3)	4670(20)	3851(11)	4152(8)	46(9)	H(10B)	2415	4603	5552	64
O(4)	5240(20)	1995(11)	4010(9)	40(7)	H(11A)	6235	1582	4635	34
O(5)	3840(20)	749(10)	4760(7)	25(6)	H(11B)	6460	1100	3967	34
O(6)	1420(20)	1095(11)	5242(8)	30(6)	H(1C)	-489	4761	3702	65
O(7)	-5900(19)	-2445(11)	3092(8)	27(6)	H(1D)	-1103	3765	3739	65
O(8)	-3460(20)	-3015(11)	3147(8)	26(6)	H(1E)	-102	3976	3285	65
O(9)	-3330(30)	-3462(12)	984(9)	47(9)	H(12A)	-2031	-4275	656	40
O(10)	-2500(30)	-3903(11)	2087(9)	56(10)	H(12B)	-3233	-4813	1003	40
O(11)	-5810(20)	-2788(11)	889(9)	37(7)	H(13A)	3861	5141	4827	23
O(12)	-6650(20)	-1909(12)	1980(8)	31(6)	H(13B)	2786	5350	4365	23
O(13)	3635(19)	986(11)	322(7)	20(5)	H(14A)	-5536	-2030	3971	32
O(14)	1120(20)	1461(12)	-17(8)	32(6)	H(14B)	-4327	-1590	3586	32

O(15)	923(18)	3364(11)	257(7)	23(6)	H(15A)	-8148	-2662	2350	55
O(16)	2270(30)	4498(13)	1283(10)	44(8)	H(15B)	-8226	-1571	2399	55
O(17)	4815(19)	4096(10)	1612(8)	27(6)	H(16A)	-6180	-1115	3103	38
O(18)	5200(20)	2200(11)	1315(10)	49(9)	H(16B)	-7399	-1767	3376	38
N(1)	-330(30)	4166(13)	3663(10)	43(9)	H(17A)	137	981	5920	58
N(2)	-100(50)	4218(17)	2190(20)	130(30)	H(17B)	1509	1772	6107	58
C(1)	-1560(40)	-600(20)	333(12)	62(13)	H(18A)	2999	5639	1875	53
C(2)	4420(30)	661(16)	687(11)	47(11)	H(18B)	3943	5469	1329	53
C(3)	410(40)	1833(16)	-398(11)	46(12)	H(19A)	2948	-576	4768	43
C(4)	2380(30)	279(14)	128(11)	22(8)	H(19B)	2062	-29	4416	43
C(5)	1940(30)	281(15)	5337(10)	32(9)	H(20A)	-6673	-1853	559	59
C(6)	4710(30)	522(15)	4277(11)	42(9)	H(20B)	-5542	-1378	1097	59
C(7)	5620(30)	1457(17)	907(11)	31(8)	H(2C)	123	3881	2464	197
C(8)	5800(40)	3751(16)	1917(13)	47(12)	H(2D)	-893	3901	1985	197
C(9)	-1670(30)	-3935(18)	1586(11)	35(10)	H(2E)	-205	4792	2384	197
C(10)	1710(30)	4509(16)	5224(15)	53(13)	H(21A)	-579	1913	5295	58
C(11)	5780(30)	1310(16)	4235(11)	28(8)	H(21B)	-369	2449	5976	58
C(12)	-2590(30)	-4204(16)	1008(13)	34(9)	H(22A)	-3784	-2913	4030	103
C(13)	3210(30)	4851(16)	4480(11)	19(7)	H(22B)	-5012	-3612	3605	103
C(14)	-5020(30)	-2164(17)	3613(11)	27(8)	H(23A)	-673	2835	-261	82
C(15)	-7600(30)	-2007(18)	2415(15)	46(13)	H(23B)	-561	2335	299	82
C(16)	-6760(30)	-1758(18)	3052(12)	32(10)	H(24A)	6839	2649	3652	43
C(17)	800(40)	1490(20)	5782(13)	48(11)	H(24B)	6675	3111	4329	43
C(18)	3370(30)	5151(19)	1612(13)	44(10)	H(25A)	-4136	-2121	499	49
C(19)	2680(30)	34(18)	4773(12)	36(10)	H(25B)	-5251	-2819	18	49
C(20)	-6290(40)	-1929(16)	948(14)	49(13)	H(26A)	-4724	-4181	404	30
C(21)	110(40)	2204(18)	5628(13)	48(11)	H(26B)	-3412	-3626	131	30
C(22)	-4330(40)	-3010(20)	3647(18)	90(20)	H(27A)	4959	5259	2210	29
C(23)	-40(40)	2600(20)	-16(13)	70(20)	H(27B)	3681	4434	2276	29
C(24)	6170(30)	2820(20)	3941(11)	36(9)	H(28A)	-7912	-1543	1387	37
C(25)	-4790(30)	-2736(18)	419(14)	41(11)	H(28B)	-7980	-2661	1289	37
C(26)	-4040(40)	-3580(19)	460(11)	25(8)	H(29A)	-114	3931	5592	37
C(27)	4230(30)	4749(19)	1985(10)	24(7)	H(29B)	-59	3475	4900	37
C(28)	-7360(40)	-2030(19)	1389(13)	31(10)	H(30A)	-1270	-3049	2652	70
C(29)	480(30)	3704(17)	5285(12)	31(8)	H(30B)	-1202	-4132	2611	70
C(30)	-1830(40)	-3697(17)	2607(13)	59(14)	H(31A)	-3305	-4376	3112	62
C(31)	-2690(40)	-3750(20)	3149(14)	51(14)	H(31B)	-2104	-3624	3522	62
C(32)	5540(30)	3501(19)	3737(12)	40(10)	H(32A)	6254	4032	3660	48
C(33)	6350(40)	3004(19)	1505(17)	57(14)	H(32B)	5011	3208	3355	48
C(34)	3940(40)	4459(19)	3978(15)	60(15)	H(33A)	6733	3256	1154	69
C(35)	400(30)	4103(16)	623(10)	23(7)	H(33B)	7081	2806	1719	69
C(36)	1460(30)	4852(16)	893(10)	26(7)	H(34A)	3276	4118	3645	72
H(1A)	-759	-94	493	75	H(34B)	4558	4979	3835	72
H(1B)	-2125	-748	669	75	H(35A)	-215	4346	372	27
H(2A)	4724	106	468	56	H(35B)	-140	3840	937	27
H(2B)	3901	471	1027	56	H(36A)	1085	5368	1121	31
					H(36B)	2026	5106	583	31

Tabelle 51. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(\text{18Krone6})]_3\text{RbGe}_9 \cdot 2\text{NH}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ge(1)	27(2)	31(1)	18(1)	3(1)	1(2)	7(1)
Ge(2)	28(2)	25(1)	26(1)	6(1)	6(2)	11(1)
Ge(3)	31(2)	23(1)	23(1)	8(1)	3(2)	0(1)
Ge(4)	24(2)	23(1)	24(1)	4(1)	3(2)	6(1)
Ge(5)	27(2)	25(1)	25(1)	4(1)	4(2)	6(1)
Ge(6)	25(2)	20(1)	50(2)	2(1)	3(2)	6(1)
Ge(7)	31(2)	21(1)	22(1)	4(1)	1(2)	3(1)
Ge(8)	15(2)	32(1)	24(1)	8(1)	-1(2)	5(1)
Ge(9)	31(2)	25(1)	26(1)	4(1)	8(2)	11(1)
Rb(1)	27(2)	58(2)	42(2)	5(1)	4(2)	8(1)
Rb(2)	25(2)	23(1)	27(1)	5(1)	1(2)	5(1)
Rb(3)	27(2)	18(1)	33(1)	6(1)	-4(2)	2(1)
Rb(4)	29(2)	21(1)	28(1)	6(1)	4(2)	4(1)
O(1)	0(10)	35(9)	8(7)	-8(6)	-25(9)	1(7)
O(2)	17(13)	24(8)	26(9)	-6(7)	-14(11)	3(7)
O(3)	70(20)	25(10)	35(12)	0(8)	19(16)	6(9)
O(4)	39(15)	26(10)	48(12)	5(8)	20(14)	-6(8)
O(5)	34(15)	24(8)	18(8)	7(6)	-5(12)	6(8)
O(6)	23(15)	48(10)	28(10)	18(8)	1(13)	19(9)
O(7)	0(13)	42(10)	23(9)	-17(8)	-21(12)	-10(7)
O(8)	15(15)	28(9)	31(10)	11(7)	-23(13)	-3(8)
O(9)	60(20)	46(11)	41(12)	16(9)	30(18)	14(10)
O(10)	100(30)	30(10)	49(14)	14(8)	45(19)	24(11)
O(11)	45(18)	34(10)	45(12)	28(8)	10(15)	23(10)
O(12)	14(16)	51(11)	30(10)	8(8)	-18(13)	14(9)
O(13)	12(13)	34(10)	13(7)	7(6)	-21(11)	4(8)
O(14)	31(17)	50(11)	15(8)	8(7)	-12(13)	7(10)
O(15)	0(12)	40(9)	22(9)	4(7)	-17(12)	-10(7)
O(16)	60(20)	32(11)	42(12)	11(8)	-4(17)	11(11)
O(17)	14(13)	32(9)	35(11)	-2(7)	-8(12)	13(8)
O(18)	26(16)	37(11)	59(14)	-26(10)	5(15)	-20(8)
N(1)	70(30)	11(10)	33(12)	-11(8)	-27(17)	0(10)
N(2)	220(60)	29(17)	170(40)	51(18)	140(50)	50(20)
C(1)	90(30)	70(20)	20(13)	-19(13)	10(20)	30(20)
C(2)	90(30)	27(14)	32(14)	11(10)	50(20)	33(15)
C(3)	90(30)	20(13)	19(12)	-4(9)	10(20)	-2(14)
C(4)	3(18)	19(12)	28(13)	-3(9)	-19(17)	-25(8)
C(5)	50(20)	21(12)	18(11)	9(8)	6(17)	-15(11)
C(6)	38(18)	45(14)	48(17)	1(11)	33(17)	26(12)
C(7)	30(20)	49(16)	21(12)	-1(11)	-10(17)	22(13)
C(8)	90(30)	15(14)	47(16)	15(10)	20(20)	23(15)
C(9)	0(19)	56(17)	26(14)	-30(13)	-33(17)	-14(11)
C(10)	50(20)	31(14)	90(30)	12(14)	40(20)	21(13)
C(11)	26(18)	40(15)	29(13)	16(10)	8(16)	17(12)
C(12)	2(18)	33(13)	53(18)	-24(12)	-22(18)	5(10)

C(13)	10(20)	28(12)	22(11)	13(9)	-76(17)	-1(11)
C(14)	10(20)	37(13)	22(12)	1(10)	-7(17)	-14(10)
C(15)	20(20)	36(15)	90(30)	6(14)	10(30)	11(12)
C(16)	30(30)	44(15)	27(13)	11(11)	-21(19)	31(15)
C(17)	30(30)	90(20)	27(15)	8(15)	-10(20)	24(18)
C(18)	20(20)	70(20)	31(15)	-12(14)	5(18)	0(14)
C(19)	40(20)	53(17)	25(13)	28(11)	5(19)	25(16)
C(20)	80(30)	14(14)	60(20)	13(11)	30(30)	7(13)
C(21)	80(30)	41(16)	34(15)	8(12)	10(20)	31(17)
C(22)	100(40)	60(20)	100(40)	20(20)	80(40)	10(20)
C(23)	50(40)	80(20)	29(15)	-37(18)	-40(20)	-70(20)
C(24)	4(17)	100(20)	8(10)	5(13)	-25(15)	36(16)
C(25)	30(20)	45(17)	50(20)	5(13)	-10(20)	14(14)
C(26)	10(20)	52(16)	18(11)	27(10)	-30(20)	4(13)
C(27)	0(20)	71(18)	0(8)	18(10)	-50(16)	1(14)
C(28)	30(30)	36(14)	37(15)	20(11)	-40(20)	25(15)
C(29)	11(18)	51(16)	25(13)	-2(11)	-14(17)	0(12)
C(30)	120(40)	23(14)	42(17)	4(11)	40(30)	31(17)
C(31)	80(40)	60(20)	33(16)	18(13)	-10(30)	30(20)
C(32)	20(20)	67(18)	23(14)	1(12)	5(18)	-5(13)
C(33)	40(30)	56(19)	80(30)	-1(17)	10(30)	23(17)
C(34)	100(40)	45(19)	50(20)	27(14)	30(30)	40(20)
C(35)	5(18)	54(16)	10(10)	4(10)	-29(15)	12(12)
C(36)	30(20)	34(15)	14(10)	-3(9)	-19(16)	7(12)

Cs₂Ge₉ · 12NH₃**Tabelle 52.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Cs₂Ge₉ · 12NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	2500	5182(1)	7500	32(1)
Ge(1)	6487(1)	5995(1)	6844(1)	33(1)
Ge2	10099(2)	7500	7500	24(1)
Ge(3A)	9054(5)	7025(1)	6456(4)	37(1)
Ge(3B)	8425(5)	7049(2)	6035(3)	34(1)
N(1)	2845(8)	5975(6)	5468(5)	38(2)
N(2)	3953(9)	3495(6)	6369(6)	49(2)
N(3)	229(8)	4265(6)	6240(5)	41(2)

Tabelle 53. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Cs₂Ge₉ · 12NH₃

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs(1)	34(1)	42(1)	20(1)	0	-1(1)	0
Ge(1)	38(1)	21(1)	40(1)	-5(1)	-9(1)	-1(1)
Ge2	18(1)	26(1)	29(1)	10(1)	0	0
Ge(3A)	42(2)	26(1)	42(2)	0(1)	23(2)	5(1)
Ge(3B)	41(2)	36(1)	24(2)	-9(1)	10(1)	-8(1)
N(1)	42(4)	44(4)	28(3)	7(3)	-6(3)	-4(3)
N(2)	53(5)	48(4)	45(4)	-13(4)	-2(3)	6(3)
N(3)	31(3)	52(4)	39(4)	-1(3)	-9(3)	5(3)

[Rb(18Krone6)]Rb₄Pb₄O₁₀NH₂·9NH₃**Tabelle 54.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Rb(18Krone6)]Rb₄Pb₄O₁₀NH₂·9NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	4363(1)	4996(1)	6156(1)	42(1)	C(2)	-2210(40)	8470(40)	3670(50)	160(20)
Pb(2)	4541(1)	7034(1)	5005(1)	49(1)	C(3)	-370(50)	8510(30)	2740(40)	137(18)
Pb(3)	636(1)	4997(1)	1157(1)	42(1)	C(4)	580(30)	9160(40)	2540(40)	120(16)
Pb(4)	458(1)	7034(1)	4(1)	49(1)	C(5)	2360(40)	9820(40)	3290(50)	190(30)
Rb(1)	2212(2)	5180(2)	3952(2)	52(1)	C(6)	3060(30)	9880(60)	3980(80)	300(60)
Rb(2)	2788(2)	5180(2)	8948(2)	51(1)	C(7)	7310(30)	150(40)	11790(50)	150(20)
Rb(3)	1042(2)	5869(2)	6603(2)	73(1)	C(8)	1910(30)	-70(40)	9130(40)	127(16)
Rb(4)	6040(2)	4135(2)	8395(2)	73(1)	C(9)	2050(20)	860(40)	10760(40)	140(20)
Rb(5)	98(4)	9544(4)	5076(5)	80(2)	C(10)	2880(30)	1480(30)	11310(50)	140(19)
Rb(6)	5093(4)	447(4)	9934(5)	82(2)	C(11)	4550(40)	1530(30)	12240(30)	124(16)
O(1)	5736(10)	5849(10)	5314(10)	39(3)	C(12)	5610(40)	870(30)	12550(40)	128(17)
O(2)	3262(13)	6170(12)	5704(12)	57(4)	H(1)	6630(70)	1420(80)	2500	20(30)
O(3)	4409(11)	6171(11)	3648(10)	48(3)	H(2)	4730(40)	2750(50)	1690(30)	0(15)
O(4)	2801(15)	4209(14)	6751(14)	72(5)	H(3)	-520(50)	4670(60)	710(40)	30(20)
O(5)	4873(18)	5813(17)	7558(13)	82(6)	H(4)	3320(40)	3950(50)	1330(40)	16(17)
O(6)	-744(10)	5850(10)	332(9)	40(3)	H(5)	8830(60)	2700(60)	850(50)	40(20)
O(7)	1731(12)	6185(10)	723(11)	47(3)	H(6)	6910(50)	490(60)	1390(50)	40(20)
O(8)	586(12)	6172(11)	-1360(11)	50(4)	H(7)	1520(60)	2190(50)	1520(40)	30(20)
O(9)	2183(15)	4222(14)	1764(16)	75(5)	H(8)	7630(60)	2540(70)	1230(50)	40(20)
O(10)	166(17)	5807(15)	2558(14)	77(5)	H(9)	2935	854	1505	60(30)
O(11)	-2332(19)	9450(20)	5260(20)	112(9)	H(10)	4340(100)	1120(110)	180(80)	120(50)
O(12)	-1240(20)	9081(14)	3450(19)	90(6)	H(11)	7586	996	2500	10(20)
O(13)	1290(30)	9210(20)	3340(20)	118(9)	H(12)	8500(60)	3570(60)	330(50)	40(20)
O(14)	6280(30)	810(20)	11660(20)	124(11)	H(13)	9500(60)	170(70)	1460(50)	50(30)
O(15)	2619(17)	560(20)	9730(20)	110(9)	H(14)	5590(70)	2260(70)	770(60)	60(30)
O(16)	3772(19)	938(17)	11600(20)	96(7)	H(15)	1920(110)	4780(120)	-150(90)	140(60)
N(1)	4757(19)	4040(40)	10170(20)	142(17)	H(16)	-20(60)	3850(60)	320(50)	50(20)
N(2)	-300(20)	5920(30)	4850(20)	129(14)	H(17)	709	2716	1255	140(60)
N(3)	1350(30)	7750(40)	5200(40)	230(30)	H(18)	3770(60)	60(70)	680(50)	50(30)
N(4)	4910(20)	1880(20)	7580(30)	104(11)	H(19)	9780(60)	1210(60)	1260(40)	30(20)
N(5)	-110(20)	8150(20)	-2570(30)	105(10)	H(20)	2151	4364	524	40(30)
N(6)	-2850(20)	7147(18)	990(20)	91(9)	H(21)	6485	3126	3209	60(30)
N(7)	6300(30)	2370(40)	9900(50)	230(30)	H(22)	6900(90)	4330(10)	3200(70)	110(50)
N(8)	7820(30)	7150(20)	6010(20)	98(9)	H(23)	7180(60)	3370(70)	740(50)	50(30)
N(9)	2390(40)	7240(60)	2770(50)	230(30)	H(24)	1370(80)	2010(80)	660(70)	80(40)
N(10)	2450(60)	7300(40)	7800(40)	220(30)	H(25)	1537	4062	611	100(50)
C(1)	-2970(30)	9230(40)	4340(40)	129(17)	H(26)	9100(200)	700(200)	1080(18)	300(18)

Tabelle 55. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{Krone6})]\text{Rb}_4\text{Pb}_4\text{O}_{10}\text{NH}_2 \cdot 9\text{NH}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	44(1)	44(1)	36(1)	1(1)	2(1)	1(1)
Pb(2)	57(1)	40(1)	49(1)	1(1)	1(1)	2(1)
Pb(3)	45(1)	45(1)	36(1)	2(1)	4(1)	-1(1)
Pb(4)	57(1)	41(1)	48(1)	2(1)	7(1)	-1(1)
Rb(1)	48(1)	64(1)	42(1)	2(1)	3(1)	0(1)
Rb(2)	45(1)	64(1)	44(1)	3(1)	4(1)	1(1)
Rb(3)	86(2)	84(2)	54(2)	24(1)	30(1)	30(1)
Rb(4)	85(2)	83(2)	54(2)	25(1)	-22(1)	-31(1)
Rb(5)	64(3)	71(3)	99(5)	-19(3)	15(3)	-2(2)
Rb(6)	63(3)	72(3)	107(5)	-17(4)	4(3)	4(3)
O(1)	41(6)	49(8)	28(7)	14(6)	-1(5)	3(5)
O(2)	71(9)	62(10)	39(9)	3(7)	-3(7)	23(7)
O(3)	47(7)	59(9)	37(9)	1(7)	8(6)	3(6)
O(4)	72(10)	75(13)	69(13)	10(10)	12(9)	0(8)
O(5)	105(14)	101(16)	39(11)	0(10)	13(10)	-16(11)
O(6)	49(7)	51(8)	19(7)	-1(6)	-8(5)	7(6)
O(7)	63(8)	40(8)	37(9)	1(6)	1(6)	-8(6)
O(8)	60(8)	52(9)	38(9)	9(7)	4(6)	0(6)
O(9)	72(10)	66(12)	85(15)	-1(10)	-1(9)	4(8)
O(10)	103(13)	71(13)	58(13)	5(10)	7(10)	14(10)
O(11)	77(13)	110(20)	150(30)	62(19)	9(15)	-17(12)
O(12)	118(16)	41(10)	112(19)	13(11)	6(13)	-2(10)
O(13)	140(20)	82(17)	130(20)	-1(16)	5(18)	57(16)
O(14)	160(20)	110(20)	90(20)	0(16)	6(17)	-80(19)
O(15)	59(11)	107(19)	170(30)	65(19)	-9(14)	0(11)
O(16)	101(15)	64(13)	120(20)	1(13)	14(14)	8(11)
N(1)	45(11)	310(50)	60(18)	-20(20)	10(11)	-51(19)
N(2)	69(15)	240(40)	70(20)	-20(20)	5(14)	20(20)
N(3)	110(20)	270(60)	340(70)	220(50)	140(40)	120(30)
N(4)	70(14)	74(18)	160(30)	-29(18)	25(16)	-19(12)
N(5)	93(17)	100(20)	120(30)	-16(19)	14(17)	13(15)
N(6)	108(17)	60(15)	110(20)	25(14)	51(16)	4(12)
N(7)	100(20)	210(50)	400(80)	230(50)	-140(30)	-90(30)
N(8)	140(20)	77(18)	80(20)	3(14)	-61(16)	-15(15)
N(9)	150(40)	330(90)	220(60)	50(60)	70(40)	50(40)
N(10)	340(80)	150(50)	150(50)	-10(40)	-10(50)	-60(50)
C(1)	64(18)	160(40)	170(50)	60(40)	-10(20)	-30(20)
C(2)	140(40)	140(40)	190(50)	10(40)	40(40)	-70(30)
C(3)	180(40)	70(30)	150(40)	-40(30)	10(30)	50(30)
C(4)	62(17)	140(40)	150(40)	-40(30)	0(20)	-8(19)
C(5)	50(20)	220(60)	310(70)	-10(50)	120(30)	30(30)
C(6)	14(15)	290(80)	630(180)	200(100)	70(40)	30(30)
C(7)	60(20)	170(50)	230(70)	40(40)	-60(30)	10(20)

C(8)	70(20)	150(40)	170(50)	20(30)	0(20)	-20(20)
C(9)	41(14)	160(40)	230(50)	120(40)	0(20)	28(18)
C(10)	80(20)	100(30)	230(60)	10(40)	0(30)	30(20)
C(11)	160(30)	110(30)	100(30)	-40(30)	50(30)	-30(30)
C(12)	150(30)	50(20)	190(50)	40(30)	10(30)	30(20)

Rb₄[Ni@Pb₁₂] · 26NH₃**Tabelle 56.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Rb₄[Ni@Pb₁₂] · 26NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	689(2)	8585(1)	3630(1)	42(1)	H(4A)	-2535	11362	41	156
Pb(2)	1240(2)	11172(2)	2492(1)	45(1)	H(4B)	-2517	11393	914	156
Pb(3)	-2051(2)	7958(2)	5923(1)	41(1)	H(4C)	-3652	11376	787	156
Pb(4)	-1121(2)	12056(2)	4095(1)	44(1)	H(5A)	-2724	7104	148	356
Pb(5)	-6862(2)	9902(1)	3782(1)	40(1)	H(5B)	-3182	6145	452	356
Pb(6)	-1922(2)	9913(1)	3788(1)	41(1)	H(5C)	-1983	6405	388	356
Rb(1)	-3830(5)	6405(6)	2619(4)	67(3)	H(6A)	-6600	6531	2258	169
Rb(2)	-2486(12)	13756(8)	-79(6)	115(4)	H(6B)	-6217	7484	2053	169
Ni(1)	0	10000	5000	95(9)	H(6C)	-6865	6863	3025	169
N(1)	-2280(30)	7900(20)	3119(19)	38(10)	H(7A)	-5256	4503	3442	155
N(2)	-1580(50)	11980(30)	1370(70)	140(40)	H(7B)	-5090	4835	2452	155
N(3)	-3670(60)	8480(40)	1890(40)	100(30)	H(7C)	-6054	5104	3122	155
N(4)	-2940(40)	11170(40)	660(40)	100(30)	H(8A)	-3311	4199	3766	238
N(5)	-2730(50)	6540(90)	530(70)	240(80)	H(8B)	-2143	4739	3436	238
N(6)	-6330(40)	6910(50)	2460(30)	110(30)	H(8C)	-2451	4419	2801	238
N(7)	-5300(40)	4980(50)	2970(50)	100(30)	H(9A)	-6224	13773	766	328
N(8)	-2740(60)	4620(70)	3270(50)	160(50)	H(9B)	-5804	14751	315	328
N(9)	-5740(110)	14230(40)	730(80)	220(60)	H(9C)	-5967	14268	1295	328
N(10)	-8830(40)	14090(20)	2260(30)	37(11)	H(10A)	-9252	13532	2559	56
N(11)	-8400(200)	16430(120)	2460(60)	460(15)	H(10B)	-9103	14422	1828	56
N(12)	-1350(90)	7630(40)	920(40)	150(40)	H(10C)	-8903	14355	2672	56
N(13)	-4710(50)	12270(30)	1310(40)	57(17)	H(11A)	-9040	16206	2471	683
H(1A)	-2774	8256	3344	58	H(11B)	-8195	17033	2122	683
H(1B)	-1662	8243	2593	58	H(11C)	-8430	16339	3048	683
H(1C)	-1992	7579	3549	58	H(12A)	-783	7638	1154	223
H(2A)	-2124	11795	1960	211	H(12B)	-1484	8197	670	223
H(2B)	-867	12166	1351	211	H(12C)	-1094	7386	481	223
H(2C)	-1507	11513	1170	211	H(13A)	-4788	11878	1046	86
H(3A)	-4071	8657	1513	143	H(13B)	-5373	12535	1442	86
H(3B)	-2897	8731	1569	143	H(13C)	-4603	11970	1842	86
H(3C)	-3990	8659	2378	143					

Tabelle 57. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Rb}_4[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}] \cdot 26\text{NH}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	46(1)	62(1)	18(1)	-23(1)	-5(1)	17(1)
Pb(2)	45(1)	67(1)	11(1)	-12(1)	-1(1)	11(1)
Pb(3)	36(1)	56(1)	25(1)	-17(1)	-3(1)	4(1)
Pb(4)	44(1)	59(1)	26(1)	-19(1)	-7(1)	19(1)
Pb(5)	33(1)	52(1)	30(1)	-21(1)	-1(1)	12(1)
Pb(6)	43(1)	59(1)	27(1)	-23(1)	-15(1)	13(1)
Rb(1)	50(4)	130(6)	45(3)	-70(4)	-10(3)	26(3)
Rb(2)	174(11)	100(8)	54(5)	-21(5)	-33(6)	-21(7)
Ni(1)	82(13)	129(18)	95(13)	-73(13)	-27(10)	36(11)
N(1)	50(20)	50(20)	0(13)	-22(14)	15(14)	-15(18)
N(2)	60(40)	60(30)	380(12)	-70(50)	-190(60)	70(30)
N(3)	160(60)	160(60)	60(30)	-100(40)	-100(40)	160(50)
N(4)	0(19)	90(50)	110(50)	60(40)	10(30)	-30(20)
N(5)	50(40)	600(20)	310(11)	-390(150)	-160(60)	190(80)
N(6)	20(20)	250(90)	80(30)	-50(40)	-50(30)	-50(40)
N(7)	10(20)	150(60)	130(50)	-90(50)	30(30)	-10(30)
N(8)	80(40)	320(120)	140(60)	-170(80)	-30(40)	-70(60)
N(9)	400(18)	10(30)	260(120)	10(50)	-210(12)	-40(60)
N(10)	60(30)	13(18)	40(20)	-16(16)	-4(18)	33(17)
N(11)	800(40)	500(20)	50(50)	-30(80)	-160(12)	400(20)
N(12)	270(10)	0(30)	50(30)	30(20)	40(50)	-50(40)
N(13)	90(40)	0(20)	60(30)	30(20)	-40(30)	-40(20)

[K(2,2,2-crypt)][Mn(CO)₅] · 0.5NH₃**Tabelle 58.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})][\text{Mn}(\text{CO})_5] \cdot 0.5\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Mn(1)	7647(1)	6531(1)	1146(1)	28(1)	H(5A)	1469	10301	2285	334
Mn(2)	2443(1)	7258(1)	1011(1)	33(1)	H(5B)	1170	9278	2032	334
K(1)	47(1)	1501(1)	1573(1)	23(1)	H(5C)	979	9717	2609	334
K(2)	4944(1)	1244(1)	1402(1)	23(1)	H(6A)	8753	3740	1233	38
O(1)	8849(2)	2075(3)	1185(1)	32(1)	H(6B)	8386	3184	683	38
O(2)	6025(2)	2188(3)	937(1)	31(1)	H(9A)	6388	3659	702	41
O(3)	9875(1)	3434(3)	897(1)	29(1)	H(9B)	6091	3681	1337	41
O(4)	4003(2)	378(3)	590(1)	35(1)	H(10A)	8686	8749	2186	52
O(5)	9865(2)	9157(2)	1370(1)	36(1)	H(10B)	9393	8945	2381	52
O(6)	740(2)	358(3)	724(1)	37(1)	H(11A)	6469	246	725	43
O(7)	8897(2)	6057(3)	705(1)	43(1)	H(11B)	7003	195	1225	43
O(8)	5045(2)	9071(3)	924(1)	35(1)	H(12A)	1768	2257	460	44
O(9)	4951(1)	3517(3)	1022(1)	33(1)	H(12B)	1070	2171	216	44
O(10)	990(2)	2405(3)	2327(1)	40(1)	H(13A)	7957	2016	1375	45
O(11)	5117(2)	6677(3)	2188(1)	34(1)	H(13B)	8403	2345	1925	45
O(12)	9555(2)	5747(3)	2463(1)	42(1)	H(14A)	4424	8430	2114	55
O(13)	4206(2)	1480(4)	2383(1)	56(1)	H(14B)	3807	7861	1845	55

O(14)	7706(2)	1334(3)	59(1)	43(1)	H(16A)	3717	8923	240	51
O(15)	7719(2)	8779(3)	579(1)	44(1)	H(16B)	3868	8857	932	51
O(16)	7518(2)	4234(3)	1636(1)	44(1)	H(17A)	5474	4662	635	39
O(17)	1184(2)	6370(3)	756(1)	46(1)	H(17B)	5388	3522	265	39
O(18)	3621(2)	6406(3)	553(2)	52(1)	H(18A)	6702	2015	1548	44
O(19)	6449(2)	6108(3)	509(2)	55(1)	H(18B)	6939	2026	888	44
O(20)	7585(2)	7504(3)	2337(1)	47(1)	H(19A)	3593	2360	365	52
O(22)	2482(2)	9286(3)	1759(1)	56(1)	H(19B)	2974	2335	726	52
O(27)	2592(3)	5686(5)	2023(2)	108(2)	H(20A)	6373	5208	2093	47
N(1)	1143(2)	2619(3)	1075(1)	29(1)	H(20B)	6295	6483	2299	47
N(2)	6143(2)	8(3)	1544(1)	32(1)	H(21A)	9350	2767	251	39
N(3)	8964(2)	353(3)	2093(2)	34(1)	H(21B)	9255	4094	330	39
N(4)	3750(2)	2460(4)	1248(2)	38(1)	H(22A)	1296	4091	665	45
N(5)	1109(6)	9911(9)	2247(4)	223(6)	H(22B)	929	4229	1257	45
C(1)	6922(3)	6272(4)	746(2)	39(1)	H(23A)	289	4618	427	44
C(2)	7577(2)	5121(4)	1445(2)	32(1)	H(23B)	395	3366	190	44
C(3)	1682(3)	6699(4)	855(2)	34(1)	H(26A)	6569	887	2201	56
C(4)	2358(2)	8116(4)	361(2)	35(1)	H(26B)	6733	-423	2213	56
C(5)	8402(2)	6223(4)	870(2)	32(1)	H(27A)	5832	8460	1747	46
C(6)	8774(2)	3158(4)	924(2)	32(1)	H(27B)	6442	8437	1372	46
C(7)	7693(2)	7912(4)	807(2)	32(1)	H(28A)	4319	6099	1834	51
C(8)	3154(3)	6720(4)	731(2)	39(1)	H(28B)	4655	7001	1429	51
C(9)	6036(2)	3395(4)	931(2)	35(1)	H(29A)	5846	8963	518	48
C(10)	9070(3)	9139(4)	2081(2)	44(1)	H(29B)	5617	7789	780	48
C(11)	6586(2)	493(4)	1128(2)	36(1)	H(30A)	8032	464	1999	48
C(12)	1350(2)	1998(4)	556(2)	36(1)	H(30B)	8360	159	1401	48
C(13)	8360(2)	1855(4)	1575(2)	37(1)	H(31A)	976	8857	1067	55
C(14)	4181(3)	7726(5)	2095(2)	46(1)	H(31B)	873	8839	366	55
C(15)	7608(2)	7130(4)	1866(2)	35(1)	H(32A)	3225	476	1039	54
C(16)	4006(3)	9177(4)	558(2)	42(1)	H(32B)	3113	568	342	54
C(17)	5453(2)	3833(4)	665(2)	33(1)	H(33A)	3971	3993	1577	63
C(18)	6609(2)	1753(4)	1142(2)	37(1)	H(33B)	3485	4044	1035	63
C(19)	3402(3)	2050(4)	718(2)	43(1)	H(34A)	9281	7882	1489	50
C(20)	6097(2)	5733(4)	2295(2)	39(1)	H(34B)	8965	8956	1178	50
C(21)	9317(2)	3377(4)	544(2)	32(1)	H(35A)	5573	5970	1533	49
C(22)	964(2)	3764(4)	899(2)	38(1)	H(35B)	5275	5076	1968	49
C(23)	369(2)	3831(4)	548(2)	37(1)	H(36A)	4632	7949	389	47
C(24)	2533(3)	6313(5)	1637(2)	62(2)	H(36B)	4781	9121	76	47
C(25)	2472(2)	8476(5)	1473(2)	40(1)	H(37A)	1543	367	309	50
C(26)	6394(3)	124(5)	2150(2)	47(1)	H(37B)	1621	561	1004	50
C(27)	6038(2)	8811(4)	1412(2)	39(1)	H(38A)	-207	9143	493	50
C(28)	4556(3)	6810(4)	1838(2)	42(1)	H(38B)	22	7970	772	50
C(29)	5649(2)	8606(4)	856(2)	40(1)	H(39A)	4295	3581	392	55
C(30)	8390(2)	637(4)	1756(2)	40(1)	H(39B)	4412	4756	721	55
C(31)	716(3)	9148(4)	736(2)	46(1)	H(40A)	1981	3160	1371	53
C(32)	3388(3)	798(4)	675(2)	45(1)	H(40B)	1824	1914	1578	53
C(33)	3867(3)	3673(5)	1186(2)	53(2)	H(41A)	1827	3131	2389	58

C(34)	9267(2)	8713(4)	1488(2)	42(1)	H(41B)	1310	3905	2069	58
C(35)	5494(3)	5805(4)	1950(2)	41(1)	H(42A)	9260	4170	2433	58
C(36)	4636(2)	8775(4)	441(2)	39(1)	H(42B)	8888	4998	1993	58
C(37)	1364(3)	744(4)	651(2)	42(1)	H(43A)	733	6529	1738	71
C(38)	58(3)	8797(4)	805(2)	42(1)	H(43B)	224	7282	2047	71
C(39)	4382(3)	3934(4)	779(2)	46(1)	H(44A)	3207	1480	1760	77
C(40)	1650(2)	2677(5)	1522(2)	44(1)	H(44B)	3031	2785	1783	77
C(41)	1466(3)	3126(5)	2111(2)	49(2)	H(45A)	-197	5630	1625	69
C(42)	9083(3)	4934(5)	2390(2)	49(2)	H(45B)	228	4903	2071	69
C(43)	448(3)	6558(6)	2068(2)	60(2)	H(46A)	3981	3109	2340	86
C(44)	3380(3)	2249(6)	1780(2)	64(2)	H(46B)	3495	2358	2681	86
C(45)	8(3)	5627(5)	2019(2)	58(2)					
C(46)	3764(3)	2377(7)	2339(2)	71(2)					

Tabelle 59. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})][\text{Mn}(\text{CO})_5] \cdot 0.5\text{NH}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mn(1)	29(1)	27(1)	29(1)	2(1)	1(1)	1(1)
Mn(2)	33(1)	34(1)	32(1)	6(1)	1(1)	2(1)
K(1)	20(1)	24(1)	25(1)	0(1)	0(1)	2(1)
K(2)	22(1)	26(1)	21(1)	0(1)	0(1)	-2(1)
O(1)	28(2)	32(2)	37(2)	1(1)	0(1)	2(2)
O(2)	28(2)	23(2)	43(2)	-1(1)	-1(1)	1(2)
O(3)	28(2)	29(2)	29(1)	3(1)	0(1)	2(2)
O(4)	38(2)	28(2)	40(2)	4(1)	-4(2)	-6(2)
O(5)	36(2)	36(2)	38(2)	-5(1)	1(2)	-4(2)
O(6)	38(2)	30(2)	42(2)	-4(1)	7(2)	6(2)
O(7)	41(2)	38(2)	50(2)	4(2)	16(2)	8(2)
O(8)	33(2)	31(2)	39(2)	-3(1)	-11(2)	-1(2)
O(9)	24(2)	35(2)	41(2)	-1(2)	-2(1)	3(2)
O(10)	35(2)	61(2)	24(1)	-6(2)	2(1)	-5(2)
O(11)	38(2)	31(2)	31(1)	-5(1)	1(1)	1(2)
O(12)	38(2)	61(2)	26(2)	-7(2)	4(2)	10(2)
O(13)	29(2)	106(3)	34(2)	-9(2)	1(2)	-1(2)
O(14)	51(3)	40(2)	37(2)	5(2)	2(2)	5(2)
O(15)	56(3)	32(2)	46(2)	9(2)	13(2)	3(2)
O(16)	40(2)	36(2)	55(2)	12(2)	3(2)	3(2)
O(17)	55(3)	43(2)	39(2)	1(2)	-1(2)	-13(2)
O(18)	46(3)	43(2)	67(2)	6(2)	10(2)	11(2)
O(19)	49(3)	51(2)	65(2)	18(2)	-23(2)	-12(2)
O(20)	56(3)	51(2)	34(2)	-8(2)	11(2)	-2(2)
O(22)	63(3)	64(3)	41(2)	-16(2)	-1(2)	-5(2)
O(27)	95(5)	135(5)	94(3)	79(3)	2(3)	20(4)
N(5)	274(16)	193(11)	205(10)	20(8)	78(10)	-16(10)
N(1)	25(2)	33(2)	29(2)	-2(2)	4(2)	3(2)
N(2)	33(3)	35(2)	28(2)	5(2)	-3(2)	2(2)
N(3)	39(3)	24(2)	40(2)	3(2)	4(2)	-2(2)
N(4)	27(3)	51(3)	37(2)	-4(2)	1(2)	-2(2)

C(1)	37(4)	31(3)	48(3)	13(2)	-8(2)	-5(2)
C(2)	25(3)	35(3)	37(2)	0(2)	2(2)	7(2)
C(3)	43(4)	32(3)	27(2)	1(2)	-2(2)	-8(2)
C(4)	38(3)	29(3)	36(2)	2(2)	3(2)	1(2)
C(5)	44(3)	22(2)	32(2)	3(2)	7(2)	5(2)
C(6)	31(3)	29(3)	36(2)	-1(2)	-6(2)	3(2)
C(7)	34(3)	38(3)	25(2)	-2(2)	5(2)	-4(2)
C(8)	45(4)	31(3)	41(3)	4(2)	4(2)	8(2)
C(9)	31(3)	24(2)	50(3)	-3(2)	4(2)	-5(2)
C(10)	51(4)	25(3)	56(3)	0(2)	9(3)	-7(2)
C(11)	30(3)	33(3)	44(3)	4(2)	4(2)	3(2)
C(12)	41(4)	33(3)	35(2)	-1(2)	10(2)	3(2)
C(13)	19(3)	38(3)	55(3)	1(2)	1(2)	2(2)
C(14)	43(4)	66(4)	27(2)	7(2)	-3(2)	5(3)
C(15)	33(3)	33(3)	38(3)	2(2)	4(2)	3(2)
C(16)	52(4)	36(3)	38(3)	4(2)	-11(2)	-10(3)
C(17)	41(3)	27(2)	30(2)	-2(2)	2(2)	-1(2)
C(18)	25(3)	36(3)	49(3)	3(2)	-1(2)	5(2)
C(19)	28(3)	50(3)	51(3)	1(2)	-5(2)	0(3)
C(20)	38(4)	43(3)	38(2)	-4(2)	9(2)	2(2)
C(21)	35(3)	35(3)	27(2)	-3(2)	-3(2)	7(2)
C(22)	39(3)	33(3)	41(2)	2(2)	9(2)	2(2)
C(23)	43(3)	34(3)	33(2)	6(2)	10(2)	-1(2)
C(24)	56(4)	66(4)	63(4)	31(3)	3(3)	2(3)
C(25)	38(3)	53(3)	28(2)	6(2)	-3(2)	1(3)
C(26)	40(4)	51(3)	48(3)	8(2)	-14(3)	2(3)
C(27)	40(4)	33(3)	42(3)	3(2)	-5(2)	3(2)
C(28)	43(4)	58(4)	26(2)	-2(2)	-1(2)	-5(3)
C(29)	43(3)	28(3)	49(3)	-2(2)	0(2)	0(3)
C(30)	29(3)	35(3)	56(3)	1(2)	4(2)	-3(2)
C(31)	56(4)	28(3)	54(3)	-13(2)	7(3)	3(3)
C(32)	33(4)	46(3)	56(3)	7(3)	-13(3)	-3(3)
C(33)	30(4)	49(4)	79(4)	-19(3)	0(3)	9(3)
C(34)	40(4)	24(3)	62(3)	-3(2)	1(2)	1(2)
C(35)	60(4)	30(3)	32(2)	-7(2)	7(2)	2(3)
C(36)	52(4)	30(3)	33(2)	0(2)	-10(2)	-5(2)
C(37)	41(4)	37(3)	49(3)	-5(2)	15(3)	4(2)
C(38)	51(4)	38(3)	37(2)	-12(2)	1(2)	-4(3)
C(39)	37(4)	34(3)	65(3)	4(2)	-13(3)	7(2)
C(40)	23(3)	67(4)	44(3)	4(3)	-2(2)	-2(3)
C(41)	30(4)	72(4)	44(3)	-8(3)	-4(2)	-12(3)
C(42)	51(4)	57(4)	36(3)	-10(2)	-14(3)	4(3)
C(43)	44(4)	109(5)	26(2)	7(3)	2(2)	7(4)
C(44)	25(4)	118(6)	49(3)	3(3)	5(3)	5(4)
C(45)	52(5)	85(5)	35(3)	-10(3)	0(3)	22(4)
C(46)	34(4)	129(7)	52(3)	-16(4)	8(3)	4(4)

[K(2,2,2-crypt)][Fe(C₈H₈)(CO)₂(CONH₂)]**Tabelle 60.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [K(2,2,2-crypt)][Fe(C₈H₈)(CO)₂(CONH₂)]

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	5200(2)	9672(1)	2484(1)	27(1)	H(1A)	3861	6972	144	54
K(1)	346(3)	2568(1)	370(1)	26(1)	H(1B)	2767	6919	760	54
O(1)	2506(15)	-42(3)	2403(5)	43(4)	H(2A)	8548	3764	1902	37
O(2)	9250(9)	2774(2)	1856(3)	35(3)	H(2B)	7846	3184	2438	37
O(3)	9404(10)	8900(2)	135(3)	34(3)	H(3A)	6100	6811	905	43
O(4)	1688(10)	8153(2)	386(3)	32(3)	H(3B)	6236	6756	-55	43
O(5)	7873(9)	6766(2)	583(3)	29(3)	H(4A)	7756	5747	195	40
O(6)	4432(10)	9440(2)	805(3)	31(3)	H(4B)	7476	5841	1134	40
O(7)	80(10)	5991(3)	255(3)	34(3)	H(5A)	1692	9093	-226	47
O(8)	1852(10)	2426(2)	1822(3)	43(3)	H(5B)	2285	9153	682	47
O(9)	4928(11)	8113(2)	2223(3)	44(4)	H(6A)	8188	9645	448	47
O(10)	5894(10)	10317(3)	971(4)	34(3)	H(6B)	8065	8896	922	47
N(1)	7813(11)	3243(3)	412(4)	32(3)	H(8A)	2665	891	741	40
N(2)	2882(11)	1910(3)	313(4)	41(4)	H(8B)	3606	936	24	40
C(1)	2988(15)	7106(3)	225(5)	45(5)	H(9A)	1361	5241	536	40
C(2)	8241(14)	3260(4)	1916(5)	31(4)	H(9B)	1657	6014	940	40
C(3)	6585(14)	6982(3)	449(5)	35(4)	H(10A)	274	8997	1196	35
C(4)	8016(14)	6004(3)	701(5)	33(4)	H(10B)	323	9706	640	35
C(5)	1607(14)	8933(3)	341(5)	39(4)	H(13A)	8372	7248	2004	45
C(6)	8209(15)	9113(4)	386(6)	39(5)	H(13B)	9285	6783	2596	45
C(7)	3595(16)	6279(4)	2358(5)	42(5)	H(14A)	5593	7919	328	51
C(8)	2805(14)	1116(3)	209(5)	33(4)	H(14B)	6834	8007	888	51
C(9)	1332(14)	5769(3)	441(5)	34(4)	H(16A)	2633	1446	1853	42
C(10)	364(14)	9171(3)	635(5)	30(4)	H(16B)	3449	2053	2323	42
C(11)	8323(16)	608(5)	2326(6)	36(5)	H(19A)	3474	8125	652	51
C(12)	7551(16)	1223(5)	2401(5)	32(4)	H(19B)	3115	8119	-301	51
C(13)	8897(14)	7263(4)	2513(5)	38(4)	H(20A)	304	7739	1940	49
C(14)	6481(14)	7786(3)	381(4)	43(5)	H(20B)	-518	8302	2421	49
C(15)	5045(14)	8751(4)	2326(4)	33(4)	H(21A)	9364	5303	1060	50
C(16)	2911(14)	1956(4)	1832(5)	35(4)	H(21B)	9579	6104	1412	50
C(17)	8122(18)	9884(5)	2461(6)	42(5)	H(23A)	6971	2641	1258	50
C(18)	2737(15)	4459(4)	2168(5)	36(5)	H(23B)	6601	3478	1280	50
C(19)	2884(16)	7927(4)	231(6)	42(5)	H(24A)	3938	2579	1062	47
C(20)	-134(17)	7816(4)	2446(5)	41(5)	H(24B)	4387	1754	1104	47
C(21)	9298(15)	5824(4)	926(5)	42(5)	H(29A)	8222	4277	764	31
C(22)	4341(16)	5200(5)	1452(5)	41(5)	H(29B)	7026	4225	155	31
C(23)	7301(14)	3139(4)	1223(5)	41(5)	H(30)	8810(120)	720(30)	2090(40)	0(19)
C(24)	3648(13)	2071(3)	1076(4)	39(4)	H(31)	3940(110)	6850(30)	2490(40)	9(17)
C(25)	3617(13)	4610(4)	1517(5)	32(4)	H(32)	7930(190)	1580(40)	2260(50)	50(30)
C(26)	4519(15)	5794(4)	2014(5)	41(5)	H(33)	4840(100)	5240(30)	1030(30)	0(15)
C(27)	3518(18)	9859(4)	2433(5)	31(5)	H(4)	2530(100)	3910(30)	2270(30)	0(14)
C(28)	5149(14)	9805(3)	1295(5)	30(4)	H(35)	4870(130)	6180(30)	1970(40)	10(20)
C(29)	7876(13)	4037(3)	266(5)	26(4)	H(36)	4342	4150	1237	22

Tabelle 61. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})][\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	30(2)	28(1)	24(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
K(1)	28(3)	24(1)	27(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
O(1)	10(16)	55(4)	64(5)	-4(3)	13(7)	3(4)
O(2)	48(11)	34(3)	22(3)	-1(2)	7(4)	-2(3)
O(3)	39(12)	30(3)	32(3)	-1(2)	1(4)	5(3)
O(4)	21(11)	22(3)	51(3)	-4(2)	-9(4)	-1(3)
O(5)	31(11)	26(3)	30(3)	4(2)	3(3)	7(3)
O(6)	29(11)	36(3)	28(3)	4(2)	-5(3)	-5(3)
O(7)	40(12)	35(3)	29(3)	5(2)	5(4)	14(3)
O(8)	70(12)	36(3)	23(3)	6(2)	5(4)	-4(3)
O(9)	53(12)	34(3)	46(4)	2(2)	3(4)	-6(3)
O(10)	20(12)	38(4)	42(4)	4(3)	-6(4)	9(4)
N(1)	43(12)	18(3)	34(4)	0(2)	4(4)	4(3)
N(2)	87(14)	18(3)	19(3)	3(2)	14(4)	12(3)
C(1)	69(18)	21(4)	44(5)	-9(3)	7(6)	-1(4)
C(2)	23(15)	33(4)	38(5)	-5(3)	10(5)	-1(4)
C(3)	49(16)	31(4)	27(4)	2(3)	4(5)	0(4)
C(4)	29(16)	30(4)	41(5)	5(3)	2(5)	5(4)
C(5)	53(16)	22(4)	42(5)	2(3)	10(6)	3(4)
C(6)	44(17)	24(4)	50(6)	1(3)	13(7)	4(4)
C(7)	75(19)	22(4)	30(5)	7(3)	2(6)	-4(4)
C(8)	35(15)	23(4)	42(5)	-4(3)	-2(5)	5(4)
C(9)	48(16)	19(4)	33(4)	5(3)	-3(5)	2(4)
C(10)	36(15)	21(3)	30(4)	-2(3)	-9(5)	-3(4)
C(11)	39(18)	49(5)	21(5)	4(4)	5(5)	-17(5)
C(12)	30(17)	37(5)	28(5)	5(3)	-10(5)	-13(5)
C(13)	40(16)	46(4)	27(4)	-7(3)	6(5)	9(5)
C(14)	65(17)	31(4)	32(4)	-6(3)	6(5)	5(5)
C(15)	33(15)	44(4)	22(4)	5(3)	3(5)	-3(5)
C(16)	42(15)	28(4)	35(5)	4(3)	-1(5)	12(4)
C(17)	52(19)	38(5)	35(5)	-4(4)	-15(6)	18(5)
C(18)	48(17)	27(4)	31(4)	-2(3)	-15(5)	1(4)
C(19)	35(19)	35(5)	57(6)	-2(4)	1(6)	-1(5)
C(20)	50(16)	44(4)	28(4)	6(4)	-2(5)	5(5)
C(21)	74(18)	26(4)	26(4)	5(3)	9(5)	5(5)
C(22)	32(18)	57(6)	32(5)	2(4)	-8(5)	20(5)
C(23)	46(16)	30(4)	50(5)	11(3)	15(6)	6(4)
C(24)	60(15)	25(4)	33(4)	-2(3)	-2(5)	3(4)
C(25)	21(14)	40(4)	33(4)	-4(3)	-16(5)	5(5)
C(26)	67(18)	36(5)	20(4)	2(3)	6(5)	6(5)
C(27)	37(19)	34(5)	23(4)	5(3)	11(6)	-9(5)
C(28)	34(15)	23(4)	31(4)	4(3)	-1(5)	10(4)
C(29)	11(13)	27(4)	40(5)	5(3)	3(5)	7(3)

[Cs(2,2,2-crypt)]₂[Fe₂(C₁₆H₁₆)(CO)₆] · 4NH₃**Tabelle 62.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von
[Cs(2,2,2-crypt)]₂[Fe₂(C₁₆H₁₆)(CO)₆] · 4NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Fe(2)	-5213(2)	-205(1)	2128(1)	54(1)	N(1)	-1418(9)	-4146(3)	958(6)	42(2)
Cs(1)	-533(1)	-2895(1)	1906(1)	38(1)	N(2)	-1377(12)	-4578(4)	1679(9)	50(3)
O(1)	-2995(7)	-2982(3)	99(5)	44(2)	N(3)	3312(17)	-2881(9)	4799(15)	130(6)
O(2)	-555(7)	-2648(3)	3728(6)	49(2)	N(4)	3840(20)	-868(10)	5466(14)	168(10)
O(3)	2237(7)	-2515(3)	2548(6)	49(2)	H(2A)	-468	-4714	2061	60
O(4)	-908(7)	-3899(3)	2976(5)	43(2)	H(2B)	-1900	-4941	1361	60
O(5)	1165(6)	-3591(3)	1321(6)	48(2)	H(3A)	-3363	-4090	443	61
O(6)	382(8)	-1640(3)	2832(7)	48(2)	H(3B)	-2925	-4449	-227	61
O(7)	-5532(8)	1125(4)	1963(8)	69(2)	H(4A)	-2707	-4102	1958	61
O(8)	-2447(11)	-542(4)	3088(8)	81(3)	H(4B)	-2034	-4650	2678	61
O(9)	-5425(10)	583(5)	2019(9)	53(3)	H(5A)	-4078	-2449	-969	56
C(1)	-5579(13)	-351(5)	3067(9)	57(3)	H(5B)	-2554	-2391	-638	56
C(2)	-2737(12)	-4089(4)	184(9)	51(3)	H(6A)	-3525	-1537	-270	67
C(3)	-1878(12)	-4318(4)	2327(9)	51(3)	H(6B)	-3675	-1964	482	67
C(4)	-3214(11)	-2431(4)	-414(8)	46(2)	H(8A)	-2138	-1425	1843	70
C(5)	-3157(11)	-1893(5)	145(10)	56(3)	H(8B)	-2116	-922	1132	70
C(6)	-1692(12)	-1297(4)	1475(10)	58(3)	H(9A)	1217	-2304	4400	66
C(7)	-8483(13)	-213(6)	-437(12)	72(4)	H(9B)	240	-2064	4777	66
C(8)	316(12)	-2168(5)	4206(9)	55(3)	H(10A)	-2231	-3477	-569	61
C(9)	-2947(12)	-3518(4)	-400(9)	51(3)	H(10B)	-3771	-3555	-985	61
C(10)	-240(11)	-3200(5)	4244(8)	49(2)	H(11A)	-259	-3134	4846	59
C(11)	-1181(11)	-3695(5)	3707(8)	49(3)	H(11B)	650	-3326	4384	59
C(12)	-5027(16)	-482(7)	924(12)	81(4)	H(15A)	-1097	-4038	4129	59
C(13)	-3556(15)	-404(5)	2707(11)	63(4)	H(15B)	-2081	-3539	3439	59
C(14)	-8036(16)	-273(7)	466(13)	86(5)	H(16A)	196	-1110	1759	69
C(15)	-274(11)	-1166(4)	2134(10)	58(3)	H(16B)	-219	-778	2463	69
C(16)	-522(12)	-4356(4)	600(9)	53(3)	H(17A)	-758	-4152	-5	64
C(17)	2299(12)	-1871(5)	2553(11)	62(3)	H(17B)	-649	-4798	478	64
C(18)	1795(13)	-1599(5)	3196(11)	66(4)	H(18A)	1773	-1716	1910	75
C(19)	2518(11)	-3460(5)	1909(10)	56(3)	H(18B)	3209	-1741	2767	75
C(20)	2760(10)	-2780(5)	1988(9)	55(3)	H(19A)	2219	-1811	3807	80
C(21)	910(12)	-4240(5)	1246(9)	54(3)	H(19B)	2053	-1166	3307	80
C(22)	40(13)	-1609(5)	3599(11)	64(3)	H(20A)	3046	-3654	1644	67
C(23)	-7880(14)	-475(6)	-988(12)	72(4)	H(20B)	2789	-3633	2539	67
C(24)	-6885(12)	-701(6)	1210(10)	62(3)	H(21A)	3705	-2700	2273	66
C(25)	-5640(15)	-73(8)	66(10)	94(5)	H(21B)	2347	-2595	1357	66
C(26)	-6523(17)	-471(9)	-750(12)	108(7)	H(22A)	1147	-4410	1873	65
C(27)	40(13)	-1609(5)	3599(11)	64(3)	H(22B)	1445	-4444	996	65
C(28)	-5809(19)	-906(8)	1184(16)	104(6)	H(27A)	-899	-1517	3330	77
C(29)	-1829(7)	-1776(3)	803(6)	47(2)	H(27B)	514	-1262	4006	77

Tabelle 63. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(2,2,2\text{-crypt})]_2[\text{Fe}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{16})(\text{CO})_6] \cdot 4\text{NH}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(2)	65(1)	67(1)	40(1)	-11(1)	31(1)	-25(1)
Cs(1)	40(1)	35(1)	39(1)	-1(1)	18(1)	1(1)
O(1)	45(4)	45(3)	45(5)	1(3)	15(4)	7(3)
O(2)	48(4)	46(4)	36(5)	5(3)	16(4)	6(3)
O(3)	49(4)	53(4)	45(5)	-10(3)	21(4)	2(3)
O(4)	45(4)	53(4)	55(6)	3(3)	27(5)	-1(3)
O(5)	48(4)	49(3)	32(5)	-5(3)	18(4)	-5(3)
O(6)	36(4)	57(4)	42(5)	8(3)	11(4)	9(3)
O(7)	56(5)	97(6)	40(6)	2(4)	27(5)	-14(4)
O(8)	40(4)	81(5)	76(7)	30(5)	18(5)	11(4)
O(9)	103(8)	62(5)	115(10)	22(5)	82(8)	19(5)
C(1)	30(5)	86(7)	44(8)	11(6)	17(6)	-7(5)
C(2)	63(7)	41(5)	43(8)	-3(4)	24(7)	-4(4)
C(3)	69(8)	37(5)	56(8)	-10(5)	38(8)	-12(5)
C(4)	59(7)	52(5)	42(8)	5(5)	23(7)	-9(5)
C(5)	42(6)	54(5)	38(7)	10(5)	14(6)	1(4)
C(6)	43(6)	52(5)	70(10)	26(5)	23(7)	14(4)
C(7)	61(8)	78(7)	33(8)	-2(5)	23(7)	-15(6)
C(8)	70(8)	30(5)	71(10)	-6(5)	30(8)	5(4)
C(9)	65(7)	54(6)	45(7)	-10(5)	23(7)	-2(5)
C(10)	55(7)	46(5)	45(8)	-3(4)	17(7)	5(4)
C(11)	50(6)	60(6)	33(7)	-7(5)	16(6)	1(5)
C(12)	54(8)	93(9)	60(11)	-6(7)	20(8)	-6(6)
C(13)	81(10)	107(10)	40(10)	8(7)	16(9)	12(8)
C(14)	88(10)	47(6)	84(11)	9(6)	66(10)	8(6)
C(15)	50(6)	55(5)	46(8)	-3(5)	26(6)	-6(4)
C(16)	62(8)	31(4)	72(11)	-13(5)	24(8)	-15(4)
C(17)	74(8)	39(5)	53(8)	-2(4)	35(7)	14(5)
C(18)	47(6)	60(6)	77(11)	7(6)	25(8)	-12(5)
C(19)	61(8)	54(6)	76(11)	-11(6)	25(8)	-17(5)
C(20)	42(6)	66(6)	60(9)	1(5)	24(7)	11(5)
C(21)	38(5)	75(7)	50(8)	-6(5)	18(6)	-10(5)
C(22)	63(7)	56(6)	50(8)	-7(5)	31(7)	13(5)
C(23)	79(10)	101(10)	71(14)	-27(9)	31(11)	-28(8)
C(24)	67(8)	73(8)	70(12)	17(7)	27(9)	-6(6)
C(25)	49(7)	87(8)	45(9)	1(6)	16(7)	-21(6)
C(26)	70(9)	180(15)	13(8)	-7(8)	3(8)	-68(10)
C(27)	67(8)	45(6)	68(10)	-8(5)	21(8)	2(5)
C(28)	87(11)	201(17)	41(11)	-36(10)	32(10)	-94(12)
C(29)	97(13)	114(12)	103(19)	22(11)	49(15)	22(10)
N(1)	44(5)	40(4)	55(7)	-9(4)	19(6)	-3(3)
N(2)	58(6)	36(4)	33(6)	0(3)	23(5)	2(3)
N(3)	97(11)	177(15)	114(18)	3(13)	47(13)	32(11)
N(4)	210(20)	230(20)	67(15)	-26(13)	68(17)	-134(18)

Cs₂(18Krone6)₃[[Fe₂(C₁₆H₁₆)(CO)₆]**Tabelle 64.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Cs₂(18Krone6)₃][Fe₂(C₁₆H₁₆)(CO)₆]

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	-533(1)	-2895(1)	1906(1)	38(1)	C(26)	-5640(15)	-73(8)	66(10)	94(5)
Fe(2)	-5213(2)	-205(1)	2128(1)	54(1)	C(27)	40(13)	-1609(5)	3599(11)	64(3)
O(1)	-1829(7)	-1776(3)	803(6)	47(2)	C(28)	-6523(17)	-471(9)	-750(12)	108(7)
O(2)	-2995(7)	-2982(3)	99(5)	44(2)	C(29)	-5809(19)	-906(8)	1184(16)	104(6)
O(3)	-555(7)	-2648(3)	3728(6)	49(2)	H(1A)	-899	-1517	3330	77
O(4)	2237(7)	-2515(3)	2548(6)	49(2)	H(1B)	514	-1262	4006	77
O(5)	-908(7)	-3899(3)	2976(5)	43(2)	H(2A)	-468	-4714	2061	60
O(6)	1165(6)	-3591(3)	1321(6)	48(2)	H(2B)	-1900	-4941	1361	60
O(7)	-5804(8)	-447(4)	3672(6)	62(2)	H(3A)	-3363	-4090	443	61
O(8)	-5532(8)	1125(4)	1963(8)	69(2)	H(3B)	-2925	-4449	-227	61
O(9)	-2447(11)	-542(4)	3088(8)	81(3)	H(4A)	-2707	-4102	1958	61
N(1)	382(8)	-1640(3)	2832(7)	48(2)	H(4B)	-2034	-4650	2678	61
N(2)	-1418(9)	-4146(3)	958(6)	42(2)	H(5A)	-4078	-2449	-969	56
N(3)	3312(17)	-2881(9)	4799(15)	130(6)	H(5B)	-2554	-2391	-638	56
N(4)	3840(20)	-868(10)	5466(14)	168(10)	H(6A)	-3525	-1537	-270	67
C(1)	-5425(10)	583(5)	2019(9)	53(3)	H(6B)	-3675	-1964	482	67
C(2)	-1377(12)	-4578(4)	1679(9)	50(3)	H(8A)	-2138	-1425	1843	70
C(3)	-2737(12)	-4089(4)	184(9)	51(3)	H(8B)	-2116	-922	1132	70
C(4)	-1878(12)	-4318(4)	2327(9)	51(3)	H(9A)	1217	-2304	4400	66
C(5)	-3214(11)	-2431(4)	-414(8)	46(2)	H(9B)	240	-2064	4777	66
C(6)	-3157(11)	-1893(5)	145(10)	56(3)	H(10A)	-2231	-3477	-569	61
C(7)	-5579(13)	-351(5)	3067(9)	57(3)	H(10B)	-3771	-3555	-985	61
C(8)	-1692(12)	-1297(4)	1475(10)	58(3)	H(11A)	-259	-3134	4846	59
C(9)	316(12)	-2168(5)	4206(9)	55(3)	H(11B)	650	-3326	4384	59
C(10)	-2947(12)	-3518(4)	-400(9)	51(3)	H(15A)	-1097	-4038	4129	59
C(11)	-240(11)	-3200(5)	4244(8)	49(2)	H(15B)	-2081	-3539	3439	59
C(12)	-8483(13)	-213(6)	-437(12)	72(4)	H(16A)	196	-1110	1759	69
C(13)	-5027(16)	-482(7)	924(12)	81(4)	H(16B)	-219	-778	2463	69
C(14)	-3556(15)	-404(5)	2707(11)	63(4)	H(17A)	-758	-4152	-5	64
C(15)	-1181(11)	-3695(5)	3707(8)	49(3)	H(17B)	-649	-4798	478	64
C(16)	-274(11)	-1166(4)	2134(10)	58(3)	H(18A)	1773	-1716	1910	75
C(17)	-522(12)	-4356(4)	600(9)	53(3)	H(18B)	3209	-1741	2767	75
C(18)	2299(12)	-1871(5)	2553(11)	62(3)	H(19A)	2219	-1811	3807	80
C(19)	1795(13)	-1599(5)	3196(11)	66(4)	H(19B)	2053	-1166	3307	80
C(20)	2518(11)	-3460(5)	1909(10)	56(3)	H(20A)	3046	-3654	1644	67
C(21)	2760(10)	-2780(5)	1988(9)	55(3)	H(20B)	2789	-3633	2539	67
C(22)	910(12)	-4240(5)	1246(9)	54(3)	H(21A)	3705	-2700	2273	66
C(23)	-8036(16)	-273(7)	466(13)	86(5)	H(21B)	2347	-2595	1357	66
C(24)	-7880(14)	-475(6)	-988(12)	72(4)	H(22A)	1147	-4410	1873	65
C(25)	-6885(12)	-701(6)	1210(10)	62(3)	H(22B)	1445	-4444	996	65

Tabelle 65. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}_2(18\text{Krone6})_3][\text{Fe}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{16})(\text{CO})_6]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs(1)	40(1)	35(1)	39(1)	-1(1)	18(1)	1(1)
Fe(2)	65(1)	67(1)	40(1)	-11(1)	31(1)	-25(1)
O(1)	45(4)	45(3)	45(5)	1(3)	15(4)	7(3)
O(2)	48(4)	46(4)	36(5)	5(3)	16(4)	6(3)
O(3)	49(4)	53(4)	45(5)	-10(3)	21(4)	2(3)
O(4)	45(4)	53(4)	55(6)	3(3)	27(5)	-1(3)
O(5)	48(4)	49(3)	32(5)	-5(3)	18(4)	-5(3)
O(6)	36(4)	57(4)	42(5)	8(3)	11(4)	9(3)
O(7)	56(5)	97(6)	40(6)	2(4)	27(5)	-14(4)
O(8)	40(4)	81(5)	76(7)	30(5)	18(5)	11(4)
O(9)	103(8)	62(5)	115(10)	22(5)	82(8)	19(5)
N(1)	44(5)	40(4)	55(7)	-9(4)	19(6)	-3(3)
N(2)	58(6)	36(4)	33(6)	0(3)	23(5)	2(3)
N(3)	97(11)	177(15)	114(18)	3(13)	47(13)	32(11)
N(4)	210(20)	230(20)	67(15)	-26(13)	68(17)	-134(18)
C(1)	30(5)	86(7)	44(8)	11(6)	17(6)	-7(5)
C(2)	63(7)	41(5)	43(8)	-3(4)	24(7)	-4(4)
C(3)	69(8)	37(5)	56(8)	-10(5)	38(8)	-12(5)
C(4)	59(7)	52(5)	42(8)	5(5)	23(7)	-9(5)
C(5)	42(6)	54(5)	38(7)	10(5)	14(6)	1(4)
C(6)	43(6)	52(5)	70(10)	26(5)	23(7)	14(4)
C(7)	61(8)	78(7)	33(8)	-2(5)	23(7)	-15(6)
C(8)	70(8)	30(5)	71(10)	-6(5)	30(8)	5(4)
C(9)	65(7)	54(6)	45(7)	-10(5)	23(7)	-2(5)
C(10)	55(7)	46(5)	45(8)	-3(4)	17(7)	5(4)
C(11)	50(6)	60(6)	33(7)	-7(5)	16(6)	1(5)
C(12)	54(8)	93(9)	60(11)	-6(7)	20(8)	-6(6)
C(13)	81(10)	107(10)	40(10)	8(7)	16(9)	12(8)
C(14)	88(10)	47(6)	84(11)	9(6)	66(10)	8(6)
C(15)	50(6)	55(5)	46(8)	-3(5)	26(6)	-6(4)
C(16)	62(8)	31(4)	72(11)	-13(5)	24(8)	-15(4)
C(17)	74(8)	39(5)	53(8)	-2(4)	35(7)	14(5)
C(18)	47(6)	60(6)	77(11)	7(6)	25(8)	-12(5)
C(19)	61(8)	54(6)	76(11)	-11(6)	25(8)	-17(5)
C(20)	42(6)	66(6)	60(9)	1(5)	24(7)	11(5)
C(21)	38(5)	75(7)	50(8)	-6(5)	18(6)	-10(5)
C(22)	63(7)	56(6)	50(8)	-7(5)	31(7)	13(5)
C(23)	79(10)	101(10)	71(14)	-27(9)	31(11)	-28(8)
C(24)	67(8)	73(8)	70(12)	17(7)	27(9)	-6(6)
C(25)	49(7)	87(8)	45(9)	1(6)	16(7)	-21(6)
C(26)	70(9)	180(15)	13(8)	-7(8)	3(8)	-68(10)
C(27)	67(8)	45(6)	68(10)	-8(5)	21(8)	2(5)
C(28)	87(11)	201(17)	41(11)	-36(10)	32(10)	-94(12)
C(29)	97(13)	114(12)	103(19)	22(11)	49(15)	22(10)

[K(18Krone6)][Ni(CO)₂(PPh₃)(Ph)] · 3.5NH₃**Tabelle 66.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von
[K(18Krone6)][Ni(CO)₂(PPh₃)(Ph)] · 3.5NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	2274(1)	7571(1)	1798(1)	35(1)	H(1)	-1100(40)	5410(30)	4650(30)	43(11)
P(1)	1025(1)	6705(1)	1545(1)	32(1)	H(2)	3620(30)	4880(30)	4730(30)	28(9)
K(1)	4224(1)	521(1)	3182(1)	71(1)	H(3)	4390(40)	3040(40)	3810(30)	57(13)
O(1)	2607(2)	1904(2)	4220(2)	45(1)	H(4)	2160(30)	6030(30)	3850(20)	34(9)
O(2)	4654(3)	2614(2)	2701(2)	51(1)	H(5)	-1780(30)	6640(40)	1740(30)	41(10)
O(3)	6824(3)	1064(2)	2345(2)	50(1)	H(6)	6790(30)	-2070(30)	4080(30)	39(10)
O(4)	6474(2)	-1097(2)	2895(2)	42(1)	H(7)	-40(30)	6530(30)	3430(20)	31(10)
O(5)	4329(2)	-1706(2)	4301(2)	43(1)	H(8)	220(30)	4600(30)	1960(30)	41(10)
O(6)	2088(2)	-183(2)	4636(2)	41(1)	H(9)	7380(40)	2280(30)	1460(30)	36(10)
O(7)	4138(3)	8364(3)	121(2)	60(1)	H(10)	8000(30)	-750(30)	3000(30)	40(11)
O(8)	761(3)	8931(3)	2900(3)	70(1)	H(11)	7150(30)	-2600(30)	3270(30)	35(9)
N(1)	5000	0	5000	54(1)	H(12)	-1570(30)	3840(30)	4610(30)	41(10)
N(2)	4318(4)	-294(4)	1733(3)	83(1)	H(13)	760(50)	8710(40)	100(30)	68(14)
N(3)	9675(11)	1605(9)	2495(7)	203(4)	H(14)	870(40)	2080(40)	4910(30)	58(13)
N(4)	2346(11)	2015(10)	1845(8)	236(7)	H(15)	4860(40)	-2430(40)	3410(30)	54(13)
C(1)	198(3)	5721(3)	2540(2)	34(1)	H(16)	8410(40)	500(40)	1650(30)	52(12)
C(2)	-353(3)	7532(3)	1001(2)	35(1)	H(17)	3060(40)	-2610(40)	4950(30)	55(13)
C(3)	3455(3)	6454(3)	2589(2)	35(1)	H(18)	4010(40)	3920(40)	3000(30)	52(12)
C(4)	1786(3)	5883(3)	795(2)	39(1)	H(19)	520(40)	320(30)	5450(30)	48(11)
C(5)	-80(3)	4788(3)	2508(3)	37(1)	H(20)	2660(40)	-1290(40)	5680(30)	64(14)
C(6)	-141(4)	8486(3)	295(3)	44(1)	H(21)	1870(40)	390(30)	5640(30)	46(11)
C(7)	1250(4)	5836(4)	122(3)	45(1)	H(22)	-3048	9371	-150	64
C(8)	-888(3)	5254(4)	4132(3)	43(1)	H(22)	8280(40)	-1250(40)	2230(30)	55(12)
C(9)	-211(3)	5939(3)	3366(2)	37(1)	H(23)	-950(40)	9760(40)	-580(30)	60(13)
C(10)	-1604(3)	7285(3)	1273(3)	42(1)	H(24)	5260(40)	-3190(40)	4340(30)	49(11)
C(11)	7715(4)	-773(4)	2546(3)	50(1)	H(25)	6390(40)	2750(40)	2790(30)	55(13)
C(12)	3086(3)	5939(3)	3525(2)	37(1)	H(26)	3390(50)	4020(50)	-550(40)	87(17)
C(13)	4792(3)	6182(3)	2239(3)	44(1)	H(27)	5890(40)	3510(50)	1970(30)	61(14)
C(14)	1332(3)	8405(3)	2438(3)	44(1)	H(28)	2710(40)	-1830(40)	4050(30)	55(12)
C(15)	3338(4)	8077(3)	765(3)	43(1)	H(29)	-3410(40)	7780(30)	1110(30)	46(11)
C(16)	3950(4)	5233(3)	4082(3)	43(1)	H(30)	3250(50)	5280(40)	1380(40)	67(15)
C(17)	1421(4)	501(4)	5164(3)	49(1)	H(31)	-970(40)	3510(40)	3260(30)	48(12)
C(18)	5261(4)	5005(3)	3710(3)	44(1)	H(32)	980(40)	1730(40)	4040(30)	55(12)
C(19)	-1153(3)	4331(4)	4087(3)	45(1)	H(33)	2050(40)	3470(40)	4000(30)	68(14)
C(20)	-2603(4)	7974(4)	852(3)	50(1)	H(34)	5860(40)	4500(40)	4130(30)	56(12)
C(21)	-751(3)	4099(4)	3273(3)	42(1)	H(35)	7210(40)	370(40)	1300(30)	53(12)
C(22)	-2365(4)	8909(4)	142(3)	53(1)	H(36)	4330	4047	585	102
C(23)	1330(4)	1640(4)	4556(3)	49(1)	H(36)	6630(40)	5360(30)	2430(30)	49(11)
C(24)	2970(4)	5216(4)	958(4)	58(1)	H(37)	5170(40)	6530(40)	1570(40)	70(14)
C(25)	7567(4)	331(4)	1869(3)	55(1)	H(38)	430(40)	6350(40)	-40(30)	62(13)
C(26)	6523(4)	-2123(4)	3571(3)	49(1)	H(39)	2220(50)	3080(50)	3160(40)	78(17)
C(27)	2266(4)	-1283(4)	5190(3)	50(1)	H(40)	1490(40)	-1550(40)	5490(30)	60(13)
C(28)	5676(3)	5487(3)	2780(3)	44(1)	H(41)	1500(50)	5180(40)	-920(40)	74(15)

C(29)	5205(4)	-2433(4)	3856(3)	49(1)	H(42)	6140(50)	2140(40)	1270(40)	70(15)
C(30)	2607(4)	2997(4)	3642(4)	52(1)	H(2A)	4340	253	1194	124
C(31)	3047(4)	-1952(4)	4610(4)	53(1)	H(2B)	3604	-592	1855	124
C(32)	6622(6)	2147(4)	1740(4)	64(1)	H(2C)	5040	-799	1693	124
C(33)	-1139(4)	9167(4)	-142(3)	52(1)	H(3A)	9915	1976	1894	305
C(34)	3962(4)	3208(4)	3312(3)	52(1)	H(3B)	10253	987	2649	305
C(35)	5918(5)	2857(4)	2300(4)	60(1)	H(3C)	9659	2010	2842	305
C(36)	3537(5)	4508(5)	468(5)	85(2)	H(4A)	2259	2706	1824	353
C(37)	1834(5)	5134(5)	-366(3)	61(1)	H(4B)	1558	1807	2051	353
C(38)	2974(5)	4459(6)	-185(4)	82(2)	H(4C)	2680	1962	1276	353

Tabelle 67. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(\text{18Krone6})][\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph})] \cdot 3.5\text{NH}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K(1)	60(1)	38(1)	102(1)	-31(1)	21(1)	-15(1)
Ni(1)	40(1)	33(1)	33(1)	-9(1)	-10(1)	-8(1)
P(1)	36(1)	31(1)	30(1)	-8(1)	-9(1)	-6(1)
O(1)	43(1)	35(2)	57(2)	-15(1)	-15(1)	-1(1)
O(2)	61(2)	35(2)	57(2)	-15(1)	-8(1)	-13(1)
O(3)	55(2)	48(2)	46(2)	-20(1)	3(1)	-14(1)
O(4)	41(1)	41(2)	44(1)	-13(1)	-12(1)	-4(1)
O(5)	43(1)	35(2)	54(2)	-16(1)	-10(1)	-8(1)
O(6)	43(1)	37(2)	44(1)	-12(1)	-11(1)	-4(1)
O(7)	60(2)	68(2)	44(2)	-5(2)	-4(1)	-22(2)
O(8)	55(2)	82(3)	93(3)	-60(2)	-17(2)	4(2)
N(3)	286(12)	156(9)	156(8)	-69(7)	-36(8)	1(8)
N(4)	285(12)	237(13)	239(12)	-154(11)	-177(10)	113(10)
C(1)	34(2)	32(2)	35(2)	-7(2)	-12(1)	-3(1)
C(2)	43(2)	34(2)	34(2)	-14(2)	-12(1)	-5(1)
C(3)	42(2)	30(2)	37(2)	-13(2)	-10(1)	-8(1)
C(4)	40(2)	37(2)	39(2)	-14(2)	-3(1)	-10(2)
C(5)	37(2)	35(2)	37(2)	-8(2)	-11(1)	-4(1)
C(6)	54(2)	42(2)	34(2)	-7(2)	-12(2)	-8(2)
C(7)	50(2)	52(3)	38(2)	-18(2)	-6(2)	-13(2)
C(8)	40(2)	53(3)	36(2)	-15(2)	-7(2)	-7(2)
C(9)	38(2)	39(2)	37(2)	-12(2)	-10(1)	-8(2)
C(10)	46(2)	33(2)	50(2)	-12(2)	-17(2)	-6(2)
C(11)	41(2)	61(3)	57(3)	-36(2)	-5(2)	-6(2)
C(12)	37(2)	37(2)	40(2)	-13(2)	-10(1)	-5(1)
C(13)	42(2)	42(2)	47(2)	-16(2)	-7(2)	-7(2)
C(14)	42(2)	40(2)	53(2)	-14(2)	-16(2)	-4(2)
C(15)	52(2)	39(2)	42(2)	-11(2)	-16(2)	-11(2)
C(16)	49(2)	38(2)	40(2)	-11(2)	-10(2)	-6(2)
C(17)	43(2)	55(3)	46(2)	-19(2)	-7(2)	-3(2)
C(18)	46(2)	39(2)	52(2)	-16(2)	-20(2)	-3(2)

C(19)	37(2)	45(3)	43(2)	-1(2)	-7(2)	-10(2)
C(20)	46(2)	45(3)	70(3)	-22(2)	-26(2)	-3(2)
C(21)	41(2)	33(2)	51(2)	-8(2)	-15(2)	-5(2)
C(22)	63(2)	43(3)	61(3)	-16(2)	-38(2)	6(2)
C(23)	43(2)	46(3)	61(3)	-24(2)	-8(2)	-2(2)
C(24)	49(2)	65(3)	72(3)	-41(3)	-15(2)	5(2)
C(25)	55(2)	61(3)	50(3)	-26(2)	7(2)	-19(2)
C(26)	50(2)	39(2)	53(2)	-19(2)	-14(2)	10(2)
C(27)	41(2)	41(2)	60(3)	-5(2)	-7(2)	-11(2)
C(28)	39(2)	42(2)	52(2)	-19(2)	-6(2)	-5(2)
C(29)	65(3)	28(2)	52(2)	-15(2)	-15(2)	-1(2)
C(30)	56(2)	35(3)	66(3)	-20(2)	-16(2)	1(2)
C(31)	53(2)	32(3)	72(3)	-6(2)	-19(2)	-12(2)
C(32)	78(3)	50(3)	56(3)	-13(2)	11(3)	-29(2)
C(33)	70(3)	39(3)	43(2)	-4(2)	-26(2)	-3(2)
C(34)	64(3)	34(3)	58(3)	-17(2)	-16(2)	-4(2)
C(35)	70(3)	41(3)	63(3)	-8(2)	-2(2)	-22(2)
C(36)	61(3)	93(5)	124(5)	-77(4)	-25(3)	18(3)
C(37)	71(3)	71(4)	51(3)	-31(2)	-5(2)	-22(2)
C(38)	70(3)	102(5)	95(4)	-76(4)	1(3)	-3(3)

[Rb(18Krone6)][Ni(CO)₂(PPh₃)₂(Ph)]**Tabelle 68.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Rb(18Krone6)][Ni(CO)₂(PPh₃)₂(Ph)]

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	-2759(1)	-3245(1)	1807(1)	24(1)	C(37)	-976(7)	-3004(6)	402(5)	43(3)
Rb(1)	963(1)	-3226(1)	2575(1)	28(1)	C(38)	898(8)	-1343(5)	1382(5)	40(2)
P(3)	-3831(1)	-3243(1)	2425(1)	21(1)	H(2)	-3239	-1612	2396	31
O(1)	2881(5)	-4046(3)	3831(3)	32(1)	H(3)	-3152	-475	3116	39
O(2)	1396(5)	-1610(3)	2191(3)	33(1)	H(4)	-3535	-491	4226	37
O(3)	-2802(6)	-4729(3)	974(3)	43(2)	H(5)	-4061	-1680	4605	37
O(4)	-3412(5)	-1905(3)	676(3)	43(2)	H(6)	-4130	-2848	3903	32
O(5)	1360(5)	-4966(3)	2503(3)	35(1)	H(8)	-5858	-2704	2507	35
O(6)	17(4)	-2586(3)	877(3)	32(1)	H(9)	-7744	-2826	1632	39
O(7)	-307(5)	-4171(3)	1181(3)	37(2)	H(10)	-8317	-3578	463	39
O(8)	3131(5)	-2426(3)	3488(3)	33(1)	H(11)	-7042	-4146	96	31
C(1)	-3730(6)	-2367(5)	3050(4)	22(2)	H(12)	-5167	-3949	906	31
C(2)	-3413(6)	-1635(4)	2839(4)	26(2)	H(14)	-4886	-4781	2422	37
C(3)	-3355(7)	-959(5)	3274(5)	33(2)	H(15)	-4478	-5842	3323	43
C(4)	-3585(7)	-964(5)	3934(4)	31(2)	H(16)	-2962	-5764	4596	39
C(5)	-3890(6)	-1668(5)	4160(4)	31(2)	H(17)	-1813	-4686	4927	45
C(6)	-3945(6)	-2365(5)	3731(4)	27(2)	H(18)	-2240	-3596	4054	34
C(7)	-5325(6)	-3317(5)	1785(4)	25(2)	H(20)	-1097	-4320	3123	36
C(8)	-6096(6)	-2984(4)	2011(4)	29(2)	H(21)	501	-4251	4274	41

C(9)	-7216(7)	-3069(5)	1498(4)	32(2)	H(22)	1305	-3003	4791	38
C(10)	-7554(7)	-3507(5)	799(5)	32(2)	H(23)	451	-1841	4055	39
C(11)	-6799(6)	-3843(4)	578(4)	26(2)	H(24)	-1180	-1963	2868	31
C(12)	-5686(6)	-3735(4)	1066(4)	26(2)	H(27A)	3603	-1315	3827	42
C(13)	-3592(6)	-4068(4)	3149(4)	20(2)	H(27B)	2393	-1512	3722	42
C(14)	-4265(7)	-4753(5)	2935(5)	31(2)	H(28A)	3190	-2706	4539	44
C(15)	-4025(8)	-5384(5)	3470(5)	36(2)	H(28B)	4359	-2481	4578	44
C(16)	-3117(7)	-5342(5)	4222(5)	32(2)	H(29A)	2380	-699	2675	49
C(17)	-2452(7)	-4699(5)	4423(5)	37(2)	H(29B)	2932	-1408	2409	49
C(18)	-2698(6)	-4051(5)	3895(4)	29(2)	H(30A)	4284	-3695	3856	44
C(19)	-1349(6)	-3152(5)	2810(4)	25(2)	H(30B)	4351	-3853	4733	44
C(20)	-782(7)	-3812(5)	3300(5)	30(2)	H(31A)	-175	-5021	2339	50
C(21)	165(8)	-3778(5)	3995(5)	34(2)	H(31B)	271	-5830	2136	50
C(22)	648(7)	-3036(4)	4300(4)	32(2)	H(32A)	-640	-1679	1195	48
C(23)	142(7)	-2349(5)	3868(5)	32(2)	H(32B)	-542	-1537	372	48
C(24)	-837(6)	-2433(5)	3148(4)	26(2)	H(33A)	3459	-5132	4259	42
C(25)	-2797(7)	-4149(5)	1321(4)	28(2)	H(33B)	3419	-4951	3393	42
C(26)	-3120(7)	-2427(5)	1150(5)	31(2)	H(34A)	337	-5162	1000	49
C(27)	2913(7)	-1599(5)	3488(5)	35(2)	H(34B)	-889	-5265	903	49
C(28)	3659(7)	-2762(5)	4257(5)	36(2)	H(35A)	-1386	-4156	24	43
C(29)	2441(8)	-1282(5)	2659(5)	41(2)	H(35B)	-160	-3930	183	43
C(30)	3886(7)	-3634(5)	4189(5)	37(2)	H(36A)	1999	-5833	3324	45
C(31)	280(8)	-5246(5)	2095(5)	42(2)	H(36B)	1494	-5117	3621	45
C(32)	-163(7)	-1760(6)	924(4)	40(2)	H(37A)	-1320	-2791	-156	52
C(33)	3023(7)	-4880(5)	3727(5)	35(2)	H(37B)	-1499	-2936	636	52
C(34)	-173(8)	-5003(5)	1223(5)	41(2)	H(38A)	1391	-1447	1129	48
C(35)	-716(7)	-3864(5)	387(5)	36(2)	H(38B)	769	-766	1369	48
C(36)	1924(7)	-5250(5)	3324(5)	37(2)					

Tabelle 69. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{Krone6})][\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	24(1)	24(1)	24(1)	-1(1)	11(1)	0(1)
Rb(1)	31(1)	28(1)	26(1)	-1(1)	14(1)	1(1)
P(3)	20(1)	21(1)	19(1)	-3(1)	7(1)	-1(1)
O(1)	24(3)	31(3)	38(3)	2(3)	11(3)	5(2)
O(2)	41(3)	25(3)	34(3)	0(2)	19(3)	0(2)
O(3)	69(5)	23(3)	43(3)	-10(3)	31(3)	2(3)
O(4)	65(4)	25(3)	32(3)	11(3)	16(3)	3(3)
O(5)	35(3)	35(3)	34(3)	-1(3)	14(3)	6(3)
O(6)	25(3)	37(3)	28(3)	2(2)	7(2)	8(2)
O(7)	41(4)	34(3)	29(3)	-10(2)	9(3)	3(3)
O(8)	35(3)	30(3)	29(3)	-3(2)	12(3)	1(2)
C(1)	15(4)	22(4)	21(4)	-4(3)	-1(3)	-1(3)
C(2)	26(4)	22(4)	26(3)	2(3)	8(3)	-1(3)
C(3)	36(5)	25(4)	33(4)	5(3)	12(4)	7(4)

C(4)	29(5)	31(4)	23(4)	-8(3)	4(4)	6(4)
C(5)	27(4)	40(5)	23(3)	-1(4)	8(3)	11(4)
C(6)	30(5)	24(4)	22(4)	-4(3)	8(3)	-4(3)
C(7)	33(4)	22(4)	22(3)	8(3)	14(3)	6(4)
C(8)	24(5)	35(4)	28(4)	1(3)	12(4)	3(3)
C(9)	28(4)	40(5)	31(4)	6(3)	14(3)	2(3)
C(10)	20(4)	35(5)	33(4)	10(3)	3(4)	-5(3)
C(11)	25(4)	29(4)	12(3)	4(3)	-1(3)	2(3)
C(12)	26(4)	26(4)	25(4)	2(3)	12(3)	2(3)
C(13)	19(4)	21(4)	23(4)	2(3)	11(3)	2(3)
C(14)	27(5)	32(4)	31(4)	-3(3)	10(3)	-6(4)
C(15)	44(6)	23(4)	44(5)	4(4)	22(4)	-1(4)
C(16)	34(5)	33(5)	29(4)	10(3)	14(4)	6(4)
C(17)	31(5)	41(5)	29(4)	4(4)	4(4)	5(4)
C(18)	22(4)	28(4)	36(4)	-3(3)	13(4)	-3(3)
C(19)	27(4)	28(4)	24(3)	2(3)	14(3)	7(4)
C(20)	32(5)	30(4)	32(4)	3(3)	19(4)	-2(4)
C(21)	40(5)	33(5)	31(4)	6(4)	17(4)	4(4)
C(22)	33(5)	37(5)	25(3)	-3(3)	11(3)	2(3)
C(23)	30(5)	34(5)	35(4)	-7(4)	16(4)	-6(4)
C(24)	21(4)	27(4)	25(4)	4(3)	7(3)	5(3)
C(25)	28(5)	32(5)	21(4)	7(3)	8(3)	-1(4)
C(26)	24(4)	47(5)	23(4)	-21(4)	11(3)	-11(4)
C(27)	32(5)	31(5)	43(4)	-11(3)	19(4)	-7(4)
C(28)	27(5)	49(5)	31(4)	-2(4)	11(4)	-11(4)
C(29)	55(6)	21(4)	52(5)	-6(4)	29(5)	-7(4)
C(30)	26(5)	45(5)	34(4)	2(4)	8(4)	7(4)
C(31)	45(6)	27(5)	48(5)	-11(4)	15(5)	4(4)
C(32)	51(5)	36(4)	30(4)	6(4)	14(4)	19(5)
C(33)	36(5)	32(5)	25(4)	-7(3)	3(4)	7(4)
C(34)	36(5)	38(5)	49(5)	-12(4)	19(5)	5(4)
C(35)	24(4)	47(5)	27(4)	-13(4)	2(4)	-6(4)
C(36)	38(5)	22(4)	47(5)	-2(3)	15(4)	8(4)
C(37)	28(5)	69(7)	28(4)	1(4)	7(4)	3(4)
C(38)	60(6)	29(5)	32(4)	5(3)	20(4)	5(4)

[Rb(2,2,2-crypt)][PPh₂]**Tabelle 70.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Rb(2,2,2-crypt)][PPh₂]

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	3065(1)	8692(1)	502(1)	23(1)	H(4)	6050(30)	4720(20)	352(19)	44(10)
P(1)	2888(1)	3496(1)	1651(1)	32(1)	H(5)	1760(20)	1750(20)	333(15)	28(8)
O(1)	3014(2)	9354(1)	2049(1)	30(1)	H(6)	5810(20)	-250(20)	886(16)	27(7)
O(2)	2405(2)	569(1)	771(1)	29(1)	H(7)	3570(20)	640(20)	2004(15)	24(7)
O(3)	5183(2)	7983(1)	498(1)	30(1)	H(8)	2200(20)	5840(20)	1529(16)	34(8)

O(4)	2214(2)	6909(2)	791(1)	40(1)	H(9)	1020(30)	820(20)	189(16)	33(8)
O(5)	5903(1)	1157(1)	847(1)	30(1)	H(10)	4130(20)	4620(20)	774(16)	26(7)
O(6)	8902(2)	1874(2)	336(1)	35(1)	H(11)	8300(30)	3110(20)	559(19)	47(10)
N(1)	7891(2)	86(2)	814(1)	32(1)	H(12)	3910(20)	6190(20)	1435(15)	24(7)
N(2)	4032(2)	7485(2)	1818(1)	31(1)	H(13)	1080(30)	6040(30)	410(19)	49(10)
C(10)	4618(3)	2231(2)	256(2)	35(1)	H(14)	5480(20)	8040(20)	1950(16)	27(8)
C(11)	1605(2)	3449(2)	1993(1)	29(1)	H(15)	8290(30)	8700(20)	914(18)	41(8)
C(12)	2654(2)	4059(2)	731(2)	28(1)	H(16)	9500(30)	3040(30)	630(19)	47(10)
C(13)	2096(3)	717(2)	1506(2)	35(1)	H(17)	5100(30)	2760(20)	445(17)	41(9)
C(14)	762(2)	4074(2)	1813(2)	31(1)	H(18)	2000(30)	1430(20)	1585(16)	39(8)
C(15)	2931(3)	360(2)	2090(2)	33(1)	H(19)	3750(30)	6190(30)	2200(19)	44(9)
C(16)	9848(3)	4017(2)	2159(2)	36(1)	H(20)	7500(30)	760(30)	1733(18)	44(9)
C(17)	7260(3)	166(3)	1458(2)	38(1)	H(21)	1450(30)	430(20)	1513(17)	40(9)
C(18)	2418(3)	6503(2)	1526(2)	43(1)	H(22)	1170(20)	3580(20)	331(15)	29(7)
C(19)	7511(3)	5103(2)	726(2)	38(1)	H(23)	6150(30)	4220(20)	1975(19)	42(9)
C(20)	8538(3)	7770(2)	2443(2)	33(1)	H(24)	3160(30)	7750(20)	2604(16)	35(9)
C(21)	6104(3)	271(2)	1223(2)	35(1)	H(25)	2020(30)	6860(20)	1856(18)	43(9)
C(22)	4809(2)	1373(3)	735(2)	34(1)	H(26)	7180(30)	8870(20)	522(15)	31(8)
C(23)	3580(3)	6531(2)	1759(2)	42(1)	H(27)	8020(20)	7370(20)	2311(15)	25(8)
C(24)	9453(3)	7718(2)	2106(2)	40(1)	H(28)	3910(30)	2410(20)	233(15)	30(8)
C(25)	6594(3)	5037(2)	245(2)	36(1)	H(29)	9340(30)	4490(20)	2032(17)	37(9)
C(26)	1736(2)	3980(2)	218(2)	34(1)	H(30)	9430(30)	180(20)	673(18)	39(9)
C(27)	3487(2)	4557(2)	463(2)	32(1)	H(31)	5690(30)	240(20)	1652(19)	44(9)
C(28)	1736(3)	1059(2)	207(2)	36(1)	H(32)	9510(30)	7280(30)	1783(19)	44(10)
C(29)	5172(3)	7449(2)	1775(2)	37(1)	H(33)	710(30)	7000(20)	681(19)	42(9)
C(30)	8964(3)	418(3)	1041(2)	41(1)	H(34)	6220(30)	7180(20)	1053(17)	35(8)
C(31)	5472(3)	7217(2)	999(2)	36(1)	H(35)	8590(30)	1730(20)	1348(19)	46(10)
C(32)	7877(3)	9097(2)	557(2)	36(1)	H(36)	9260(30)	150(30)	1470(20)	50(10)
C(33)	9070(3)	1484(3)	1077(2)	39(1)	H(37)	9790(30)	1660(20)	1298(18)	42(9)
C(34)	6123(3)	3993(2)	2465(2)	35(1)	H(38)	5480(30)	4240(20)	2607(18)	43(9)
C(36)	3832(3)	7931(2)	2539(2)	39(1)	H(39)	4580(30)	1500(20)	1180(20)	50(10)
C(37)	8903(3)	2883(3)	350(2)	44(1)	H(40)	9030(30)	5650(20)	784(18)	38(9)
C(38)	1196(3)	6725(3)	433(2)	45(1)	H(41)	890(30)	8300(20)	2092(19)	47(10)
C(39)	8348(3)	5607(2)	490(2)	38(1)	H(41)	7560(30)	4820(30)	1160(20)	51(10)
C(40)	273(3)	8339(2)	2297(2)	39(1)	H(42)	5500(30)	7000(20)	2120(19)	45(9)
H(1)	5160(20)	6630(20)	807(15)	26(8)	H(43)	2780(30)	580(20)	2564(18)	38(9)
H(2)	4450(20)	790(20)	518(15)	22(7)	H(44)	4340(30)	7720(20)	2921(18)	38(9)
H(3)	820(20)	4600(20)	1479(16)	28(7)	H(45)	7390(30)	-390(30)	1750(20)	59(11)

Tabelle 71. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})][\text{PPh}_2]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb(1)	25(1)	25(1)	21(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
P(1)	30(1)	38(1)	29(1)	0(1)	4(1)	3(1)
O(1)	38(1)	27(1)	26(1)	-2(1)	4(1)	1(1)
O(2)	34(1)	30(1)	24(1)	0(1)	6(1)	7(1)
O(3)	32(1)	30(1)	28(1)	-2(1)	7(1)	7(1)
O(4)	45(1)	33(1)	42(1)	0(1)	12(1)	-13(1)
O(5)	28(1)	36(1)	27(1)	2(1)	7(1)	-4(1)
O(6)	33(1)	44(1)	29(1)	-10(1)	4(1)	-6(1)
N(1)	31(1)	43(2)	22(1)	3(1)	2(1)	4(1)
N(2)	42(2)	27(1)	26(1)	4(1)	6(1)	7(1)
C(10)	32(2)	43(2)	32(2)	-8(1)	12(1)	4(2)
C(11)	34(2)	30(2)	22(1)	-7(1)	0(1)	-5(1)
C(12)	30(2)	27(1)	30(1)	-6(1)	10(1)	1(1)
C(13)	43(2)	33(2)	32(2)	-4(1)	17(1)	5(2)
C(14)	32(2)	33(2)	27(1)	-3(1)	3(1)	-7(1)
C(15)	49(2)	29(2)	24(1)	-5(1)	14(1)	-3(1)
C(16)	33(2)	41(2)	33(2)	-10(1)	1(1)	-4(1)
C(17)	44(2)	49(2)	20(1)	7(1)	4(1)	4(2)
C(18)	61(2)	26(2)	46(2)	4(1)	25(2)	-1(2)
C(19)	44(2)	39(2)	32(2)	1(1)	15(2)	6(2)
C(20)	45(2)	30(2)	25(1)	4(1)	4(1)	-1(2)
C(21)	42(2)	40(2)	24(1)	2(1)	12(1)	-5(2)
C(22)	29(2)	45(2)	28(1)	-7(1)	11(1)	-4(2)
C(23)	59(2)	26(2)	43(2)	10(1)	18(2)	9(2)
C(24)	59(2)	36(2)	26(2)	3(1)	14(2)	12(2)
C(25)	38(2)	32(2)	41(2)	-3(1)	20(2)	0(1)
C(26)	32(2)	40(2)	30(1)	-5(1)	7(1)	-6(1)
C(27)	29(2)	31(2)	37(2)	-8(1)	7(1)	3(1)
C(28)	37(2)	35(2)	36(2)	2(1)	3(1)	10(1)
C(29)	44(2)	35(2)	30(2)	5(1)	-4(1)	13(2)
C(30)	30(2)	59(2)	31(2)	2(2)	-5(1)	8(2)
C(31)	34(2)	34(2)	39(2)	1(1)	6(1)	9(2)
C(32)	39(2)	38(2)	30(2)	10(1)	1(1)	9(2)
C(33)	26(2)	61(2)	27(1)	-10(1)	-1(1)	0(2)
C(34)	43(2)	42(2)	19(1)	3(1)	3(1)	-4(2)
C(36)	52(2)	43(2)	22(1)	7(1)	7(2)	9(2)
C(37)	41(2)	52(2)	42(2)	-16(2)	9(2)	-19(2)
C(38)	52(2)	41(2)	46(2)	-12(2)	18(2)	-20(2)
C(39)	35(2)	48(2)	31(2)	-3(1)	4(1)	1(1)
C(40)	39(2)	49(2)	32(2)	11(1)	13(1)	15(2)

[K(2,2,2-crypt)][PPh₂]**Tabelle 72.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [K(2,2,2-crypt)][PPh₂]

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	3051(1)	6312(1)	494(1)	22(1)	H(4)	7190(40)	6030(40)	490(30)	60(18)
P(1)	2883(1)	1520(1)	1643(1)	36(1)	H(5)	730(30)	7860(40)	600(30)	30(13)
O(1)	2392(2)	4461(2)	756(2)	31(1)	H(6)	5680(30)	2320(40)	2080(30)	39(14)
O(2)	5147(2)	7026(2)	490(2)	33(1)	H(7)	8110(30)	7700(30)	2330(30)	22(12)
O(3)	5911(2)	3868(3)	818(2)	35(1)	H(8)	910(40)	540(40)	1440(30)	47(16)
O(4)	3040(2)	5655(2)	2016(2)	33(1)	H(9)	5130(30)	8440(40)	710(30)	34(13)
O(5)	8853(2)	3137(3)	348(2)	40(1)	H(10)	3570(30)	4380(30)	1960(30)	24(12)
O(6)	2229(3)	8054(3)	793(2)	42(1)	H(11)	1340(60)	9070(60)	430(40)	120(30)
N(1)	7880(3)	4918(3)	817(2)	36(1)	H(12)	8260(40)	6290(40)	920(30)	50(15)
N(2)	4037(3)	7517(3)	1812(2)	36(1)	H(13)	1980(40)	3640(50)	1580(30)	48(15)
C(1)	8551(4)	7243(4)	2451(3)	36(1)	H(14)	1280(30)	1350(40)	370(30)	40(15)
C(2)	2085(4)	4306(4)	1482(3)	37(1)	H(15)	6650(90)	630(90)	1980(70)	250(50)
C(3)	7521(4)	9885(4)	722(3)	40(1)	H(16)	4290(40)	4100(40)	520(30)	48(16)
C(4)	5172(4)	7544(4)	1769(3)	43(2)	H(17)	4480(30)	3510(40)	1160(30)	43(15)
C(5)	4812(3)	3623(4)	729(3)	34(1)	H(18)	9190(30)	440(30)	2010(30)	31(13)
C(6)	2644(3)	955(3)	729(3)	31(1)	H(19)	9810(30)	3290(30)	1330(20)	20(11)
C(7)	9843(4)	979(4)	2169(3)	40(1)	H(20)	6300(40)	7860(40)	950(30)	58(17)
C(8)	9472(5)	7297(5)	2104(3)	43(1)	H(21)	7480(40)	5400(50)	1920(30)	62(18)
C(9)	6623(4)	-40(4)	244(3)	39(1)	H(22)	7540(30)	4280(40)	1780(30)	33(13)
C(10)	3463(4)	449(4)	457(3)	37(1)	H(23)	5040(30)	2280(30)	490(30)	25(12)
C(11)	7263(4)	4842(5)	1462(3)	42(1)	H(24)	9460(40)	1980(40)	730(30)	59(17)
C(12)	286(4)	6668(4)	2291(3)	44(1)	H(25)	2780(40)	4470(40)	2670(30)	49(15)
C(13)	1214(5)	8265(5)	420(4)	48(2)	H(26)	3780(40)	8850(50)	1250(40)	70(20)
C(14)	8859(5)	2117(4)	364(3)	47(2)	H(27)	5760(40)	5330(50)	820(40)	70(20)
C(15)	6131(4)	1003(4)	2467(3)	37(1)	H(28)	6960(50)	2310(50)	2480(40)	80(20)
C(16)	3594(5)	8475(4)	1731(4)	45(1)	H(29)	7560(40)	10180(40)	1150(30)	33(13)
C(17)	7865(4)	5915(4)	556(3)	42(1)	H(30)	8480(30)	3270(40)	1470(30)	33(13)
C(18)	6180(5)	2079(4)	2472(3)	43(1)	H(31)	5790(40)	4710(40)	1680(30)	51(17)
C(19)	4623(4)	2768(4)	250(3)	38(1)	H(32)	4040(40)	470(40)	730(30)	45(15)
C(20)	1756(4)	3932(4)	199(3)	40(1)	H(33)	3610(40)	8730(50)	2140(30)	61(19)
C(21)	6096(4)	4731(4)	1220(3)	36(1)	H(34)	8210(40)	1940(40)	620(30)	44(16)
C(22)	8964(4)	4607(4)	1042(3)	46(2)	H(35)	980(40)	6620(50)	2110(40)	70(20)
C(23)	2915(4)	4654(4)	2063(3)	34(1)	H(36)	6100(30)	280(30)	390(20)	14(11)
C(24)	1729(4)	1028(4)	217(3)	33(1)	H(37)	1980(50)	3140(60)	430(40)	100(30)
C(25)	5474(4)	7777(4)	1002(3)	38(1)	H(38)	8960(40)	9270(30)	790(30)	32(13)
C(26)	8353(4)	9382(4)	487(3)	43(2)	H(39)	9530(40)	7720(40)	1790(30)	42(17)
C(27)	9049(4)	3524(5)	1081(3)	43(1)	H(40)	1180(40)	4100(40)	210(30)	45(17)
C(28)	2420(5)	8493(4)	1510(4)	47(1)	H(41)	5570(40)	810(40)	2540(30)	46(18)
C(29)	1594(3)	1567(4)	1990(3)	33(1)	H(42)	2030(40)	8180(40)	1810(30)	39(16)
C(30)	753(4)	940(4)	1821(3)	32(1)	H(43)	1620(40)	4720(40)	1460(30)	37(15)
H(1)	3770(30)	2530(30)	300(20)	12(9)	H(44)	5510(30)	6980(40)	1960(30)	29(13)
H(2)	2280(30)	9240(40)	1450(30)	32(13)	H(45)	5520(50)	8000(50)	2020(40)	80(20)
H(3)	9280(30)	4900(30)	1520(20)	9(10)					

Tabelle 73. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [K(2,2,2-crypt)][PPh₂]

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K(1)	20(1)	24(1)	23(1)	1(1)	3(1)	0(1)
P(1)	31(1)	39(1)	36(1)	0(1)	1(1)	-4(1)
O(1)	32(2)	32(2)	30(2)	1(2)	4(1)	-7(1)
O(2)	35(2)	33(2)	31(2)	2(2)	2(2)	-6(1)
O(3)	32(2)	41(2)	32(2)	-1(2)	6(1)	1(1)
O(4)	41(2)	29(2)	30(2)	2(2)	1(2)	2(1)
O(5)	35(2)	46(2)	38(2)	9(2)	0(2)	11(2)
O(6)	48(2)	34(2)	45(2)	-5(2)	10(2)	10(2)
N(1)	31(2)	45(3)	32(2)	-3(2)	0(2)	-3(2)
N(2)	46(2)	31(2)	31(2)	-6(2)	1(2)	-6(2)
C(1)	45(3)	27(3)	36(3)	-3(2)	6(2)	4(2)
C(2)	47(3)	29(3)	37(3)	3(2)	10(3)	-2(2)
C(3)	45(3)	47(4)	32(3)	-5(3)	21(3)	-10(2)
C(4)	47(3)	35(3)	43(3)	-1(3)	-8(3)	-14(3)
C(5)	27(2)	44(3)	33(3)	3(3)	8(2)	6(2)
C(6)	28(2)	31(3)	35(3)	6(2)	10(2)	4(2)
C(7)	37(3)	44(3)	37(3)	11(3)	2(2)	7(2)
C(8)	64(4)	39(3)	30(3)	-6(3)	17(3)	-14(3)
C(9)	42(3)	32(3)	47(3)	0(3)	21(3)	-3(2)
C(10)	28(2)	35(3)	47(3)	3(3)	1(2)	-6(2)
C(11)	39(3)	60(4)	24(3)	0(3)	-3(2)	0(3)
C(12)	44(3)	50(4)	38(3)	-11(3)	10(3)	-11(3)
C(13)	51(3)	46(4)	48(4)	14(3)	16(3)	15(3)
C(14)	51(3)	45(4)	45(3)	14(3)	10(3)	21(3)
C(15)	36(3)	44(3)	32(3)	2(2)	5(2)	1(2)
C(16)	61(3)	27(3)	50(4)	-14(3)	16(3)	-8(3)
C(17)	41(3)	43(3)	40(3)	-10(3)	-1(3)	-11(2)
C(18)	55(3)	48(4)	25(3)	8(2)	4(3)	11(3)
C(19)	39(3)	38(3)	40(3)	14(3)	10(2)	-3(2)
C(20)	32(3)	44(4)	43(3)	-5(3)	0(2)	-8(2)
C(21)	46(3)	38(3)	24(3)	-1(2)	9(2)	0(2)
C(22)	38(3)	51(4)	43(3)	-1(3)	-18(3)	-7(2)
C(23)	40(3)	33(3)	32(3)	3(2)	14(2)	5(2)
C(24)	32(2)	39(3)	30(3)	4(2)	8(2)	6(2)
C(25)	33(2)	37(3)	43(3)	1(3)	5(2)	-12(2)
C(26)	32(2)	54(4)	40(3)	9(3)	-4(3)	-4(2)
C(27)	30(2)	66(4)	30(3)	8(3)	-6(2)	2(3)
C(28)	66(4)	24(3)	54(4)	-5(3)	20(3)	0(3)
C(29)	43(2)	31(3)	24(2)	6(2)	-3(2)	3(2)
C(30)	33(2)	36(3)	25(3)	4(2)	2(2)	5(2)

[K(18Krone6)][AsPh₂] · 3NH₃**Tabelle 74.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [K(18Krone6)][AsPh₂] · 3NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	3713(1)	6493(1)	908(1)	36(1)	H(2C)	2798	6005	1599	61
As(1)	1323(1)	3356(1)	1020(1)	35(1)	H(3A)	4582	3329	305	104
O(1)	3791(1)	8371(2)	137(1)	34(1)	H(3B)	5208	2457	162	104
O(2)	4071(1)	9183(2)	1126(1)	38(1)	H(3C)	5255	3371	-112	45
O(3)	3530(1)	3668(2)	676(1)	36(1)	H(1)	2991	6572	-657	46
O(4)	3216(1)	5800(2)	-4(1)	34(1)	H(2)	3296	8804	-478	43
O(5)	3710(1)	4538(2)	1670(1)	39(1)	H(3)	3593	6526	2269	53
O(6)	4249(1)	7080(2)	1853(1)	40(1)	H(3)	3593	6526	2269	53
N(1)	4974(2)	5906(3)	972(1)	60(1)	H(4)	3322	1929	1000	50
N(2)	2565(1)	6388(3)	1359(1)	51(1)	H(5)	3688	2517	1767	50
N(3)	4982(2)	3311(4)	203(1)	87(1)	H(6)	4271	6478	2539	53
C(1)	1736(2)	2195(3)	1520(1)	34(1)	H(7)	2687	3742	349	46
C(2)	2189(2)	2659(3)	1863(1)	37(1)	H(8)	1308	416	1296	47
C(3)	1070(2)	4904(3)	1391(1)	32(1)	H(9)	2276	3609	1881	44
C(4)	3310(2)	6716(3)	-388(1)	38(1)	H(10)	3417	10035	409	48
C(5)	2518(2)	1781(4)	2181(1)	44(1)	H(11)	4494	8717	2253	49
C(6)	1621(2)	774(3)	1517(1)	39(1)	H(12)	3926	10372	46	48
C(7)	1097(2)	4995(3)	1897(1)	38(1)	H(13)	2629	-234	2368	57
C(8)	4026(2)	6288(3)	2231(1)	44(1)	H(14)	4582	10222	1627	48
C(9)	3281(2)	8154(3)	-207(1)	36(1)	H(15)	3707	4221	-203	47
C(10)	1954(2)	-113(3)	1827(1)	44(1)	H(16)	2893	8302	-57	43
C(11)	3336(2)	2916(3)	1077(1)	42(1)	H(17)	1272	4266	2087	45
C(12)	622(2)	7223(3)	1861(1)	43(1)	H(18)	4509	4579	2062	52
C(13)	811(2)	6035(3)	1136(1)	36(1)	H(19)	3010	4212	-433	47
C(14)	3278(2)	4407(3)	-137(1)	39(1)	H(20)	4199	3005	1424	50
C(15)	4076(2)	4809(3)	2103(1)	43(1)	H(21)	4681	9418	639	49
C(16)	588(2)	7164(3)	1361(1)	40(1)	H(22)	3938	4236	2365	52
C(17)	2401(2)	376(4)	2157(1)	47(1)	H(23)	3820	8827	1982	49
C(18)	3103(2)	3503(3)	265(1)	38(1)	H(24)	3099	2539	159	46
C(19)	4502(2)	9257(3)	1539(1)	40(1)	H(25)	790	6021	794	43
C(20)	3774(2)	3161(3)	1507(1)	42(1)	H(26)	4383	10825	800	49
C(21)	872(2)	6136(3)	2123(1)	42(1)	H(27)	2920	3209	1145	50
C(22)	3820(2)	9755(3)	307(1)	40(1)	H(28)	2821	2132	2413	52
C(23)	4296(2)	9855(3)	722(1)	41(1)	H(29)	891	6164	2464	51
C(24)	4244(2)	8517(3)	1949(1)	41(1)	H(30)	412	7899	1176	48
H(1A)	5267	6539	931	72	H(31)	3715	6544	-509	46
H(1B)	4899	5684	1312	72	H(32)	1872	-1064	1811	53
H(1C)	5100	5052	790	72	H(33)	4894	8832	1467	48
H(2A)	2263	5858	1230	61	H(34)	476	8000	2019	52
H(2B)	2370	7034	1453	61					

Tabelle 75. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(\text{18Krone6})][\text{AsPh}_2] \cdot 3\text{NH}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K(1)	36(1)	33(1)	37(1)	0(1)	1(1)	-4(1)
As(1)	38(1)	34(1)	33(1)	0(1)	2(1)	3(1)
O(1)	33(1)	30(1)	38(1)	-2(1)	-2(1)	0(1)
O(2)	35(2)	40(1)	40(1)	-3(1)	2(1)	-9(1)
O(3)	34(2)	32(1)	43(1)	1(1)	2(1)	-4(1)
O(4)	39(2)	29(1)	35(1)	0(1)	4(1)	1(1)
O(5)	38(2)	37(1)	41(1)	4(1)	-2(1)	5(1)
O(6)	43(2)	43(1)	36(1)	0(1)	6(1)	-5(1)
N(1)	51(3)	58(2)	72(2)	4(2)	10(2)	-1(2)
N(2)	40(2)	58(2)	54(2)	9(2)	1(2)	4(2)
N(3)	72(3)	92(3)	101(3)	41(3)	30(3)	34(3)
C(1)	33(2)	33(2)	36(2)	0(1)	5(2)	0(2)
C(2)	33(2)	38(2)	39(2)	0(2)	6(2)	1(2)
C(3)	22(2)	36(2)	37(2)	-1(1)	4(2)	-6(2)
C(4)	38(2)	39(2)	38(2)	5(2)	3(2)	-3(2)
C(5)	36(2)	51(2)	44(2)	2(2)	4(2)	3(2)
C(6)	38(3)	36(2)	43(2)	-2(2)	3(2)	4(2)
C(7)	33(2)	42(2)	38(2)	0(1)	-1(2)	-1(2)
C(8)	45(3)	51(2)	38(2)	4(2)	3(2)	-6(2)
C(9)	32(2)	35(2)	41(2)	5(1)	2(2)	-3(2)
C(10)	50(3)	32(2)	51(2)	1(2)	10(2)	5(2)
C(11)	43(3)	30(2)	54(2)	0(1)	7(2)	-4(2)
C(12)	41(3)	36(2)	52(2)	-13(2)	-2(2)	1(2)
C(13)	24(2)	40(2)	44(2)	4(1)	4(2)	-6(2)
C(14)	39(2)	35(2)	41(2)	-7(1)	-2(2)	1(2)
C(15)	42(3)	48(2)	39(2)	8(2)	-2(2)	-1(2)
C(16)	31(2)	30(2)	59(2)	4(2)	4(2)	-2(2)
C(17)	47(3)	49(2)	47(2)	11(2)	11(2)	15(2)
C(18)	36(2)	31(2)	47(2)	-5(2)	-2(2)	-7(2)
C(19)	35(2)	43(2)	41(2)	-7(2)	-3(2)	-11(2)
C(20)	45(2)	32(2)	48(2)	4(2)	6(2)	5(2)
C(21)	37(2)	48(2)	41(2)	-10(2)	-1(2)	0(2)
C(22)	48(3)	32(2)	40(2)	-2(1)	3(2)	-4(2)
C(23)	46(3)	32(2)	44(2)	1(1)	4(2)	-11(2)
C(24)	40(2)	43(2)	39(2)	-7(2)	-1(2)	-4(2)

Rb₂(C₂H₄O₂) · 2NH₃**Tabelle 76.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Rb₂(C₂H₄O₂) · 2NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	2264(1)	1102(1)	805(1)	32(1)	H(2)	4410(30)	500(30)	1440(40)	28(8)
Rb(2)	790(1)	1223(1)	-3347(1)	29(1)	H(3)	-380(30)	1380(30)	-6480(50)	39(10)
O(1)	876(2)	-432(2)	-977(2)	34(1)	H(4)	590(30)	2150(30)	-6360(40)	38(9)
O(2)	948(2)	2791(2)	-1034(3)	35(1)	H(5)	1410(40)	3490(40)	1080(60)	65(15)
C(1)	218(3)	1356(3)	-6684(4)	32(1)	H(6)	2160(40)	-1170(30)	-940(50)	47(12)
C(2)	4715(3)	1276(3)	1678(4)	32(1)	H(7)	3200(30)	-820(30)	-880(40)	34(9)
N(1)	1673(3)	3817(3)	1950(4)	41(1)	H(8)	1860(40)	3290(50)	2640(60)	69(15)
N(2)	2729(3)	-1412(3)	-999(4)	40(1)	H(9)	1110(50)	4080(50)	2070(60)	78(17)
H(1)	5240(40)	1210(30)	1360(50)	54(13)	H(10)	3110(40)	-1720(40)	-290(60)	62(15)

Tabelle 77. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Rb₂(C₂H₄O₂) · 2NH₃

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb(1)	30(1)	29(1)	34(1)	-1(1)	13(1)	-3(1)
Rb(2)	30(1)	29(1)	30(1)	-2(1)	15(1)	1(1)
O(1)	31(1)	33(1)	33(1)	-3(1)	13(1)	-4(1)
O(2)	32(1)	33(1)	37(1)	2(1)	15(1)	1(1)
C(1)	32(2)	29(1)	32(2)	-2(1)	13(2)	0(1)
C(2)	29(2)	29(2)	37(2)	-2(1)	15(2)	0(1)
N(1)	43(2)	39(2)	37(2)	-2(1)	16(2)	-3(1)
N(2)	38(2)	41(2)	43(2)	-2(1)	19(2)	0(1)

[Rb(18Krone6)][P(Ph₂)(C₆H₅)(O)] · 2NH₃**Tabelle 78.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Rb(18Krone6)][P(Ph₂)(C₆H₅)(O)] · 2NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	2693(1)	2372(1)	939(1)	32(1)	H(3)	1450(30)	2160(50)	-950(20)	29(15)
P(2)	4707(1)	2571(2)	1994(1)	31(1)	H(4)	4320(30)	-80(50)	1550(20)	18(13)
O(1)	3792(2)	2898(3)	2132(2)	35(1)	H(5)	6260(40)	-630(50)	3900(30)	26(14)
O(2)	1105(3)	302(4)	708(2)	46(1)	H(6)	3220(40)	5240(60)	-680(30)	39(16)
O(3)	2531(3)	3753(4)	-332(2)	38(1)	H(7)	6420(40)	7420(70)	2120(20)	42(16)
O(4)	2002(3)	985(4)	-298(2)	41(1)	H(8)	1330(30)	-690(50)	-640(20)	20(13)
O(5)	2881(3)	5360(3)	740(2)	36(1)	H(9)	4850(30)	2310(50)	-120(20)	22(12)
O(6)	1888(2)	4561(3)	1688(2)	33(1)	H(10)	2900(30)	7130(50)	1181(19)	33(15)
O(7)	1385(3)	1811(4)	1809(2)	42(1)	H(11)	560(40)	3240(50)	1990(20)	32(16)
N(1)	7077(5)	1563(8)	1156(3)	65(2)	H(12)	2360(40)	3520(60)	2440(30)	40(16)
N(2)	505(7)	3373(10)	228(4)	92(3)	H(13)	2620(50)	3390(70)	-1180(30)	80(20)
C(1)	4907(3)	2484(6)	747(2)	32(1)	H(14)	3640(40)	4500(60)	-110(30)	31(17)
C(2)	4463(4)	403(6)	1218(3)	33(1)	H(15)	7310(50)	2370(100)	1100(30)	90(30)
C(3)	6012(6)	750(7)	2568(3)	43(2)	H(16)	3300(30)	6650(50)	170(20)	26(13)
C(4)	2698(5)	2780(7)	-783(3)	45(2)	H(17)	180(50)	1130(60)	1540(30)	60(20)
C(5)	6091(5)	4387(7)	2429(3)	45(2)	H(18)	670(40)	390(60)	2030(30)	46(19)

C(6)	4871(4)	1409(6)	3150(3)	38(2)	H(19)	640(40)	-1180(70)	1220(30)	63(19)
C(7)	2854(5)	5908(6)	140(3)	37(2)	H(20)	4130(40)	210(50)	-230(20)	31(15)
C(8)	4307(4)	-201(6)	672(3)	35(1)	H(21)	4040(40)	-1040(60)	630(20)	38(16)
C(9)	4774(4)	1892(5)	197(3)	33(1)	H(22)	2180(40)	6150(60)	-10(30)	50(17)
C(10)	1059(6)	-294(8)	1297(4)	57(2)	H(23)	900(40)	-1430(60)	200(20)	44(16)
C(11)	5003(5)	5267(6)	1662(3)	35(2)	H(24)	1670(40)	4660(60)	2480(30)	41(17)
C(12)	2536(5)	6295(6)	1141(3)	37(2)	H(25)	3170(40)	5210(50)	1900(20)	38(15)
C(13)	4590(4)	393(6)	93(3)	35(1)	H(26)	4390(40)	1930(50)	3160(20)	31(16)
C(14)	4808(4)	1765(5)	1313(2)	32(1)	H(27)	5020(40)	3300(60)	830(30)	49(19)
C(15)	5242(4)	1498(5)	2605(2)	30(1)	H(28)	4530(40)	5100(60)	1430(30)	30(20)
C(16)	3151(5)	4832(7)	-271(3)	43(2)	H(29)	6880(40)	-600(60)	3060(30)	39(17)
C(17)	1803(5)	3939(7)	2265(3)	43(2)	H(30)	6300(40)	3660(60)	2640(30)	36(17)
C(18)	754(6)	759(8)	1698(4)	53(2)	H(31)	6430(60)	1700(80)	1220(40)	100(30)
C(19)	1331(5)	-670(6)	272(3)	50(2)	H(32)	1990(40)	-1030(50)	440(20)	31(14)
C(20)	1102(5)	2873(6)	2172(3)	46(2)	H(33)	2010(40)	6560(50)	980(20)	26(16)
C(21)	5250(5)	630(6)	3624(3)	46(2)	H(34)	5040(40)	550(60)	3950(30)	42(18)
C(22)	6157(5)	6706(8)	2130(3)	50(2)	H(35)	3250(40)	2420(70)	-630(20)	39(14)
C(23)	5336(4)	4152(5)	2027(2)	32(1)	H(36)	7050(50)	980(80)	770(40)	90(30)
C(24)	5411(5)	6505(6)	1712(3)	46(2)	H(37)	1010(30)	2540(70)	2550(20)	56(15)
C(25)	2519(5)	5639(6)	1751(3)	38(2)	H(38)	800(40)	360(50)	-430(20)	21(15)
C(26)	1315(5)	22(7)	-324(3)	50(2)	H(39)	980(60)	3430(80)	0(40)	90(30)
C(27)	1990(5)	1744(6)	-852(3)	45(2)	H(40)	550(50)	2550(100)	450(30)	90(20)
C(28)	6010(5)	-92(6)	3582(3)	47(2)	H(41)	6920(40)	5650(60)	2700(30)	40(20)
C(29)	6482(6)	5650(8)	2487(4)	52(2)	H(42)	6240(50)	870(80)	2260(30)	80(30)
C(30)	6388(5)	-49(7)	3048(3)	50(2)	H(43)	5210(30)	7230(60)	1530(20)	41(17)
H(1)	2030(30)	1080(50)	-1170(20)	27(13)	H(44)	500(90)	4090(130)	340(60)	160(60)
H(2)	2360(30)	6300(40)	2000(20)	12(11)	H(45)	1590(40)	-570(60)	1430(30)	37(18)

Tabelle 79. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von
 $[\text{Rb}(\text{18Krone6})][\text{P}(\text{Ph}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O})] \cdot 2\text{NH}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb(1)	35(1)	30(1)	30(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
P(2)	32(1)	33(1)	28(1)	-2(1)	4(1)	4(1)
O(1)	32(2)	40(2)	35(2)	-3(2)	7(2)	7(2)
O(2)	51(3)	36(2)	48(3)	8(2)	-3(2)	-2(2)
O(3)	49(3)	40(2)	25(2)	-4(2)	8(2)	1(2)
O(4)	40(3)	41(2)	39(2)	-1(2)	-4(2)	-1(2)
O(5)	46(3)	31(2)	32(2)	7(2)	8(2)	4(2)
O(6)	34(2)	37(2)	28(2)	0(2)	5(2)	2(2)
O(7)	38(3)	50(2)	40(2)	9(2)	8(2)	-10(2)
N(1)	47(5)	85(5)	62(4)	4(4)	4(4)	9(4)
N(2)	118(8)	74(6)	93(6)	8(5)	48(6)	40(5)
C(1)	34(3)	27(3)	34(3)	-4(3)	5(2)	-3(3)
C(2)	36(4)	34(3)	31(3)	5(3)	8(3)	8(3)
C(3)	50(5)	50(4)	29(4)	2(3)	2(4)	10(3)
C(4)	56(5)	47(4)	31(3)	1(3)	4(3)	17(3)
C(5)	48(5)	50(4)	36(4)	1(3)	5(4)	-3(3)

C(6)	34(4)	41(3)	36(4)	-1(3)	0(3)	-7(3)
C(7)	41(4)	37(3)	34(3)	5(3)	3(3)	-1(3)
C(8)	46(4)	32(3)	30(3)	-5(2)	11(3)	-3(3)
C(9)	43(4)	36(3)	22(3)	4(2)	8(3)	4(3)
C(10)	56(6)	44(4)	65(5)	27(4)	-18(5)	-15(4)
C(11)	32(4)	37(3)	37(4)	-6(3)	10(3)	4(3)
C(12)	45(5)	26(3)	39(3)	-3(2)	5(3)	1(3)
C(13)	39(4)	40(3)	26(3)	-4(2)	2(3)	0(3)
C(14)	32(3)	29(3)	36(3)	2(2)	8(3)	7(2)
C(15)	32(3)	34(3)	25(3)	-5(2)	6(3)	-5(2)
C(16)	48(5)	46(4)	36(4)	12(3)	7(4)	0(3)
C(17)	53(5)	47(4)	30(3)	8(3)	13(3)	16(3)
C(18)	47(5)	65(5)	46(4)	24(4)	2(4)	-22(4)
C(19)	39(5)	35(3)	74(5)	-9(3)	-3(4)	-5(3)
C(20)	39(4)	55(4)	47(4)	17(3)	19(3)	8(3)
C(21)	61(5)	51(4)	24(3)	2(3)	1(4)	-19(4)
C(22)	59(5)	52(4)	43(4)	-10(3)	20(4)	-20(4)
C(23)	26(4)	46(3)	24(3)	-4(2)	-1(3)	7(3)
C(24)	56(5)	37(4)	49(4)	-4(3)	21(4)	1(3)
C(25)	46(4)	27(3)	41(4)	-6(3)	8(3)	4(3)
C(26)	38(5)	48(4)	62(5)	-16(4)	-6(4)	1(3)
C(27)	56(5)	41(3)	35(4)	-9(3)	-6(4)	14(3)
C(28)	65(6)	40(3)	33(4)	9(3)	-12(4)	-6(3)
C(29)	45(5)	69(5)	42(4)	-5(4)	2(4)	-17(4)
C(30)	52(5)	46(4)	48(4)	-3(3)	-6(4)	11(3)

[K(18Krone6)][P(Ph₂)(C₆H₅)(O)] · 2NH₃**Tabelle 80.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [K(18Krone6)][P(Ph₂)(C₆H₅)(O)] · 2NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	2843(1)	5050(1)	1616(1)	34(1)	H(3)	7981	8875	1945	54(17)
P(2)	7959(1)	795(1)	715(1)	26(1)	H(4)	6544	2104	1298	49(17)
O(1)	8267(2)	1243(4)	-15(2)	32(1)	H(5)	10198	7174	1834	30(14)
O(2)	2242(2)	4629(4)	58(2)	35(1)	H(6)	4770	9326	756	59(18)
O(3)	1325(2)	4029(4)	1270(2)	34(1)	H(7)	7821	846	2368	80(20)
O(4)	4282(2)	6226(4)	1959(2)	37(1)	H(8)	5743	8077	189	36(15)
O(5)	3314(2)	75(4)	2266(2)	37(1)	H(9)	8814	4760	1573	40(15)
O(6)	1613(2)	375(4)	1861(2)	37(1)	H(10)	1786	7616	830	80(20)
O(7)	3858(2)	5432(4)	417(2)	37(1)	H(11)	8940	7347	2462	38(15)
N(1)	1889(3)	7088(6)	1333(4)	58(2)	H(12)	8577	3019	707	36(15)
N(2)	3830(3)	2885(6)	1623(4)	62(2)	H(13)	9303	9934	124	80(20)
C(1)	6744(3)	7605(6)	2204(3)	34(1)	H(14)	6267	9364	2034	50(17)
C(2)	8047(3)	1734(5)	2238(3)	31(1)	H(15)	1417	6703	1135	190(50)
C(3)	6460(3)	8687(6)	2426(3)	35(1)	H(16)	6821	7322	1615	56(18)
C(4)	8610(2)	9559(5)	1045(3)	27(1)	H(17)	3776	2621	1069	130(40)
C(5)	5214(2)	9800(5)	398(3)	27(1)	H(18)	1608	7382	1706	130(40)

C(6)	8158(3)	1920(5)	1457(3)	27(1)	H(19)	10369	8343	681	38(15)
C(8)	8636(3)	3916(6)	1800(3)	37(2)	H(21)	4376	3068	1689	180(50)
C(9)	5895(3)	8923(5)	311(3)	27(1)	H(114)	3641	3323	1993	500(14)
C(10)	8451(3)	3016(6)	1246(3)	32(1)	H(11A)	1986	2911	223	48
C(11)	1703(3)	3636(6)	13(3)	40(2)	H(11B)	1498	3482	-535	48
C(12)	6353(3)	1141(5)	972(3)	29(1)	H(13A)	657	916	1178	50
C(13)	920(3)	1100(6)	1703(3)	42(2)	H(13B)	1080	1952	1714	50
C(14)	6684(3)	9225(5)	443(3)	28(1)	H(16A)	4025	7165	622	66
C(15)	9025(3)	7950(6)	1949(3)	37(2)	H(16B)	4729	6553	195	66
C(16)	4359(4)	6438(7)	601(4)	55(2)	H(19A)	767	4687	291	50
C(17)	9301(3)	9333(5)	671(3)	30(1)	H(19B)	610	3288	411	50
C(18)	8474(3)	8840(5)	1674(3)	31(1)	H(22A)	-161	1362	2171	50
C(19)	1022(3)	3927(6)	475(3)	42(2)	H(22B)	182	30	2303	50
C(20)	5556(3)	842(6)	875(3)	30(1)	H(24A)	248	3782	1638	52
C(21)	9851(3)	8438(6)	936(3)	36(2)	H(24B)	519	5156	1625	52
C(22)	333(3)	884(6)	2298(3)	42(2)	H(26A)	6897	3694	342	50
C(23)	9704(3)	7740(6)	1567(3)	38(2)	H(26B)	6211	4419	731	50
C(24)	710(3)	4333(6)	1744(3)	43(2)	H(27A)	4395	9432	2086	56
C(26)	6584(3)	4446(6)	321(3)	41(2)	H(27B)	3772	8426	2303	56
C(27)	3965(3)	9248(6)	2421(3)	47(2)	H(28A)	2398	1557	1505	50
C(28)	2221(3)	731(6)	1376(3)	42(2)	H(28B)	1998	713	823	50
C(29)	7140(3)	5490(6)	451(3)	42(2)	H(29A)	6840	6244	341	50
C(30)	2927(3)	-103(6)	1499(3)	43(2)	H(29B)	7380	5507	998	50
C(31)	4837(3)	6233(6)	1380(3)	57(2)	H(30A)	2742	-941	1436	51
C(32)	6973(3)	363(5)	733(3)	25(1)	H(30B)	3310	58	1111	51
H(1)	7068	8558	398	15(12)	H(31A)	5125	5460	1380	69
H(2)	5131	1518	1106	64(19)	H(31B)	5239	6877	1489	69

Tabelle 81. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(\text{18Krone6})][\text{P}(\text{Ph}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O})] \cdot 2\text{NH}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K(1)	33(1)	38(1)	33(1)	-2(1)	3(1)	-4(1)
P(2)	27(1)	26(1)	25(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
O(1)	41(2)	33(3)	25(2)	8(2)	8(2)	-3(2)
O(2)	34(2)	34(3)	38(2)	-3(2)	5(2)	-7(2)
O(3)	30(2)	37(3)	34(2)	-1(2)	6(2)	-4(2)
O(4)	34(2)	43(3)	34(2)	6(2)	2(2)	-2(2)
O(5)	47(2)	26(3)	39(2)	1(2)	10(2)	6(2)
O(6)	47(2)	25(3)	41(2)	0(2)	8(2)	-2(2)
O(7)	34(2)	42(3)	34(2)	5(2)	0(2)	-7(2)
N(1)	34(3)	61(5)	78(4)	34(3)	9(3)	10(3)
N(2)	43(3)	66(5)	76(4)	-23(4)	1(3)	16(3)
C(1)	32(3)	34(4)	36(3)	1(3)	3(2)	0(3)
C(2)	32(3)	31(4)	31(3)	-6(3)	3(2)	3(2)
C(3)	30(3)	30(4)	43(3)	8(3)	0(2)	-4(3)

C(4)	22(2)	36(4)	23(2)	-4(2)	0(2)	-1(2)
C(5)	21(2)	30(4)	28(3)	-4(3)	-3(2)	4(2)
C(6)	22(2)	28(4)	31(3)	1(2)	2(2)	-3(2)
C(8)	33(3)	29(4)	51(4)	-3(3)	5(2)	-1(3)
C(9)	27(2)	25(4)	27(3)	-3(2)	-1(2)	-2(2)
C(10)	26(3)	39(4)	31(3)	-8(3)	3(2)	-1(2)
C(11)	48(3)	35(4)	35(3)	-7(3)	-2(3)	-12(3)
C(12)	32(3)	26(4)	29(3)	4(2)	1(2)	4(2)
C(13)	51(3)	33(5)	38(3)	4(3)	-11(3)	1(3)
C(14)	31(3)	28(4)	24(3)	1(3)	1(2)	5(2)
C(15)	37(3)	27(4)	44(3)	-1(3)	-6(3)	0(3)
C(16)	54(4)	68(6)	43(4)	0(4)	11(3)	-24(4)
C(17)	25(2)	34(4)	31(3)	-9(3)	1(2)	-6(2)
C(18)	30(3)	29(4)	34(3)	-2(3)	4(2)	-5(2)
C(19)	36(3)	48(5)	39(3)	1(3)	-6(2)	-13(3)
C(20)	25(2)	35(4)	31(3)	3(3)	2(2)	6(2)
C(21)	26(3)	36(5)	45(3)	-8(3)	2(2)	5(2)
C(22)	39(3)	39(5)	45(3)	5(3)	-7(3)	-6(3)
C(23)	30(3)	32(4)	51(4)	-6(3)	4(2)	3(2)
C(24)	32(3)	36(5)	64(4)	-10(3)	18(3)	0(3)
C(26)	41(3)	41(5)	42(3)	1(3)	7(3)	2(3)
C(27)	56(3)	33(5)	55(4)	11(3)	22(3)	9(3)
C(28)	59(4)	34(5)	33(3)	3(3)	10(3)	-4(3)
C(29)	45(3)	42(5)	39(3)	-7(3)	5(3)	-1(3)
C(30)	57(3)	38(4)	34(3)	3(3)	6(2)	-1(3)
C(31)	45(3)	82(7)	45(4)	0(4)	5(3)	-20(3)
C(32)	28(2)	17(4)	28(3)	-1(2)	0(2)	5(2)

Rb₃Cs₂[(P(C₆H₆)₃(O))][C₈O₅H₁₈] · 6NH₃

Tabelle 82. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Rb₃Cs₂[(P(C₆H₆)₃(O))][C₈O₅H₁₈] · 6NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	1130(1)	262(1)	2500	45(1)	H(1)	6630(70)	1420(80)	2500	20(30)
Cs(2)	4979(1)	345(1)	2500	46(1)	H(2)	4730(40)	2750(50)	1690(30)	0(15)
Rb(1)	3204(1)	2500	0	32(1)	H(3)	-520(50)	4670(60)	710(40)	30(20)
Rb(2)	1326(1)	3992(1)	2500	38(1)	H(4)	3320(40)	3950(50)	1330(40)	16(17)
Rb(3)	9201(1)	2589(1)	2500	40(1)	H(5)	8830(60)	2700(60)	850(50)	40(20)
P(1)	3221(2)	2417(2)	2500	33(1)	H(6)	6910(50)	490(60)	1390(50)	40(20)
O(1)	2309(5)	2037(5)	2500	35(2)	H(7)	1520(60)	2190(50)	1520(40)	30(20)
O(2)	32(4)	3907(4)	1463(3)	46(1)	H(8)	7630(60)	2540(70)	1230(50)	40(20)
O(3)	8205(4)	3733(4)	1247(3)	48(2)	H(9)	2935	854	1505	60(30)
O(4)	7354(6)	3227(6)	2500	47(2)	H(10)	4340(100)	1120(110)	180(80)	120(50)
N(1)	1886(7)	4161(7)	234(6)	68(2)	H(11)	7586	996	2500	10(20)
N(2)	9258(7)	875(6)	1442(5)	53(2)	H(12)	8500(60)	3570(60)	330(50)	40(20)

N(3)	1037(5)	2045(6)	1220(5)	52(2)	H(13)	9500(60)	170(70)	1460(50)	50(30)
C(1)	3745(5)	1994(5)	1694(4)	32(2)	H(14)	5590(70)	2260(70)	770(60)	60(30)
C(2)	3242(5)	4246(6)	1827(4)	35(2)	H(15)	1920(110)	4780(120)	-150(90)	140(60)
C(3)	3970(6)	626(6)	844(5)	41(2)	H(16)	-20(60)	3850(60)	320(50)	50(20)
C(4)	4556(6)	2342(6)	1458(5)	40(2)	H(17)	709	2716	1255	140(60)
C(5)	7100(9)	799(8)	2500	44(3)	H(18)	3770(60)	60(70)	680(50)	50(30)
C(6)	3490(6)	1102(6)	1346(4)	36(2)	H(19)	9780(60)	1210(60)	1260(40)	30(20)
C(7)	6936(6)	201(6)	1815(5)	40(2)	H(20)	2151	4364	524	40(30)
C(8)	3304(7)	3686(8)	2500	34(2)	H(21)	6485	3126	3209	60(30)
C(9)	5076(6)	1920(6)	944(4)	41(2)	H(22)	6900(90)	4330(100)	3200(70)	110(50)
C(10)	4830(6)	982(6)	572(5)	47(2)	H(23)	7180(60)	3370(70)	740(50)	50(30)
C(11)	7440(7)	3177(8)	1204(6)	52(2)	H(24)	1370(80)	2010(80)	660(70)	80(40)
C(12)	8808(7)	3459(7)	707(5)	48(2)	H(25)	1537	4062	611	100(50)
C(13)	-373(7)	4010(7)	786(5)	48(2)	H(26)	9100(200)	700(200)	1080(180)	300(18)
C(14)	6895(6)	3458(7)	3145(6)	51(2)	H(27)	5372	357	775	200(40)

Tabelle 83. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Rb}_3\text{Cs}_2[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3\text{O})][\text{C}_8\text{O}_5\text{H}_{18}] \cdot 6\text{NH}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs(1)	50(1)	38(1)	46(1)	0	0	-5(1)
Cs(2)	44(1)	47(1)	49(1)	0	0	7(1)
Rb(1)	41(1)	29(1)	25(1)	2(1)	0	0
Rb(2)	35(1)	39(1)	40(1)	0	0	2(1)
Rb(3)	47(1)	30(1)	44(1)	0	0	-1(1)
P(1)	36(2)	27(1)	34(1)	0	0	1(1)
O(1)	36(4)	29(4)	40(4)	0	0	-1(3)
O(2)	47(4)	43(3)	48(3)	7(2)	-3(3)	3(3)
C(1)	33(4)	24(4)	39(4)	2(3)	0(3)	-3(3)
O(3)	43(4)	48(4)	53(4)	-2(3)	1(3)	-6(3)
O(4)	48(5)	42(5)	51(5)	0	0	1(4)
C(2)	38(5)	29(4)	37(4)	5(3)	1(3)	-1(3)
C(3)	53(6)	27(4)	43(5)	-2(3)	5(4)	2(4)
C(4)	50(6)	31(5)	40(4)	-3(3)	-5(4)	-1(4)
C(5)	53(9)	22(6)	56(8)	0	0	-10(6)
N(1)	66(6)	63(6)	74(6)	-10(5)	-13(6)	5(5)
N(2)	65(6)	45(5)	49(5)	2(4)	7(4)	-2(4)
N(3)	47(5)	49(5)	59(5)	-5(4)	-11(4)	2(4)
C(6)	41(5)	33(4)	34(4)	2(3)	-3(3)	-1(4)
C(7)	44(5)	33(4)	41(5)	4(3)	1(4)	3(4)
C(8)	35(7)	33(6)	33(5)	0	0	3(5)
C(9)	45(5)	40(5)	39(4)	-3(3)	7(4)	-3(4)
C(10)	52(6)	43(5)	47(5)	-7(4)	-3(4)	-3(4)
C(11)	45(6)	50(6)	60(6)	5(5)	-10(5)	-17(5)
C(12)	62(6)	45(6)	37(5)	1(4)	-4(5)	-3(5)
C(13)	48(6)	48(5)	47(5)	6(4)	-6(4)	2(5)
C(14)	37(5)	45(5)	70(6)	-6(4)	6(5)	-11(5)

[Na(2,2,2-crypt)][P(C₆H₅)₃]**Tabelle 84.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Na(2,2,2-crypt)][P(C₆H₅)₃]

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	9651(1)	9096(1)	1625(1)	35(1)	H(3)	6870(40)	5880(40)	2284(15)	57(13)
Na(2)	5697(1)	3405(1)	1192(1)	28(1)	H(4)	7390(40)	5410(30)	-39(15)	54(12)
O(1)	4627(2)	4882(2)	1693(1)	37(1)	H(5)	6550(30)	680(30)	163(12)	29(10)
C(1)	9428(3)	9109(3)	3347(1)	36(1)	H(6)	8510(30)	4030(30)	1060(13)	38(11)
O(2)	4071(2)	2699(2)	1739(1)	35(1)	H(7)	5850(30)	8160(30)	1375(12)	28(11)
O(3)	7186(2)	4303(2)	591(1)	28(1)	H(8)	2820(30)	1530(30)	1710(11)	23(8)
O(4)	4934(2)	4413(2)	369(1)	34(1)	H(9)	6140(30)	4860(30)	2496(14)	38(10)
O(5)	6671(2)	1787(2)	765(1)	29(1)	H(10)	5620(40)	7970(30)	466(12)	43(10)
O(6)	6668(2)	2271(2)	1901(1)	35(1)	H(11)	4660(30)	2640(30)	-269(11)	23(8)
N(1)	4309(3)	2131(3)	538(1)	30(1)	H(12)	9520(40)	10310(30)	2692(13)	49(12)
N(2)	7024(3)	4635(3)	1822(1)	32(1)	H(13)	9360(30)	9710(30)	3617(12)	33(10)
C(1)	9248(3)	9109(3)	3347(1)	36(1)	H(14)	7840(30)	1070(30)	1968(13)	44(11)
C(2)	5746(4)	4638(4)	-58(1)	38(1)	H(15)	9620(60)	6990(60)	2070(20)	170(30)
C(3)	10873(4)	8378(4)	1364(1)	39(1)	H(16)	4190(40)	1080(30)	1533(13)	42(10)
C(4)	6975(4)	986(3)	1180(2)	35(1)	H(17)	7520(40)	7840(40)	-18(17)	66(14)
C(5)	3566(4)	1751(4)	1496(1)	37(1)	H(18)	10330(30)	1340(30)	1807(12)	47(11)
C(6)	9444(3)	8652(3)	2342(1)	31(1)	H(19)	9190(50)	8190(40)	485(16)	74(16)
C(7)	3924(4)	3958(4)	147(2)	39(1)	H(20)	8460(30)	5540(30)	1638(12)	23(8)
C(8)	7505(4)	1584(4)	1657(2)	39(1)	H(21)	2610(30)	3230(40)	2105(13)	40(10)
C(9)	9422(3)	9425(3)	2786(1)	34(1)	H(22)	4780(40)	6230(40)	2136(14)	63(13)
C(10)	5320(4)	5750(4)	1882(2)	45(1)	H(23)	7420(30)	8660(30)	1917(11)	21(8)
C(11)	3299(3)	1911(4)	874(1)	33(1)	H(24)	7220(30)	6050(30)	1310(11)	23(9)
C(12)	12869(4)	8542(4)	1175(2)	42(1)	H(25)	6400(30)	3130(30)	2579(11)	25(9)
C(13)	8467(4)	8438(3)	1262(1)	37(1)	H(26)	4410(40)	860(40)	29(15)	63(12)
C(14)	9472(3)	7534(3)	2501(1)	33(1)	H(27)	11860(30)	9760(30)	1274(12)	27(10)
C(15)	4894(4)	1121(3)	401(1)	35(1)	H(28)	13560(40)	9010(30)	1146(13)	43(11)
C(16)	7430(4)	8396(3)	1517(1)	36(1)	H(29)	5620(40)	6220(30)	1538(13)	44(11)
C(17)	8102(3)	4671(4)	930(2)	31(1)	H(30)	6010(40)	3900(30)	-247(14)	56(13)
C(18)	4023(4)	2758(3)	26(1)	34(1)	H(31)	4680(30)	590(30)	714(12)	31(9)
C(19)	9484(3)	8019(4)	3489(1)	40(1)	H(32)	7570(30)	2400(30)	2628(13)	43(11)
C(20)	8506(4)	8204(4)	675(2)	42(1)	H(33)	8070(40)	2110(40)	1522(15)	56(13)
C(21)	6338(4)	5354(4)	2180(2)	42(1)	H(34)	6260(30)	1880(30)	7(14)	47(12)
C(22)	10495(4)	2221(4)	1935(1)	40(1)	H(35)	6310(40)	770(40)	1283(14)	44(12)
C(23)	7711(4)	3907(4)	2171(1)	39(1)	H(36)	13570(40)	7080(40)	1092(16)	66(16)
C(24)	3274(4)	3532(4)	1864(2)	39(1)	H(37)	2750(40)	1260(40)	729(15)	61(13)
C(25)	3900(4)	4470(4)	2118(1)	42(1)	H(38)	3230(40)	4990(40)	2208(15)	51(12)
C(26)	11843(4)	8993(4)	1290(1)	43(1)	H(39)	4380(40)	4110(30)	2475(14)	56(11)
C(27)	7088(4)	2923(4)	2369(1)	43(1)	H(40)	8560(40)	5120(40)	735(15)	44(12)
C(28)	6464(4)	8200(3)	1218(2)	40(1)	H(41)	12050(40)	5930(40)	1190(17)	74(15)
C(29)	12006(4)	6773(4)	1212(2)	42(1)	H(42)	3340(40)	4120(30)	435(13)	41(11)
C(30)	6115(4)	1299(3)	289(1)	33(1)	H(43)	5400(60)	5260(50)	-260(20)	130(20)

C(31)	6732(4)	5131(3)	240(2)	36(1)	H(44)	3210(40)	2480(40)	-170(15)	67(14)
C(32)	7721(4)	5307(3)	1446(1)	34(1)	H(45)	2800(30)	2550(30)	799(12)	26(9)
C(33)	10993(4)	7243(4)	1317(1)	44(1)	H(46)	8090(30)	4390(30)	2523(14)	44(11)
C(34)	12965(4)	7399(4)	1145(2)	43(1)	H(47)	7530(40)	470(40)	1027(15)	62(14)
C(35)	6502(5)	8003(4)	642(2)	48(1)	H(48)	2960(40)	3800(30)	1556(15)	49(13)
C(36)	7532(5)	8013(4)	381(2)	53(1)	H(49)	6480(30)	5800(30)	460(12)	34(10)
H(1)	3690(30)	4470(30)	-220(14)	44(11)	H(50)	10150(40)	6760(40)	1411(14)	62(10)
H(2)	8360(30)	3690(30)	1937(13)	36(10)	H(51)	9540(30)	7680(30)	3855(12)	41(10)

Tabelle 85. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})][\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	40(1)	31(1)	35(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
Na(2)	29(1)	29(1)	26(1)	1(1)	0(1)	0(1)
O(1)	36(2)	39(2)	36(1)	-3(1)	10(1)	-1(1)
O(2)	31(2)	47(2)	27(1)	-2(1)	1(1)	4(1)
O(3)	30(2)	24(2)	31(1)	0(1)	-5(1)	1(1)
O(4)	30(2)	41(2)	30(1)	6(1)	1(1)	-4(1)
O(5)	29(2)	24(2)	33(1)	6(1)	-2(1)	1(1)
O(6)	32(2)	43(2)	30(1)	1(1)	-2(1)	3(1)
N(1)	24(2)	37(2)	28(1)	3(1)	1(1)	4(2)
N(2)	29(2)	40(2)	25(1)	-9(1)	1(1)	4(2)
C(1)	26(2)	46(2)	36(2)	-10(2)	-1(2)	3(2)
C(2)	37(3)	42(3)	36(2)	10(2)	2(2)	3(2)
C(3)	39(2)	52(3)	26(2)	1(2)	3(2)	1(2)
C(4)	33(2)	27(2)	44(2)	12(2)	1(2)	8(2)
C(5)	33(2)	42(3)	36(2)	0(2)	2(2)	-3(2)
C(6)	24(2)	41(2)	27(2)	-1(1)	-2(1)	-3(2)
C(7)	30(2)	49(3)	37(2)	7(2)	-3(2)	1(2)
C(8)	32(2)	43(3)	41(2)	7(2)	0(2)	9(2)
C(9)	30(2)	26(2)	45(2)	1(2)	-2(2)	-1(2)
C(10)	40(3)	37(3)	57(2)	-14(2)	12(2)	-1(2)
C(11)	28(2)	42(3)	28(2)	3(2)	2(2)	-7(2)
C(12)	36(3)	56(3)	33(2)	9(2)	-2(2)	-7(3)
C(13)	45(3)	32(2)	33(2)	2(2)	-7(2)	0(2)
C(14)	25(2)	37(2)	38(2)	-1(2)	-3(2)	3(2)
C(15)	33(2)	34(2)	38(2)	-3(2)	3(2)	-1(2)
C(16)	41(3)	32(2)	35(2)	1(2)	-5(2)	3(2)
C(17)	26(2)	31(2)	36(2)	-5(2)	3(2)	-1(2)
C(18)	35(2)	46(3)	21(1)	6(2)	-5(2)	1(2)
C(19)	28(2)	62(3)	30(2)	10(2)	-3(2)	3(2)
C(20)	54(3)	37(3)	36(2)	4(2)	1(2)	-4(2)
C(21)	41(3)	46(3)	39(2)	-17(2)	5(2)	-9(2)
C(22)	31(2)	41(3)	47(2)	-7(2)	-4(2)	-9(2)

C(23)	35(2)	53(3)	29(2)	-1(2)	-3(2)	-2(2)
C(24)	30(2)	49(3)	39(2)	-1(2)	6(2)	-2(2)
C(25)	33(3)	59(3)	36(2)	-10(2)	10(2)	-8(2)
C(26)	58(3)	43(3)	27(2)	6(2)	-6(2)	-7(3)
C(27)	41(3)	60(3)	27(2)	-1(2)	-5(2)	0(2)
C(28)	38(3)	26(2)	57(2)	1(2)	-5(2)	3(2)
C(29)	47(3)	46(3)	33(2)	3(2)	6(2)	-1(2)
C(30)	35(3)	33(2)	30(2)	-5(2)	2(2)	-2(2)
C(31)	39(3)	28(2)	41(2)	8(2)	-1(2)	2(2)
C(32)	31(2)	39(3)	31(2)	-10(2)	4(2)	-2(2)
C(33)	52(3)	44(3)	35(2)	4(2)	10(2)	9(3)
C(34)	37(3)	65(4)	28(2)	5(2)	1(2)	7(3)
C(35)	58(3)	36(3)	51(2)	2(2)	-17(2)	-1(3)
C(36)	91(4)	34(3)	35(2)	0(2)	-23(2)	-11(3)

C₂₀O₆H₂₄ · 2NH₃**Tabelle 86.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von C₂₀O₆H₂₄ · 2NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
O(1)	8730(5)	2500	864(2)	36(1)	H(1)	4630	5746	1616(16)	17(7)
O(2)	329(4)	6118(1)	2038(1)	32(1)	H(2)	9670	1853	1888(18)	16(6)
O(3)	5211(5)	7500	1993(2)	31(1)	H(3)	2730	-39	-360(20)	45(10)
O(4)	946(3)	6169(1)	221(1)	33(1)	H(4)	4230	6851	1010(20)	19(7)
N(1)	4557(10)	2500	1039(4)	82(2)	H(5)	9250	756	1112(16)	7(6)
N(2)	8369(7)	7500	736(3)	40(1)	H(6)	1590	35	2818(19)	27(8)
C(1)	8761(6)	1208(2)	779(2)	32(1)	H(7)	3180	6817	2000(20)	33(9)
C(2)	9627(6)	1866(2)	1159(2)	33(1)	H(8)	7580	7500	1340(40)	70(19)
C(3)	2774(5)	577(2)	1758(2)	36(1)	H(9)	10940	1892	894(18)	21(8)
C(4)	1229(5)	5551(2)	1670(2)	30(1)	H(10)	3520	905	520(20)	33(10)
C(5)	1863(5)	26(2)	2195(2)	34(1)	H(11)	7500	1243	906(19)	24(9)
C(6)	3083(6)	552(2)	804(2)	36(1)	H(12)	3050	967	2076(19)	26(9)
C(7)	4341(6)	6861(2)	1690(2)	33(1)	H(13)	6530	6219	1770(20)	41(10)
C(8)	1568(5)	5579(2)	687(2)	30(1)	H(14)	8820	7073	830(20)	54(13)
C(9)	2481(5)	-26(2)	269(2)	34(1)	H(15)	3536	2500	579	59(17)
C(10)	5327(6)	6201(2)	1946(2)	32(1)	H(16)	5216	2814	784	180(30)

Tabelle 87. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{C}_{20}\text{O}_6\text{H}_{24} \cdot 2\text{NH}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	46(3)	27(2)	34(2)	0	-1(2)	0
O(2)	38(2)	31(1)	27(1)	-2(1)	0(1)	3(1)
O(3)	33(3)	28(2)	33(2)	0	-4(2)	0
O(4)	42(2)	28(1)	29(1)	1(1)	1(1)	5(1)
N(1)	64(6)	118(4)	64(3)	0	-3(3)	0
N(2)	43(4)	38(3)	40(2)	0	10(2)	0
C(1)	40(3)	31(2)	24(2)	2(1)	2(2)	1(2)
C(2)	45(4)	27(1)	27(2)	0(2)	-2(2)	6(2)
C(3)	43(3)	26(2)	38(2)	-6(2)	-6(2)	1(2)
C(4)	31(3)	24(2)	35(2)	-4(1)	-2(2)	-2(2)
C(5)	43(3)	31(2)	28(2)	-1(1)	-4(2)	3(2)
C(6)	42(3)	28(2)	39(2)	4(2)	-2(2)	-5(2)
C(7)	41(3)	32(2)	26(2)	-1(2)	-2(2)	-6(2)
C(8)	37(3)	23(2)	29(2)	2(1)	-6(2)	-4(2)
C(9)	43(3)	32(2)	28(2)	-2(2)	2(2)	4(2)
C(10)	36(3)	33(2)	26(2)	-3(1)	2(2)	-3(2)

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

Regensburg, im Februar 2012

(Oliver Härtl)