

UNTERSUCHUNGEN ZUM LÖSUNGS- UND
REAKTIONSVERHALTEN
HOMOATOMARER POLYANIONEN VON
SILICIUM, GERMANIUM, ZINN UND BLEI
IN FLÜSSIGEM AMMONIAK



DISSERTATION

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

vorgelegt von
Corinna Lorenz

im Jahr 2019

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2015 bis Juli 2019 am Institut für Anorganische Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie an der Universität Regensburg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Nikolaus Korber.

Promotionsgesuch eingereicht: Juli 2019

Prüfungsausschuss:

Vorsitz:	Prof. Dr. A. Vogler
Erstgutachter:	Prof. Dr. N. Korber
Zweitgutachter:	Prof. Dr. A. Pfitzner
Drittprüfer:	Apl. Prof. Dr. R. Müller

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Nikolaus Korber für die äußerst interessante und abwechslungsreiche Aufgabenstellung, die Unterstützung durch Diskussionen und Anregungen, die gewährten Freiheiten und das entgegengebrachte Vertrauen bedanken.

Des Weiteren gilt mein Dank:

- Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Erstellung des Zweitgutachtens.
- Frau Prof. Dr. Ruth M. Gschwind für die Ermöglichung einer spannenden und erfolgreichen Kooperation.
- Florian Hastreiter für die Durchführung der NMR-Messungen und die angenehme Zusammenarbeit.
- Johnny Hioe, Marina Kaas und Josef Baumann für die Ausführung theoretischer Berechnungen.
- Dr. Stefanie Gärtner für die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft in allen Bereichen.
- Dr. Michael Bodensteiner, Birgit Hischa und Sabine Stempfhuber für die eingeräumte Messzeit und Betreuung bei kristallographischen Problemen.
- Frau Dr. Martina Andratschke, Herrn Dr. Marc Schlosser und Herrn Dr. Ilya Shenderovich für die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen bzw. Festkörper-NMR-Spektren.
- Herrn Dr. Gábor Balázs für die Hilfe bei metallorganischen Problemen.
- dem Team der Elektronik-Werkstatt, der Feinmechanik und der Glasbläser für die Unterstützung.
- meinen Laborkollegen vom Arbeitskreis Korber für die schöne und lustige Zeit.
- meiner lieben Bürokollegin Marina Kaas. Unsere Freundschaft geht weit übers Kollegiale hinaus.

Ein ganz inniger Dank geht an meine Familie, die mich seit jeher auf meinem Lebensweg unterstützt hat. Zudem möchte ich mich bei meinem langjährigen Freund Josef bedanken, der viel Geduld bewiesen hat und mir immer zur Seite steht.

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
II	Allgemeiner Teil	5
1	Labortechniken	6
1.1	Arbeiten unter Inertgasbedingungen	6
1.2	Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel	7
1.3	Wolfram-Inertgas-Schweißen	8
1.4	Lösungsreaktionen bei Raumtemperatur	9
2	Analytische Methoden	10
2.1	Einkristallstrukturanalyse	10
2.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	11
2.3	Kernspinresonanzspektroskopie	12
2.3.1	Festkörper-NMR-Spektroskopie mit Magic-Angle-Spinning-(MAS)Technik	13
III	Spezieller Teil	15
3	Edukte	16
3.1	Silicide	17
3.1.1	$K_{12}Si_{17}$	18
3.1.2	$K_6Rb_6Si_{17}$	20
3.1.3	„ Cs_4Si_9 “	24
3.1.4	„ $Cs_{12}Si_{17}$ “	26
3.2	Germanide	28
3.2.1	$Na_{12}Ge_{17}$	28
3.2.2	$K_6Rb_6Ge_{17}$	29
3.2.3	Rb_4Ge_9	31
3.3	Plumbide	33

3.3.1	Rb_4Pb_4	33
3.4	Alkalimetall-Pnictido-Silicate	34
3.4.1	Cs_2SiP_2	34
3.4.2	Cs_5SiP_3	36
3.5	Verwendete Chemikalien	38

IV Strukturchemie von Tetrahedraniden 39

4 Tetratetreloid-Cluster in Ammoniakaten 40

4.1	Silicide	43
4.1.1	$\text{K}_{2,8}\text{Rb}_{1,2}\text{Si}_4 \cdot 7\text{NH}_3$	43
4.1.2	$\text{Cs}_4\text{Si}_4 \cdot 7\text{NH}_3$	47
4.1.3	Kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen an Tetrasiliciden	50
4.2	Germanide	54
4.2.1	$[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{H}_2\text{Ge}_4] \cdot 3\text{NH}_3$	54
4.2.2	$\text{Cs}_4\text{Ge}_4 \cdot 9\text{NH}_3$	57
4.3	Plumbide	60
4.3.1	$\text{K}_{0,8}\text{Rb}_{3,2}\text{Pb}_4 \cdot 6.2\text{NH}_3$	60
4.3.2	$\text{Cs}_4\text{Pb}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	64
4.4	Zusammenfassender Überblick	68

5 Tetratetreloid-Cluster als Liganden für Übergangsmetalle 69

5.1	Silicide	73
5.1.1	$\text{K}_2\text{Rb}_2[(\eta^3\text{-Si}_4)\text{CuMes}] \cdot 5\text{NH}_3$	73
5.1.2	Kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen an Tetrasiliciden in Anwesenheit vom Übergangsmetallkomplex MesCu	75
5.2	Germanide	78
5.2.1	$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2\text{K}_{0,4}\text{Rb}_{1,6}[(\eta^3\text{-}, \eta^3\text{-Ge}_4)(\text{CuMes})_2] \cdot 7\text{NH}_3$	78
5.2.2	$[\text{K}/\text{Rb}([18]\text{Krone-6})][\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]\text{Rb}_2[(\eta^3\text{-}, \eta^3\text{-}, \eta^3\text{-Ge}_4)(\text{CuMes})_3] \cdot 10\text{NH}_3$	81
5.2.3	$[\text{K}/\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2\text{K}/\text{Rb}_2[(\eta^3\text{-}, \eta^3\text{-}, \eta^3\text{-}, \eta^3\text{-Ge}_4)(\text{CuMes})_4] \cdot 10\text{NH}_3$	83
5.3	Stannide	85
5.3.1	$[\text{Rb}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[(\eta^2\text{-}, \eta^2\text{-}, \eta^2\text{-Sn}_4)_2\text{Cd}(\text{CdPh})_2] \cdot 12\text{NH}_3$	85
5.4	Zusammenfassender Überblick	89

V Strukturchemie von Pentatetreloiden 91

6 Studien zum Verhalten von Pentatetreloid-Clustern in flüssigem Ammoniak 92

6.1	Silicide	95
6.1.1	Kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen zum $[\text{Si}_5]^{2-}$	95
6.2	Stannide	97
6.2.1	$[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_3][\text{Sn}_5\text{Ni}_6(\text{CO})_9] \cdot 1.65 \text{ NH}_3$	97
6.3	Plumbide	102
6.3.1	$[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_2]\text{Pb}_5$	102
6.4	Zusammenfassender Überblick	105
VI Strukturchemie von Nonatetreliden		106
7 Nonatetrelid-Cluster in Ammoniakaten		107
7.1	Silicide	115
7.1.1	$\text{Na}_{3.5}\text{K}_{0.5}\text{Si}_9 \cdot 14\text{NH}_3$	115
7.1.2	$\text{NaK}_3\text{Si}_9 \cdot 11\text{NH}_3$	120
7.1.3	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_{2.25}\text{Li}_{0.45}\text{K}_{1.8}\text{Si}_9(\text{Cl})_{0.5} \cdot 4.8\text{NH}_3$	123
7.1.4	$[\text{K}(\text{DB}[\text{18}]\text{Krone-6})][\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_2][\text{HSi}_9] \cdot 8.5\text{NH}_3$	127
7.1.5	Kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen an Nonasiliciden	131
7.1.6	$[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_3][\text{HSi}_9][\text{PPh}_3] \cdot 5\text{NH}_3$	135
7.1.7	$\text{K}_{3.1}\text{Rb}_{4.9}(\text{Si}_4)(\text{Si}_9) \cdot 15 \text{ NH}_3$	139
7.1.8	$\text{K}_{3.4}\text{Rb}_{4.6}[\text{Si}_{0.82}\text{Ge}_{0.18}]_4[\text{Si}_{0.33}\text{Ge}_{0.67}]_9 \cdot 15 \text{ NH}_3$	144
7.1.9	$\text{Cs}_4\text{Si}_9 \cdot 5\text{NH}_3$	149
7.2	Germanide	154
7.2.1	$[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]\text{RbGe}_9 \cdot 4\text{NH}_3$	154
7.2.2	$[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_2][\text{HGe}_9] \cdot 4\text{NH}_3$	157
7.2.3	$[\text{K}_{0.59}\text{Cs}_{0.41}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_2]\text{Rb}_{0.14}\text{Cs}_{0.86}\text{Ge}_9 \cdot 5\text{NH}_3$	160
7.2.4	$[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{HGe}_9] \cdot 5.3\text{NH}_3$	164
7.3	Plumbide	168
7.3.1	$\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 5 \text{ NH}_3$	168
7.4	Zusammenfassender Überblick	171
8 Nonatetrelid-Cluster als Liganden für Übergangsmetallkomplexe		174
8.1	Silicide	177
8.1.1	NMR-spektroskopische Studien zum Lösungsverhalten von Polysiliciden in Anwesenheit von Übergangsmetallkomplexen in flüssigem Ammoniak	177
8.2	Germanide	179
8.2.1	$[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{ZnPh}] \cdot 10 \text{ NH}_3$	179
8.2.2	$[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_4\text{K}_{1.54}\text{Rb}_{0.46}[(\eta^3\text{-Ge}_9)\text{Cd}(\eta^3\text{-Ge}_9)] \cdot 18 \text{ NH}_3$	183

8.3	Stannide	187
8.3.1	[Rb([18]Krone-6)][Rb([2.2.2]crypt)] ₂ [(η^4 -Sn ₉)ZnPh] · 12 NH ₃	187
8.3.2	[Rb([18]Krone-6)][Rb([2.2.2]crypt)] ₂ [(η^4 -Sn ₉)CdPh] · 3 NH ₃	190
8.3.3	[Rb([2.2.2]crypt)] ₆ [Cu@Sn ₉] ₂ · 11 NH ₃	193
8.4	Plumbide	198
8.4.1	[Rb([18]Krone-6)][Rb([2.2.2]crypt)] ₂ Rb[(η^4 -Pb ₉)Cr(CO) ₃] · 9NH ₃	198
8.4.2	[Rb([18]Krone-6)] ₃ [Cu@Pb ₉] · 8NH ₃	201
8.5	Zusammenfassender Überblick	205
VII Nebenverbindungen		206
9 Übergangsmetallverbindungen		207
9.1	Nickelate	207
9.1.1	[K([18]Krone-6)]K[(PPh ₃)Ni(CO)(μ -CO)] ₂ · 4NH ₃	207
9.1.2	K _{2.6} Rb _{3.4} [Ni(C ₂ H) ₃ (CO)] ₂ · 3 NH ₃	211
9.1.3	[K _{0.74} Rb _{0.26} ([18]Krone-6)][K _{0.27} Rb _{0.73} ([18]Krone-6)][Ni(CO) ₃] · 8 NH ₃	215
9.2	Zink-Amido-Komplexe	221
9.2.1	[K _{0.85} Cs _{0.15} ([2.2.2]crypt)] ₂ [(PhZn) ₄ (μ -NH ₂) ₆] · 4NH ₃	221
10 Alkalimetall-Pnictido-Silikate		225
10.0.2	Cs ₃ [Si(NH ₂)(PH) ₃] · NH ₃ / Cs ₃ [Si(NH)(PH) ₂ (PH ₂)] · NH ₃	225
VIII Zusammenfassung		229
IX Ausblick		233
Anhang		235
Literaturverzeichnis		237
Abbildungsverzeichnis		250
Tabellenverzeichnis		265

Teil I

Einleitung

"Lorsque l'on met une baguette de plomb pur en excès, en présence du sodammonium, on constate que la liqueur mordorée ne tarde pas à devenir bleue au contact du plomb, puis verte."([1], S. 796)

Albert Joannis

Mit diesen Zeilen beschrieb *Albert Joannis* 1891 die Umsetzung von elementarem Natrium mit einem Überschuss an Blei in flüssigem Ammoniak und die daraus resultierende Farbänderung der Lösung von tiefblau zu intensiv grün. *Joannis* gelang damit unwissentlich die Darstellung homoatomarer Polyanionen. Er legte damit den Grundstein für ein neues Teilgebiet der Anorganischen Chemie, nämlich der Chemie der Zintl-Ionen. In Abbildung 0.1 ist, in Anlehnung an das von *Joannis* durchgeführte Experiment, die Farbänderung der Lösung gezeigt.

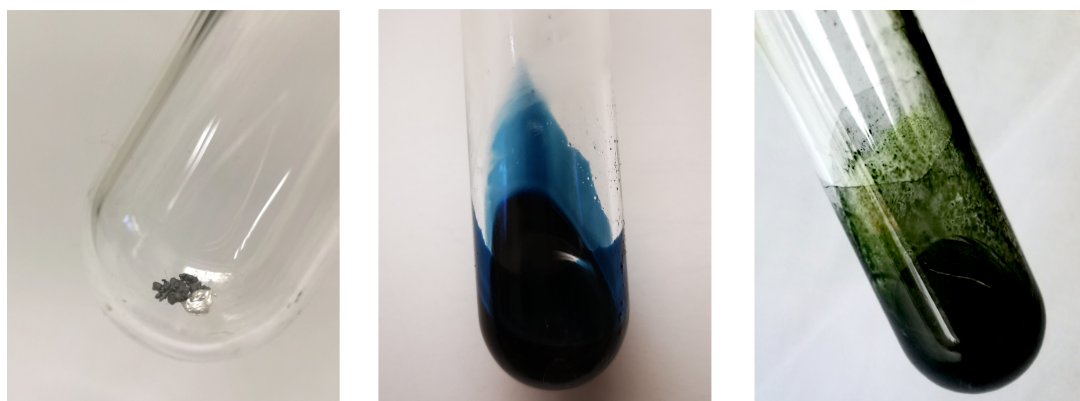


Abbildung 0.1 – Nachempfundenes Experiment zur Darstellung von Zintl-Anionen nach *Joannis*^[1]; v.l.n.r: elementares Natrium (silbrig) und Blei (gräulich); tiefblaue Färbung der Lösung nach Kondensation von flüssigem Ammoniak; Farbänderung zu einem intensiven Grün aufgrund der Umsetzung des Alkalimetalls mit Blei.

Wenige Jahre nach den Beobachtungen von *Joannis* bekräftigten elektrolytische Untersuchungen an ähnlichen Lösungen von *Kraus* und *Smyth* das Vorliegen ionischer Alkalimetall-Polyplumbid Verbindungen.^[2-4] Die Zusammensetzung dieser konnte erst mit Hilfe potentiometrischer Titration in flüssigem Ammoniak von *Zintl et al.* bestimmt werden.^[5-7] Die Farbänderung von grün nach blau begründeten sie mit dem Vorliegen isolierter $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Anionen. Aufgrund der bahnbrechenden Leistung auf dem Gebiet homoatomarer Polyanionen der p-Block-Elemente wurde von *Laves* und *Kohlschütter* zu Ehren von *Eduard Zintl* der Begriff Zintl-Ionen eingeführt.^[8,9] Die erste Einkristallstrukturanalyse eines homoatomaren Polyanions gelang *Kummer* und *Diehl* im Jahr 1970.^[10] Die genaue Gestalt der Zintl-Anionen wurde aber erst 1975 durch die kristallographische Charakterisierung der Verbindung $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]_4\text{Sn}_9$ von *Corbett* und *Edwards* aufgeklärt.^[11] Dabei zeigte sich, dass die neunatomigen Käfiganionen in Form einfach überkappter quadratischer Antiprismen vorliegen. In diesem Zusammenhang konnten *Corbett et al.*

eine Verbesserung der Löslichkeit und des Kristallisationsverhaltens der Polyanionen in Anwesenheit alkalimetallchelatisierender Reagenzien wie [2.2.2]Kryptand beobachten.^[11,12] Ab diesem Zeitpunkt war die gezielte Synthese und Charakterisierung einer Vielzahl an Verbindungen mit homo- oder heteroatomaren Zintl-Anionen möglich.^[13]

Die Darstellung dieser Polyanionen in Lösung kann entweder über eine Hoch- oder über eine Tieftemperaturroute erfolgen.^[14] Bei der Tieftemperaturroute handelt es sich um eine direkte Reduktion des entsprechenden Elements durch solvatisierte Elektronen, die während des Lösungsprozesses des Alkali- oder Erdalkalimetalls generiert werden. Bei der Hochtemperaturroute werden die Käfiganionen durch Solvatation von Festkörperverbindungen, in denen diese vorgeformt vorliegen, extrahiert. Flüssiges Ammoniak stellt dabei das am besten geeignete Lösungsmittel für diese ionischen, äußerst sensitiven und polaren Verbindungen dar.^[15–19] Für die Gruppe 14 Elemente Silicium und Germanium können die Zintl-Anionen in Lösung nur über die Hochtemperaturroute erhalten werden. Die Darstellung der Polyanionen der Elemente Zinn und Blei ist über beide Wege möglich.

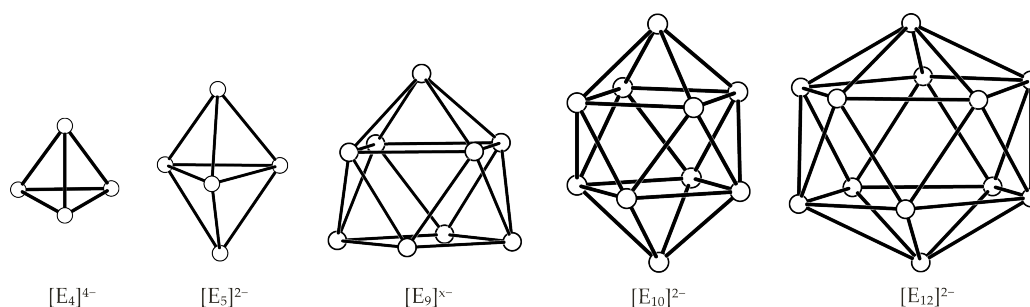


Abbildung 0.2 – Übersicht über die am häufigsten zu beobachtenden Tetrelid-Cluster; v.l.n.r.: $[E_4]^{4-}$, $[E_5]^{2-}$, $[E_9]^{x-}$ ($x = 4 - 2$), $[E_{10}]^{2-}$ und $[E_{12}]^{2-}$.

In Abbildung 0.2 ist eine Übersicht über die Tetrelid-Cluster, die am häufigsten beobachtet werden können, gezeigt. Verbindungen mit $[E_4]^{4-}$,^[17,20–35] $[E_5]^{2-}$,^[36–40] und $[E_9]^{4-/3-}$ -Käfiganionen konnten für die Elemente Silicium bis Blei isoliert und charakterisiert werden.^[13,36,37,41–61] Die Synthese von Solvatkristallstrukturen mit $[E_9]^{2-}$ -Cluster war bisher nur für Silicium und Germanium,^[56,59,62–64] mit $[E_{10}]^{2-}$ -Käfiganionen für Germanium und Blei möglich.^[65,66] Die ikosaedrischen $[E_{12}]^{2-}$ -Polyeder ($E = \text{Sn}, \text{Pb}$) sind bislang nur massenspektrometrisch in der Gasphase nachgewiesen worden.^[67,68]

Die Polyanionen liegen in Form diskreter Käfigstrukturen vor und können als molekulare Bausteine der Hauptgruppenelemente betrachtet werden. Durch Zugabe verschiedener Additive sind sie in Lösung modifizierbar.^[69,70] Neben der Oxidation der Zintl-Anionen zu Oligomeren/ Polymeren^[71–74] kann auch die Funktionalisierung mit Hauptgruppen- und Übergangsmetallfragmenten^[13,41,75–89] sowie mit organischen Resten beobachtet werden.^[13,41,75,90–96] Polyeder mit interstitiellen Übergangsmetallatomen sind ebenfalls bekannt.^[13,41,88,97–101] In Ab-

bildung 0.3 sind drei Beispiele derartiger Reaktionsprodukte abgebildet. Zintl-Anionen finden zudem auch Anwendung als Ausgangsmaterialien für die Darstellung neuartiger Clathrate oder Hybridmaterialien.^[13,102]

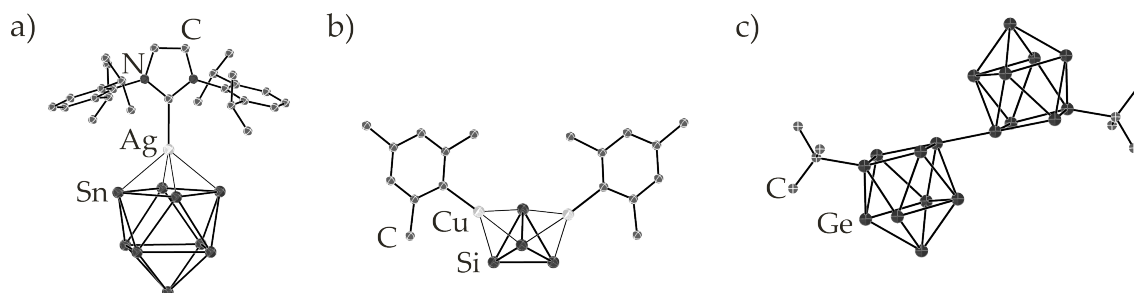


Abbildung 0.3 – a) $[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{AgNHC}^{Dipp}]^{3-}$ ^[82]; b) $[(\eta^3\text{-Si}_4)\text{CuMes}]^{4-}$ ^[84]; c) $[^t\text{Bu-Ge-Ge-}^t\text{Bu}]^{4-}$ ^[90].

Im Bereich der Stannidcluster konnten *Fendt et al.* durch systematische NMR-Untersuchungen zeigen, dass sich neunatomige Käfiganionen $[\text{Sn}_9]^{4-}$ in Lösung in Folge von Oxidationsprozessen aus $[\text{Sn}_4]^{4-}$ -Clustern bilden. Größtenteils ist aber immer noch unklar, welche Lösungs- und Kristallisationsprozesse die Zintl-Anionen während der Solvations- und Rekrystallisationsexperimente durchlaufen. Die Darstellung neuer Übergangsmetall-Tetrelid-Derivate ist in den meisten Fällen meist explorativer Natur.

In dieser Arbeit sollte das chemische Verständnis für die Hauptgruppenelemente Silicium, Germanium, Zinn und Blei in negativen Oxidationszuständen erweitert werden. Das Hauptaugenmerk lag dabei im Bereich homoatomarer Polyanionen des Siliciums. Im Gegensatz zu den Zintl-Anionen des Germaniums oder Zinns ist die Solvationschemie der Silicide nur mäßig erforscht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben der Synthese und Einkristallstrukturanalyse neuer Verbindungen mit Polysiliciden, auch deren Verhalten in Lösung mit Hilfe NMR-spektroskopischer Untersuchungen, aufbauend auf den Ergebnissen von *S. Gärtner* und *F. Fendt*, untersucht. *S. Gärtner* und *F. Fendt* konnten zudem, in Zusammenarbeit mit *T. Gärtner*, *M. Neumeier* und *C. Koch* vom Arbeitskreis Gschwind, mit Hilfe von ^{29}Si -NMR-Messungen den ersten Nachweis einer hochgeladenen Silicidspezies $[\text{Si}_4]^{4-}$ in flüssigem Ammoniak erbringen.^[70]

Desweiteren sollten Syntheserouten zur gezielten Darstellung von Zintl-Derivaten der Gruppe 14 Elemente mit Übergangsmetallkomplexen erarbeitet werden. Das langfristige Ziel dieser erkenntnisorientierten Forschung ist die gezielte Steuerung der chemischen Reaktionen mit Zintl-Anionen und die damit einhergehende systematische Synthese von Zintl-Derivaten.

Die Einführungen zu den jeweiligen Kapiteln liefern eine Übersicht zum aktuellen Stand der Forschung.

Teil II

Allgemeiner Teil

1 Labortechniken

1.1 Arbeiten unter Inertgasbedingungen

Der Umgang mit Alkalimetallen und anderen luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen setzt inerte Bedingungen voraus. Mit Hilfe von Schlenk- und Gloveboxtechniken kann der Ausschluss sowohl von Fremdgasen als auch von Feuchtigkeitsspuren weitestgehend gewährleistet werden. Für die Präparation und Lagerung der Präkursor und der Handhabung anderer Feststoffe diente eine mit Argon (Reinheit 99.998 %, Firma Linde Gas) betriebene Glovebox «Labmaster MB 130 G» (Firma MBraun, Garching). An einer speziell angefertigten Schutzgas- und Vakuumanlage, wie in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt, wurden die verwendeten Glasgeräte vor Gebrauch mehrmals abwechselnd am dynamischen Vakuum ausgeheizt und mit Argon (Reinheit 99.996 %, Firma Linde Gas) gespült. Bevor das Argon die Abgriffe erreichte, durchströmte es zur

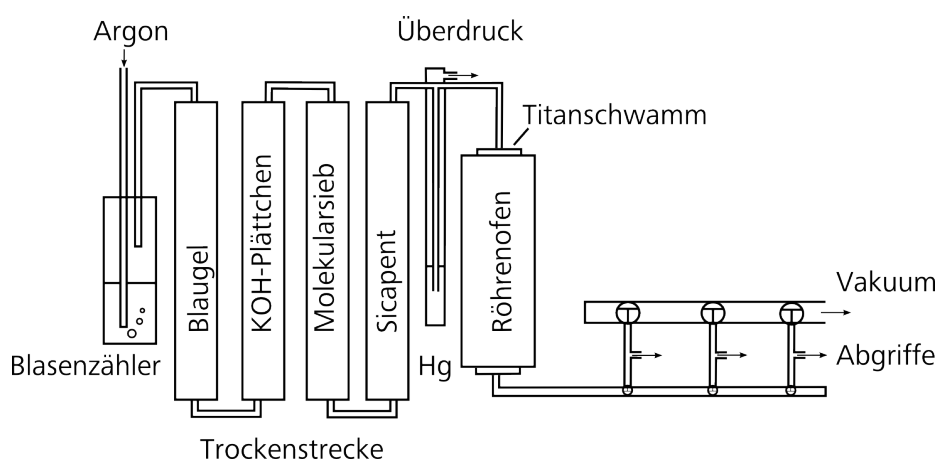


Abbildung 1.1 – Schematische Darstellung der kombinierten Vakuumanlage und Schutzgasanlage mit Trockenstrecke.

Beseitigung letzter Feuchtigkeitsspuren vier Adsorptionstürme, die mit Blaugel (VWR International), KOH-Plättchen (VWR International), Molekularsieb (3 Å, Korngröße 2 mm, Riedel-de-Haën) und Sicapent® (Phosphorpentoxid auf Trägermaterial mit Feuchtigkeitsindikator, VWR International) bestückt sind. Restliche Spuren an Fremdgasen wie Stickstoff oder Sauerstoff wurden mit Hilfe 923 K - 1023 K heißer Titanbrocken, die das vorgetrocknete Argon durchströmten, entfernt. Der Druckausgleich im gesamten System wurde durch ein Quecksilberüberdruckventil

gewährleistet. Mittels eines mit Paraffinöl befüllten Blasenzählers konnte der Argonfluss kontrolliert werden.

1.2 Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel

In dieser Arbeit wurde ausschließlich flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel verwendet. Das bei Normaldruck gasförmige Ammoniak (Siedepunkt: $239.81\text{ K}^{[103]}$) in die flüssige Form zu überführen ist präparativ mit Hilfe einer eigens angefertigten Apparatur möglich (Abbildung 1.2). Gasförmiges Ammoniak (Reinheit 99.98 %, Firma Linde Gas) wird aus einer Stahlflasche in

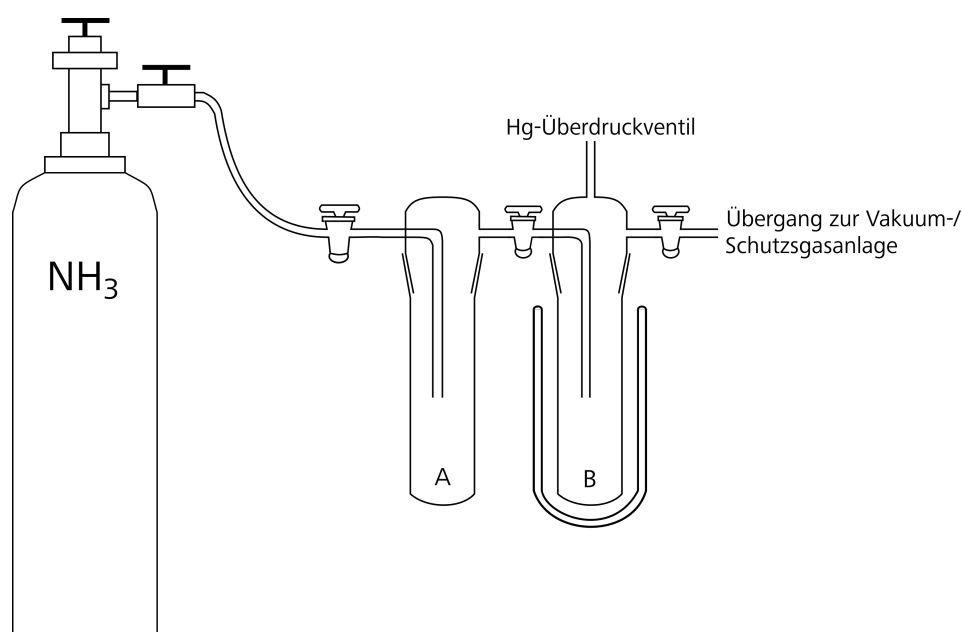


Abbildung 1.2 – Schematische Darstellung der Apparatur zur Kondensation von Ammoniak.

die Anlage geleitet und in eine mit Natrium bestückte Kühlfalle B, die durch ein Ethanol-Trockeneiskältemischung auf etwa 195 K gekühlt wird, kondensiert. Das Ammoniak wurde für mindestens drei Tage über elementarem Alkalimetall gelagert um letzte Feuchtigkeitsspuren zu beseitigen. Um getrocknetes Ammoniak in geeignete Reaktionsgefäße zu überführen, wurde der Dewar mit der Ethanol-Trockeneismischung unter der Kühlfalle entfernt, wodurch das Ammoniak wieder in den gasförmigen Zustand überging. Durch Kühlen der entsprechenden Reaktionsgefäße wurde dieses wieder zur Kondensation gezwungen. Die mit Ammoniak befüllten Reaktionsgefäße wurden anschließend in Kühltruhen (236 K und/ oder 196 K) oder bei Raumtemperatur in einem Edelstahlschrank gelagert.

1.3 Wolfram-Inertgas-Schweißen

Die extreme Hitzebeständigkeit, das inerte Verhalten gegenüber vielen Substanzen auch bei hohen Temperaturen sowie die gute Bearbeitbarkeit machen Tantalampullen zu idealen Reaktionsgefäßen für Hochtemperatursynthesen. Die etwa sieben Zentimeter langen Tantalampullen (Tantec GmbH; WHS Sondermetalle e.K.) wurden nach Bestückung in der Glovebox mit Deckeln, die aus einem Tantalblech (Tantec GmbH) gestanzte wurden, mit Hilfe der in Abbildung 1.3 skizzierten Tantschweißanlage verschweißt. Die Apparatur entspricht einer leicht modifizierten Form der von *Pöttgen, Gulden* und *Simon* entwickelten miniaturisierten Lichtbogenapparat.^[104]

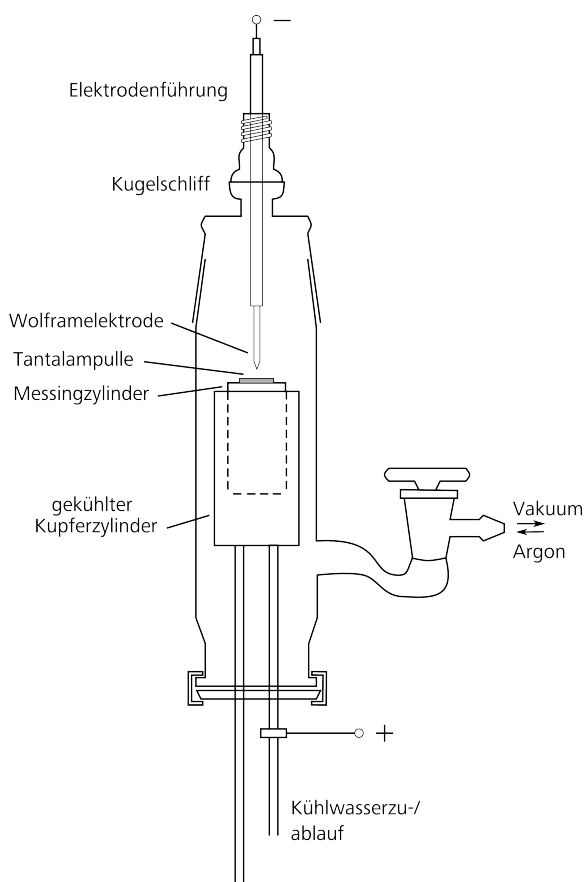


Abbildung 1.3 – Schematische Darstellung der Wolfram-Inertgas-Schweißanlage.

Die bestückten Ampullen wurden im Argongegenstrom in einem Messingzylinder, der sich in einem wassergekühlten Kupferblock befand, fixiert. Durch Kühlen der Tantalampullen konnte ein vorzeitiger Reaktionsstart verhindert werden. Vor dem Wolfram-Inertgas-Schweißen musste das System dreimal abwechselnd evakuiert und mit Argon gespült werden, da Sauerstoff Tantal bei circa 573 K zu Tantal(V)-oxid Ta_2O_5 oxidiert.^[105] Als Stromquelle diente ein Schweißgleichrichter (Fronius TransTig 1700 GIF) mit Fußpedal und Hochfrequenzzündung. Um zwischen der

negativ gepolten Wolframelektrode (PLANSEE, WT20, 2.00mm × 150 mm) und der positiv gepolten Tantalampulle einen Lichtbogen zu generieren, wurde das Fußpedal unter Argonatmosphäre betätigt, wodurch ein Hochfrequenzimpuls erzeugt wurde. Nach der Zündung regulierten sich die Werte für die Spannung auf 90 Volt, die des Stroms auf 48 Ampere. Das zuerst elektrisch gestützte Plasma wurde dann durch die Hitze des entstandenen Lichtbogens thermisch aufrechterhalten. Mittels eines Kugelschliffs ist die Wolframelektrode beweglich, wodurch die Tantalampullen mit einer präzisen Schweißnaht verschweißt werden konnten.

1.4 Lösungsreaktionen bei Raumtemperatur

Wie in Abschnitt 1.2 erwähnt, liegt der Siedepunkt von Ammoniak bei circa 239 K.^[103] Die mit Ammoniak befüllten Schlenkgefäße wurden daher in Kühltruhen bei etwa 236 K und/ oder bei 196 K gelagert. Niedrige Temperaturen begünstigen meist die Bildung der kinetisch stabilen Produkte. Die Synthese bei niedrigen Temperaturen hat in den meisten Fällen sehr lange Kristallisationszeiten zur Folge. Infolgedessen wurden Versuchsreihen bei Raumtemperatur und folglich Überdruck (Dampfdruck Ammoniak bei 298.15 K: etwa 10 bar^[103]) durchgeführt um auch die thermodynamisch begünstigten Produkte zu erhalten und die Löslichkeit, die vor allem bei Zintl-Phasen des Siliciums gering ist, zu steigern.

Dazu wurden Duranampullen in der Glovebox bestückt und Ammoniak direkt in die Ampullen kondensiert. Diese wurden anschließend unter Ammoniak-Druck bei etwa 195 K mit Hilfe eines handelsüblichen Propangas-/ Sauerstoffbrenners abgeschmolzen. Die Ampullen wurden dann bei Raumtemperatur für ein paar Wochen in Edelstahlzylindern, die sich in einem eigens angefertigten Hochdruckschrank befanden, gelagert. Sobald Kristalle in den Reaktionsgefäßen erkennbar waren, wurden die Ampullen wieder auf 195 K abgekühlt und zeitnah mit Hilfe eines speziellen Glasschneiders und einer Abbrechhilfe im Argongegenstrom geöffnet. Mit Hilfe eines verlängerten Löffelspatels konnte Probenmaterial aus dem Gefäß entnommen werden.

2 Analytische Methoden

2.1 Einkristallstrukturanalyse

Die in flüssigem Ammoniak präparierten Verbindungen sind größtenteils luft-, temperatur- und feuchtigkeitsempfindlich. Um diese Verbindungen kristallographisch charakterisieren zu können, wurde von *Kottke* und *Stalke* eine Methode entwickelt, die dies ermöglicht.^[106] Abbildung 2.1 skizziert die verwendete Suchapparatur zur Isolierung der für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle. Mit Hilfe eines Spatels wurde aus dem Reaktionsgefäß im Argongegenstrom

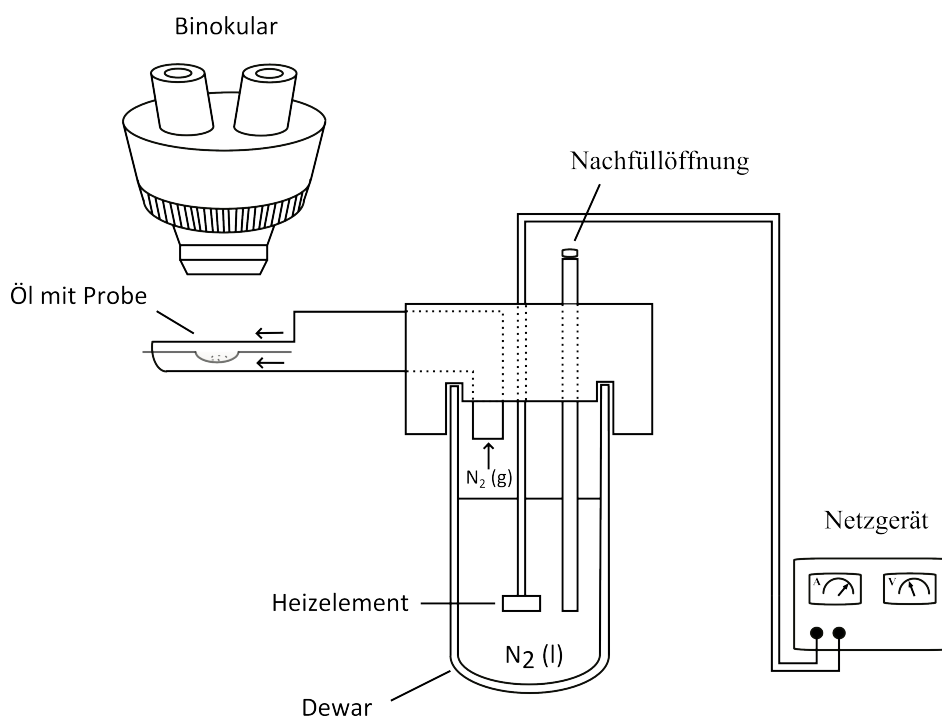


Abbildung 2.1 – Schematische Darstellung der Apparatur für die Einkristallpräparation.

eine Probe entnommen und in die mit Perfluorether (Galden HT 230, Firma Solvay Solexis) gefüllte Vertiefung eines Objektträgers gegeben. Der Perfluorether wurde durch einen kalten Stickstoffstrom, der mit Hilfe eines Heizelements erzeugt und einer speziellen Vorrichtung über den Objektträger geleitet wurde, auf eine Temperatur von unter 236 K gebracht. Mit Hilfe eines Netzteils konnte die Intensität des N₂-Stroms reguliert werden, wodurch die Stärke der Visko-

sität des Perfluorethers eingestellt werden konnte. Der Ether diente zum einen als Schutzfilm vor Feuchtigkeit, Luft und Erwärmung, zum anderen half er, den Kristall auf einer röntgenierten Nylonschleife (MiTeGen, $50\mu\text{m} - 100\mu\text{m}$) eines Pins zu fixieren. Geeignete Kristalle konnten durch ein Stereomikroskop (M. Hund GmbH, Wetzlar) gefunden und isoliert werden. Nach Positionierung eines passenden Kristalls in der Nylonschleife wurde dieser mit Hilfe einer Pinzette in flüssigem Stickstoff eingefroren, zum Einkristalldiffraktometer getragen und auf einem Goniometerkopf befestigt. Die Messungen der Kristalle erfolgte bei circa 123 K. Tabelle 2.1 liefert eine Übersicht über die verwendeten Röntgeneinkristalldiffraktometer und deren technischen Kenndaten. Für die Datenerfassung und –verarbeitung (Datenreduktion und –integration,

Tabelle 2.1 – Technische Spezifikation der verwendeten Einkristalldiffraktometer.

	Gemini R Ultra	SuperMova	SuperNova	GV 50
Hersteller	Agilent Technologies	Agilent Technologies	Agilent Technologies	Rigaku
Strahlung	Molybdän Kupfer	Molybdän	Kupfer	Kupfer
Wellenlänge $\bar{\lambda}$ [Å]	0.71073 1.54178	0.71073	1.54178	1.54178
Röntgenquelle	Sealed Tube	Micro Focus	Micro Focus	Micro Focus
Kollimator	0.5 mm	0.5 mm	0.5 mm	0.5 mm
Monochromator	Spiegel	Spiegel	Spiegel	Spiegel
Detektor	Atlas S1/S2	EOS S2	Atlas S2	Titan S2

Absorptionskorrektur) wurde die Gerätesoftware *CrysalisPro*^[107] verwendet. Zur Strukturlösung wurden die Programme SHELX-S und SHELX-T^[108], zur Verfeinerung SHELX-L^[109] und als Front-End OLEX^[110] angewendet. Platon^[111] und die CheckCif Software^[112] (International Union of Crystallography) wurden zur Überprüfung der Richtigkeit einer Strukturlösung verwendet. Für die Anfertigung der Abbildungen wurde DIAMOND^[113] eingesetzt.

2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle synthetisierten Festkörperverbindungen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie mit einem Gerät der Firma STOE & Cie GmbH (Typ STADI P, Darmstadt, Strahlung: Mo, Cu ($\lambda = K\alpha_1$)) charakterisiert. Die Messungen der Pulverproben fanden bei Raumtemperatur statt. Zur Auswertung der Rohdaten wurde die Software WINXPow^[114] verwendet. Die Reflexmuster der Proben wurden mit Reflexmustern der jeweiligen Referenz, die in der ICDD (International

Centre for Diffraction Data) hinterlegt waren oder aus Einkristallstrukturdaten generiert wurden, verglichen um Aussagen über die tatsächliche Zusammensetzung oder über die Phasenreinheit treffen zu können. Zur Präparation der Proben wurden die dargestellten Festkörperphasen in der Glovebox mit Hilfe eines Achatmörser zerrieben, in Markröhrchen (WJM-Glas Müller GmbH, Berlin; Innendurchmesser: 0.5 mm) gefüllt und bei kleiner Flamme luftdicht abgeschmolzen. Bei Festkörperphasen mit starken Absorbieren wie Zinn und Blei wurden diese mit Glaspulver im Verhältnis 2:1 vermengt.

2.3 Kernspinresonanzspektroskopie

NMR-Spektroskopie in Lösung

Für die Probenpräparation wurde das Probenmaterial in der Glovebox in ausgeheizte dickwandige NMR-Röhrchen (Wilmad LabGlass, Typ 501-PS-9) vorgelegt und Ammoniak direkt in die Röhrchen kondensiert. Die Röhrchen wurden unter Ammoniak-Druck mit Hilfe eines Propangas-/Sauerstoffbrenners luftdicht abgeschmolzen, wodurch auch Raumtemperaturmessungen der temperaturempfindlichen Lösungen möglich waren. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen standen ein Bruker Advance 400 MHz Spektrometer (5 mm PABBO BB-H/D Probenkopf) und ein Bruker Advance III 600 MHz Spektrometer (TBI Probenkopf) zu Verfügung.

Der SmartCooler™ BCU II sorgte für Temperaturen bis 233 K, für Messungen bei 203 K war ein Stickstoffverdampfer notwendig. Der Bruker BVTE 3900 Thermostat sorgte für konstante Messtemperaturen. Für ^{29}Si -NMR-Untersuchungen wurde das Standardprogramm (zg) von Bruker mit 4k Scans, TD = 65k mit einem Relaxationsdelay von 5 Sekunden verwendet. ^1H - ^{29}Si -DEPT- und ^1H - ^{29}Si -HMQC-Messungen wurden mit Standardprogrammen (dept135 bzw. hmqcgpqf) von Bruker mit 5k Scans, TD = 2k mit einem Relaxationsdelay von 5s (auch bei Protonenentkopplung) bzw. mit 256 Scans, DS = 16, TD(F2) = 2k, TD(F1) = 512 mit einem Relaxationsdelay von 1.5 Sekunden und unterschiedlichem τ für Kopplungskonstanten bei 3, 13, 22 und 156 Hz durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben und relativ, nach initialem externen Referenzieren auf SiMe_4 , zu einem Silicium-Signal bei -325 ppm bestimmt. Die erhaltenen experimentellen Daten wurden mit der Bruker Gerätesoftware TOPSPIN 3.2 ausgewertet.^[115]

Chemical Exchange Saturation Transfer (CEST) Messungen

Zur Untersuchung dynamischer Prozesse von Zintl-Anionen in flüssigem Ammoniak wurden dazu erstmalig CEST-Messungen (Chemical Exchange Saturation Transfer) an einem Bruker Advance III 600 MHz Spektrometer bei 203 K durchgeführt. Diese Methode fand bisher ausschließlich

Anwendung in der Proteinchemie sowie in Studien zur Reaktionsdynamik.^[116] Abbildung 2.2 zeigt die grafische Darstellung der angewendeten CEST-Puls-Sequenz.

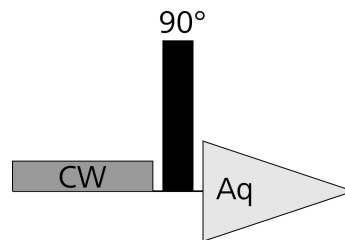


Abbildung 2.2 – Grafische Darstellung einer CEST-Puls-Sequenz.

Die Puls-Sequenz setzt sich zusammen aus einem kontinuierlichen Sättigungspuls (continuous saturation (CW) pulse) gefolgt von einem 90° Puls. Die Sättigung der jeweiligen Signale wurde mit Hilfe eines Magnetfelds mit einer Feldstärke B_1 von 530 Hz erreicht, welchem die Probe für eine Sekunde ausgesetzt war.

2.3.1 Festkörper-NMR-Spektroskopie mit Magic-Angle-Spinning-(MAS) Technik

Für Festkörper-NMR-Untersuchungen wurde das Probenmaterial in der Glovebox in einen ZrO_2 -Rotor gefüllt und mit einem Deckel verschlossen. Der Rotor musste dabei gleichmäßig befüllt werden um eine Unwucht während der Rotation zu vermeiden. Dies würde zum einen den Rotor beschädigen und zum anderen könnten dann die erforderlichen hohen Rotationsfrequenzen nicht erreicht werden. Für die Festkörper-NMR-Messungen stand ein Varian Infinity Plus 400 MHz-Festkörper-NMR-Spektrometer zur Verfügung. Für die Auswertung der Spektren wurde die Bruker Gerätesoftware TOPSPIN 3.2 verwendet.^[115]

Teil III

Spezieller Teil

3 Edukte

Die Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Festkörper erfolgte ausschließlich in eigens angefertigten Tantalampullen bei hohen Temperaturen. Die jeweiligen Elemente wurden in stöchiometrischen Mengen in einer Glovebox in die Ampullen eingewogen und mit Hilfe einer Tantschweißanlage gemäß Abschnitt 1.3 zugeschweißt. Die so präparierten Ampullen wurden anschließend unter Argon in Quarzglas-Schutzampullen abgeschmolzen um das Oxidieren des Tantals zu Ta_2O_5 , das ab Temperaturen von etwa 573 K auftritt, zu vermeiden.^[105] In die Quarzglas-Schutzampulle wurde Steinwolle vorgelegt um Glasbruch durch hitzebedingtes Ausdehnen des Metalls zu verhindern. Abbildung 3.1 zeigt eine grafische Darstellung einer fertig präparierten Ampulle. Die Ampullen wurden in einen Röhrenofen platziert und nach Durchlau-

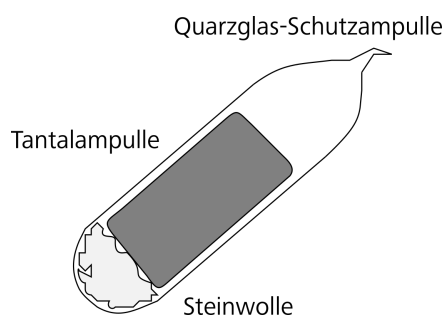


Abbildung 3.1 – Grafische Darstellung einer in Quarzglas abgeschmolzenen Tantalampulle.

fen des entsprechenden Temperaturprogramms mit Hilfe eines Metallschneiders in der Glovebox geöffnet. Die Festkörper wurden anschließend mit einem Pistill im Achatmörser zerrieben und im Handschuhkasten bis zum weiteren Gebrauch gelagert.

Für Solvations- und (Re-)Kristallisationsexperimente wurden für diese Arbeit ausschließlich intermetallische Phasen der Gruppe 1 (Li - Cs) mit Gruppe 14 Elemente (Si - Pb), sogenannte Zintl-Phasen, eingesetzt. In diesen Festkörperverbindungen enthalten sind homoatomare Polyanionen, die für die Elemente Silicium bis Blei als tetraedrische $[E_4]^{4-}$ - oder als einfach überkappte, quadratisch antiprismatische $[E_9]^{4-}$ -Cluster vorliegen. Für die entsprechenden Experimente können binäre oder multinäre Zintl-Phasen A_4E_4 ($A = Na - Cs$, $E = Si - Pb$),^[20-34] A_4E_9 ($A = K - Cs$, $E = Ge - Pb$)^[42-45] und $A_{12}E_{17}$ ($A = Na$ für $E = Ge$; $A = K$ für $E = Si, Sn$; $A = Rb, Cs$ für $E = Si - Sn$) verwendet werden.^[42,117]

A_4E_4 -Phasen sind schon lange bekannt. Sie zeigen im Fall von Silicium und Germanium so

gut wie keine Löslichkeit. Die Festkörperphasen mit Zinn und Blei dagegen sind in flüssigem Ammoniak oder Ethylendiamin sehr gut löslich, weshalb diese Zintl-Phasen hauptsächlich für Lösungsexperimente verwendet werden.^[70,118]

Die Festkörperphasen, die ausschließlich neunatomige Cluster $[E_9]$ enthalten, existieren für die Elemente Germanium, Zinn und Blei. Diese Phasen sind ebenfalls gut löslich in flüssigem Ammoniak, Ethylendiamin und zudem auch in N,N-Dimethylformamid.^[119–121] Für Silicium berichtete *von Schnering et al.* über die Bildung von Cs_4Si_9 , das durch die thermische Zersetzung von Cs_4Si_4 im Hochvakuum beobachtet werden konnte. Versuche, diese Festkörperphase gezielt zu synthetisieren, scheiterten aber.^[122]

Beide Cluster-Spezies $[E_4]^{4-}$ und $[E_9]^{4-}$ können in den $A_{12}E_{17}$ -Phasen beobachtet werden, die für die Elemente Si - Sn existieren. Da die Cluster im Verhältnis 2:1 vorliegen, kann die Summenformel mit $A_{12}(E_4)_2(E_9)$ beschrieben werden. Für Silicium und Germanium zeigt diese, vor allem die gemischt kationische Festkörperphase $K_6Rb_6Si_{17}$, eine relativ gute Löslichkeit in flüssigem Ammoniak, wodurch neben der Extraktion der neunatomigen Spezies auch die der hochgeladenen $[E_4]^{4-}$ -Cluster möglich wird.^[17,35]

3.1 Silicide

Das Augenmerk dieser Arbeit lag vor allem auf der Untersuchung des Lösungs- und Kristallisationsverhaltens der Silicide. Wie in Abschnitt 3 bereits erwähnt, stellt die geringe Löslichkeit dieser ein großes Problem dar. Hierfür wurde eine Reihe binärer und ternärer Festkörperverbindungen synthetisiert, die anschließend in flüssigem Ammoniak gelöst wurden. Ein Hinweis auf die Konzentration lieferte dabei die Farbintensität der Lösungen, da die Löslichkeit dieser Festkörperverbindungen in flüssigem Ammoniak schwer zu bestimmen ist. Die Farbintensität wurde makroskopisch geschätzt (Tabelle 3.1). Da nur aus Ansätzen mit den in der Tabelle 3.1 hervorgehobenen Festkörperphasen Kristalle isoliert und charakterisiert werden konnten, wird im folgenden nur auf deren Eduktcharakterisierung eingegangen.

Tabelle 3.1 – Makroskopische Beurteilung der Farbintensität der Lösungen nach Solvataion der dargestellten Festkörperverbindungen in flüssigem Ammoniak

binäre Festkörperphasen	Farbintensität	ternäre Festkörperphasen	Farbintensität
Na ₁₂ Si ₁₇	–	Li ₆ Na ₆ Si ₁₇	–
K₁₂Si₁₇	++	NaK ₇ Si ₈	–
Rb ₁₂ Si ₁₇	+	Na ₆ K ₆ Si ₁₇	–
Cs₄Si₉	+	NaRb ₇ Si ₈	–
Cs₁₂Si₁₇	+	Na ₆ Cs ₆ Si ₁₇	–
		K₆Rb₆Si₁₇	++
		K ₆ Cs ₆ Si ₁₇	+

Lösungen sind leicht gefärbt (+); Lösungen sind intensiv gefärbt (++) ; Lösungen sind nicht gefärbt (–).

3.1.1 K₁₂Si₁₇

Darstellung

Die Darstellung von K₁₂Si₁₇ erfolgte aus der Umsetzung von elementarem Kalium (0.991 g, 25.353 mmol) und Silicium (1.009 g, 35.917 mmol) in einer Tantalampulle. Die Ampulle wurde, wie in Abschnitt 3 beschrieben, präpariert. Nach Platzierung dieser in einem Röhrenofen wurden die Elemente mit Temperaturprofil I (Abbildung 3.2) zur Reaktion gebracht.

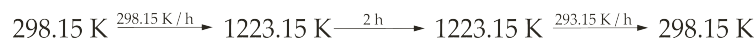


Abbildung 3.2 – Temperaturprofil I.

Charakterisierung

Röntgenpulverdiffraktometrie Zur Überprüfung der Phasenreinheit wurde das dunkelgraue, metallisch-glänzende Pulver pulverdiffraktometrisch untersucht. Abbildung 3.3 zeigt das basislinienkorrigierte Pulverdiffraktogramm der dargestellten Festkörperverbindung. Im Pulverdiffraktogramm können keine Reflexe von reinem Silicium (hellgrau) gefunden werden. Das Silicium wurde während der Reaktion vollständig umgesetzt.

Die Indizierung der Reflexe ergab eine monokline Zelle, die sich in der Raumgruppe $P2_1/c$, die der von K₁₂Si₁₇ entspricht,^[42] verfeinern ließ. In Tabelle 3.2 sind die Zellparameter der dargestellten Festkörperphase und der in der *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) hinterlegten Kristallstruktur von K₁₂Si₁₇ aufgelistet. Da sich die Gitterparameter nur geringfügig voneinander unterscheiden, kann die dargestellte Festkörperphase im Rahmen der Messgenauigkeit als

phasenrein betrachtet werden.

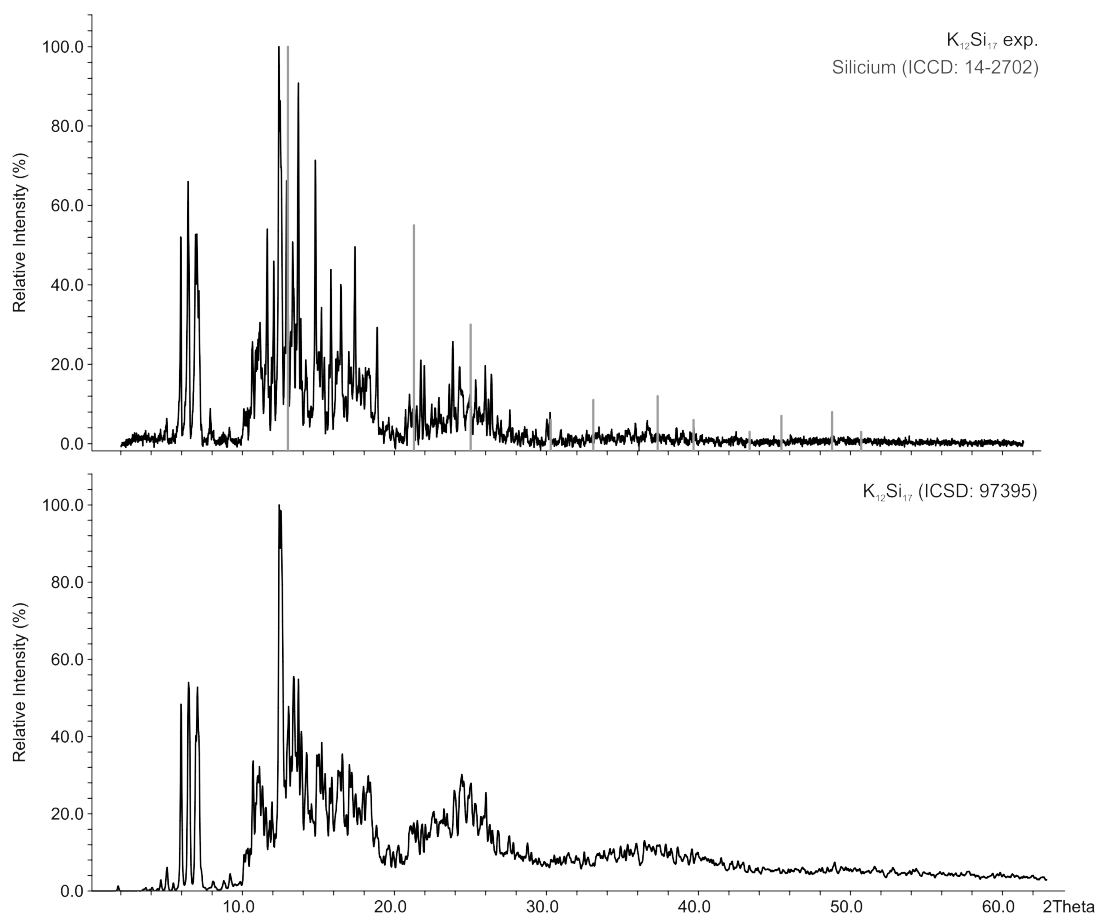


Abbildung 3.3 – Pulverdiffraktogramm der binären Festkörperphase K₁₂Si₁₇: Vergleich des experimentell erhaltenen und des theoretisch berechneten (ICSD: 97395) Reflexmusters.

Tabelle 3.2 – Übersicht über die Zellparameter der dargestellten Festkörperverbindung K₁₂Si₁₇ und der in der ICSD hinterlegten Kristallstruktur von K₁₂Si₁₇.

	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>β</i> [°]	<i>V</i> [Å ³]
K ₁₂ Si ₁₇ (ICSD: 97395)	23.689(3)	13.572(2)	44.509(6)	91.248(4)	14306.57
K₁₂Si₁₇ (exp.)	23.14(7)	13.644(10)	44.56(4)	91.01(4)	14068.1(571)

²⁹**Si-MAS-NMR-Spektroskopie** Zusätzlich zur pulverdiffraktometrischen Untersuchung wurde der dargestellte Feststoff Festkörper-NMR-spektroskopisch analysiert. Die Probe wurde wie

in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, präpariert. Abbildung 3.4 zeigt das aufgenommene ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum.

Die Zuteilung der Cluster zu den jeweiligen Signalen ist nicht trivial, da die unterschiedlichen kristallographischen Lagen der Siliciumatome in der Kristallstruktur berücksichtigt werden müssen. Im Fall von $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ liegen in der Festkörperstruktur vier kristallographisch unabhängige $[\text{Si}_9]^{4-}$ - und acht $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Cluster vor. Unter Berücksichtigung der Raumgruppe ($P2_1/c$) müssten im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum demnach insgesamt 68, bei Betrachtung der primitiven Zelle 272 Signale für die unabhängigen Siliciumatome auftreten.^[37] Tatsächlich tauchen aber nur sieben Signale auf (Abbildung 3.4). Um dennoch die Cluster den Signalen zuteilen zu können, haben *Fässler et al.* die chemischen Verschiebungen der Siliciumatome berechnet und zu einem Histogramm zusammengefasst.^[123] Dabei wurden die Siliciumsignale der jeweiligen Cluster-Spezies, die in

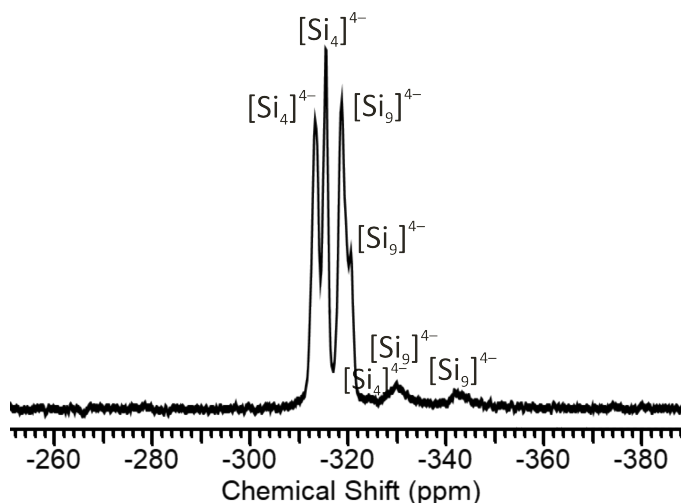


Abbildung 3.4 – ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$; Chemische Verschiebungen [ppm] mit Zuordnung der Cluster von links nach rechts: $-315.6 [\text{Si}_4]^{4-}$; $-317.7 [\text{Si}_4]^{4-}$; $-321.0 [\text{Si}_9]^{4-}$; $-322.6 [\text{Si}_9]^{4-}$; $-326.2 [\text{Si}_4]^{4-}$; $-332.3 [\text{Si}_9]^{4-}$; $-344.6 [\text{Si}_9]^{4-}$.

einem Verschiebungsbereich von 18 ppm auftraten, in Säulen aufsummiert. Die Gesamtzahl der Atome korreliert mit der Höhe der Säule, die somit qualitativ der Intensität des jeweiligen Signals entspricht. Da in dieser Arbeit die identische Festkörperphase $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ synthetisiert wurde und sich die beiden ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren gleichen, kann eine analoge Zuteilung der Cluster-Spezies angenommen werden.

3.1.2 $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$

Darstellung

Zur Darstellung der binären Festkörperverbindung $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ wurde elementares Kalium (0.383 g, 9.797 mmol), elementares Rubidium (0.837 g, 9.797 mmol) und Silicium (0.780 g, 27.758 mmol)

in eine Tantalampulle eingewogen, gemäß Abschnitt 3 präpariert und mit Temperaturprofil I (Abbildung 3.2) zur Reaktion gebracht.

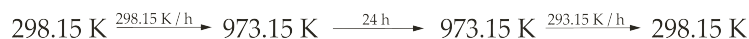


Abbildung 3.5 – Temperaturprofil II.

Zusätzlich dazu wurde eine zu 100 % mit ^{29}Si angereicherte Festkörperphase für Lösungs-NMR-Untersuchungen synthetisiert. ^{29}Si ist der einzig NMR-aktive Kern von Silicium. Mit seiner geringen natürlichen Häufigkeit von 4.67 %^[105] und der allgemein sehr geringen Löslichkeit der Silicid-Phasen ist es essenziell die Festkörperverbindung für Lösungs-NMR-Experimente anzureichern. Für die Synthese von $\text{K}_6\text{Rb}_6(^{29}\text{Si})_{17}$ wurde Kalium (0.123 g, 3.142 mmol), Rubidium (0.269 g, 3.142 mmol) und $^{29}\text{Silicium}$ (0.250 g, 8.901 mol) in einer Tantalampulle umgesetzt. Abbildung 3.5 zeigt das entsprechende Temperaturprogramm. Für die Darstellung der mit ^{29}Si angereicherten Festkörper wurde eine Temperatur von maximal 973 K gewählt. Umsetzungen bei höheren Temperaturen führten zur Bildung einer Tantal-Silicium-Spezies, worauf der Rückstand von ausschließlich elementarem Alkalimetall in den Ampullen hindeutete. Zudem zeigte die zuvor gräuliche Innenwand der Tantalampulle nach der Umsetzung einen silbrigen Glanz.

Charakterisierung

Röntgenpulverdiffraktometrie In Abbildung 3.6 sind die Reflexmuster der ternären unangereicherten Festkörperphase $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ und der aus Einkristallstrukturdaten generierten von $\text{Rb}_{12}\text{Si}_{17}$ und $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ dargestellt. Ein Vergleich dieser zeigt, dass die 2θ -Werte der Reflexe des gemischt kationischen Festkörpers das Mittel der Reflexe der beiden binären Festkörper bilden, wie der kleine Ausschnitt in Abbildung 3.6 verdeutlicht.

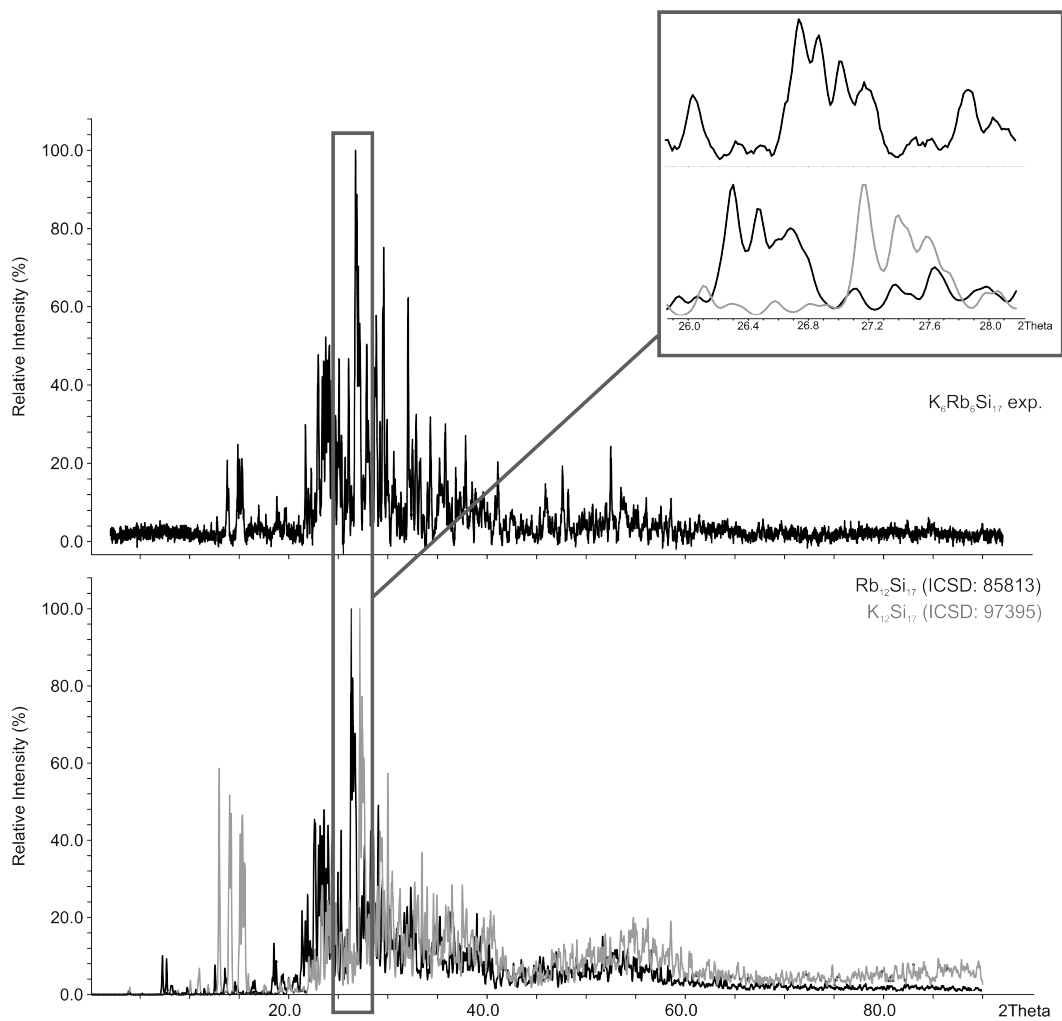


Abbildung 3.6 – Pulverdiffraktogramm der ternären Festkörperphase $K_6Rb_6Si_{17}$: Vergleich des experimentell erhaltenen und der theoretisch berechneten Reflexmuster von $Rb_{12}Si_{17}$ (ICSD: 85813) und $K_{12}Si_{17}$ (ICSD: 97395).

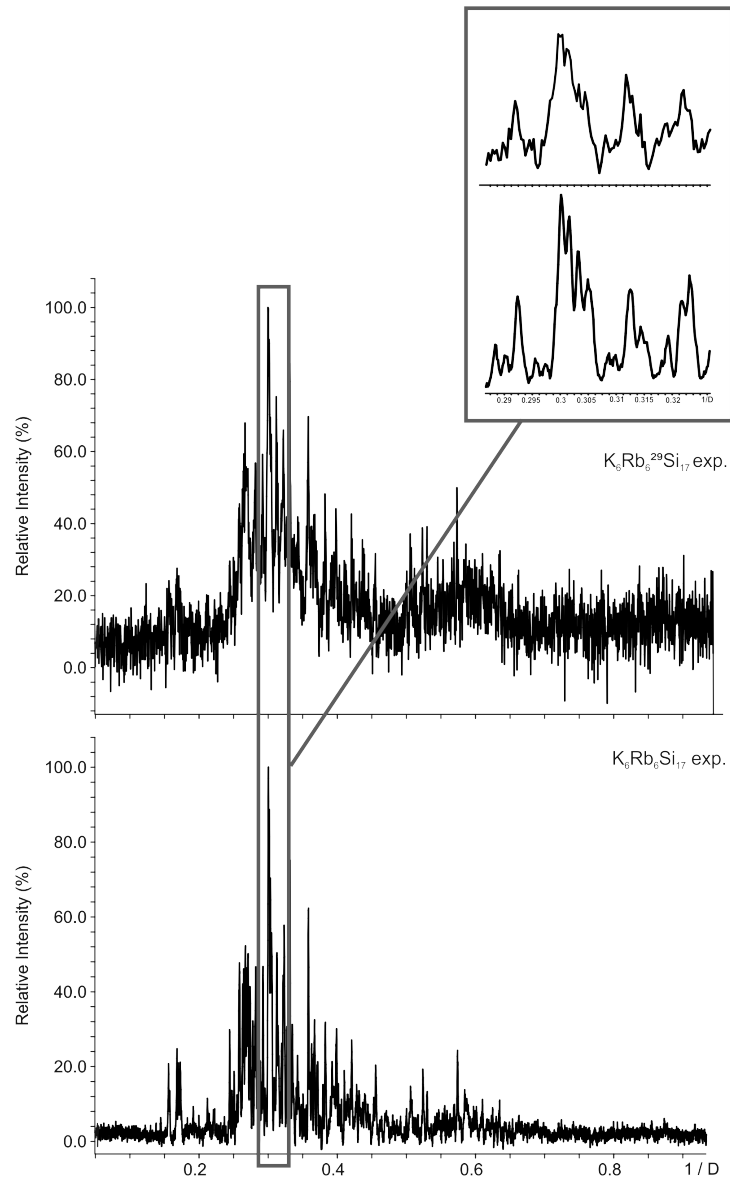


Abbildung 3.7 – Pulverdiffraktogramm der ternären Festkörperphase $K_6Rb_6(^{29}Si)_{17}$: Vergleich des Reflexmusters von $K_6Rb_6(^{29}Si)_{17}$ mit dem der unangereicherten Festkörperphase $K_6Rb_6Si_{17}$.

Tabelle 3.3 – Übersicht über die Zellparameter der dargestellten Festkörperverbindung $K_6Rb_6Si_{17}$ und der in der ICSD hinterlegten Kristallstrukturen von $K_{12}Si_{17}$ und $Rb_{12}Si_{17}$.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
$K_{12}Si_{17}$ (ICSD: 97395)	23.689(3)	13.572(2)	44.509(6)	91.248(4)	14306.57
$K_6Rb_6Si_{17}$ (exp.)	24.1205(18)	13.9802(15)	45.284(5)	91.278(10)	15168.1(16)
$K_6Rb_6Si_{17}$ (theo.)	24.07	13.80	45.27	91.28	15038.58
$Rb_{12}Si_{17}$ (ICSD: 85813)	24.4450(50)	14.017(3)	46.0380(90)	91.32(3)	15770.53

Dies kann vor allem bei zwei homogenen Festkörpern und deren Mischphase beobachtet werden. Liegt ein perfekter Mischkristall vor, wird dies auch an den Gitterparametern deutlich. Nach der Vegardschen Regel ändern sich die Zellparameter linear mit dem Verhältnis der entsprechenden Kationen.^[124] Folglich müssen die Werte für die Gitterparameter der gemischt kationischen Festkörperphase $K_6Rb_6Si_{17}$ genau das Mittel aus den Werten von $K_{12}Si_{17}$ und $Rb_{12}Si_{17}$ bilden. Dies wird aus der Tabelle 3.3 ersichtlich, in der die Zellparameter von $K_6Rb_6Si_{17}$, $K_{12}Si_{17}$ und $Rb_{12}Si_{17}$ aufgelistet sind. Es kann angenommen werden, dass es sich bei der synthetisierten Festkörperphase im Rahmen der Messgenauigkeit um ein phasenreines Produkt handelt. Die Alkalimetallpositionen sind durch Kalium und Rubidium mischbesetzt. Zudem wurde die 100 % angereicherte Festkörperphase ebenfalls pulverdiffraktometrisch untersucht (Abbildung 3.7). $K_6Rb_6(^{29}Si)_{17}$ ist ebenfalls als phasenrein zu betrachten.

3.1.3 „ Cs_4Si_9 “

Darstellung

Die Darstellung von „ Cs_4Si_9 “ erfolgte aus der Umsetzung von Cäsium (1.694 g, 12.749 mmol) und Silicium (0.851 g, 28.685 mmol). In Abbildung 3.2 ist das entsprechende Temperaturprogramm gezeigt.

Charakterisierung

Röntgenpulverdiffraktometrie Wie oben bereits erwähnt, sind im Gegensatz zu den schwereren Homologen der 14. Gruppe für Silicide keine Festkörperphasen bekannt, die ausschließlich $[Si_9]^{4-}$ -Cluster enthalten. Einzig Cs_4Si_9 konnte von *von Schnering et al.* bei der thermischen Zersetzung von Cs_4Si_4 am dynamischen Hochvakuum beobachtet und spektroskopisch nachgewiesen werden. Versuche Cs_4Si_9 gezielt herzustellen scheiterten. Die Diffraktogramme der dargestellten Festkörperverbindungen zeigten neben den Reflexen von Cs_4Si_4 und reinem Silici-

um, mehrere schwache Reflexe, die jedoch keiner Zelle zugeordnet werden konnten.^[122]

Da in dieser Arbeit der Fokus auf den Siliciden lag, wurde auch versucht, diese Festkörperverbindung zu synthetisieren und zu charakterisieren. Abbildung 3.8 zeigt das erhaltene Pulverdiffraktogramm. Die hellgrauen Reflexe im oberen Teil des Bildes entsprechen denen von reinem Silicium,

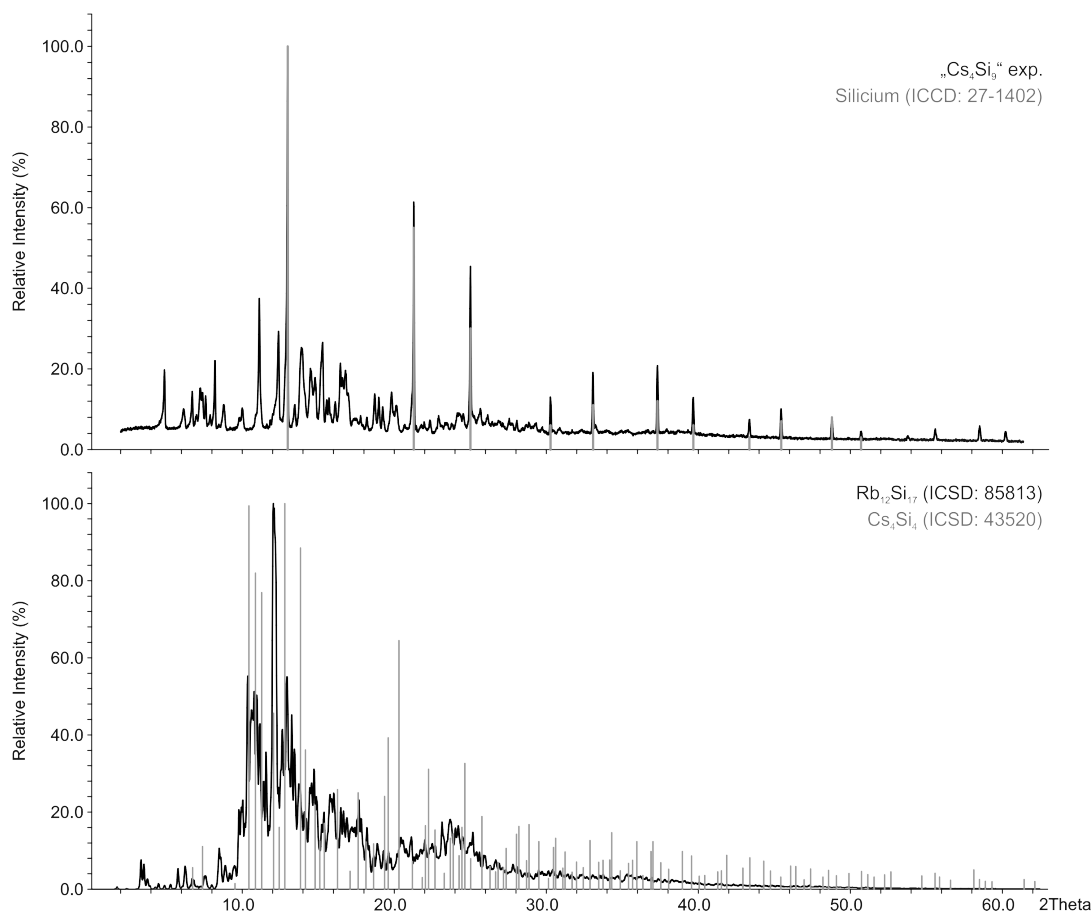


Abbildung 3.8 – Vergleich des Reflexmusters von Cs₄Si₉ (oben) mit den theoretisch berechneten Reflexmuster von Cs₄Si₄ (grau, unten) und Rb₁₂Si₁₇ (unten).

das nachweislich während der Reaktion nicht vollständig umgesetzt wurde. Abbildung 3.8 zeigt neben dem Reflexmuster der dargestellten Festkörperverbindung mit der nominellen Zusammensetzung Cs₄Si₉, die Reflexmuster von Cs₄Si₄ und Rb₁₂Si₁₇, die aus Einkristallstrukturdaten generiert wurden. Da für Cs₁₂Si₁₇ keine Einkristallstrukturdaten in der ICSD hinterlegt sind, das Pulverdiffraktogramm der Verbindung aber das für die A₁₂Si₁₇-Phasen (A = Rb, K) typische Reflexmuster zeigt,^[42] kann zum Vergleich das Reflexmuster von Rb₁₂Si₁₇ als Ersatz verwendet werden. Hierbei muss nur die Verschiebung der Reflexe zu größeren 2θ-Werten berücksichtigt werden. Rubidiumkationen sind im Vergleich zu Cäsiumkationen kleiner, was die Verkleinerung der Einheitszelle und somit der Gittervektoren bedingt. Dies wiederum führt nach

der Bragg-Gleichung zu kleineren d -Abständen zwischen parallelen Gitterebenen und folglich zur Verschiebung der Reflexe zu größeren 2θ -Werten.^[124–126]

Ein Vergleich der Intensitätsmuster aller Diffraktogramme zeigt, dass es sich bei der synthetisierten Festkörperphase weder um das Monosilicid Cs_4Si_4 noch um die $\text{Cs}_{12}\text{Si}_{17}$ -Phase handelt. Die einzelnen Reflexe können auch keinem bekannten Silicium-Clathrat zugeordnet werden. Der Versuch die Verbindung kristallographisch zu charakterisieren blieb erfolglos, da die Kristalle eine extreme Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit zeigten.

3.1.4 „ $\text{Cs}_{12}\text{Si}_{17}$ “

Darstellung

Für die Darstellung von „ $\text{Cs}_{12}\text{Si}_{17}$ “ wurde Cäsium (1.924 g, 14.477 mmol) und Silicium (0.576 g, 20.508 mmol) der Stöchiometrie entsprechend in Tantalampullen eingewogen und mit Temperaturprofil I (3.2) zu Reaktion gebracht.

Charakterisierung

Röntgenpulverdiffraktometrie Um die genaue Zusammensetzung der Festkörperphase zu bestimmen wurde diese mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. In Abbildung 3.9 ist sowohl das experimentell erhaltene Reflexmuster von $\text{Cs}_{12}\text{Si}_{17}$, als auch das aus Einkristallstrukturdaten generierte von Cs_4Si_4 gezeigt. Die beiden Diffraktogramme gleichen sich sowohl im Intensitätsmuster als auch in den absoluten 2θ -Werten der Reflexe. Die Indizierung der Reflexe lieferte eine kubische Zelle, die sich in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ mit $a = 13.5145(11) \text{ \AA}$ und $V = 2468.3(4) \text{ \AA}^3$ verfeinern ließ. Sowohl die Raumgruppe als auch die Gitterparameter entsprechen denen von Cs_4Si_4 ($a = 13.5 \text{ \AA}$, $V = 2460.38 \text{ \AA}^3$).^[20] Im Pulverdiffraktogramm sind zudem schwächere Reflexe zu finden, die weder reinem Silicium noch einer anderen bekannten Festkörperphase zugeordnet werden konnten.

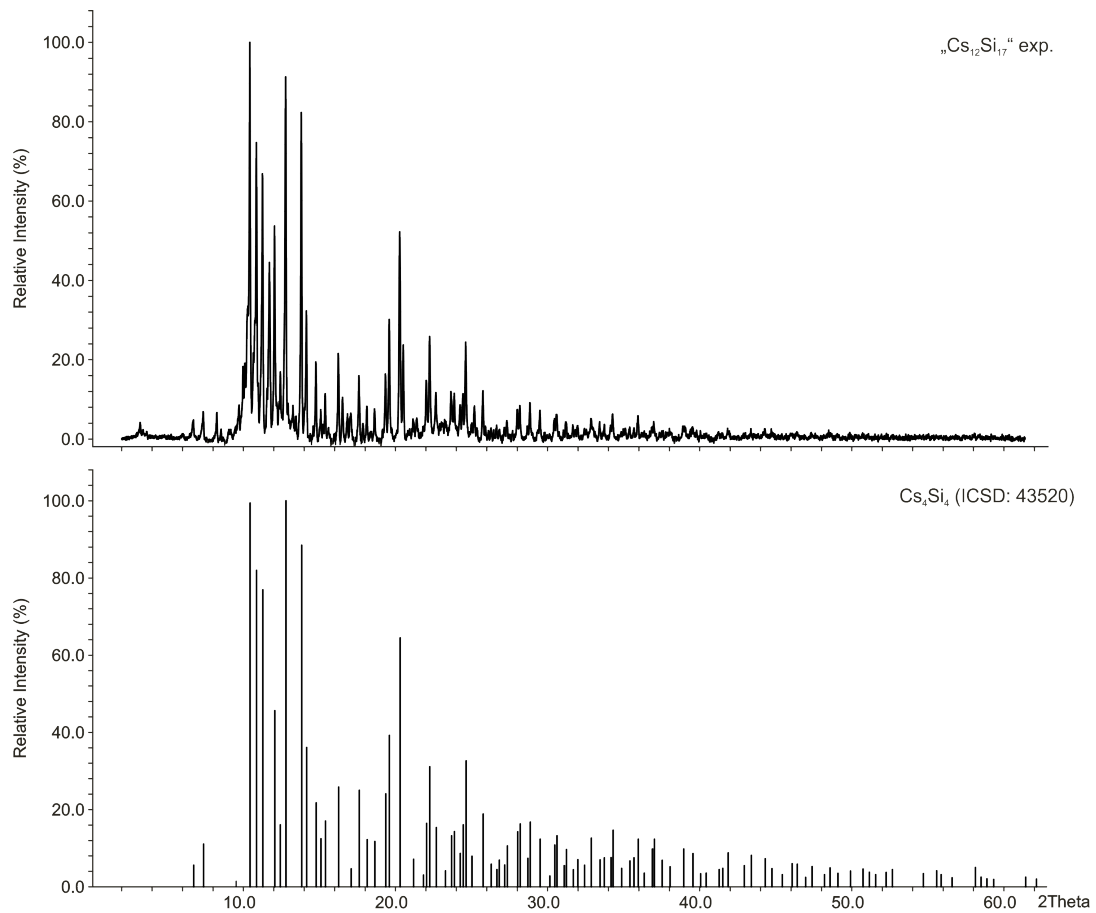


Abbildung 3.9 – Pulverdiffraktogramm der binären Festkörperphase mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Cs}_{12}\text{Si}_{17}$: Vergleich des experimentell erhaltenen Reflexmusters von $\text{Cs}_{12}\text{Si}_{17}$ mit dem theoretisch berechneten von Cs_4Si_4 .

3.2 Germanide

3.2.1 $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$

Darstellung

Die Darstellung von $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$ erfolgte aus der Umsetzung von elementarem Natrium (0.279 g, 11.915 mmol) und Germanium (1.226 g, 16.879 mmol) in Tantalampullen. In Abbildung 3.2 ist das entsprechende Temperaturprogramm gezeigt.

Charakterisierung

Pulverdiffraktometrie Zur Charakterisierung der erhaltenen Festkörperphase wurde diese röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. In Abbildung 3.10 sind die Pulverdiffraktogramme der

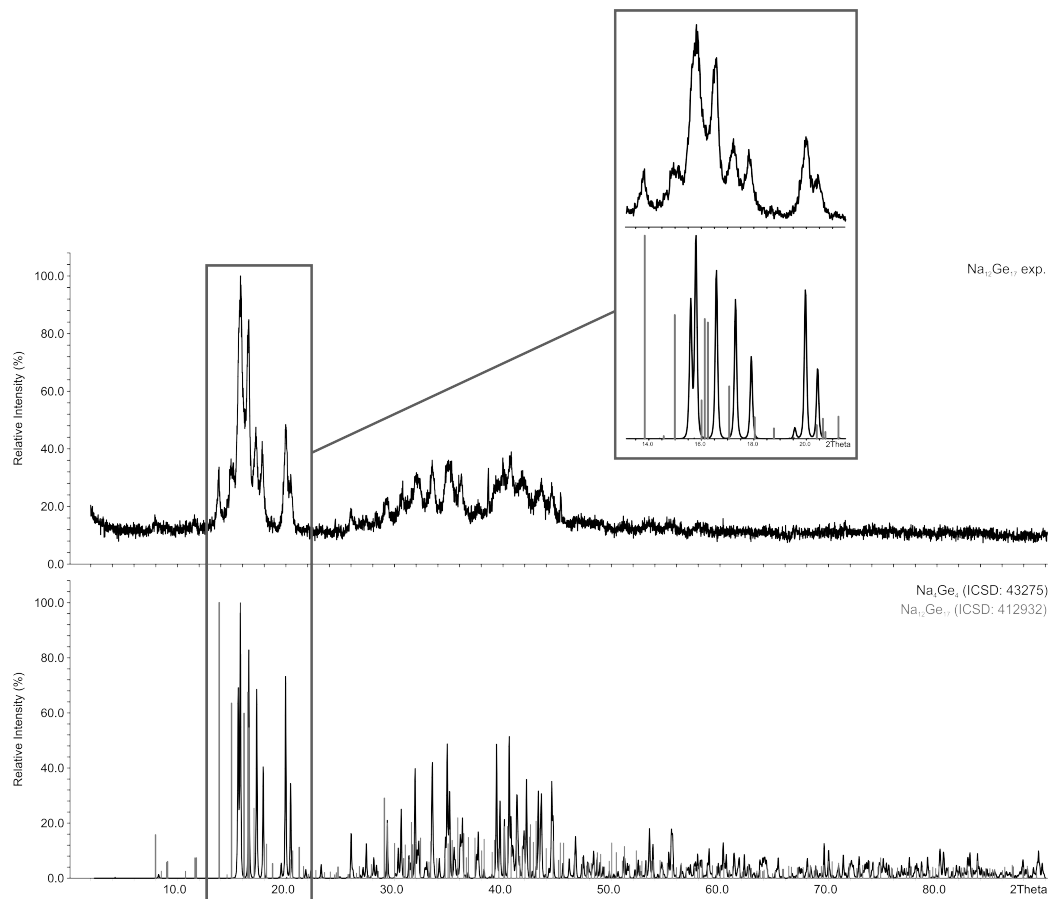


Abbildung 3.10 – Pulverdiffraktogramm der binären Festkörperphase mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$: Vergleich des experimentell erhaltenen Reflexmusters von $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$ mit den theoretisch berechneten von Na_4Ge_4 und $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$ (grau).

dargestellten Festkörperphase mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$, und der aus Einkristallstrukturdaten berechneten von Na_4Ge_4 und $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$ abgebildet. Ein Vergleich der Reflexmuster zeigt, dass es sich bei dem synthetisierten Festkörper um ein Gemisch aus der Monogermanidphase Na_4Ge_4 und der $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$ -Phase handelt.

3.2.2 $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Ge}_{17}$

Darstellung

$\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Ge}_{17}$ wurde analog zu der gemischt kationischen Silicid-Festkörperphase $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$, die die beste Löslichkeit in flüssigem Ammoniak zeigt, synthetisiert. Dazu wurde Kalium (0.355 g, 9.080 mmol), Rubidium (0.776 g, 9.080 mmol) und Germanium (1.869 g, 25.728 mmol) in Tantalampullen mit Temperaturprogramm I (Abbildung 3.2) zur Reaktion gebracht.

Charakterisierung

Röntgenpulverdiffraktometrie Um die bisher noch unbekannte Festkörperphase zu charakterisieren wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Eine vergleichbare Diskussion über Mischkristalle, wie es in Abschnitt 3.1.2 der Fall ist, ist hier nicht möglich. In der ICSD sind weder für $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ noch für $\text{Rb}_{12}\text{Ge}_{17}$ entsprechende Einkristallstrukturdaten hinterlegt. In der Literatur aber sind sowohl die Raumgruppen als auch die Gittervektoren beider Verbindungen, die mit Hilfe von Einkristallstrukturmessungen bestimmt werden konnten, zu finden (Tabelle 3.4). Für die Verbindung $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ war jedoch eine Strukturverfeinerung aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle nicht möglich. Die Struktur von $\text{Rb}_{12}\text{Ge}_{17}$ konnte aufgrund der extrem großen Gitterparameter nicht gelöst werden.^[42] Die einzige in der ICSD hinterlegte $\text{A}_{12}\text{Ge}_{17}$ -Phase, die zum Vergleich mit der dargestellten Festkörperverbindung dient, ist $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$, die zudem isotyp zu den Siliciumverbindungen $\text{Rb}_{12}\text{Si}_{17}$ und $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ ist.

Tabelle 3.4 – Übersicht über die Zellparameter von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Ge}_{17}$, $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$, $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ und $\text{Rb}_{12}\text{Ge}_{17}$.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Raumgruppe
$\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$						
(ICSD: 412932)	22.117(3)	12.803(3)	41.557(6)	91.31(2)	11764.37	$P2_1/c$
$\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ ^[127]	22.655(5)	13.831(3)	23.966(5)	90.76	7502(2)	$P2_1$
$\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Ge}_{17}$ (exp.)	46.08(13)	24.53(3)	13.86(8)	96.2(12)	15576.9(94)	$P2_1/c$
$\text{Rb}_{12}\text{Ge}_{17}$ ^[42]	29.156	29.156	142.703		105060(96)	hex.

Abbildung 3.11 zeigt das experimentell erhaltene Reflexmuster von $K_6Rb_6Ge_{17}$ und das theoretisch berechnete von $Na_{12}Ge_{17}$. Die beiden Reflexmuster stimmen im Intensitätsmuster miteinander überein. Sie unterscheiden sich einzig in der Lage der Reflexe. Werden kleinere Kationen, wie Natrium, gegen größere wie Kalium und/oder Rubidium ausgetauscht, kommt es zur Extensivierung der Einheitszelle. Nach der Bragg-Gleichung führt die Vergrößerung der Gittervektoren zu größeren d -Abständen zwischen parallelen Gitterebenen, was wiederum die Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2θ -Werten bedingt.^[124–126] Die Indizierung der Reflexe von $K_6Rb_6Ge_{17}$ lieferte eine monokline Zelle, die sich in der Raumgruppe $P2_1/c$ verfeinern ließ. In Tabelle 3.4 sind die Zellparameter bisher bekannter $A_{12}Ge_{17}$ -Phasen ($A = Na, K, K/Rb, Rb$) aufgelistet. Die Gittervektoren der Verbindungen $Na_{12}Ge_{17}$, $K_{12}Ge_{17}$ und $K_6Rb_6Ge_{17}$ (exp.) ähneln sich sehr stark. Die c -Achse von $K_{12}Ge_{17}$ ist aber im Vergleich zu den anderen beiden Verbindungen halbiert. Die Raumgruppe und die Zellparameter von $Rb_{12}Ge_{17}$ dagegen unterscheiden sich stark von den anderen.

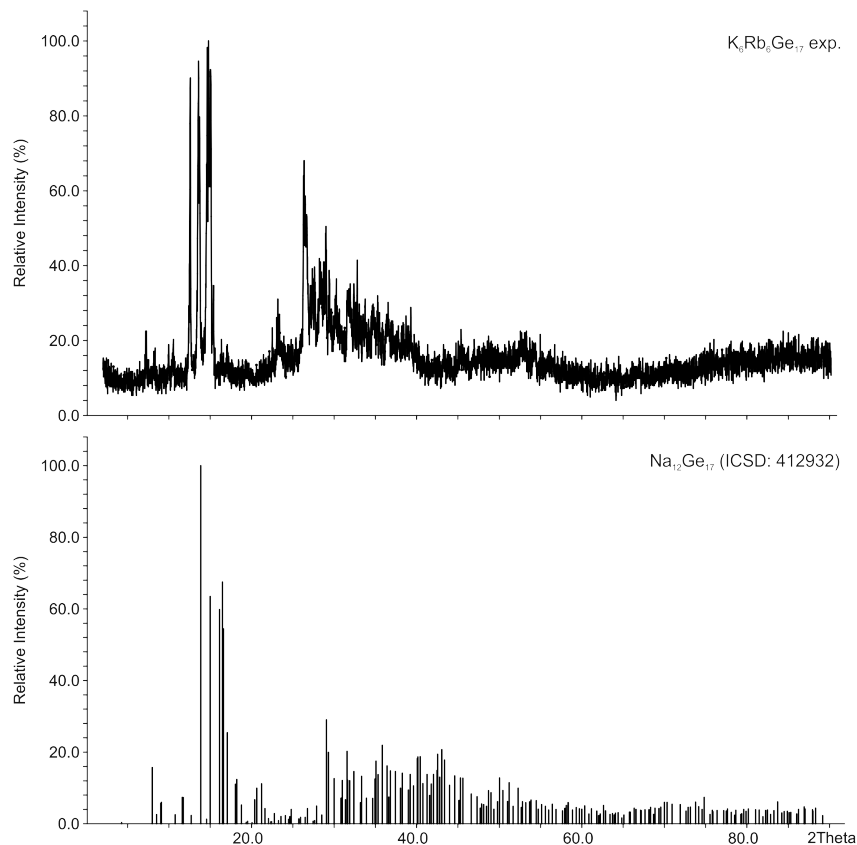


Abbildung 3.11 – Pulverdiffraktogramm der ternären Festkörperphase $K_6Rb_6Ge_{17}$: Vergleich des experimentell erhaltenen Reflexmusters von $K_6Rb_6Ge_{17}$ mit dem theoretisch berechneten von $Na_{12}Ge_{17}$.

Da die Elemente Silicium und Germanium aufgrund der vergleichbar großen Atomradii (111 pm

vs. 125 pm^[105]) in den meisten Fällen ähnliches Verhalten zeigen, die Siliciumverbindungen $K_{12}Si_{17}$ und $Rb_{12}Si_{17}$ isotyp sind und die Strukturbestimmung von $Rb_{12}Ge_{17}$ stark problembehaftet war,^[42] kann dennoch nicht ausgeschlossen werden, dass $K_{12}Ge_{17}$ und $Rb_{12}Ge_{17}$ ebenfalls zum gleichen Strukturtyp gehören. Zudem ähneln sich die Gittervektoren von $K_6Rb_6Ge_{17}$ und $K_6Rb_6Si_{17}$ sehr stark (Tabelle 3.3). Infolgedessen kann angenommen werden, dass diese Festkörperverbindungen ebenfalls isotyp sind. Da im Pulverdiffraktogramm von $K_6Rb_6Ge_{17}$ zudem keine Reflexe von unumgesetzten Germanium zu finden und auch keine anderen kristallinen Komponenten identifizierbar waren, handelt es sich rein qualitativ bei dem dargestellten Festkörper um ein phasenreines Produkt.

3.2.3 Rb_4Ge_9

Darstellung

Für die Synthese von Rb_4Ge_9 wurde der Stöchiometrie entsprechend elementares Rubidium (0.687 g, 8.035 mmol) und Germanium (1.313 g, 18.079 mmol) in eine Tantalampulle eingewogen. Die Ampulle wurde wie in Abschnitt 1.3 beschrieben präpariert. In Abbildung 3.2 ist das entstprechende Temperaturprogramm gezeigt.

Charakterisierung

Röntgenpulverdiffraktometrie Um Aussagen über die Zusammensetzung der dargestellten Festkörperphase machen zu können, wurde sie pulverdiffraktometrisch untersucht. Abbildung 3.12 zeigt das experimentell erhaltene Pulverdiffraktogramm von Rb_4Ge_9 . Für Rb_4Ge_9 sind in der ICSD keine entsprechenden Einkristallstrukturdaten hinterlegt. Die Gitterparameter konnten aus einer sehr geringen Anzahl an Reflexen verfeinert werden (Tabelle 3.5).^[45]

Tabelle 3.5 – Übersicht über die Zellparameter von Rb_4Ge_9 (Literaturwerte und experimentell erhaltene Werte).

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]	Raumgruppe
Rb_4Ge_9 ^[45]	15.154(8)	15.154(8)	30.82(4)	7074(16)	$P4_1$
Rb_4Ge_9 (exp.)	15.336(16)	15.336(16)	30.31(4)	7129.6(247)	$P4_1$

Die dargestellte Festkörperphase ist isotyp zu Cs_4Ge_9 , für die Einkristallstrukturdaten in der ICSD hinterlegt sind. Durch manuelles Bearbeiten der cif-Datei (Crystallographic Information File) von Cs_4Ge_9 , wie das Einfügen der Zellparameter von Rb_4Ge_9 und das Ersetzen aller Cäsiumatome mit Rubidiumatomen, lässt sich eine cif-Datei für Rb_4Ge_9 erstellen. Anschließend kann

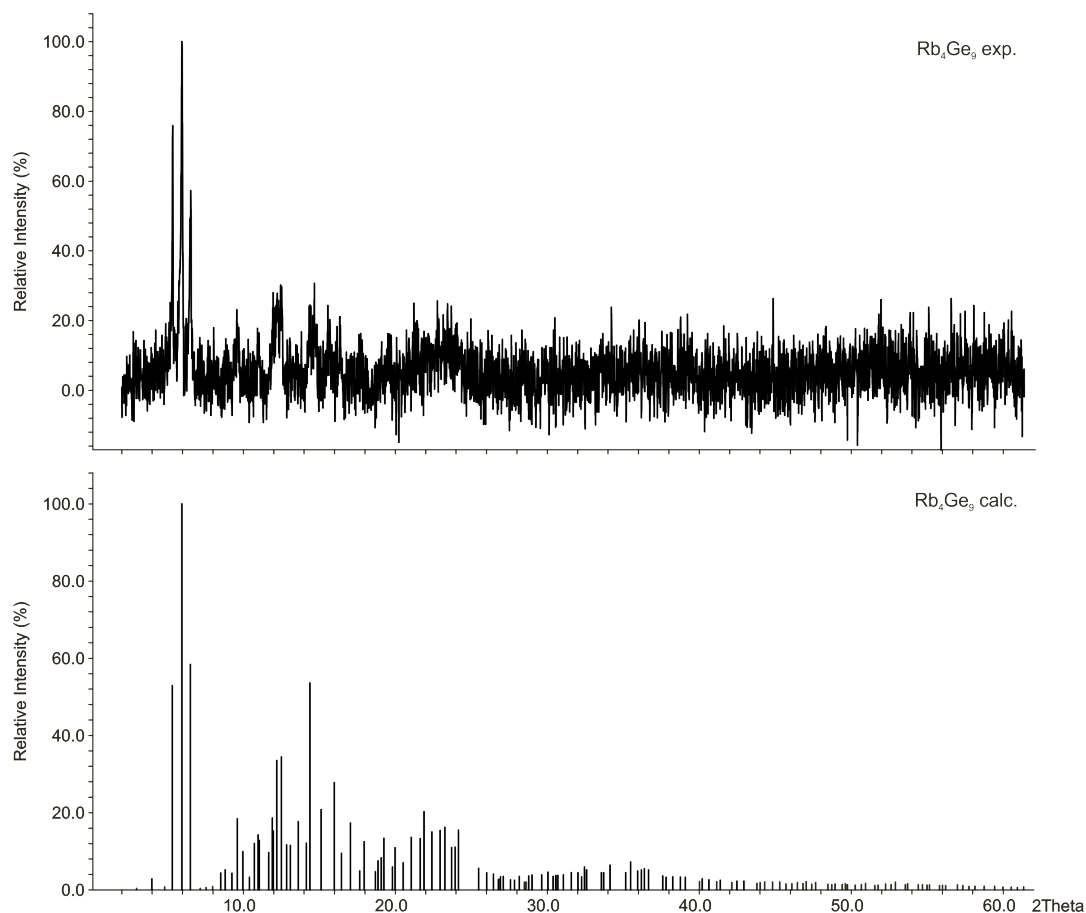


Abbildung 3.12 – Pulverdiffraktogramm der binären Festkörperphase Rb_4Ge_9 : Vergleich des Reflexmusters der dargestellten Festkörperphase Rb_4Ge_9 mit dem berechneten von Rb_4Ge_9 .

daraus mit Hilfe der Software WINXPow^[114] ein Pulverdiffraktogramm berechnet werden (Abbildung 3.12). Auch wenn der Untergrund des experimentell erhaltenen Pulverdiffraktogramms sehr stark ist, gleichen sich sowohl die Intensitätsmuster als auch die absoluten 2θ -Werte der Reflexe. Die Indizierung der gesammelten Reflexe von Rb_4Ge_9 (exp.) ergab eine tetragonale Zelle, die sich in der Raumgruppe $P4_1$, die der von Rb_4Ge_9 entspricht,^[45] verfeinern ließ. Die Gitterparameter, die in Tabelle 3.5 zusammengefasst sind, stimmen miteinander überein. Da im Reflexmuster keine Hinweise auf unumgesetzten Germanium zu finden sind, kann der dargestellte Festkörper im Rahmen der Messgenauigkeit als phasenrein betrachtet werden.

3.3 Plumbide

3.3.1 Rb_4Pb_4

Darstellung

Die Darstellung von Rb_4Pb_4 erfolgte aus der Umsetzung von Rubidium (0.730 g, 8.542 mmol) und Blei (1.769 g, 8.542 mmol). Die Elemente wurden in Tantalampullen eingewogen und mit Temperaturprofil I (Abbildung 3.2) zur Reaktion gebracht.

Charakterisierung

Röntgenpulverdiffraktometrie Um die Phasenreinheit des Produkts zu belegen, wurde es pulverdiffraktometrisch untersucht. Abbildung 3.13 zeigt das Reflexmuster der dargestellten

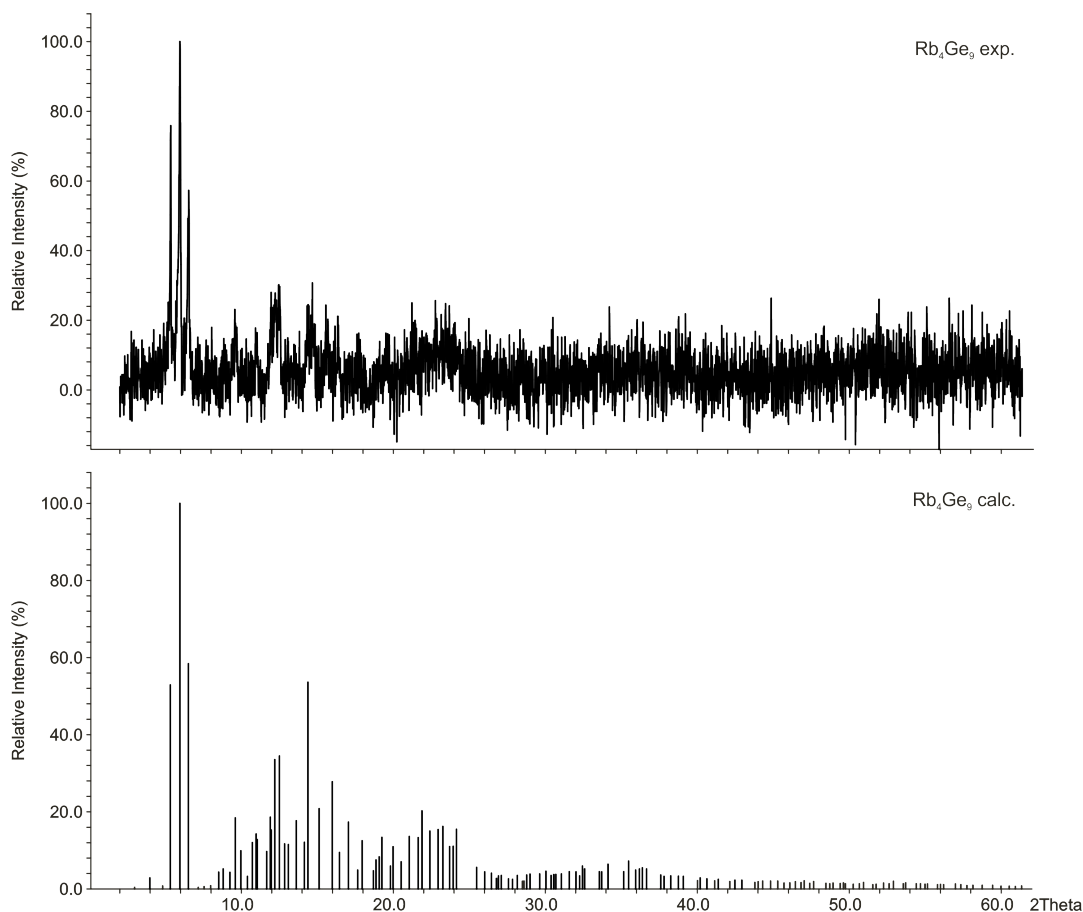


Abbildung 3.13 – Pulverdiffraktogramm der binären Festkörperphase Rb_4Pb_4 : Vergleich des Reflexmusters der dargestellten Festkörperphase Rb_4Pb_4 mit dem theoretisch berechneten von Rb_4Pb_4 .

Festkörperverbindung Rb_4Pb_4 . Die Indizierung der erhaltenen Reflexe lieferte eine tetragonale Zelle, die sich in der Raumgruppe $I4_1/acd$ mit den Gittervektoren $a=b=11.29(3)\text{ \AA}$ und $c=18.99(4)\text{ \AA}$ und dem Zellvolumen $V=2418.9(97)\text{ \AA}^3$ verfeinern ließ. Die Zellparameter entsprechen annähernd den Literaturwerten von Rb_4Pb_4 ($I4_1/acd$; $a=b=11.84\text{ \AA}$, $c=19.42\text{ \AA}$, $V=2722.4\text{ \AA}^3$).^[128] Da das Pulverdiffraktogramm einen starken Untergrund zeigt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass weitere kristalline Phasen oder, in geringem Anteil, unumgesetztes Blei in der Probe enthalten sind. Es kann aber angenommen werden, dass Rb_4Pb_4 als Hauptkomponente vorliegt.

3.4 Alkalimetall-Pnictido-Silicate

Pnictidosilicate sind Zintl-Phasen, die komplexe Anionen aus Silicium und einem Gruppe 15 Element enthalten (siehe dazu Abschnitt 10).

3.4.1 Cs_2SiP_2

Darstellung

Cs_2SiP_2 konnte aus der Umsetzung von elementarem Cäsium (1.120 g, 8.431 mmol), Silicium (0.118 g, 4.215 mmol) und rotem Phosphor (0.261 g, 8.431 mmol) erhalten werden. Die Elemente wurden mit dem Temperaturprogramm III (Abbildung 3.14) zur Reaktion gebracht. Der beige Festkörper wurde bis zum weiteren Gebrauch in der Glovebox gelagert.

298.15 K $\xrightarrow{343.15\text{ K/h}}$ 343.15 K $\xrightarrow{6\text{ h}}$ 343.15 K $\xrightarrow{334.15\text{ K/h}}$ 1073.15 K $\xrightarrow{6\text{ h}}$ 1073.15 K $\xrightarrow{307\text{ K/h}}$ 298.15 K

Abbildung 3.14 – Temperaturprofil III.

Charakterisierung

Röntgenpulverdiffraktometrie Um die Phasenreinheit des Produkts zu bestimmen, wurde es röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. In Abbildung 3.15 ist das Diffraktogramm der synthetisierten Festkörperverbindung abgebildet. Die Indizierung der Reflexe ergab eine orthorhombisch innenzentrierte Zelle, die sich in der Raumgruppe $Ibam$ verfeinern ließ. Die daraus erhaltenen Zellparameter sind in Tabelle 3.6 aufgelistet.

Die Lage der 2θ -Werte der Reflexe sowie das Intensitätsmuster der synthetisierten Festkörperverbindung entsprechen jeweils denen von Cs_2SiP_2 (Abbildung 3.15).^[129] Da sich auch die Gitterparameter nicht merklich voneinander unterscheiden (Tabelle 3.6), kann Cs_2SiP_2 als Hauptkomponente betrachtet werden. Im Pulverdiffraktogramm sind aber noch weitere Reflexe enthalten,

Tabelle 3.6 – Übersicht über die Zellparameter von Cs_2SiP_2 (Literaturwerte und experimentell erhaltene Werte).

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
Cs_2SiP_2 (exp.)	14.129(3)	7.4595(21)	6.1825(14)	651.61(22)
Cs_2SiP_2 ^[129]	14.127(4)	7.462(3)	6.196(3)	653.16

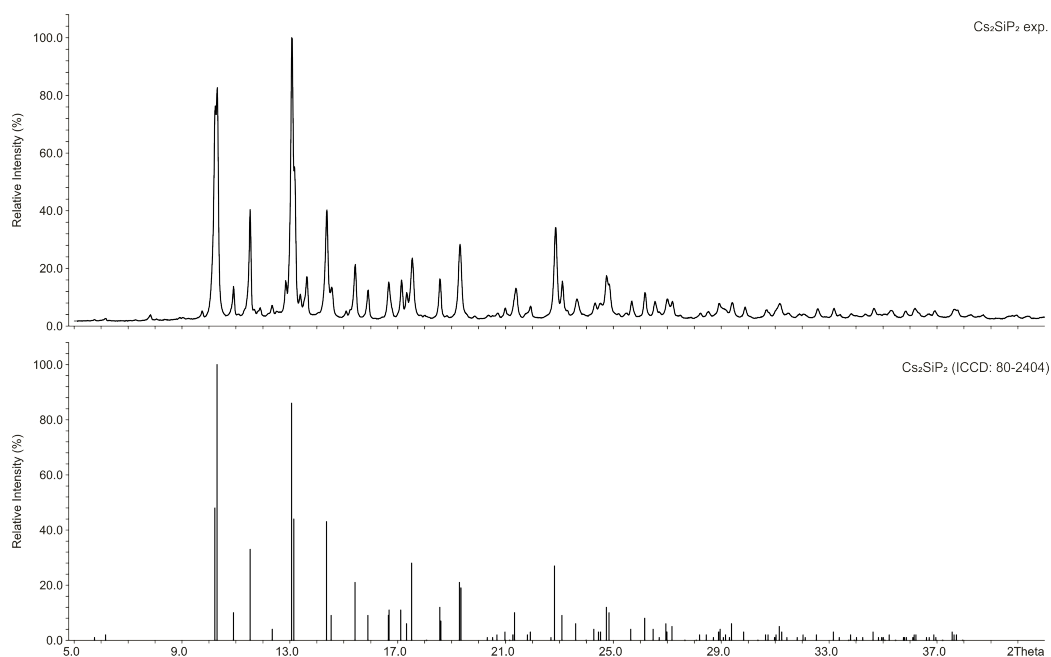


Abbildung 3.15 – Pulverdiffraktogramm der ternären Festkörperphase Cs_2SiP_2 : Vergleich des Reflexmusters der dargestellten Festkörperphase Cs_2SiP_2 mit dem in der ICDD-Datenbank (International Centre of Diffraction Data) hinterlegten Peak-File von Cs_2SiP_2 .

die weder reinem Silicium noch reinem Phosphor oder sonst einer kristallinen Phase (Cs_3P_7 , CsP , etc.) zugeordnet werden konnten.

3.4.2 Cs₅SiP₃

Darstellung

Für die Synthese von Cs₅SiP₃ wurden elementares Cäsium (0.634 g, 4.774 mmol), Silicium (0.027 g, 0.955 mmol) und Phosphor (0.090 g, 2.864 mmol) in eine Tantalampulle eingewogen. Die Elemente wurden mit Temperaturprofil IV (Abbildung 3.16) zur Reaktion gebracht.

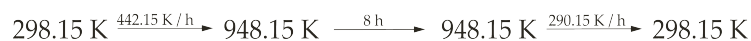


Abbildung 3.16 – Temperaturprofil IV.

Charakterisierung

Um die Phasenreinheit des dargestellten Produkts zu prüfen, wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Abbildung 3.17 zeigt neben dem Diffraktogramm der realen Probe auch das Reflexmuster von Cs₅SiP₃, welches in der ICDD-Datenbank hinterlegt ist. Die Intensitätsmuster wie auch die Lage der Reflexe der realen Probe stimmen mit dem von Cs₅SiP₃ vollständig überein. Die Indizierung und anschließende Verfeinerung der Reflexe ergaben eine orthorhombische Zelle mit Raumgruppe *Pnma*, die der von Cs₅SiP₃ entspricht.^[130] Tabelle 3.7 liefert eine Übersicht über die erhaltenen Zellparameter der realen Probe und der von Cs₅SiP₃. Da sowohl die

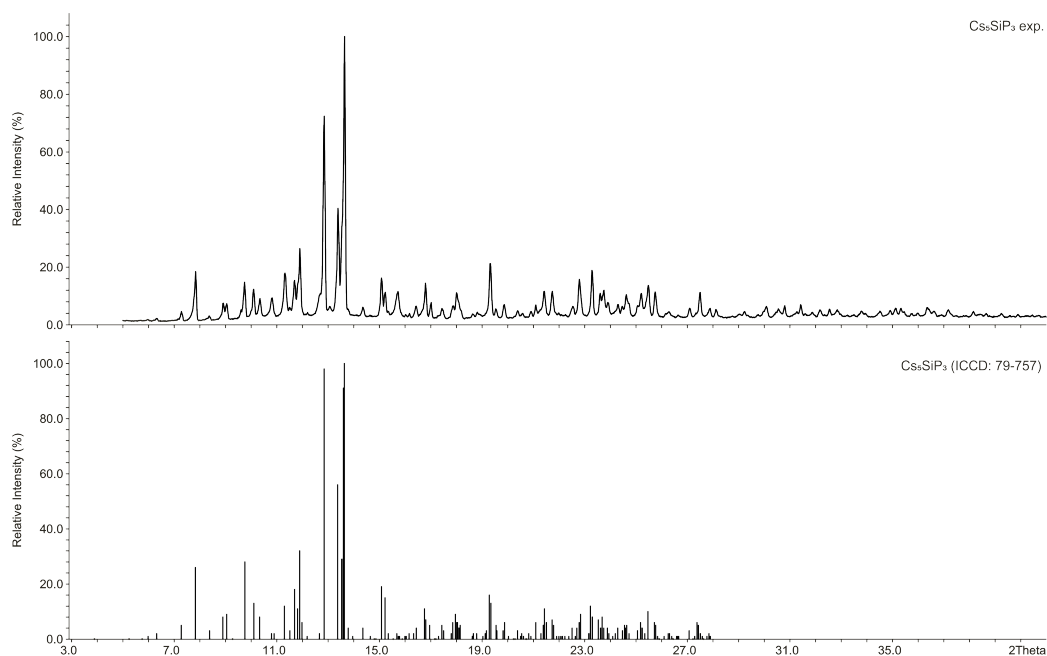


Abbildung 3.17 – Pulverdiffraktogramm der ternären Festkörperphase Cs₅SiP₃: Vergleich des Reflexmusters der dargestellten Festkörperphase Cs₅SiP₃ mit dem in der ICDD (International Centre of Diffraction Data) hinterlegten Peak-File von Cs₅SiP₃.

Tabelle 3.7 – Übersicht über die Zellparameter von Cs_5SiP_3 (Literatur und experimentell).

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
Cs_5SiP_3 (exp.)	14.142(7)	5.970(5)	15.509(20)	1309.3(13)
Cs_5SiP_3 ^[130]	14.144(4)	5.995(2)	15.500(4)	1314.3

Gittervektoren, als auch die Zellvolumina nahezu übereinstimmen, kann angenommen werden, dass das Produkt im Rahmen der Messgenauigkeit phasenrein vorliegt.

3.5 Verwendete Chemikalien

Tabelle 3.8 – Verwendete Chemikalien

Element / Verbindung	Bezugsquelle / Reinheit
Natrium	Merck, Darmstadt / 98 % Aufreinigung durch Seigern
Kalium	Merck, Darmstadt / 98 % Aufreinigung durch Seigern
Rubidium	Darstellung nach Hackspill ^[131] Aufreinigung durch Destillation
Cäsium	Darstellung nach Hackspill ^[131] Aufreinigung durch Destillation
Silicium	ABCR / 99 %
²⁹ Silicium	CHEMGAS, Boulogne-Billancourt / < 99 %
Germanium	ABCR / 99 %
Blei	Sigma Aldrich, Taufkirchen / 99 %
Phosphor, rot	Höchst, Köln
[18]Krone-6	Sigma Aldrich, Taufkirchen / 99 % Aufreinigung durch Sublimation
[2.2.2]-Kryptand	ABCR / 99 %
DB[18]-Krone-6	Sigma Aldrich, Taufkirchen / 99 %
CuMes	Sigma Aldrich, Taufkirchen / 95 %
(PPh ₃) ₂ Ni(CO) ₂	ABCR / 98 %
ZnPh ₂	Sigma Aldrich, Taufkirchen / 92 %
CdPh ₂	Laborbestand
(C ₆ H ₆)Cr(CO) ₃	Sigma Aldrich, Taufkirchen / 98 %
LiCl	Sigma Aldrich, Taufkirchen 99 %
NaCl	VWR Chemicals / 100 %
RbCl	ABCR / 99 %
CsCl	Merck, Darmstadt / reinst
Rb ₄ Sn ₄	Laborbestand ^[69]
Rb ₄ Sn ₉	Laborbestand ^[69]

Teil IV

Strukturchemie von Tetrahedraniden

4 Tetratetreloid-Cluster in Ammoniakaten

Ammoniakate mit Tetratetreloid-Clustern sind in ihrer Anzahl sehr begrenzt. Tabelle 4.1 zeigt eine Übersicht über die bislang bekannten, kristallographisch charakterisierten Solvatkristallstrukturen mit $[E_4]^{x-}$ -Clustern ($x = 4$ für $E = \text{Si} - \text{Pb}$; $x = 3$ für $E = \text{Si}$; $x = 2$ für $E = \text{Ge}$).

Tabelle 4.1 – Übersicht über bislang bekannter, charakterisierter Tetratetreloid-Ammoniakate; die hervorgehobenen Verbindungen werden in dieser Arbeit vorgestellt.

	Anion	Summenformel
Silicium	$[\text{Si}_4]^{3-}$	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Si}_4^{[132]}$
	$[\text{Si}_4]^{4-}$	$\text{K}_{2.8}\text{Rb}_{1.2}\text{Si}_4 \cdot 7\text{NH}_3$ $\text{Rb}_{1.1}\text{Cs}_{2.9}\text{Si}_4 \cdot 7\text{NH}_3^{[133]}$ $\text{Cs}_4\text{Si}_4 \cdot 7\text{NH}_3$
Germanium	$[\text{Ge}_4]^{2-}$	$[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{H}_2\text{Ge}_4] \cdot 3\text{NH}_3$ $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$ / $\text{Ba}_2\text{Cl}_2[\text{H}_2\text{Ge}_4] \cdot 18\text{NH}_3^{[134]}$
	$[\text{Ge}_4]^{4-}$	$\text{Cs}_4\text{Ge}_4 \cdot 9\text{NH}_3$
Zinn	$[\text{Sn}_4]^{4-}$	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4 \cdot 4\text{NH}_3^{[14,17]}$
		$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_9\text{Li}_3[\text{Sn}_4]_3 \cdot 11\text{NH}_3^{[135]}$
		$\text{Na}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Sn}_4^{[134]}$
		$\text{Na}_4\text{Sn}_4 \cdot 11.5\text{NH}_3^{[14][17]}$
		$\text{Na}_4\text{Sn}_4 \cdot 13\text{NH}_3^{[135][136]}$
		$\text{NaRb}_3\text{Sn}_4 \cdot 5\text{NH}_3^{[69]}$
		$\text{K}_4\text{Sn}_4 \cdot 8\text{NH}_3^{[135]}$
		$\text{K}_{1.7}\text{Rb}_{2.3}\text{Sn}_4 \cdot 5\text{NH}_3^{[69]}$
Blei	$[\text{Pb}_4]^{4-}$	$\text{Rb}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3^{[118]}$
		$\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3^{[118]}$
		$\text{K}_{0.8}\text{Rb}_{3.2}\text{Pb}_4 \cdot 5.1\text{NH}_3$ $\text{Rb}_4\text{Pb}_4 \cdot 2\text{NH}_3^{[118]}$ $\text{Cs}_4\text{Pb}_4 \cdot 5\text{NH}_3$

Tetratetreloide stellen die kleinsten negativ geladenen Zintl-Anionen für Gruppe 14 Elemente (Si - Pb) dar. $[E_4]^{4-}$ -Anionen sind elektronenpräzise tetraedrische Cluster, die idealerweise T_d -

Symmetrie besitzen, und isostrukturell zu neutralen Tetraedern der 15. Gruppe, wie weißer Phosphor P_4 , sind. Aufgrund der hohen Ladung pro Atom waren sie lange Zeit nur aus Festkörperphasen A_4E_4 ($A = Na - Cs$; $E = Si - Pb$) bekannt.^[20-27,29,128,137,138] *Fleischmann* gelang es, die erste Solvatkristallstruktur mit einem $[E_4]^{4-}$ -Cluster ($E = Sn$) zu isolieren und kristallographisch zu charakterisieren.^[135] Erstmals konnte gezeigt werden, dass diese tetraedrischen Cluster auch aus Lösung durch direkte Reduktion der Elemente kristallisiert werden können. Im Fall von Zinn sind nahezu alle Solvatkristallstrukturen, die in Tabelle 4.1 aufgelistet sind, durch direkte Reduktion der Elemente zugänglich. *Fässler et al.* konnten mit $Na_4Sn_4 \cdot 13NH_3$,^[136] *Brandl* mit $Rb_4Pb_4 \cdot 2NH_3$ ^[118,139] zeigen, dass Ammoniakate dieser Elemente auch durch Solvation binärer Phasen A_4E_4 in flüssigem Ammoniak auskristallisiert werden können. Für die Elemente Silicium und Germanium war bis dato die Synthese und Charakterisierung reiner Solvatkristallstrukturen mit $[E_4]^{4-}$ -Clustern nicht möglich, auch wenn NMR-spektroskopische Untersuchungen Hinweise auf das Vorliegen der hochgeladene Silicid-Spezies $[Si_4]^{4-}$ in flüssigem Ammoniak lieferten. In diesem Zusammenhang erwies sich [2.2.2]Kryptand als wichtiger Zusatz zur Stabilisierung dieser Anionen in Lösung.^[70]

Neben den vierfach negativ geladenen Tetrahydraniden wird auch über Cluster berichtet die eine Ladung von -3 beziehungsweise -2 aufweisen.^[132,134] Mit $[Li(NH_3)_4]_3Si_4$ konnte *Härtl* ein Ammoniakat isolieren und charakterisieren, das als anionische Einheit einen Siliciumtetraeder mit einer dreifach negativen Ladung enthielt.^[132] *Corbett et al.* berichteten in einer Publikation über die Charakterisierung zweier Verbindungen mit der Zusammensetzung $[K([2.2.2]crypt)]_2Sn_4$ ·en beziehungsweise $(K[2.2.2]crypt)_2Ge_4$. Das Anion beider Verbindungen stellte jeweils ein $[E_4]^{2-}$ -Cluster ($E = Ge, Sn$) dar.^[140] Im Fall von $[Sn_4]^{2-}$, welches von *Rudolph et al.* aufgrund von NMR-Messungen unter Vorbehalt vorhergesagt wurde,^[141] musste Corbett nach etwa einem Jahr die Interpretation des Anions revidieren, da tatsächlich der heteroatomare Cluster $[Sn_2Bi_2]^{2-}$ als anionische Einheit vorlag.^[142] Für die Germanidverbindung war aufgrund der starken Fehlordnung des Anions die exakte Gestalt des Clusters nicht bestimmbar.

Mit der Ladung der Cluster ändert sich auch deren Gestalt. Sowohl der dreifach als auch das zweifach negativ geladene Käfiganion zeigen eine Verzerrung weg von der idealen T_d -Symmetrie hin zur D_2 -Symmetrie. Dies steht deutlich im Widerspruch mit der von *Li et al.* vorhergesagten Butterfly-Gestalt, die für die $[Ge_4]^{2-}$ -Cluster mittels theoretischer Rechnungen bestimmt wurden.^[143,144]

Es ist aber nicht auszuschließen, dass anstelle der oxidierten Spezies $[Si_4]^{3-}$ und $[Ge_4]^{2-}$, protonierte Käfiganionen $[HSi_4]^{3-}$ und $[H_2Ge_4]^{2-}$ vorliegen. *Fässler et al.* gelang kürzlich die Synthese der Germanidverbindung $[K([18]Krone-6)][(Rb[18]Krone-6)]_2[HGe_4ZnPh_2] \cdot 8NH_3$. Der Germaniumcluster $[Ge_4]^{4-}$ liegt protoniert vor. Entgegen der Erwartung ist das Wasserstoffatom hier nicht terminal an ein Eckatom, sondern verbrückend an zwei Germaniumatome unter Bildung einer Dreizentrenbindung gebunden.^[145]

Neben Ammoniakaten mit einem Clusteranion sind Verbindungen bekannt, die eine weitere anionische Komponente wie Amid- und/ oder Hydroxidionen enthalten. Beispiele für diese Verbindungsklasse sind $K_6Sn_4(OH)_2 \cdot 2NH_3$,^[146] $K_{4.5}Sn_4(OH)_{0.5} \cdot 1.75NH_3$ ^[14] oder $K_7Sn_4(NH_2)(OH)_2 \cdot 10\frac{2}{3}NH_3$.^[69] Diese Verbindungen können ebenfalls aus Solvatations- oder direkten Reduktionsexperimenten mit Zugabe von tert-Butanolat-Salzen oder Reduktionsmitteln wie Ph_3SnCl erhalten werden. Zudem führt eine Verunreinigung des Lösungsmittels oder der eingesetzten Produkte mit Wasser ebenfalls zur Bildung von Hydroxid-Verbindungen.^[14]

4.1 Silicide

4.1.1 $K_{2.8}Rb_{1.2}Si_4 \cdot 7NH_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung $K_{2.8}Rb_{1.2}Si_4 \cdot 7NH_3$ konnte durch Extraktion von $K_6Rb_6Si_{17}$ (0.030 g, 0.025 mmol) in flüssigem Ammoniak in Anwesenheit von [18]Krone-6 (0.016 g, 0.061 mmol), [2.2.2]Kryptand (0.014 g, 0.037 mmol) und dem Übergangsmetallkomplex Bis(triphenylphosphin)dicarbonylnickel(0) $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2$ (0.016 g, 0.025 mmol) dargestellt werden. Aus Tabelle 4.2 können die gesammelten Daten zur Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung entnommen werden. Die Verbindung wurde in der *Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie* veröffentlicht und ist bei der *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) mit der Nummer 431658 hinterlegt.^[35]

Tabelle 4.2 – Kristallographische Daten zu $K_{2.8}Rb_{1.2}Si_4 \cdot 7NH_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$H_{21}K_{2.75}N_7Rb_{1.25}Si_4$		
Formelmasse / $g\ mol^{-1}$	445.90	$\rho / g\ cm^{-3}$	1.617
Kristallfarbe, Kristallform	dunkelrot, Block	T / K	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.043 × 0.08 × 0.197	μ / mm^{-1}	4.233
Kristallsystem	orthorhombisch	gemessene Reflexe	34790
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)	unabhängige Reflexe	3343
$a / \text{Å}$	12.4851(3)	2Θ -Bereich / °	5.794– 50.698
$b / \text{Å}$	13.1625(4)	Absorptionskorrektur	numerisch
$c / \text{Å}$	22.2970(6)	T_{min}, T_{max}	0.578, 0.860
$\alpha / ^\circ$	90	R_{int}	7.15%
$\beta / ^\circ$	90	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	4.59%, 6.97%
$\gamma / ^\circ$	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	3.11%, 6.42%
$V / \text{Å}^3$	3664.17(17)	Parameter/Restraints	183/42
Z	8	Goof	1.037
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.71
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	MoK $_{\alpha}$, 0.71073	Restelektronendichte / $e\ \text{Å}^{-3}$	0.46/−0.42

Im reziproken Raum zeigten sich Hinweise auf zwei Zwillingskomponenten. Aufgrund der geringen Anzahl an überlappenden Reflexen wurde nur die Hauptzwillingskomponente für die Strukturlösung in Betracht gezogen. Als Edukt wurde eine gemischt kationische Festkörperphase verwendet, wodurch die Alkalimetallpositionen auf Mischbesetzung untersucht wurden. Die allgemeinen Alkalimetalllagen konnten mit Kalium und Rubidium in Mischbesetzung und Einführung eines EADP (= equal anisotropic displacement parameter)- und EXYZ (= equal

XYZ coordinates)-Constraints verfeinert werden. Die mischbesetzten Kationenposition, die auf speziellen Lagen lokalisiert waren, wurden gesplittet (unterschiedliche x-, y- und z-Koordinaten) und mit einem SIMU-Restraint verfeinert. Die meisten Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten als Maxima der Differenzfourierkarte entnommen werden. Die restlichen Wasserstoffatome wurden in geometrisch sinnvollen Positionen konstruiert. Dafür wurde angenommen, dass das freie Elektronenpaar des entsprechenden Stickstoffatoms in Richtung des nächsten Kations zeigt. Für den Fall, dass sich mehrere Kationen in unmittelbarer Umgebung befanden, wurde in der Mitte dieser ein Dummy-Atom gesetzt. Es wurde eine Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem Dummy-Atom generiert, die Positionen der Wasserstoffatome mit dem AFIX137-Befehl konstruiert und die Auslenkungsparameter sowie ihre Koordinaten festgehalten.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung setzt sich zusammen aus einem kristallographisch unabhängigen $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Cluster, fünf K/Rb-Atomen und sieben Ammoniakmolekülen.

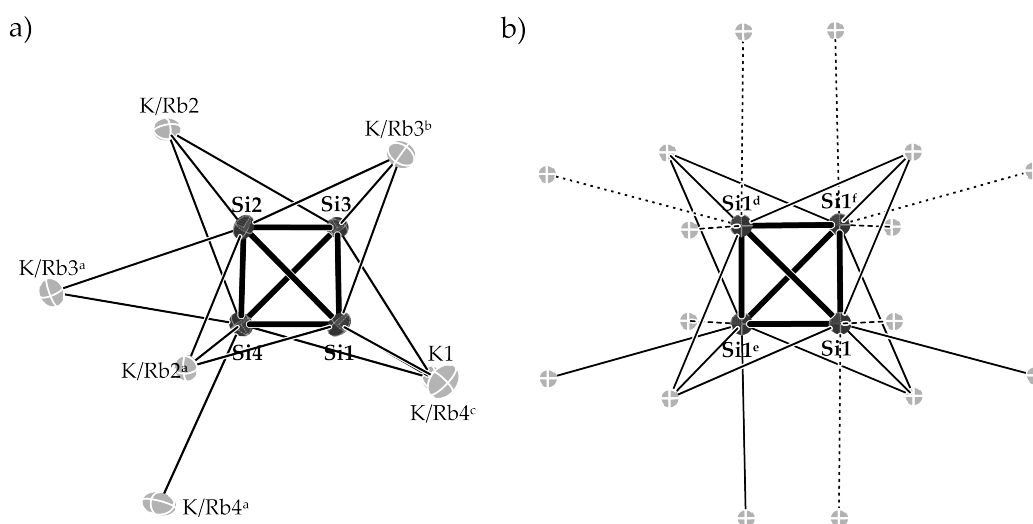


Abbildung 4.1 – Kationenkoordinationsphäre der $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Cluster in a) der Ammoniakatverbindung $\text{K}_{2.8}\text{Rb}_{1.2}\text{Si}_4 \cdot 7 \text{NH}_3$ und in b) der Festkörperstruktur KSi ; Die Si-Si-Abstände in $[\text{Si}_4]^{4-}$ betragen für $\text{Si1-Si2} = 2.4032(11) \text{ \AA}$; $\text{Si1-Si3} = 2.4255(11) \text{ \AA}$; $\text{Si1-Si4} = 2.4295(11) \text{ \AA}$; $\text{Si2-Si3} = 2.4074(11) \text{ \AA}$; $\text{Si2-Si4} = 2.4329(12) \text{ \AA}$; $\text{Si3-Si4} = 2.4129(11) \text{ \AA}$; die gebrochenen A-Si-Bindungen sind gestrichelt dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Während K/Rb1 und K/Rb5 spezielle Lagen (4a und 4b: Inversionszentrum) besetzen, belegen K/Rb2, K/Rb3 und K/Rb4 die allgemeine Lage (8c) der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$. Die Kationen auf den speziellen Lagen weisen entsprechend der Lagesymmetrie einen Besetzungsfaktor von 0.5 auf.

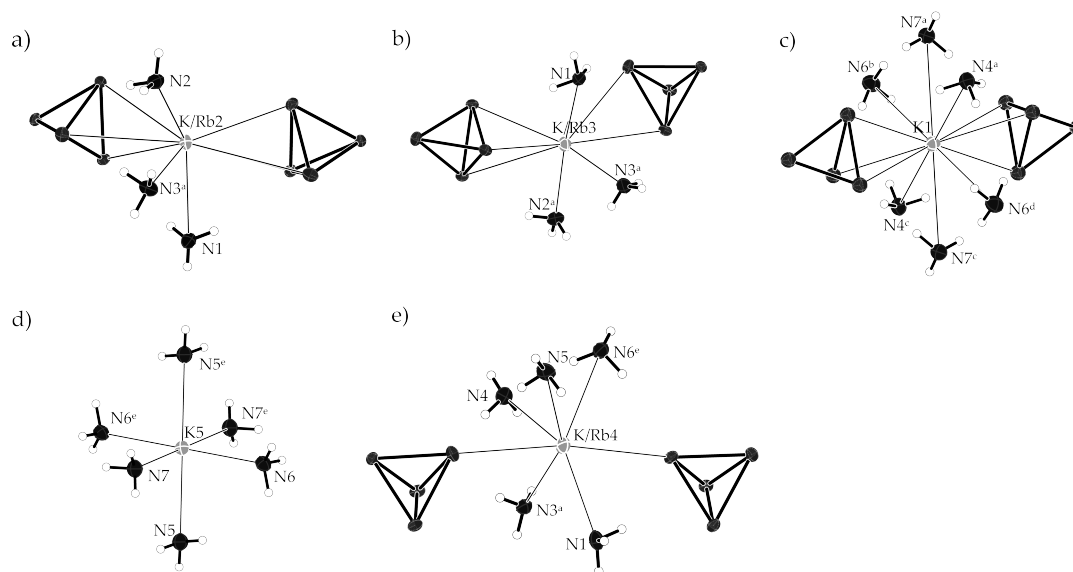


Abbildung 4.2 – $K_{2.8}Rb_{1.2}Si_4 \cdot 7NH_3$: Koordinationssphären der fünf Kationen. Kalium und Rubidium teilen sich in a)-d) die gleiche Alkalimetallposition im Verhältnis 0.849(2):0.151 und in e) im Verhältnis 0.204:0.796(3). Für die Kationen in c) und d) wurden Splitpositionen eingeführt. Die gesplitteten Rubidiumkationen werden übersichtshalber nicht dargestellt; die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die anionische Einheit wird repräsentiert von einem Tetrasilicidtetraanion, dessen Koordinationssphäre von insgesamt sieben Kationen in Abständen von $d(K-Si) = 3.3077(8) - 3.6652(9) \text{ \AA}$, $d(K/Rb-Si) = 3.3456(9) - 4.0174(10) \text{ \AA}$ und $d(Rb-Si) = 3.32(4) - 3.89(3) \text{ \AA}$ aufgebaut wird. Die Kationen überkappen dabei Ecken, Kanten und Flächen der Cluster (Abbildung 4.1). Im Vergleich zu den Clustern in den Festkörperstrukturen, die von insgesamt 16 Kationen koordiniert werden, ist die Anzahl direkter Anionen-Kationen-Kontakte aufgrund der Einlagerung von Ammoniakmolekülen deutlich reduziert. In Abbildung 4.1 sind die gebrochenen Anion-Kation-Kontakte durch gestrichelte Linien markiert. Die Si-Si-Bindungsabstände variieren zwischen $2.4032(11) - 2.4329(11) \text{ \AA}$ und liegen im charakteristischen Bereich bereits diskutierter Si-Si-Bindungslängen ($\bar{d}(Si-Si) = 2.43 \text{ \AA}$).^[20] Die einzelnen Si-Si-Bindungs-längen können aus der Bildunterschrift der Abbildung 4.1 entnommen werden. Mit Si-Si-Si-Bindungswinkeln zwischen $59.61(3) - 60.55(3)^\circ$ weist der $[Si_4]^{4-}$ -Cluster nahezu ideale Tetraedersymmetrie T_d auf. Aufgrund der verwendeten gemischt kationischen Eduktphase zeigen alle Alkalimetallpositionen eine Mischbesetzung, was eine Untersuchung der Koordinationspräferenz der beiden Alkalimetalle Kalium und Rubidium ermöglicht. Abbildung 4.2 zeigt die unterschiedlichen Koordinationssphären der Kationen. Vier der fünf Kationen zeigen nahezu die gleiche Mischbesetzung der Alkalimetallpositionen im Verhältnis 0.849(2) : 0.151 bezüglich Kalium. Die mischbesetzten Kationen K/Rb2 und K/Rb3 und das Kation mit der Splitposition K1 koordinieren η^2 - und η^3 -artig

an jeweils zwei $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Clustern und zeigen zusätzlich Kontakte zu drei beziehungsweise sechs Ammoniakmolekülen. Das zweite Kation K5 mit einer Splitposition bildet einen homoleptischen Amminkomplex, wobei insgesamt sechs Ammoniakmoleküle das Kation in einer verzerrt oktaedrischen Anordnung koordinieren (Abbildung 4.2 d)). Die Koordinationssphäre des Kations mit einem höheren Gehalt an Rubidium K/Rb4 (0.204:0.796(3)) wird aus direkten Anion-Kation- und Kation- NH_3 -Kontakten aufgebaut. Im Gegensatz zu K/Rb2, K/Rb3 und K1 koordiniert das Kation nicht an Kanten oder Flächen der $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Cluster, sondern nur an Ecken (Abbildung 4.2 e)). Insgesamt kann eine geringe Koordinationspräferenz beobachtet werden. Während die Alkalimetallpositionen mit einem größeren Anteil an Kalium bevorzugt an Flächen und Kanten der Siliciumtetraeder koordinieren, bevorzugen die mit einem größeren Anteil an Rubidium die Koordination an Ecken.

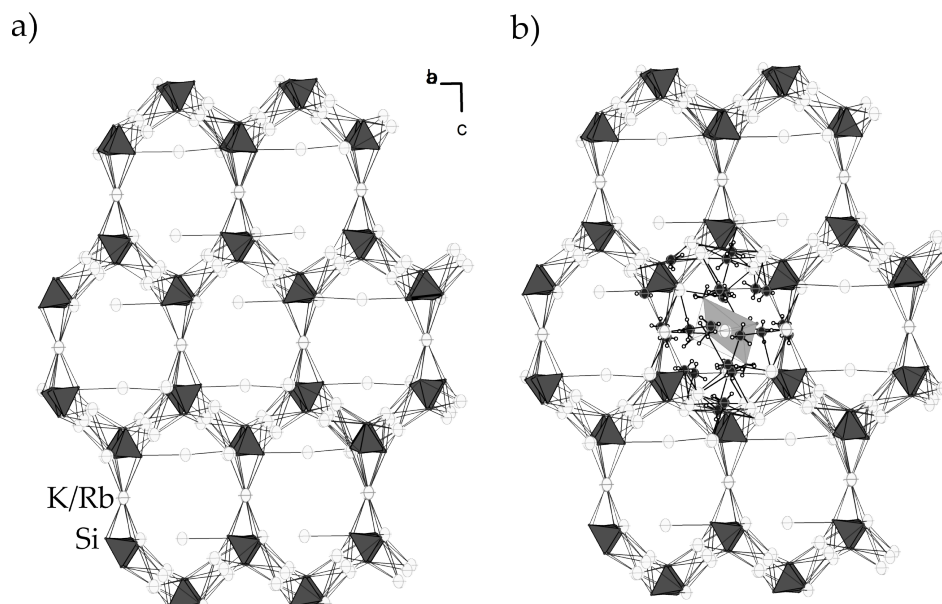


Abbildung 4.3 – $\text{K}_{2,8}\text{Rb}_{1,2}\text{Si}_4 \cdot 7\text{NH}_3$: kanalartige Hohlräume gebildet durch Kation-Anion-Wechselwirkungen: a) die Ammoniakmoleküle und homoleptischen Amminkomplexe sind nicht abgebildet; die Kationen sind isotrop dargestellt; b) Kanalgerüst mit Ammoniakmolekülen und homoleptischen Amminkomplexen in der Mitte (Ausschnitt); Kationen und N-Atome sind isotrop dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die mittleren Abstände (\bar{d}) der Kation- NH_3 -Kontakte liegen für Kalium mit $\bar{d}(\text{K}^+-\text{NH}_3) = 3.097 \text{ \AA}$ im typischen Bereich für derartige Wechselwirkungen sind aber im Vergleich zu $(\text{K/Rb})^+-\text{NH}_3$ -Kontakten mit $\bar{d}((\text{K/Rb})^+-\text{NH}_3) = 3.117 \text{ \AA}$ und Rb^+-NH_3 -Kontakten mit $\bar{d}(\text{Rb}^+-\text{NH}_3) = 3.155 \text{ \AA}$ stark verkürzt, was auf stärkere Ion-Dipol-Wechselwirkungen gemäß des HSAB-Prinzips zurückzuführen sind.^[147]

In Abbildung 4.3 ist ein Ausschnitt aus der Struktur von $\text{K}_{2,8}\text{Rb}_{1,2}\text{Si}_4 \cdot 7\text{NH}_3$ gezeigt. Wech-

selwirkungen zwischen den $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Clustern und den Kationen $\text{K}1$, $\text{K}/\text{Rb}2$, $\text{K}/\text{Rb}3$ und $\text{K}/\text{Rb}4$ führen zur Ausbildung kanalartiger Hohlräume, in denen die Ammoniakmoleküle und die homoleptischen Amminkomplexe $[\text{K}(\text{NH}_3)_6]^+$ lokalisiert sind.

4.1.2 $\text{Cs}_4\text{Si}_4 \cdot 7 \text{NH}_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Darstellung von $\text{Cs}_4\text{Si}_4 \cdot 7 \text{NH}_3$ erfolgte aus der Umsetzung der Festkörperverbindung $\text{Cs}_{12}\text{Si}_{17}$ (0.050 g, 0.025 mmol), [2.2.2]Kryptand (0.019 g, 0.049 mmol) und Dicyclohexano[18]Krone-6 (0.009 g, 0.025 mmol) in etwa 15 ml flüssigem Ammoniak. Die äußerst lange Kristallisationszeit von zwei Jahren zeigt, dass die hochgeladenen Silicidtetraeder über einen großen Zeitraum in dem protischen Medium flüssiges Ammoniak stabil sind und entgegen der Annahme nicht sofort zur neunatomigen Spezies $[\text{Si}_9]^{4-}$ oxidiert werden. In der Tabelle sind die Informationen zur Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung aufgelistet. $\text{Cs}_4\text{Si}_4 \cdot 7 \text{NH}_3$ wurde in *Crystals* veröffentlicht und ist bei der *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) mit der Nummer 434176 hinterlegt.^[17]

Tabelle 4.3 – Kristallographische Daten zu $\text{Cs}_4\text{Si}_4 \cdot 7 \text{NH}_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{Cs}_4\text{H}_{21}\text{N}_7\text{Si}_4$		
Formelmasse / g mol^{-1}	763.24	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	2.490
Kristallfarbe, Kristallform	dunkelrot, Prisma	T / K	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.07 × 0.101 × 0.15	μ / mm^{-1}	7.331
Kristallsystem	triklin	gemessene Reflexe	26514
Raumgruppe	$P \bar{1}$ (Nr. 2)	unabhängige Reflexe	7197
$a / \text{Å}$	12.3117(6)	2Θ -Bereich / °	6.3- 50.146
$b / \text{Å}$	13.0731(7)	Absorptionskorrektur	numerisch
$c / \text{Å}$	13.5149(7)	T_{\min}, T_{\max}	0.715, 0.930
$\alpha / ^\circ$	85.067(4)	R_{int}	3.43%
$\beta / ^\circ$	73.052(4)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	3.65%, 7.80%
$\gamma / ^\circ$	78.183(4)	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	3.04%, 7.47%
$V / \text{Å}^3$	2035.88(19)	Parameter/Restraints	377/30
Z	4	Goof	1.038
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	100.00
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	MoK_α , 0.71073	Restelektronendichte / e Å^{-3}	2.00/−2.22

Die meisten Wasserstoffatome konnten als Maxima der Differenzfourierkarte entnommen oder in geometrisch sinnvollen Positionen konstruiert werden. Die Auslenkungsparameter und die Koordinaten wurden festgehalten. Für die Positionen der Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle

N3, N6 und N8 war aufgrund zahlreicher Cs-NH₃-Kontakte keine Vorzugsrichtung erkennbar, weshalb auf deren Konstruktion verzichtet wurde.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung setzt sich zusammen aus zwei kristallographisch unabhängigen [Si₄]⁴⁻-Clustern, acht Cäsiumatomen und 14 Ammoniakmolekülen. Alle Atome befinden sich auf allgemeiner Lage (2i) der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$.

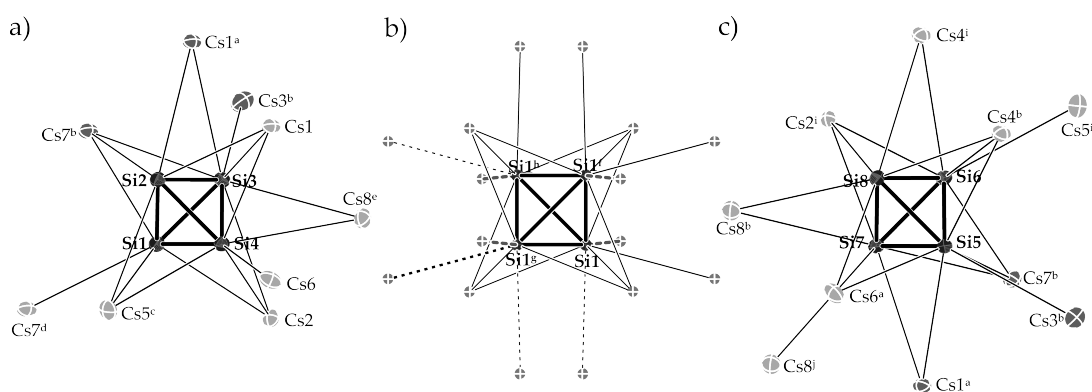


Abbildung 4.4 – Vergleich der koordinativen Umgebung der zwei kristallographisch unabhängigen [Si₄]⁴⁻-Cluster (1+2) (a, c; dunkelgraue Cs⁺-Atome koordinieren an beide Cluster) und des [Si₄]⁴⁻-Käfiganions der Festkörperstruktur CsSi (b); Die gebrochenen Kation-Anion-Bindungen werden durch gestrichelte Linien dargestellt (schwarze Linien: Bindungsbruch im Vergleich zu [Si₄]⁴⁻ (1; a); graue Linien: Bindungsbrüche beider [Si₄]⁴⁻-Cluster (1+2); dicke, schwarze Linien: Bindungsbruch im Vergleich zu [Si₄]⁴⁻ (2; c); Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Abbildung 4.4 zeigt die koordinative Umgebung der [Si₄]⁴⁻-Cluster der hier diskutierten Verbindung Cs₄Si₄ · 7 NH₃ und der Festkörperstruktur CsSi. [Si₄]⁴⁻ (1) wird insgesamt von neun, [Si₄]⁴⁻ (2) von elf Cs-Kationen umgeben, die Ecken, Kanten und Flächen der Cluster in Abständen zwischen $d(\text{Cs-Si}) = 3.559(2)$ und $4.651(3)$ Å überspannen. Verglichen mit der Koordinationszahl des [Si₄]⁴⁻-Clusters der Festkörperverbindung CsSi, die sich auf 16 beläuft, wird die Anzahl an direkten Anion-Kation-Kontakten aufgrund der Einlagerung von Ammoniakmolekülen in die Struktur deutlich reduziert.

Die Si-Si-Atomabstände liegen zwischen $d(\text{Si-Si}) = 2.400(2)$ und $2.443(2)$ Å. Die Si-Si-Si-Bindungs-winkel für Cluster 1 betragen zwischen $60.011(4)$ und $60.454(4)$ °, für Cluster 2 zwischen $59.203(4)$ und $61.163(4)$ °. Für beide Käfiganionen kann angenähert T_d -Symmetrie angenommen werden. Die vielen stabilisierenden Anion-Kation-Kontakte bedingen, dass Tetraeder in Ammoniakaten nahezu keine Lagefehlordnung zeigen, da jegliche Art von Rotation der Käfige dadurch verhindert wird.

Die Ladungskompensation erfolgt durch acht kristallographisch unabhängige Cäsium-Kationen, die in zwei unterschiedlichen Koordinationsformen auftreten (Abbildung 4.5).

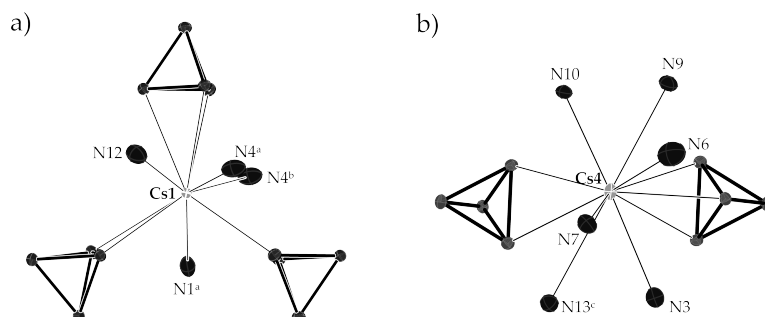


Abbildung 4.5 – Kationenkoordination von a) Cs1, als Repräsentant für Cs5, Cs7 und Cs8; b) Cs4 als Repräsentant für Cs2, Cs3 und Cs6; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Cs1 und Cs2 dienen als Repräsentanten für die nicht abgebildeten Kationen. Sie variieren lediglich in der Art der Koordination an die Cluster (Ecken, Kanten, Flächen) und in der Anzahl koordinierender Ammoniakmoleküle. Die Koordinationssphäre von Cs1, Cs5, Cs7 und Cs8 wird jeweils von drei $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Käfigen aufgebaut, die trigonal um das Kation angeordnet sind (Abbildung 4.5 a)). Cs2, Cs3, Cs4 und Cs6 hingegen koordinieren jeweils an zwei $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Cluster (Abbildung 4.5 b)). Zusätzlich wird die Koordinationssphäre der Kationen von vier bis neun Ammoniakmolekülen abgesättigt. Die Cäsium- NH_3 -Abstände ergeben sich zu $d(\text{Cs-N}) = 3.2182(8)$ bis $4.5119(9)$ Å. Sie liegen damit im typischen Bereich derartiger Wechselwirkungen.^[118]

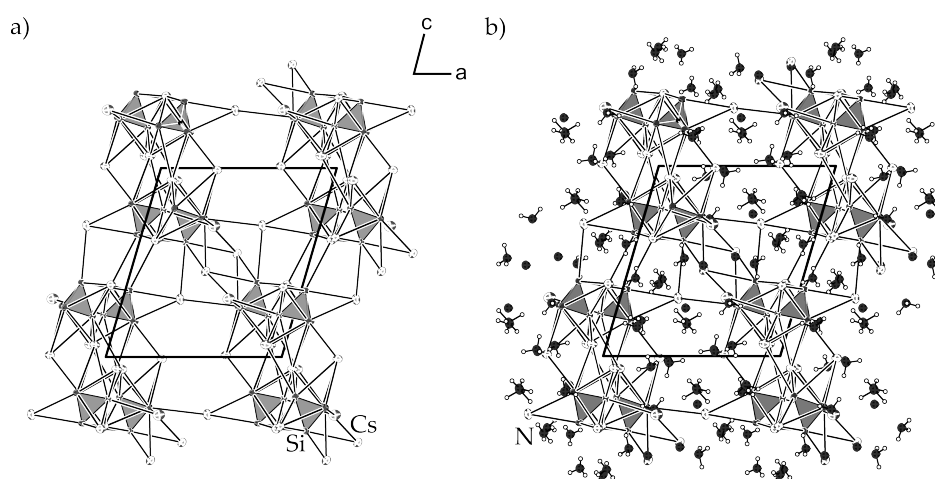


Abbildung 4.6 – $\text{Cs}_4\text{Si}_4 \cdot 7\text{NH}_3$: Wellenförmige Cs^+ - $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Stränge, die parallel zur kristallographischen c -Achse verlaufen; a) Ausschnitt ohne Ammoniakmoleküle; b) Ausschnitt mit Ammoniakmolekülen; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Abbildung 4.6 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur $\text{Cs}_4\text{Si}_4 \cdot 7\text{NH}_3$. Insgesamt führen die Kation-Anion-Wechselwirkungen zur Ausbildung zweidimensionaler, wellenförmiger Stränge, die parallel zur kristallographischen *b*- und *c*-Achse verlaufen (Abbildung 4.6). Die Ammoniakmoleküle sind zwischen den Strängen lokalisiert.

4.1.3 Kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen an Tetrasiliciden

Siliciumbasierte Materialien spielen aktuell eine sehr große Rolle in der Technologie.^[148–150] Folglich ist die Grundlagenforschung im Bereich der Silicium Hauptgruppenchemie von großer Wichtigkeit. Der Fokus hierbei liegt auf der Erweiterung des Verständnisses für das Solvationsverhalten ligandenfreier Siliciumcluster. Über das Verhalten dieser Polyanionen in Lösung ist äußerst wenig bekannt, was die Entwicklung einer fundierten Lösungsschemie unabdingbar macht.^[70]

Kürzlich konnte der experimentelle Beweis für das Vorliegen der hochgeladene Silicid-Spezies $[\text{Si}_4]^{4-}$ in flüssigem Ammoniak mit Hilfe NMR-spektroskopischer Untersuchungen erbracht werden. Als Probe diente eine zu 20 % mit ^{29}Si angereicherte Festkörperphase $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$, die zusammen mit [2.2.2]Kryptand in flüssigem Ammoniak extrahiert wurde. [2.2.2]Kryptand erwies sich dabei als wichtiger Zusatz für hochgeladene Spezies aufgrund seiner stabilisierenden und löslichkeitssteigernden Wirkung.^[70]

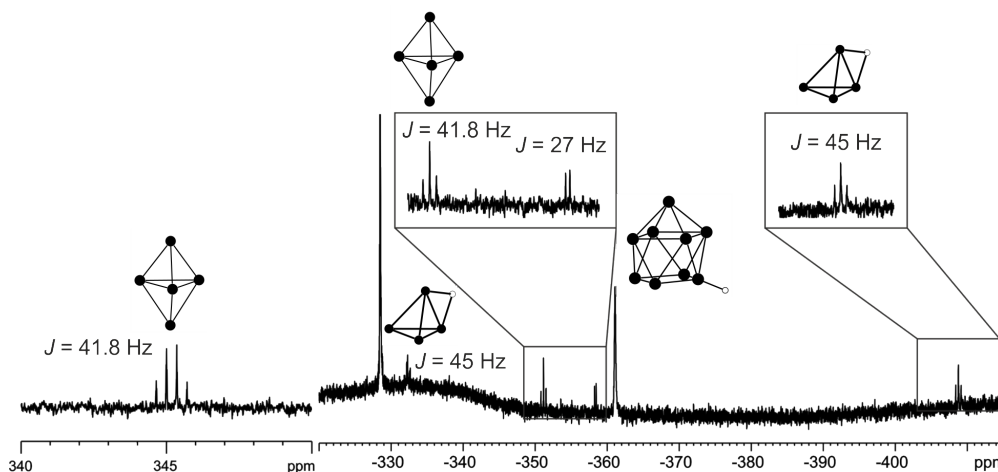


Abbildung 4.7 – ^{29}Si -NMR-Spektrum: Übersicht über die erhaltenen Signale und die bisher zugeordneten Käfige.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden, in Kooperation mit dem Arbeitskreis Gschwind (Universität Regensburg), NMR-spektroskopische Studien an Lösungen aus einer zu 100 % mit ^{29}Si angereicherten Festkörperphase $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ (0.013 g, 0.004 mmol) und [2.2.2]Kryptand (1:2) in flüssigem Ammoniak durchgeführt. *F. Hastreiter* (Arbeitskreis Gschwind) war für

die NMR-Messungen und für die Auswertung dieser zuständig. *J. Hioe* (Arbeitskreis Gschwind) führte die theoretischen Rechnungen durch. Die Abbildungen wurden von *F. Hastreiter* und *J. Hioe* angefertigt. Mein Beitrag lag in der Probenpräparation. Die Ergebnisse wurden gemeinsam und mit großer Unterstützung von *S. Gärtner* interpretiert. Aus der Kooperation resultierte unter anderem die Zuschrift *Elusive Zintl Ions $[\mu\text{-HSi}_4]^{3-}$ and $[\text{Si}_5]^{2-}$ in Liquid Ammonia: Protonation States, Sites, and Bonding Situation Evaluated by NMR and Theory*, die in der Fachzeitschrift *Angewandte Chemie* veröffentlicht wurde.^[151]

Abbildung 4.7 zeigt ein ^{29}Si -NMR-Spektrum, das im Rahmen der Kooperation erhalten werden konnte. Die Signale sind den einzelnen Käfigen zugeordnet. In diesem Abschnitt wird ausschließlich die Zuordnung des protonierten Tetrahedranids $[\text{HSi}_4]^{3-}$ diskutiert.

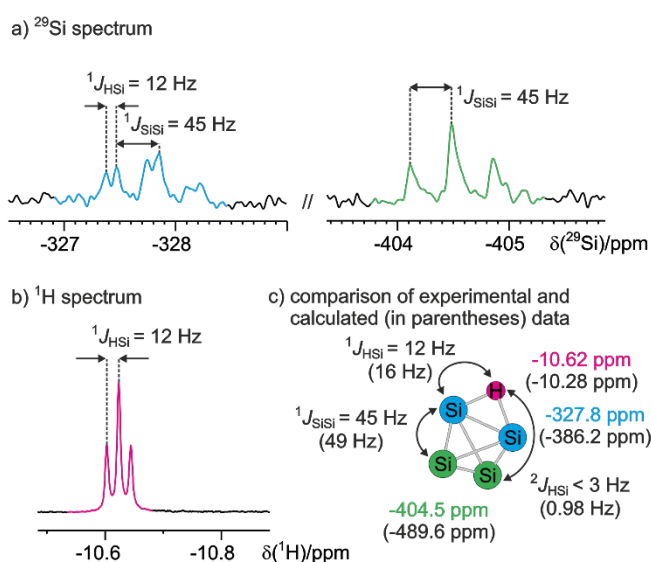


Abbildung 4.8 – ^{29}Si -Spektrum von $\text{K}_6\text{Rb}_6(^{29}\text{Si})_{17}$ bei 233 K; a) ^{29}Si -Signale der beiden protonierten (blau) und der unprotonierten (grün) Siliciumatome; Beide Signale zeigen eine Triplet-Feinaufspaltung mit einer $^1J_{^{29}\text{Si},^{29}\text{Si}}$ -Kopplungskonstanten von 45 Hz. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung $\delta = -327.8$ ppm zeigt zusätzlich eine skalare Kopplung mit $^1J_{^{29}\text{Si},^1\text{H}} = 12$ Hz zum ^1H -Signal bei -10.61 ppm (b); c) Übersicht über die experimentel erhaltenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Die theoretisch berechneten Werte sind zum Vergleich in Klammern dargestellt; Abbildung entnommen aus Ref.^[151].

Die Signale bei $\delta = -327.8$ ppm ($^1J_{^{29}\text{Si},^{29}\text{Si}} = 45$ Hz) und $\delta = -404.5$ ppm ($^1J_{^{29}\text{Si},^{29}\text{Si}} = 45$ Hz) wurden dem $[\text{HSi}_4]^{3-}$ -Cluster zugeordnet (Abbildung 4.8). Sie weisen beide eine Triplet-Feinaufspaltung auf, die aus einer skalaren Si-Si-Kopplung resultiert. Anhand der Kopplungsmuster lässt sich ein $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Cluster mit C_{2v} -Symmetrie ableiten. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -327.8$ ppm zeigt zusätzlich eine Dublett-Feinaufspaltung, die von einer skalaren Kopplung zu einem Wasserstoffatom ($^1J_{^{29}\text{Si},^1\text{H}} = 12$ Hz) stammt. Dies spricht für das

Vorliegen einer protonierten $[\text{HSi}_4]^{3-}$ -Spezies. Mit Hilfe von 2D-HMQC-(Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation)-Experimenten wurde dieses Ergebnis bekräftigt (Abbildung 4.9).

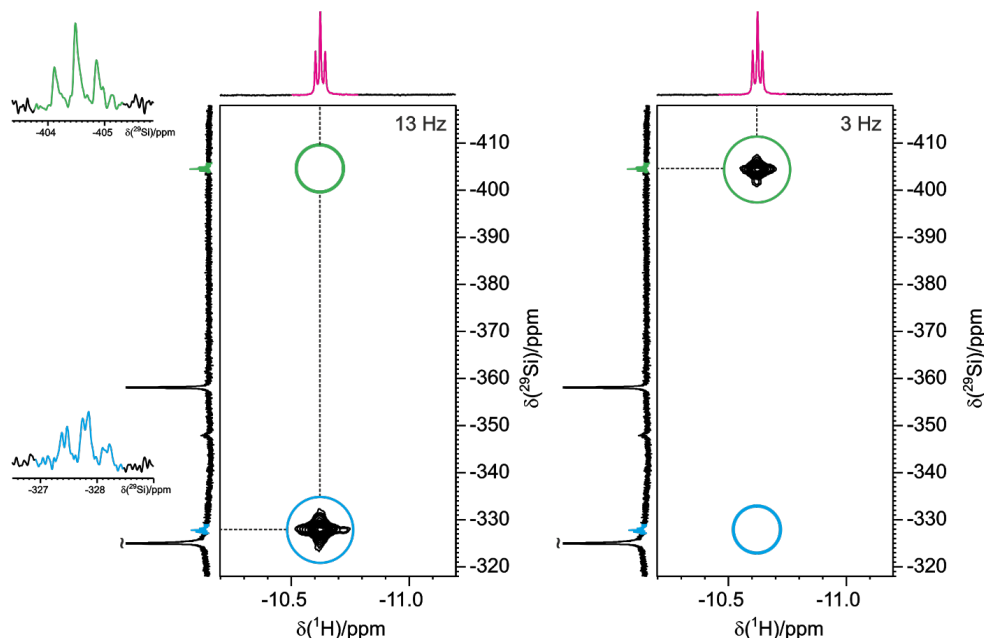


Abbildung 4.9 – ^1H - ^{29}Si -HMQC-Spektrum von $\text{K}_6\text{Rb}_6(^{29}\text{Si})_{17}$ bei 203 K mit einer Kopplungskonstanten $^1J_{^{29}\text{Si},1\text{H}}$ von 13 und 3 Hz. Abbildung entnommen aus Ref.^[151].

Das korrespondierende ^1H -NMR-Signal ist mit $\delta = -10.6$ ppm stark hochfeldverschoben. Aufgrund der skalaren Kopplung zu zwei Siliciumatomen kann hier ebenfalls eine Triplettaufspaltung ($^1J_{^{29}\text{Si},1\text{H}} = 12$ Hz) beobachtet werden (Abbildung 4.8 b)). Die äußerst geringe Kopplungskonstante $J_{^{29}\text{Si},1\text{H}}$ von 12 Hz sowie die Triplet-Feinaufspaltung sprechen für ein verbrückendes Wasserstoffatom. Zudem lässt die starke Hochfeldverschiebung des Signals im ^1H -NMR-Spektrum einen hydridischen Charakter für das Wasserstoffatom vermuten.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen liefern Hinweise darauf, dass der $[\text{HSi}_4]^{3-}$ -Cluster starr auf der NMR-Zeitskala vorliegt. Dafür sprechen zum einen die spezifischen Kreuzsignale, die bei ^1H - ^{29}Si -HMQC-Experimenten nur bei entsprechenden skalaren Kopplungen beobachtet werden konnten, siehe Abbildung 4.9, und zum anderen die theoretisch berechneten Werte für die relativen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (siehe dazu Abbildung 4.8 c)). Die experimentell erhaltenen Werte stimmen mit den theoretisch berechneten sehr gut überein.

Mit Hilfe theoretischer Rechnungen wurde sowohl die Triebkraft der Protonierung als auch die Bindungspräferenz des Wasserstoffatoms ermittelt. Die Untersuchung des Protolysegleichgewichts ergab, dass die Protonierung des hochgeladenen $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Clusters durch das Lösungsmittel NH_3 thermodynamisch stark begünstigt ist. Dabei kann $[\text{Si}_4]^{4-}$ als Base und $[\text{HSi}_4]^{3-}$ als die formal konjugierte Säure betrachtet werden. Abbildung 4.10 zeigt die dabei ablaufende Re-

aktion. Die Bildung von $[\text{NH}_2]^-$ konnte ebenfalls mit Hilfe NMR-spektroskopischer Messungen nachgewiesen werden.^[70]

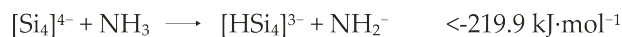


Abbildung 4.10 – Reaktionsgleichung zur Bildung von $[\text{HSi}_4]^{3-}$.

Bezüglich der Bindungspräferenz des Wasserstoffatoms lassen eine einfach negative Ladung pro Atom und klassische Vorstellungen lokalisierter Bindungen vermuten, dass das Wasserstoffatom terminal an eines der Siliciumatome bindet. Jedoch zeigen sowohl die Rechnungen als auch die NMR-Spektren, dass ein Cluster mit einem verbrückenden Wasserstoffatom $[\mu\text{-HSi}_4]^{3-}$ vorliegt. Der terminal protonierte Cluster ist energetisch betrachtet ungünstiger ($+59.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}$, Abbildung 4.11). Rechnungen zeigen zudem, dass die Elektronen sowohl im ligandenfreien als auch im protonierten Cluster delokalisiert sind. Der Grad der Delokalisierung ist im protonierten $[\mu\text{-HSi}_4]^{3-}$ -Käfiganion größer als im $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Cluster. Die Delokalisierung der Elektronen kann zudem als die treibende Kraft der Protonierung verstanden werden. Des Weiteren bestätigen theoretische Rechnungen das Vorliegen einer 3-Zentren-2-Elektronen-Si-H-Si-Bindung.

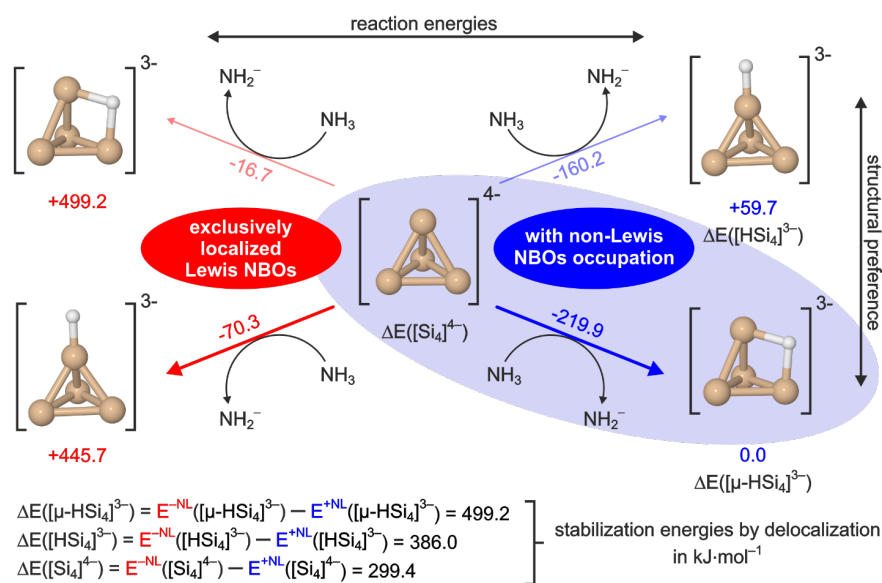


Abbildung 4.11 – Protonierungsenergien vom $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Anion und strukturelle Präferenzen der protonierten Cluster; Der experimentell nachgewiesene $[\mu\text{-HSi}_4]^{3-}$ -Cluster (blau hervorgehoben) entspricht der bevorzugten Struktur unter Berücksichtigung der Delokalisierung. Die zu erwartende terminale Protonierung $[\text{HSi}_4]^{3-}$ hingegen ist energetisch ungünstig ($+59.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Im theoretischen Konstrukt, in dem die Delokalisierung ausgeschaltet wird, ist die Situation invers: hier ist das terminal protonierte Anion $[\text{HSi}_4]^{3-}$ um $+53.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}$ stabiler als das verbrückte $[\mu\text{-HSi}_4]^{3-}$ (links, rot). Darüber hinaus begünstigt die Delokalisierung die exergonische Protonierung. Abbildung entnommen aus Ref.^[151].

4.2 Germanide

4.2.1 [Na([2.2.2]crypt)]₂[H₂Ge₄] · 3NH₃

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung [Na([2.2.2]crypt)]₂[H₂Ge₄] · 3NH₃ konnte aus der Umsetzung der Festkörperverbindung Na₁₂Ge₁₇ (0.050 g, 0.033 mmol), [18]Krone-6 (0.022 g, 0.083 mmol) und [2.2.2]Kryptand (0.019 g, 0.049 mmol) in flüssigem Ammoniak in Form gelber Kristalle erhalten werden. In Tabelle 4.4 sind Informationen zur Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung zusammengefasst. Die Verbindung wurde in der *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) mit der Nummer 1575849 hinterlegt.

Tabelle 4.4 – Kristallographische Daten zu [Na([2.2.2]crypt)]₂[H₂Ge₄] · 3NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₃₆ H ₈₃ Ge ₄ N ₇ Na ₂ O ₁₂		
Formelmasse / g mol ⁻¹	1140.41	ρ / g cm ⁻³	1.463
Kristallfarbe, Kristallform	gelb, Prisma	T / K	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.07 × 0.16 × 0.39	μ / mm ⁻¹	2.375
Kristallsystem	monoklin	gemessene Reflexe	37871
Raumgruppe	$P2_1$ (Nr. 4)	unabhängige Reflexe	10565
a / Å	11.6200(6)	2Θ -Bereich / °	6.874 - 52.744
b / Å	21.8720(7)	Absorptionskorrektur	semi-empirisch
c / Å	11.6979(6)	T_{min}, T_{max}	0.762, 1.000
α / °	90	R_{int}	5.60%
β / °	119.469(6)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	5.91%, 7.34%
γ / °	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	4.03%, 6.79%
V / Å ³	2588.4(2)	Parameter/Restraints	819/26
Z	2	Goof	1.038
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.78
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	MoK α , 0.71073	Restelektronendichte / e Å ⁻³	0.53/−0.47

Die Positionen der Wasserstoffatome eines der drei Ammoniakmoleküle konnten direkt aus der Differenzfourierkarte entnommen werden. Die Positionen der restlichen Wasserstoffatome, sowohl der übrigen zwei Ammoniakmoleküle als auch der [Na([2.2.2]crypt)]⁺-Komplexe, wurden mit dem AFIX137- beziehungsweise mit dem AFIX23-Befehl festgesetzt. Der Tetragermanidcluster zeigt eine leichte Lagefehlordnung (0.939(9) : 0.061(9)). Die Atompositionen wurden gesplittet und die geringere Komponente unter Verwendung von SIMU-Restraints verfeinert. Bei der Strukturdiskussion wird ausschließlich auf die Hauptkomponente Bezug genommen. Der Flack-Parameter verfeinerte innerhalb der Fehlergrenze auf Null (−0.005(5)).

Strukturbeschreibung

Neben einem kristallographisch unabhängigen Germanidcluster sind in der asymmetrischen Einheit noch zwei $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Komplexe und drei Ammoniakmoleküle enthalten (Abbildung 4.12). Alle Atome befinden sich auf allgemeiner Lage (2a) der monoklinen Raumgruppe $P2_1$.

Die anionische Einheit der Verbindung wird repräsentiert durch einen zweifach protonierten Germanid-Cluster $[\text{H}_2\text{Ge}_4]^{2-}$. Wie oben bereits erwähnt, berichteten *Corbett et al.* bereits 1982 über die Darstellung der Verbindung $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Ge}_4$ in Ethylendiamin. Der Cluster wies aber eine gravierende Fehlordnung auf, die aus zwei Haupt- und mehreren Nebenkomponten bestand. Infolgedessen war die Bestimmung der tatsächlichen Konfiguration des Clusters, sowie eine mögliche Protonierung dessen nicht möglich.^[140] *Corbett et al.* konnten allerdings für die Ge-Ge-Bindungsängen einen Durchschnittswert von $\bar{d} = 2.78 \text{ \AA}$ bestimmen. Verglichen mit Ge-Ge-Bindungsabständen literaturbekannter tetraedrischer Germanidclustern wie in K_4Ge_4 mit $\bar{d} = 2.56 \text{ \AA}$,^[20] $(t\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{Ge}_4$ mit $\bar{d} = 2.439 \text{ \AA}$,^[152] und $\text{Cs}_4\text{Ge}_4 \cdot 9\text{NH}_3$ mit $\bar{d} = 2.559 \text{ \AA}$ sind diese signifikant verlängert.

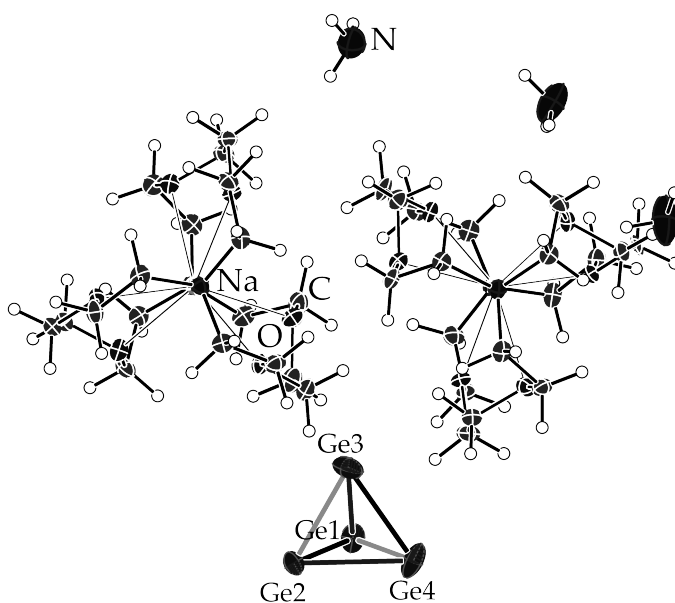


Abbildung 4.12 – Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{H}_2\text{Ge}_4] \cdot 3\text{NH}_3$; Ge-Ge-Bindungsabstände [\AA] betragen für Ge1-Ge2: 2.540(2); Ge3-Ge4: 2.5856(12); Ge1-Ge4: 2.5150(17); Ge2-Ge3: 2.517(3); Ge1-Ge3: 2.766(4); Ge2-Ge4: 2.745(4); Gegenüberliegende Kanten sind aufgrund vergleichbarer Atomabstände farblich gekennzeichnet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Der Germanidcluster weist infolge der zweifachen Protonierung eine Verzerrung weg von der idealen Tetraedersymmetrie T_d hin zur D_2 -Symmetrie. Dabei sind jeweils die gegenüberliegenden Ge-

Ge-Bindungslängen (Ge1-Ge2 + Ge3-Ge4, Ge1-Ge4 + Ge2-Ge3 und Ge1-Ge3 + Ge2-Ge4) vergleichbar groß. Dies wird in Abbildung 4.12 besonders deutlich. Zwei der Ge-Ge-Atomabstände sind verkürzt (Ge1-Ge4: 2.5150(17) Å; Ge2-Ge3: 2.517(3) Å), zwei signifikant verlängert (Ge1-Ge3: 2.766(4) Å; Ge2-Ge4: 2.745(4) Å) und zwei liegen im charakteristischen Bereich bereits diskutierter Ge-Ge-Bindungslängen (Ge1-Ge2: 2.540(2) Å; Ge3-Ge4: 2.5856(12) Å).^[134,153,154] Die beiden Wasserstoffatome konnten kristallographisch nicht eindeutig lokalisiert werden. Es ist aber anzunehmen, dass diese, analog zu der in Abschnitt 4.1.3 diskutierten Silicid-Spezies $[\text{HSi}_4]^{3-}$, Kanten des Tetraeders überkappen.^[145,151] Wie bereits erwähnt konnten *Fässler et al.* kürzlich eine Solvatkristallstruktur mit der Zusammensetzung $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[(\mu_2\text{-H})(\eta^2\text{-Ge}_4)\text{ZnPh}_2] \cdot 8\text{NH}_3$ erhalten.^[145] Die anionische Einheit der Verbindung wird repräsentiert durch einen $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Cluster, von dem eine Kante von einem Wasserstoffatom verbrückt, die gegenüberliegende Kante von einem Diphenylzinkmolekül η^2 -artig koordiniert wird. Die Koordination wird an den Ge-Ge-Atomabstände innerhalb des Clusters deutlich. Die koordinierenden Kanten sind stark verlängert ($(\mu_2\text{-H})\text{-Ge-Ge}$: 2.8247(8) Å; Zn-Ge-Ge : 2.6726(7) Å), wohingegen die restlichen Ge-Ge-Bindungslängen (2.5098(5) - 2.5209(5) Å) im charakteristischen Bereich für Ge-Ge-Atomabstände liegen. Der Cluster erfährt folglich eine Verzerrung weg von der perfekten T_d -Symmetrie hin zur C_{2v} -Symmetrie. Unter Berücksichtigung dessen ist auch in der hier diskutierten Verbindung anzunehmen, dass die beiden verlängerten Kanten Ge2-Ge3 und Ge2-Ge4 jeweils von einem Wasserstoffatom verbrückt werden. Theoretische Rechnungen, die von *J. Baumann* durchgeführt wurden, bekräftigen dies zusätzlich. Des Weiteren bestätigen diese ebenfalls das Vorliegen von 3-Zentren-2-Elektronen-Ge-H-Ge-Bindungen. Die Ge-Ge-Ge-Bindungswinkel betragen zwischen 56.701(1) und 66.082(2)° und weichen damit deutlich von den für einen perfekten Tetraeder charakteristischen Winkel von 60° ab.

Die Ladungskompensation erfolgt durch zwei $[\text{Na}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]^+$ -Komplexe, die aufgrund der nahezu sphärischen Molekülstruktur der [2.2.2]Kryptand-Moleküle, keine direkten Anion-Kation-Kontakte ausbilden. Die Na-O-Bindungslängen liegen zwischen 2.456(4) und 2.793(4) Å, die Na-N-Abstände zwischen 2.716(5) - 3.254(6) Å.^[39]

In Tabelle 4.4 sind unter anderem die Zellparameter gelistet. Aufgrund der fast identischen Gittervektoren a und c und einem β -Winkel von nahezu 120° zeigt die Verbindung einen pseudohexagonalen Charakter. Hexagonale oder pseudohexagonale Zellen können bei vielen Verbindungen mit Kryptand-Komplexen und polyatomaren Dianionen, wie $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2\text{Sn}_5$ oder $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2\text{Sn}_2\text{Bi}_2$ · en, beobachtet werden.^[39,142,155–158] Dabei ist Kryptand als der strukturformende Faktor zu betrachten. Abbildung 4.13 zeigt die Elementarzelle der Verbindung mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse. Parallel zur b -Achse verläuft mittig eine 2_1 -Schraubenachse. Dadurch bildet sich ein zig-zag-artiger Kanal aus, in dem die $[\text{H}_2\text{Ge}_4]^{2-}$ -Anionen lokalisiert sind. Die Hohlräume oberhalb und unterhalb der Käfige sind mit Ammoniakmolekülen besetzt.

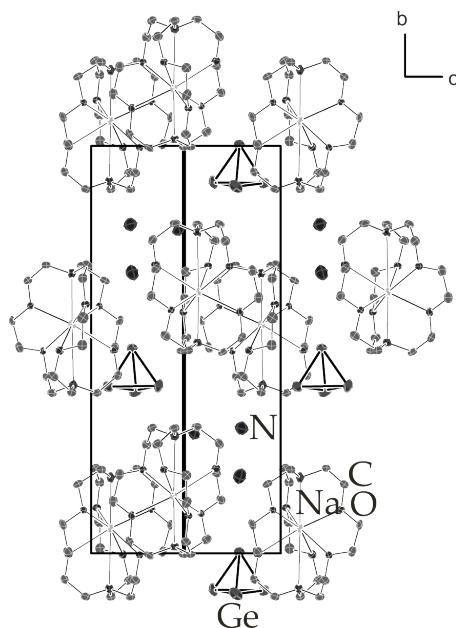


Abbildung 4.13 – Elementarzelle der Verbindung $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{H}_2\text{Ge}_4] \cdot 3\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse. Eine der 2_1 -Schraubenachse ist als fettgedruckte schwarze Linie in Mitte der Elementarzelle dargestellt; Wasserstoffatome wurden übersichtshalber nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

4.2.2 $\text{Cs}_4\text{Ge}_4 \cdot 9\text{NH}_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

$\text{Cs}_4\text{Ge}_4 \cdot 9\text{NH}_3$ konnte aus der Extraktion von $\text{Cs}_{12}\text{Ge}_{17}$ (0.050 g, 0.018 mmol), [18]Krone-6 (0.051 g, 0.194 mmol) und [2.2.2]Kryptand (0.044 g, 0.116 mmol) in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Die Informationen zur Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung können aus Tabelle 4.5 entnommen werden. $\text{Cs}_4\text{Ge}_4 \cdot 9\text{NH}_3$ wurde in der Open-Access-Zeitschrift *Crystals* veröffentlicht und ist bei der *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) mit der Nummer 434172 hinterlegt.^[17]

Zur Probenauswahl wurde ein Kristall mit einer Belichtungszeit von fünf Sekunden und einer Auflösung bis circa 1 \AA gemessen. Während dieser Zeit wurden die wenigen übrigen dunkelroten Kristalle aufgrund extremer Sensitivität gegenüber Luft, Feuchtigkeit und/oder Temperatur oxidiert, was nicht am Aussehen der Kristalle sondern am Intensitätsverlust der Reflexe festzustellen war. Infolgedessen liegt für die Charakterisierung der Verbindung ein unvollständiger Datensatz vor. Die schweren Atome Cäsium und Germanium konnten aber eindeutig als Maxima der Differenzfourierkarte bestimmt werden. Die genaue Anzahl an Ammoniakmolekülen hingegen kann nicht angegeben werden, aber höchstwahrscheinlich liegen insgesamt vier pro asymmetrischer

Tabelle 4.5 – Kristallographische Daten zu $\text{Cs}_4\text{Ge}_4 \cdot 9\text{NH}_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{Cs}_4\text{Ge}_4\text{H}_{18}\text{N}_9$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	2.778
Formelmasse / g mol^{-1}	948.09	T / K	123(2)
Kristallfarbe, Kristallform	dunkelrot, Nadel	μ / mm^{-1}	11.578
Kristallsystem	orthorhombisch	gemessene Reflexe	2294
Raumgruppe	<i>Ibam</i> (Nr. 72)	unabhängige Reflexe	748
$a / \text{Å}$	11.295(2)	2θ -Bereich / °	6.9 - 48.626
$b / \text{Å}$	11.6429(15)	Absorptionskorrektur	/
$c / \text{Å}$	17.237(2)	T_{\min}, T_{\max}	0.686, 1.000
$\alpha / ^\circ$	90	R_{int}	11.62%
$\beta / ^\circ$	90	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	13.23%, 15.25%
$\gamma / ^\circ$	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	7.11%, 12.51%
$V / \text{Å}^3$	2266.9(6)	Parameter/Restraints	44/0
Z	4	Goof	1.043
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	77.07
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	$\text{MoK}_\alpha, 0.71073$	Restelektronendichte / e Å^{-3}	1.70/−1.24

Einheit vor. Bis auf N2 und N3 konnten alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert werden.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{Cs}_4\text{Ge}_4 \cdot 9\text{NH}_3$ setzt sich zusammen aus einem Germaniumatom, einem Cäsiumatom und vier Ammoniakmolekülen. Ge1, Cs1 und N1 besetzen die allgemeine Lage (16*k*) der orthorhombischen Raumgruppe *Ibam*. N1, N2 und N3 sind auf speziellen Lagen (8*j*: Spiegelebene beziehungsweise 4*d*: zweizählige Drehachse senkrecht zur Spiegelebene) lokalisiert. Mit $\text{Cs}_4\text{Ge}_4 \cdot 9\text{NH}_3$ konnte erstmals eine Solvatkristallstruktur kristallographisch charakterisiert werden, die ligandenfreie $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Cluster enthält.

Die anionische Einheit wird repräsentiert durch einen vierfach negativ geladenen $[\text{Ge}_4]$ -Cluster, dessen Koordinationssphäre von insgesamt acht Cäsiumatomen abgesättigt wird. Die Cäsiumkationen koordinieren in Abständen zwischen 3.674(6) Å und 4.321(6) Å an Ecken und Dreiecksflächen des Käfigs. Im Vergleich zur Kationkoordinationssphäre des Tetragermanidtetraanions in der Festkörperstruktur Cs_4Ge_4 , die sich aus 16 Cäsiumkationen aufbaut, sind die direkten Kation-Anion-Kontakte aufgrund der Einlagerung von Ammoniakmolekülen in die Kristallstruktur um die Hälfte reduziert. Dies wird in Abbildung 4.14 verdeutlicht. Die Ge-Ge-Atomabstände betragen zwischen 2.525(3) und 2.592(3) Å. Sie liegen im typischen Bereich bereits diskutierter Germanid-Bindungslängen (2.59 Å).^[20] Mit Ge-Ge-Ge-Bindungswinkeln zwischen 58.63(10) bis 61.21(11) ° kann für das $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Anion angenähert T_d -Symmetrie angenommen werden.

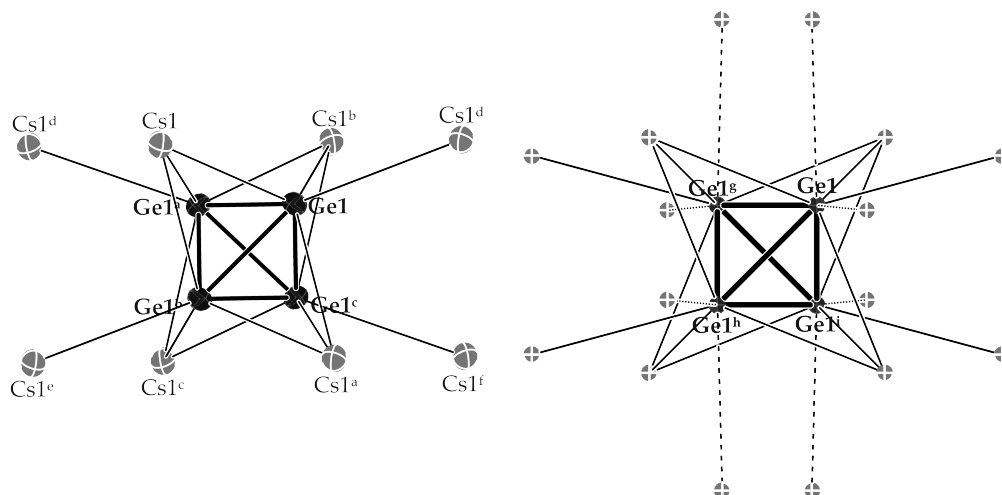


Abbildung 4.14 – Kationkoordinationsphäre der $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Cluster der Ammoniakatverbindung $\text{Cs}_4\text{Ge}_4 \cdot 9\text{NH}_3$ (links) und der Festkörperstruktur CsGe (rechts); Die Ge-Ge-Atomabstände innerhalb des Clusters betragen für: $\text{Ge1-Ge1}^a = 2.5900(2) \text{ \AA}$; $\text{Ge1-Ge1}^b = 2.5247(3) \text{ \AA}$; $\text{Ge1-Ge1}^c = 2.5653(3) \text{ \AA}$; $\text{Ge1}^a\text{-Ge1}^b = 2.5653(3) \text{ \AA}$; $\text{Ge1}^a\text{-Ge1}^c = 2.5247(3) \text{ \AA}$; $\text{Ge1}^b\text{-Ge1}^c = 2.5900(2) \text{ \AA}$; die infolge der Einlagerung von Ammoniakmolekülen gebrochenen Cs-Ge-Bindungen sind gestrichelt dargestellt; Symmetrieäquivalente werden durch Buchstaben gekennzeichnet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Koordinationsphäre des Cäsiumkations wird aufgebaut aus zwei $[\text{Ge}_4]$ -Clustern und acht Ammoniakmolekülen. Die Cs-N-Abstände liegen mit $3.313(3)$ bis $3.690(3) \text{ \AA}$ im typischen Bereich derartige Wechselwirkungen.^[159]

Unter Berücksichtigung der $\text{Cs}^+ - [\text{Ge}_4]^{4-}$ -Kontakte bilden sich Kanäle aus, die entlang der kristallographischen b -Achse verlaufen. Abbildung 4.15 zeigt diese Kanäle mit Blick entlang der kristallographischen c -Achse. In den Zwischenräumen sind die Ammoniakmoleküle lokalisiert.

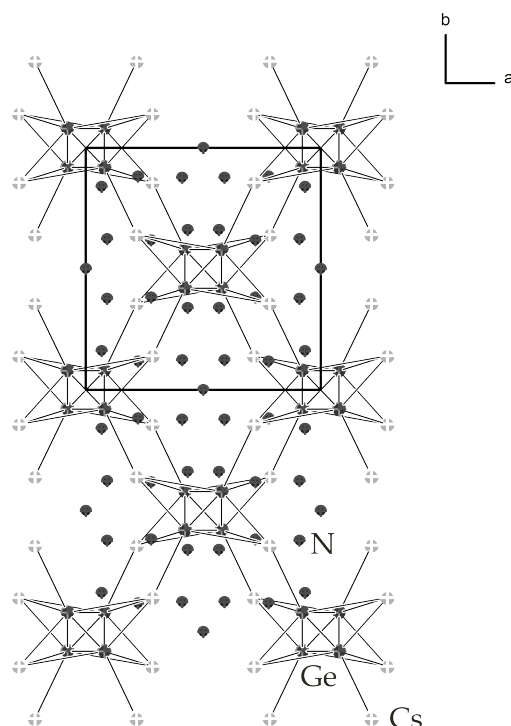


Abbildung 4.15 – $\text{Cs}_4\text{Ge}_4 \cdot 9\text{NH}_3$: zweidimensionale Kation-Anion-Stränge bilden Kanäle aus, die entlang der kristallographischen c -Achse verlaufen. In den Kanälen sind Ammoniakmoleküle lokalisiert; Die Atome sind isotrop dargestellt.

4.3 Plumbide

4.3.1 $\text{K}_{0.8}\text{Rb}_{3.2}\text{Pb}_4 \cdot 6.2\text{NH}_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

$\text{K}_{0.8}\text{Rb}_{3.2}\text{Pb}_4 \cdot 6.2\text{NH}_3$ konnte aus der Solvolyse von Rb_4Pb_4 (0.047 g, 0.041 mmol), $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ (0.050 g, 0.041 mmol) und [2.2.2]Kryptand (0.004 g, 0.010 mmol) in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Ein Überblick über die gesammelten kristallographischen Daten der Verbindung liefert die Tabelle 4.6.

Die Struktur wurde in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $F\bar{4}3c$ gelöst und verfeinert. Der Flack-Parameter verfeinerte auf einen Wert von 0.286(13). Dies wurde mit dem Zwillingsgesetz $(-1\ 0\ 0)(0\ 0\ -1)(0\ -1\ 0)$, das mit Hilfe des Programms *TwinRotMat* (Platon) bestimmt werden konnte, berücksichtigt. Der BASF verfeinerte auf einen Wert von 0.06(3). Da im Reaktionsgemisch sowohl Kalium als auch Rubidium vorlag, wurden alle Alkalimetallpositionen auf Mischbesetzung untersucht. Sechs der sieben Alkalimetallpositionen wiesen eine Mischbesetzung auf, die unter Einführung von Split-Positionen und SIMU-Restraints bzw. unter Verwendung von EXYZ (= equal XYZ coordinates)-Constraints verfeinert werden konnten. Einer der vier

Tabelle 4.6 – Kristallographische Daten zu $K_{0.8}Rb_{3.2}Pb_4 \cdot 6.2NH_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$K_{12.39}N_{87}Pb_{56}Rb_{43.61}H_{261}$		
Formelmasse / $g\ mol^{-1}$	17296.38	$\rho / g\ cm^{-3}$	3.832
Kristallfarbe, Kristallform	grau, Nadel	T / K	123(2)
Kristallgröße [mm]	$0.007 \times 0.012 \times 0.025$	μ / mm^{-1}	38.546
Kristallsystem	kubisch	gemessene Reflexe	43337
Raumgruppe	$F\bar{4}3c$ (Nr. 219)	unabhängige Reflexe	6373
$a = b = c / \text{Å}$	39.1396(4)	2Θ -Bereich / °	6.906 - 58.454
$\alpha = \beta = \gamma / ^\circ$	90	Absorptionskorrektur	semi-empirisch
$V / \text{Å}^3$	59958.3(18)	T_{min}, T_{max}	0.676, 1.000
Z	8	R_{int}	7.66%
Gerät	SuperNova (Mo)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	9.12%, 9.17%
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	MoK_α , 0.71073	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	4.68%, 7.84%
Parameter/Restraints	171/12	Goof	1.018
Vollständigkeit / %	99.47	Restelektronendichte / $e\ \text{Å}^{-3}$	1.78/−0.94

$[Pb_4]^{4-}$ -Cluster ist mit einem Verhältnis von 75 % : 25 % lagefehlgeordnet. Die beiden Positionen wurden mit einer freien Variablen miteinander verknüpft. Die geringere Komponente konnte durch die Einführung von SIMU-Restraints verfeinert werden. Für die beiden Stickstoffatome N1 und N5 war ein ISOR-Restraint erforderlich. Auf die geometrische Konstruktion der Wasserstoffatome wurde verzichtet, da keine genaue Aussage über deren Lage aufgrund zahlreicher Kation-Kontakte der Stickstoffatome gemacht werden konnte.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der sehr großen Zelle setzt sich zusammen aus acht Bleiatomen, sieben Alkalimetallkationen und acht Ammoniakmolekülen und ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Die Atome Pb1-Pb3, Pb6, K/Rb1, K/Rb7, Rb5, N1-N5, N7 und N8 besetzen jeweils die allgemeine Lage (96 *h*) der kubischen Raumgruppe $F\bar{4}3c$. Pb4, Pb5, K/Rb3, K/Rb6 und N6 sind auf einer speziellen Lage (32e) lokalisiert und besitzen als Lagesymmetrie eine dreizählige Drehachse. K/Rb2, K4 und Rb4 befinden sich ebenfalls auf speziellen Lagen (48*f* und 48*g*: zweizählige Drehachse).

Die anionische Einheit dieser Verbindung wird repräsentiert von vier kristallographisch unabhängigen $[Pb_4]^{4-}$ -Clustern. Einer der Cluster zeigt eine Lagefehlordnung, die in einer Rotation des Käfigs um 180° besteht (Abbildung 4.16). Diese Lagefehlordnung erweckt den Eindruck, dass in der Solvatkristallstruktur neben den vierfach negativ geladenen Tetraplumbiden zusätzlich das $[Pb_5]^{2-}$, das die Form einer trigonalen Bipyramide hat, vorliegt. Dies kann aber aus Grün-

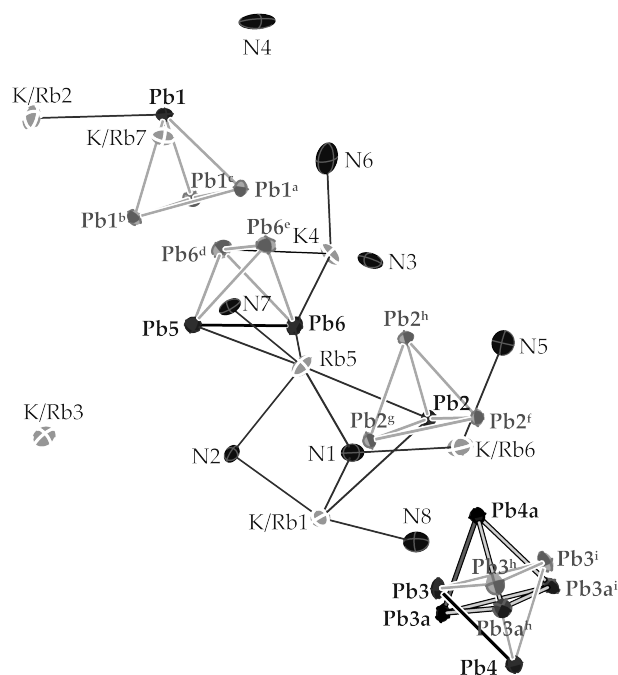


Abbildung 4.16 – Asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{K}_{0.8}\text{Rb}_{3.2}\text{Pb}_4 \cdot 6.2\text{NH}_3$; Symmetriegenerierte Moleküle sind hellgrau dargestellt. Symmetrieäquivalente sind mit Buchstaben gekennzeichnet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

den der Elektroneutralität ausgeschlossen werden. Die Pb-Pb-Atomabstände betragen zwischen 3.0550(15) und 3.107(7) Å. Sie liegen damit im typischen Bereich für Pb-Pb-Bindungsängen dieser Verbindungsklasse.^[128]

Die Bindungswinkel innerhalb der Tetraeder liegen zwischen 59.3990(29) und 60.515(44)°. Sie zeigen somit nahezu perfekte T_d -Symmetrie, was sich auch auf die hochsymmetrische Raumgruppe zurückführen lässt.

Abbildung 4.17 zeigt die Koordinationssphäre der vier $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Cluster (a, c) und des $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Käfiganions der Festkörperstruktur NaPb. Die zur Solvatkristallstruktur korrespondierenden Festkörperstrukturen K_4Pb_4 und Rb_4Pb_4 kristallisieren beide im NaPb-Strukturtyp, weshalb NaPb zum Vergleich verwendet wurde. Cluster 1, der gleichzeitig insgesamt drei der vier kristallographisch unabhängigen Cluster repräsentiert, weist insgesamt zehn, Cluster 2, sechs direkte Kontakte zu Kalium-/Rubidiumkationen auf. Die K-Pb-Bindungsängen betragen zwischen 3.7940(11) und 3.8689(11) Å, die K/Rb-Pb-Abstände zwischen 3.676(4) und 4.4525(16) Å und die Rb/Pb-Abstände zwischen 3.845(3) und 4.151(9) Å. Sie liegen damit im typischen Bereich derartiger Wechselwirkungen.^[25,54,118] Im Vergleich dazu wird die Koordinationssphäre von $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Clustern in der Festkörperstruktur von 16 Kationen aufgebaut. Auch hier werden

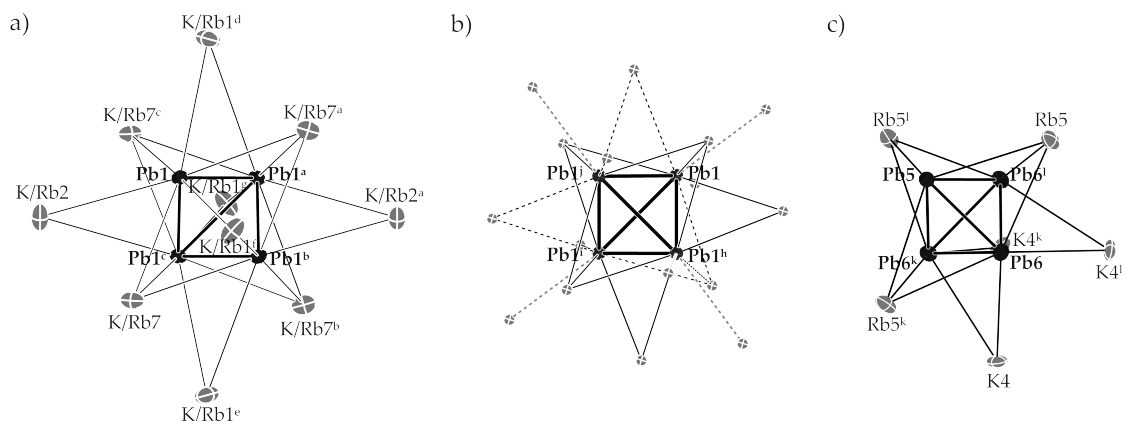


Abbildung 4.17 – Vergleich der koordinativen Umgebungen der $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Cluster in der Verbindung $\text{K}_{0.8}\text{Rb}_{3.2}\text{Pb}_4 \cdot 6.2\text{NH}_3$ (a, c) und im Festkörper NaPb (b); die gebrochenen Kation-Anion-Kontakte sind durch gestrichelte Linien dargestellt: grau: gebrochene K/Rb-Pb-Kontakte im Vergleich zu Cluster 1; grau und schwarz: gebrochene K/Rb-Pb-Kontakte im Vergleich zu Cluster 2; Die gesplitteten Rubidiumkationen Rb_4 wurden übersichtshalber nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

durch die Einlagerung von Ammoniakmolekülen in die Kristallstruktur zahlreiche Anion-Kation-Kontakte gebrochen.

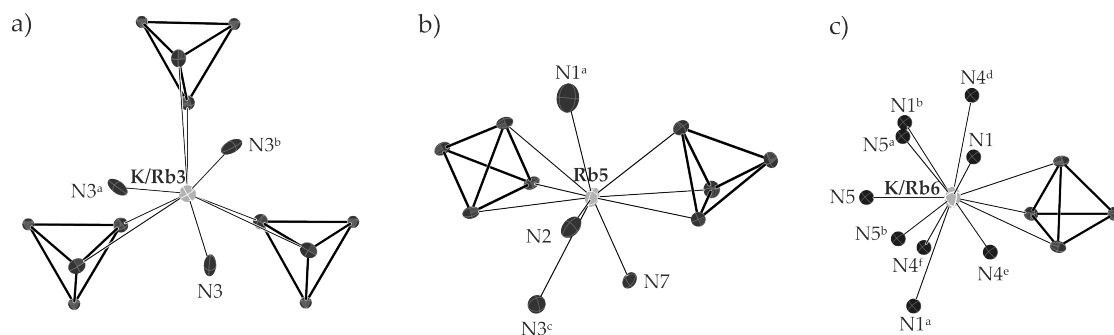


Abbildung 4.18 – $\text{K}_{0.8}\text{Rb}_{3.2}\text{Pb}_4 \cdot 6.2\text{NH}_3$: Koordinationssphären von K/Rb_3 , Rb_5 und K/Rb_6 (0.740 : 0.260). K/Rb_3 (0.480 : 0.520) repräsentiert K/Rb_2 (0.06 : 0.940); Rb_5 fungiert als Repräsentant für K/Rb_1 (0.126 : 0.874), K_4/Rb_4 (0.682 : 0.318) und K/Rb_7 (0.126 : 0.874). In den Klammern ist jeweils das Verhältnis der Mischbesetzung K zu Rb angegeben; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

In Abbildung 4.18 ist die Koordinationssphäre von K/Rb_3 , Rb_5 und K/Rb_6 gezeigt, wobei die ersten zwei als Repräsentanten für K/Rb_2 beziehungsweise für K/Rb_1 , K/Rb_4 und K/Rb_7 dienen. Der Unterschied liegt dabei in der Art der Koordination an die Cluster und in der Anzahl

an Kation-NH₃-Kontakten. K/Rb2 und K/Rb3 koordinieren an drei [Pb₄]⁴⁻-Cluster, K/Rb1, K/Rb4, Rb5 und K/Rb7 an jeweils zwei. Die Koordinationssphären der Kationen werden zusätzlich durch zwei bis fünf Ammoniakmoleküle vervollständigt. Im Fall von K/Rb6 hingegen baut sich die Koordinationssphäre aus einem [Pb₄]⁴⁻-Cluster und neun Ammoniakmolekülen auf. Die K-N-Bindungslängen variieren zwischen 2.73 Å- 3.56(3) Å, die K/Rb-N-Abstände zwischen 3.05(2) Å- 4.10(3) Å und die Rb-N-Abstände zwischen 3.065(18) Å- 4.11(3) Å. Obwohl sechs der sieben Kationen mischbesetzt sind, lässt sich keine Koordinationspräferenz erkennen.

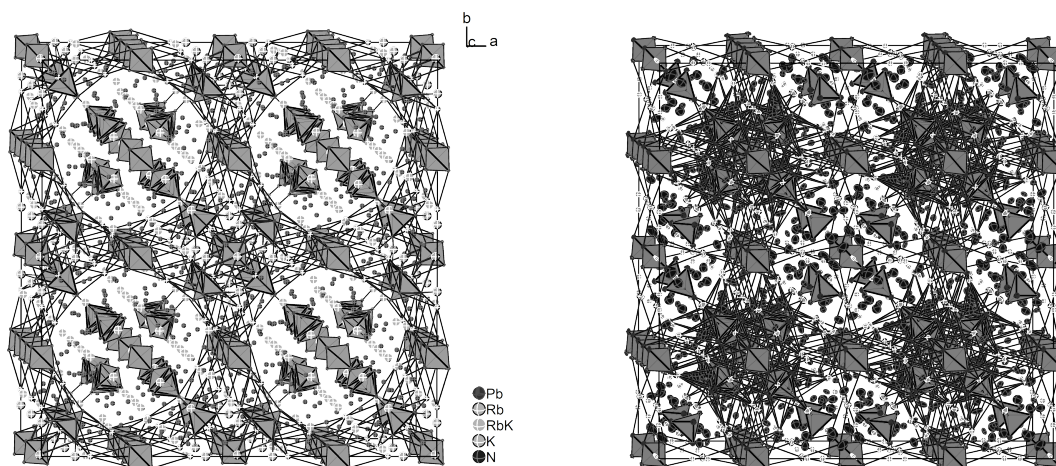


Abbildung 4.19 – Strukturausschnitt von $K_{0,8}Rb_{3,2}Pb_4 \cdot 6.2NH_3$: K-[Pb₄]⁴⁻-/ Rb-[Pb₄]⁴⁻-Netzwerk (links) und K/Rb-[Pb₄]⁴⁻-Netzwerk (rechts); Die Atome sind isotrop dargestellt.

In der Kristallpackung hingegen zeigen sich deutliche Unterschiede (Abbildung 4.19). Betrachtet man ausschließlich das Kation-Anion-Netzwerk, dass sich aus den vollbesetzten Rubidiumkationen Rb5 und den gesplitteten Kationen K4 und Rb4 und den Pb₄-Clustern ausbildet, lassen sich eindeutig Kanäle, die parallel zur kristallographischen *c*-Achse verlaufen, erkennen. Die mischbesetzten Alkalimetallkationen hingegen bilden eher Kontakte zu den Clustern aus, die in den Kanälen lokalisiert sind.

4.3.2 Cs₄Pb₄ · 5NH₃

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Darstellung der Verbindung Cs₄Pb₄ · 5NH₃ erfolgte aus der Umsetzung von Cäsium (0.111 g, 0.835 mmol) und Blei (0.173 g, 0.835 mmol) in flüssigem Ammoniak. Aus Tabelle 4.7 können die während der Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung gesammelten Daten entnommen werden. Die Verbindung wurde in der Open-Access-Zeitschrift *Crystals* veröffentlicht und ist in der ICSD mit der Nummer 434173 hinterlegt.^[35]

Tabelle 4.7 – Kristallographische Daten zu $\text{Cs}_4\text{Pb}_4 \cdot 5\text{NH}_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{Cs}_4\text{H}_9\text{N}_5\text{Pb}_4\text{H}$		
Formelmasse / g mol^{-1}	1439.52	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	4.587
Kristallfarbe, Kristallform	metallisch grau, Prisma	T / K	123(2)
Kristallgröße [mm]	$0.049 \times 0.087 \times 0.307$	μ / mm^{-1}	39.071
Kristallsystem	orthorhombisch	gemessene Reflexe	18834
Raumgruppe	<i>Pbcm</i> (Nr. 57)	unabhängige Reflexe	2274
$a / \text{Å}$	9.4149(3)	2θ -Bereich / °	6.24 - 52.74
$b / \text{Å}$	27.1896(7)	Absorptionskorrektur	numerisch
$c / \text{Å}$	8.1435(2)	T_{\min}, T_{\max}	0.271, 1.000
$\alpha / ^\circ$	90	R_{int}	8.84%
$\beta / ^\circ$	90	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	4.25%, 9.26%
$\gamma / ^\circ$	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	3.88%, 9.00%
$V / \text{Å}^3$	2084.63(10)	Parameter/Restraints	72/0
Z	4	Goof	1.086
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.16
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	$\text{MoK}_\alpha, 0.71073$	Restelektronendichte / e Å^{-3}	2.48/−2.32

Die Positionen der Wasserstoffatome waren für die Ammoniakmoleküle N2, N3 und N5 als Maxima der Differenzfourierkarte bestimmbar. Auf die Konstruktion der Positionen der Wasserstoffatome von N1 und N4 wurde aufgrund zahlreicher Kontakte zu Cs^+ -Ionen verzichtet.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit von $\text{Cs}_4\text{Pb}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ ist in Abbildung 4.20 gezeigt. Sie setzt sich zusammen aus drei Bleiatomen, vier Cäsiumkationen und vier Ammoniakmolekülen. Jeweils ein Blei- und ein Stickstoffatom sind auf der allgemeinen Lage (8e) der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcm* lokalisiert. Die restlichen Blei- und Stickstoffatome sowie alle Cs^+ -Ionen befinden sich auf speziellen Lagen (4d: Spiegelebene beziehungsweise 4c: zweizählige Schraubenachse). Diese weisen entsprechend der Lagesymmetrie einen Besetzungsfaktor von jeweils 0.5 auf. Der $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Cluster wird durch entsprechende Symmetrioperationen aus den drei kristallographisch unabhängigen Bleiatomen generiert. Die vierfach negative Ladung wird kompensiert durch vier Cäsiumkationen. Die Pb-Pb-Atomabstände liegen zwischen 3.0522(7) Å und 3.0944(7) Å. Mit Pb-Pb-Pb-Bindungswinkeln zwischen 59.434(16) - 60.917(18)° zeigt der Cluster nahezu perfekte Tetraedersymmetrie. Das Käfiganion wird von zwölf Cäsiumkationen in Abständen zwischen 3.9415(1) - 5.4997(8) Å koordiniert. Im Vergleich zu Pb_4 -Clustern in Festkörperverbindungen, die insgesamt 16 direkte Anion-Kation-Kontakte aufweisen, ist auch hier die Anzahl

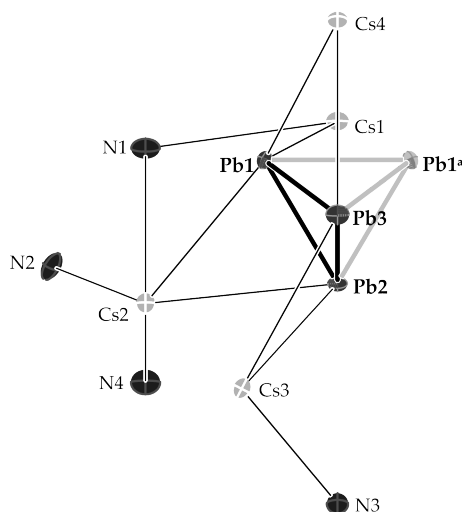


Abbildung 4.20 – Asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{Cs}_4\text{Pb}_4 \cdot 5\text{NH}_3$; Symmetriegenerierte Moleküle sind hellgrau dargestellt. Die Pb-Pb-Bindungsabstände betragen für Pb1-Pb1^a: 3.0944(7) Å; Pb1-Pb2: 3.0662(6) Å; Pb1-Pb3: 3.0522(7) Å; Pb1^a-Pb2: 3.0662(6) Å; Pb1^a-Pb3: 3.0522(7) Å; Pb2-Pb3: 3.0909(9) Å; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

an koordinierenden Kationen durch die Einlagerung von Ammoniak etwas reduziert.

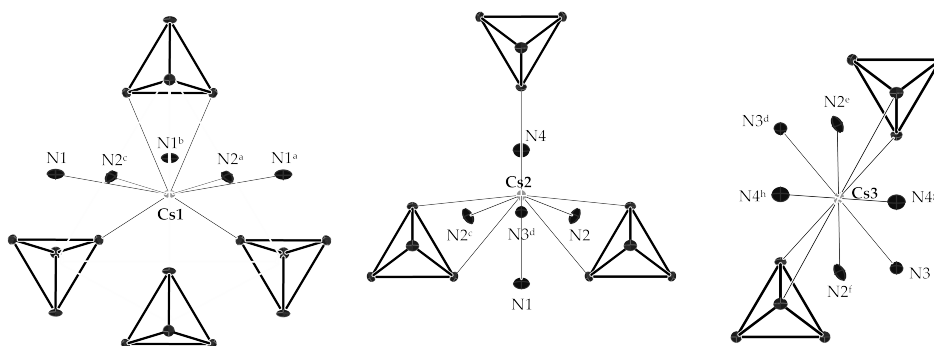


Abbildung 4.21 – $\text{Cs}_4\text{Pb}_4 \cdot 5\text{NH}_3$: Koordinationssphären der Cäsiumkationen Cs1 (a), Cs2 repräsentativ für Cs4 (b) und Cs3 (c). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Abbildung 4.21 zeigt die Koordinationssphäre der Kationen der Verbindung $\text{Cs}_4\text{Pb}_4 \cdot 5\text{NH}_3$. Im Fall von Cs1 ist sie aus vier $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Clustern aufgebaut, die das Kation tetraedrisch umgeben und dadurch eine Art Supertetraeder ausbilden. Zusätzlich zeigt Cs1 noch Kontakt zu Stickstoffatomen von fünf Ammoniakmolekülen. Cs2 und Cs4 werden jeweils trigonal von drei Pb_4 -Käfigen koordiniert. Die Koordinationssphäre wird durch fünf beziehungsweise vier Ammoniakmolekülen komplettiert, wie in Abbildung 4.21 b) gezeigt ist. Cs3 bildet zu zwei Pb_4 -Clustern und sechs

Ammoniakmolekülen Kontakte aus.

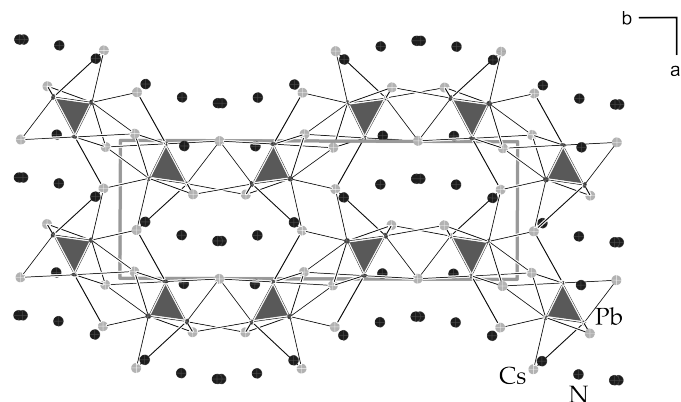


Abbildung 4.22 – Elementarzelle der Verbindung $\text{Cs}_4\text{Pb}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen c -Achse: Aufgrund von Kation-Anion-Wechselwirkungen bilden sich wellenförmige Stränge aus, die entlang der kristallographischen b -Achse verlaufen; Wasserstoffatome wurden übersichtshalber weggelassen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

In Abbildung 4.22 ist ein Strukturausschnitt der Verbindung gezeigt. Insgesamt bildet sich ein zweidimensionales Netzwerk aus. Die wellenförmigen $[\text{Pb}_4]^{4-}$ - Cs^+ -Stränge verlaufen parallel zur kristallographischen b -Achse. Die Zwischenräume sind mit Ammoniakmolekülen besetzt.

4.4 Zusammenfassender Überblick

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass für die Elemente Silicium und Germanium durch den Einsatz der $A_{12}(E_9)(E_4)_2$ -Phasen in Solvatationsexperimenten erstmals die Isolierung und Charakterisierung von Solvatkristallstrukturen mit ligandenfreien, hochgeladenen $[E_4]^{4-}$ -Clustern möglich war. Neben der Eduktphase spielten dabei auch die Chelatmittel eine entscheidende Rolle. In allen Fällen zeigte sich, dass sowohl [2.2.2]Kryptand als auch [18]Krone-6 beziehungsweise DB[18]Krone-6 als Zusatz notwendig war, auch wenn das entsprechende Chelatmittel nicht mit auskristallisierte. [2.2.2]Kryptand sorgt zum einen für die Stabilisierung der Cluster in Lösung, zum anderen hat es einen löslichkeitssteigernden Effekt.^[70] Die zusätzliche Zugabe von [18]Krone-6 erhöht die Anzahl an Freiheitsgrade im System, was höchstwahrscheinlich das Auskristallisieren der entsprechenden Verbindungen begünstigt hat.

Im Rahmen der Kooperation mit dem Arbeitskreis Gschwind (Universität Regensburg) war erstmals die Detektion eines protonierten Tetrasilicidtetraanions in Lösung mittels NMR-Spektroskopie möglich. Rechnungen ergaben, dass die Protonierung von $[Si_4]^{4-}$ -Clustern in flüssigem Ammoniak stark exergonisch ist, was impliziert, dass in Lösung bevorzugt die protonierte Spezies $[HSi_4]^{3-}$ anstelle des freien Clusters $[Si_4]^{4-}$ vorliegt. Zudem konnte sowohl durch theoretische Berechnungen als auch durch verschiedene 1H - und ^{29}Si -NMR-Experimente gezeigt werden, dass das Wasserstoffatom nicht wie vermutet terminal, sondern verbrückend unter Ausbildung einer 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung an zwei Siliciumatome gebunden ist.

Im Fall von Germanium konnte eine Solvatkristallstruktur erhalten werden, die als anionische Einheit einen zweifach protonierten $[Ge_4]$ -Käfig enthält. Zwei gegenüberliegende Kanten des Clusters werden dabei jeweils von einem Wasserstoffatom unter Ausbildung von Dreizentren-Ge-H-Ge-Bindungen verbrückt. Infolge der zweifachen Protonierung erfährt der Cluster eine Verzerrung weg von der idealen Tetraedersymmetrie T_d hin zur D_2 -Symmetrie. $[H_2Ge_4]^{2-}$ stellt das zweite Beispiel eines zweifach protonierten Germanidclusters dar. *M. Hamberger* konnte 2013 mit $Ba_2Cl_2Ge_4 \cdot 18NH_3$ eine Solvatkristallstruktur isolieren und charakterisieren, die ebenfalls einen $[H_2Ge_4]^{2-}$ -Cluster als anionische Einheit enthält.^[134]

Im Fall der Plumbide konnte erstmals mit der Verbindung $Cs_4Pb_4 \cdot 5NH_3$ gezeigt werden, dass Solvatkristallstrukturen mit $[Pb_4]^{4-}$ -Clustern auch durch direkte Reduktion der Elemente in flüssigem Ammoniak auskristallisiert werden können. Die Verbindung $K_{0.8}Rb_{3.2}Pb_4 \cdot 6.2NH_3$ stellt das erste $[Pb_4]^{4-}$ -Derivat dar, das durch die Solvatation der Plumbidphase Rb_4Pb_4 durch Zugabe eines weiteren Zintl-Salzes $K_6Rb_6Si_{17}$, entsprechend einer Salzmetathesereaktion, synthetisiert werden konnte.

5 Tetratetrelid-Cluster als Liganden für Übergangsmetalle

Homoatomare Polyanionen der Gruppe 14 und 15 Elemente sind von großem Interesse, nicht zuletzt weil sie als molekulare Bausteine der Hauptgruppenelemente betrachtet werden können.^[70,160] Wie in Kapitel 4 bereits erwähnt können diese Anionen in Lösung und durch Zugabe von Übergangsmetallkomplexen zur Reaktion gebracht werden, wobei die Zintl-Anionen dabei als Liganden für das entsprechende Übergangsmetall fungieren. In diesem Zusammenhang konnten bereits zahlreiche Verbindungen mit $[E_9]^{4-}$ -Clustern ($E = \text{Si} - \text{Pb}$) erhalten werden.^[13,41] Demgegenüber ist die Anzahl an Verbindungen mit Tetratetrelid-Clustern sehr überschaubar. Tabelle 5.1 zeigt eine Übersicht über die bisher bekannten und kristallographisch charakterisierten Solvatkristallstrukturen.

Tabelle 5.1 – Übersicht über bislang bekannter funktionalisierter Tetratetrelid-Verbindungen; Die hervorgehobenen Verbindungen werden in dieser Arbeit diskutiert.

	Summenformel
Silicium	$\mathbf{K_2Rb_2[(\eta^3\text{-Si}_4)\text{CuMes}] \cdot 5NH_3}$ $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}_{1.54}\text{K}_{0.46}[(\eta^3\text{-},\eta^3\text{-Si}_4)(\text{CuMes})_2] \cdot 12\text{NH}_3^{[84]}$ $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}_2[(\eta^3\text{-},\eta^3\text{-(Si}_{3.3}\text{Ge}_{0.7}))(\text{CuMes})_2] \cdot 12\text{NH}_3^{[161]}$ $\text{K}_6[(\eta^2\text{-(Si/Ge)}_4)\text{Zn}(\eta^2\text{-(Si/Ge)}_4)] \cdot 11\text{NH}_3^{[162]}$ $[(\eta^2\text{-},\eta^2\text{-},\eta^2\text{-},\eta^2\text{-},\eta^2\text{-},\eta^2\text{-Si}_4)(\text{AuNHC}^{tBu})_6]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{NH}_3^{[133]}$
Germanium	$[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{K}_2[(\eta^3\text{-},\eta^3\text{-Ge}_4)(\text{CuMes})_2] \cdot 7.5\text{NH}_3^{[163]}$ $\mathbf{[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{1.6}[(\eta^3\text{-},\eta^3\text{-Ge}_4)(\text{CuMes})_2] \cdot 7\text{NH}_3}$ $[\text{K}/\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{Rb}_2[(\eta^3\text{-},\eta^3\text{-},\eta^3\text{-Ge}_4)(\text{CuMes})_3] \cdot 10\text{NH}_3$ $\mathbf{[\text{K}/\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{K}/\text{Rb}_2[(\eta^3\text{-},\eta^3\text{-},\eta^3\text{-Ge}_4)(\text{CuMes})_4] \cdot 10\text{NH}_3}$ $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[(\mu\text{-H})(\eta^2\text{-Ge}_4)\text{ZnPh}_2] \cdot 8\text{NH}_3^{[145]}$
Zinn	$[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3\text{Rb}[(\eta^3\text{-Sn}_4)(\text{CuMes})_{1.28}] \cdot 11.5\text{NH}_3^{[69]}$ $\text{Rb}_6[(\eta^2\text{-Sn}_4)\text{Zn}(\eta^3\text{-Sn}_4)] \cdot 5\text{NH}_3^{[69,164]}$ $\text{K}_7[(\eta^2\text{-Sn}_4)\text{Au}(\eta^2\text{-Sn}_4)] \cdot 16\text{NH}_3^{[165]}$ $\mathbf{[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{Krypt})]_4[(\eta^2\text{-},\eta^2\text{-},\eta^2\text{-Sn}_4)_2\text{Cd}(\text{CdPh})_2] \cdot 12\text{NH}_3}$

Mit der Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}_{1.54}\text{K}_{0.46}[(\eta^3, \eta^3\text{-Si}_4)(\text{CuMes})_2] \cdot 12\text{NH}_3$ konnten *Fässler et al.* erstmals zeigen, dass Tetrasilicidtetraanionen mit einem Übergangsmetallkomplex in Lösungen von flüssigem Ammoniak eine Reaktion eingehen und das entstehende Reaktionsprodukt auskristallisiert werden kann (Abbildung 5.1 a)). Die anionische Einheit der Verbindung setzt sich zusammen aus einem vierfach negativ geladenen $[\text{Si}_4]$ -Cluster und zwei formal ungeladenen Kupfermesityl-Einheiten, die koordinativ an zwei der insgesamt vier Dreiecksflächen der Cluster gebunden sind. Dasselbe Strukturmotiv $[\text{E}_4(\text{CuMes})_2]^{4-}$ konnte kurze Zeit später in Solvatkristallstrukturen einer Silicium/Germanium-Mischphase, die isotyp zu der zuvor erwähnten Verbindung ist, und für Germanium gefunden werden.^[84,161] Die Synthese der Solvate

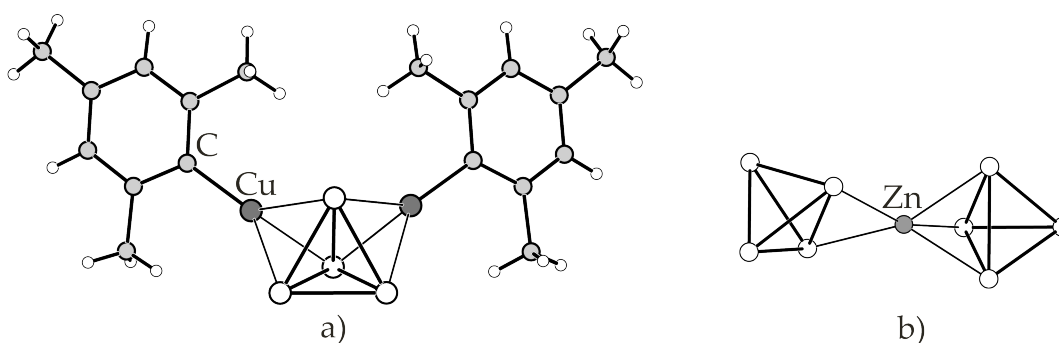


Abbildung 5.1 – Übersicht über die Struktur motive, die häufig bei Reaktionen von $[\text{E}_4]$ -Clustern und Übergangsmetallkomplexen beobachtet werden können; a) $[\text{E}_4(\text{CuMes})_2]^{4-}$ ($\text{E} = \text{Si} - \text{Sn}$)^[69,84,161,163] und b) $[(\text{E}_4)\text{Zn}(\text{E}_4)]^{6-}$ ($\text{E} = \text{Sn}$).^[69,164]

erfolgte aus der Solvolyse von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$, $\text{Rb}_{12}\text{Si}_{12}\text{Ge}_5$ bzw. $\text{K}_{14}\text{ZnGe}_{16}$ zusammen mit Kupfermesityl und $[\text{18}]\text{Krone-6}$ in flüssigem Ammoniak. Die Isolierung einer analogen Verbindung für Zinn war zunächst nicht möglich, auch wenn ^{119}Sn -NMR-Untersuchungen bereits eine $\text{Sn}_4\text{-MesCu}$ -Spezies vermuten ließen.^[69] Erst nach Verwendung beider Chelatmittel, $[\text{18}]\text{Krone-6}$ und $[\text{2.2.2}]\text{Kryptand}$, konnte *Fendt* mit $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3\text{Rb}[(\eta^3\text{-Sn}_4)(\text{CuMes})_{1.28}] \cdot 11.5\text{NH}_3$ eine Verbindung mit analogem Strukturmotiv für Stannide isolieren und charakterisieren.^[69] Wie in Abschnitt 4.4 bereits erwähnt, sorgt $[\text{2.2.2}]\text{Kryptand}$ für die Stabilisierung der Tetrahydride in Lösung, wohingegen $[\text{18}]\text{Krone-6}$ vermutlich das Auskristallisieren begünstigt.^[69] Für Blei, das schwerste Homologe der 14. Gruppe, aber war die Synthese einer mit Kupfermesityl funktionalisierten $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Spezies bisher nicht möglich.

Ein weiteres Strukturmotiv, das bei funktionalisierten E_4 -Clustern der Elemente Silicium bis Zinn auftritt, ist $[(\eta^2\text{-E}_4)\text{Zn}(\eta^3\text{-E}_4)]^{6-}$ ($\text{E} = \text{Si/Ge, Sn}$) (Abbildung 5.1 b)). Das formal zweifach positiv geladene Zinkion Zn^{2+} wird dabei von zwei $[\text{E}_4]^{4-}$ -Käfiganionen η^2 - und η^3 -artig unter Bildung eines homoleptischen Komplexes koordiniert. Diese Art der Koordination eines Übergangsmetalls ist auch in Festkörperverbindungen zu finden: Wie in den Solvatkristallstruk-

turen können in den Festkörperstrukturen mit Germanium oder Silicium/Germanium und Zink ebenfalls dimere Einheiten $[(E_4)Zn(E_4)]^{6-}$ beobachtet werden.^[162,166] Bei der Koordination der späten Übergangsmetalle wie Gold oder Cadmium durch $[E_4]^{4-}$ -Käfige können Unterschiede in den Festkörper- und den Solvatkristallstrukturen gefunden werden. Während in Ersterem das Übergangsmetall und die Käfige eindimensionale Stränge (Gold und $[Sn_4]^{4-}$ -/ $[Pb_4]^{4-}$ -Cluster)^[167] oder Oligomere (Cadmium und $[Pb_4]^{4-}$ -Anionen)^[168] ausbilden, treten in den Solvatkristallstrukturen ausschließlich molekulare Einheiten auf. Beispiele hierfür sind die Verbindungen mit der Zusammensetzung $[(\eta^2-\eta^2-\eta^2-\eta^2-\eta^2-\eta^2-Si_4)(AuNHC^{tBu})_6]Cl_2 \cdot 7NH_3$ ^[133] beziehungsweise $K_7[(\eta^2-Sn_4)Au(\eta^3-Sn_4)] \cdot 16NH_3$.^[165] Ersteres konnte *Tiefenthaler* aus der Solvolyse von $K_6Cs_6Si_{17}$, [18]Krone-6 und $NHC^{tBu}AuCl$ in flüssigem Ammoniak erhalten. Alle sechs Kanten des Tetrasilicidtetraanions koordinieren dabei η^2 -artig an jeweils ein Gold-Atom einer $[Au(NHC^{tBu})]^+$ -Einheit. *Fässler et al.* synthetisierten eine weitere Verbindung indem sie $K_{12}Sn_{17}$ zusammen mit $Au(PPh_3)Cl$ in flüssigem Ammoniak umsetzten. Das Goldatom wird η^2 -artig von zwei $[Sn_4]^{4-}$ -Cluster koordiniert.

Eine gleichzeitig protonierte und funktionalisierte $[Ge_4]^{4-}$ -Spezies wurde von *Fässler et al.* in der Verbindung mit der Zusammensetzung $[K([18]Krone-6)][Rb([18]Krone-6)]_2[(\mu_2-H)(\eta^2-Ge_4)ZnPh_2] \cdot 8NH_3$ gefunden.^[145] Kristalle der Verbindung konnten aus der Umsetzung von $K_6Rb_6Ge_{17}$ mit $ZnPh_2$ in Anwesenheit von [18]Krone-6 in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Eine Kante des Germanidclusters wird von einem vollständig erhaltenen Diphenylzinkmolekül koordiniert. Das Wasserstoffatom ist verbrückend an die Germaniumatome der gegenüberliegende Kante gebunden.

In dieser Arbeit wurden systematische Kristallisationsexperimente mit Zintl-Phasen der Gruppe 14 Elemente und Übergangsmetallkomplexen in flüssigem Ammoniak angestellt. Ein Überblick über die verwendeten Übergangsmetallkomplexe liefert Tabelle 5.2.

Tabelle 5.2 – Verwendete Übergangsmetallkomplexe; Umsetzung mit Zintl-Phasen der Elemente Si - Pb (schwarz); Si - Sn (hellblau); Si, Ge, Pb (violett); Si, Sn, Pb (blau); Si und Ge (rot); Si und Pb (rot); Si (grau).

M	Übergangsmetallkomplex		
Ti, Zr, Hf	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2)$		
Cr, Mo, W	$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$	$(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)\text{Mo}(\text{CO})_3$ $\text{Mo}(\text{CO})_6$ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$
Mn, Tc, Re	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$		
Fe, Ru, Os	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3][\text{PF}_6]$		
Co, Rh, Ir	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]\text{Co}(\text{CO})_3]_2$ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$		$[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{IrCl}]_2$
Ni, Pd, Pt	$\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{Ni}$ $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	$\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ $\text{Pd}(\text{dba})_2$ $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$	$\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ $\text{Pt}(\text{dba})_3$ $\text{Pt}(\text{}^t\text{Bu}_3\text{P})_2$
Cu, Ag, Au	MesCu	MesAg	
Zn, Cd, Hg	$\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	

dba: Dibenzylidenaceton; Mes: Mesitylen;

5.1 Silicide

5.1.1 $K_2Rb_2[(\eta^3-Si_4)CuMes] \cdot 5NH_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung $K_2Rb_2[(\eta^3-Si_4)CuMes] \cdot 5NH_3$ konnte aus der Umsetzung von $K_6Rb_6Si_{17}$ (0.050 g, 0.041 mmol), [18]Krone-6 (0.022 g, 0.082 mmol) und MesCu (0.015 g, 0.082 mmol) in flüssigem Ammoniak mit anschließendem Einreduzieren des Lösungsmittels (etwa die Hälfte) nach etwa zweimonatiger Lagerung bei circa 238 K in Form orange-roter Kristalle erhalten werden. Aus Tabelle 5.3 können die Daten zur Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung entnommen werden.

Tabelle 5.3 – Kristallographische Daten zu $K_2Rb_2[(\eta^3-Si_4)CuMes] \cdot 5NH_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_9H_{26}CuK_{1.99}N_5Rb_{2.01}Si_4$		
Formelmasse / $g\ mol^{-1}$	629.73	$\rho / g\ cm^{-3}$	1.629
Kristallfarbe, Kristallform	orange-rot, Block	T / K	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.051 x 0.098 x 0.132	μ / mm^{-1}	10.515
Kristallsystem	monoklin	gemessene Reflexe	40139
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	unabhängige Reflexe	5210
$a / \text{Å}$	17.9444(2)	2Θ -Bereich / °	5.364 - 149.424
$b / \text{Å}$	10.8773(2)	Absorptionskorrektur	semi-empirisch
$c / \text{Å}$	14.3274(2)	T_{min}, T_{max}	0.361, 1.000
$\alpha / ^\circ$	90	R_{int}	4.89%
$\beta / ^\circ$	113.367(2)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	2.71%, 6.67%
$\gamma / ^\circ$	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	2.59%, 6.58%
$V / \text{Å}^3$	2567.15(7)	Parameter/Restraints	301/19
Z	4	Goof	1.073
Gerät	GV50 (Cu)	Vollständigkeit / %	100.00
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	CuK_α , 1.54184	Restelektronendichte / $e\ \text{Å}^{-3}$	0.60/−0.42

Aufgrund des Einsatzes einer gemischt kationischen Eduktphase zeigen alle Alkalimetalllagen eine Mischbesetzung durch Kalium und Rubidium (K/Rb1: 0.318(3) : 0.682(3); K2/Rb2: 0.849(3) : 0.151(3); K/Rb3: 0.625(3) : 0.375(3) und K4/Rb4: 0.201(3) : 0.799(3)). Diese konnte durch Einführung von EXYZ-Constraints oder Split-Positionen aufgelöst werden. Die gesplitteten Alkalimetallpositionen wurden anschließend durch die Verwendung des SIMU-Befehls verfeinert. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten als Maxima der Differenzfourierkarte entnommen werden. Sie wurden isotrop verfeinert. Die N4-H Abstände wurden mit dem Abstands-Restraint SADI (0.02) festgehalten.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Sie setzt sich zusammen aus einer kristallographisch unabhängigen $[(\eta^3\text{-Si}_4)\text{CuMes}]$ -Einheit, vier Rubidium-/ Kaliumatome und fünf Ammoniakmolekülen. Alle Atome sind auf allgemeiner Lage (4e) der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ lokalisiert.

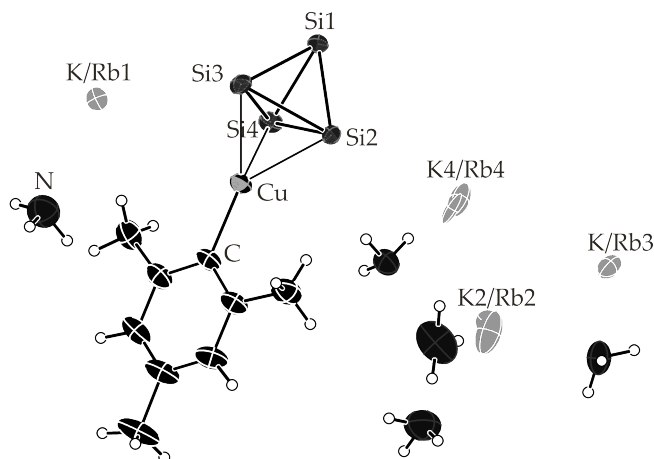


Abbildung 5.2 – Asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{K}_2\text{Rb}_2[(\eta^3\text{-Si}_4)\text{CuMes}] \cdot 5\text{NH}_3$; Ausgewählte Atomabstände betragen für Si1-Si2: 2.3858(8) Å; Si1-Si3: 2.3804(8) Å; Si1-Si4: 2.3815(8) Å; Si2-Si3: 2.4586(8) Å; Si2-Si4: 2.4635(8) Å; Si3-Si4: 2.4680(9) Å; Si2-Cu: 2.4348(6) Å; Si3-Cu: 2.3769(6) Å; Si4-Cu: 2.4149(7) Å; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die anionische Komponente der Verbindung wird repräsentiert von einem vierfach negativ geladenen $[\text{Si}_4]$ -Cluster, der η^3 -artig an ein Kupferatom eines Kupfermesityl-Moleküls koordiniert. Die Si-Si-Atomabstände innerhalb des Tetraeders liegen zwischen 2.3804(8) und 2.4680(9) Å. Die Siliciumbindungslängen zu Si1 sind etwas verkürzt, wohingegen die restlichen drei Si-Si-Abstände aufgrund der koordinativen Wechselwirkung zum Cu-Atom etwas verlängert sind (Abbildung 5.2). Mit Si-Si-Si-Bindungswinkeln zwischen $58.76(3) - 62.44(3)^\circ$ weist das Käfiganion eine annähernd exakt tetraedrische Struktur auf. Die Si-Cu-Abstände betragen zwischen 2.3769(6) Å und 2.4348(6) Å. Sie liegen im typischen Bereich derartiger Wechselwirkungen.^[83,84,169] Die Koordination des Kupferatoms durch den Silicidcluster ist leicht asymmetrisch. Diese Art der Koordination konnte auch in $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}_{1.54}\text{K}_{0.46}[(\eta^3, \eta^3\text{-Si}_4)(\text{CuMes})_2] \cdot 12\text{NH}_3$ beobachtet werden, wobei in diesem Fall der Cluster zwei Kupferatome koordiniert.^[84] Neben den drei direkten Cu-Si-Kontakten wird der Käfig von zehn Alkalimetallkationen in Abständen zwischen 3.3742(6) und 4.249(3) Å koordiniert. Die Ladungskompensation wird durch vier mischbesetzte Kationen erreicht. Die Koordinati-

onssphäre von K/Rb1 und K2/Rb2 wird von zwei $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Clustern, an die die Kationen η^1 - beziehungsweise η^2 -artig koordinieren, und drei beziehungsweise vier Ammoniakmolekülen abgesättigt. K/Rb3 und K4/Rb4 zeigen ebenfalls Kontakte zu vier beziehungsweise drei Ammoniakmolekülen in Abständen zwischen 2.888(3) Å und 4.113(3) Å. Zusätzlich erfahren sie jeweils noch Kontakte zu jeweils drei Si_4 -Anionen. Die Kationen sind dabei an Ecken, Kanten und/oder Dreiecksflächen der Käfiganionen angeordnet.

In Abbildung 5.3 ist ein Ausschnitt aus der Struktur von $\text{K}_2\text{Rb}_2[(\eta^3\text{-Si}_4)\text{CuMes}] \cdot 5\text{NH}_3$ gezeigt. Infolge der Anion-Kation-Kontakte bildet sich ein zweidimensionales Netzwerk aus. Die Schichten werden über schwache van-der-Waals-Kontakte der Mesityl-Liganden verbunden.

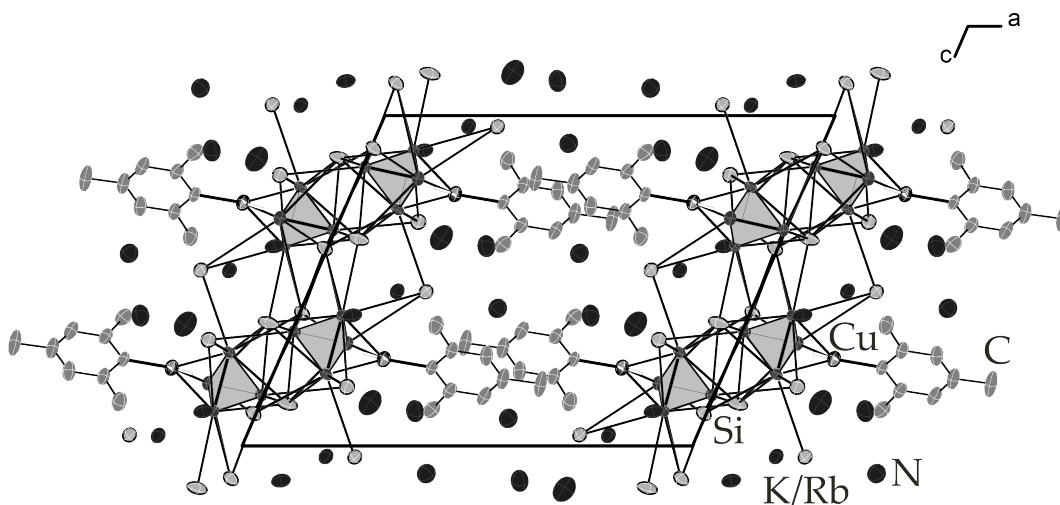


Abbildung 5.3 – Inhalt der Elementarzelle von $\text{K}_2\text{Rb}_2[(\eta^3\text{-Si}_4)\text{CuMes}] \cdot 5\text{NH}_3$; Ausbildung eines zweidimensionalen Netzwerkes durch Anion-Kation-Kontakte; Die Wasserstoffatome und die gesplitteten Alkalimetallkationen sind nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

5.1.2 Kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen an Tetrasiliciden in Anwesenheit vom Übergangsmetallkomplex MesCu

Die Kristallstruktur der Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}_{1.54}\text{K}_{0.46}[(\eta^3, \eta^3\text{-Si}_4)(\text{CuMes})_2] \cdot 12\text{NH}_3$ ist seit längerem bekannt. Hiermit konnten *Fässler et al.* erstmalig zeigen dass $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Cluster erfolgreich in Lösung chemisch umgesetzt werden können. Daraus ergab sich die Frage, ob sich diese Umsetzung beziehungsweise diese Spezies auch NMR-spektroskopisch im flüssigem Ammoniak nachweisen lässt. Dazu wurde eine Reaktionslösung, die $\text{K}_6\text{Rb}_6(^{29}\text{Si})_{17}$ (0.013 g, 0.004 mmol), [2.2.2]Kryptand und MesCu im Verhältnis 1:2:2 enthielt, NMR-spektroskopisch untersucht. Abbildung 5.4 zeigt das erhaltene ^{29}Si -NMR-Spektrum.

Das NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen von $[\text{Si}_4]^{4-}$, $[\text{Si}_5]^{2-}$ und $[\text{HSi}_9]^{3-}$ zwei weitere

unbekannte Signale. Das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -309 ppm stammt höchstwahrscheinlich von einer $[(\text{Si}_4)(\text{CuMes})_x]^{4-}$ -Spezies ($x = 1-4$). Da bis dato ausschließlich der $[\text{Si}_4(\text{MesCu})_2]$ -Komplex literaturbekannt war, wurden von *J. Hioe* (Arbeitskreis Gschwind, Universität Regensburg) die Werte für die chemischen Verschiebungen berechnet. Dieser errechnete sich zu $\delta = -318$ ppm. Damit stimmt dieser annähernd mit dem experimentell erhaltenen Wert von $\delta = -309$ ppm überein. Wie im Abschnitt 5.1.1 beschrieben, konnte aber auch ein $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Derivat erhalten werden, bei dem der Cluster nur zu einem Kupferatom direkte Kontakte aufweist. Für Germanid-Cluster $[\text{Ge}_4]^{4-}$, siehe Abschnitt 5.2.1, wurden sogar Verbindungen gefunden, bei denen drei beziehungsweise vier der Dreiecksflächen von einem Kupferatom einer MesCu-Einheit überkappt werden. Aufgrund der starken Ähnlichkeit zum Silicium kann angenommen werden dass diese Spezies auch für Silicide existieren. Da die koordinative Wechselwirkung von den Siliciumatomen zu den Kupferatom/-en als eher schwach und die vier Dreiecksflächen des $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Clusters als äquivalent betrachtet werden können, kann von einem schnellen Austausch der [MesCu]-Einheit ausgegangen werden. Im NMR-Spektrum würde man daher auch ein gemitteltes Signal erwarten (Abbildung 5.4).

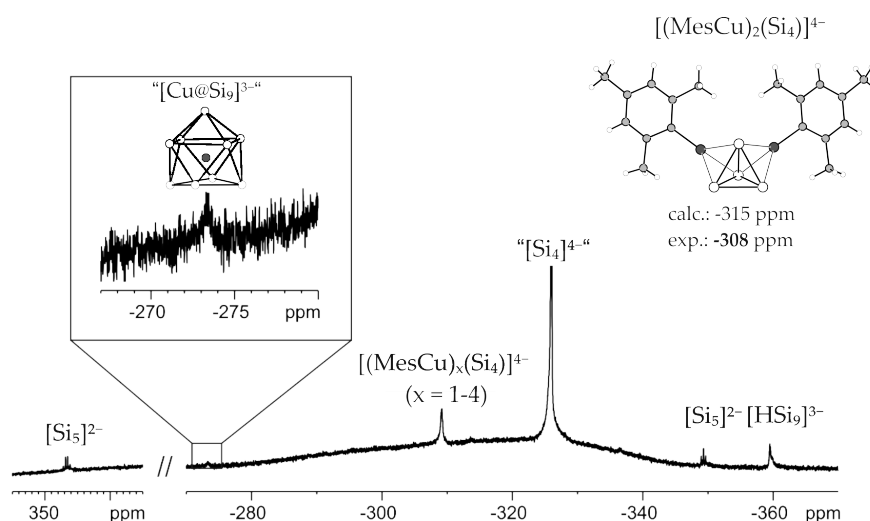


Abbildung 5.4 – ^{29}Si -NMR-Spektrum: Solvataion von $\text{K}_6\text{Rb}_6(^{29}\text{Si})_{17}$, [2.2.2]Kryptand und MesCu in flüssigem Ammoniak (233 K).

Der schnelle Austausch der MesCu-Einheiten in Lösung ist vermutlich auch der Grund dafür, dass diese Cu-Silicid-Spezies, trotz der asymmetrischen Umgebung des Kupferatoms, im ^{29}Si -NMR-Spektrum zu beobachten ist. Mit einem Kernspin von $I = \frac{3}{2}$ und einem sehr hohen Quadrupolmoment von ^{63}Cu würde man ansonsten ein sehr breites Signal erwarten.^[170]

Das zweite Signal tritt bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -273$ ppm auf. Aufgrund des sehr geringen Signal/Rausch-Verhältnisses lässt sich aber keine exakte Aussage über das Kopplungsmuster machen. Zudem ist aufgrund der geringen Intensität eine Zuordnung kaum möglich.

Für Blei und Zinn, den beiden schwereren Homologen der 14. Gruppe, ist in der Literatur über die endohedrale $[\text{Cu}@\text{E}_9]$ -Spezies berichtet worden, die zudem NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Auch hier sind die Signale im ^{119}Sn - bzw. ^{207}Pb -NMR-Spektrum trotz des hohen Quadrupolmoments von ^{63}Cu aufgrund der symmetrischen Umgebung des interstitiellen Kupferatoms sehr scharf.^[170] Die Signale zeigen zudem eine Multipliettaufspaltung.^[69,97] Obwohl bis dato keine Hinweise auf eine endohedrale Silicid-Spezies vorliegen, kann deren Existenz nicht ausgeschlossen werden. Da das Signal bisher nur in Reaktionslösungen in Anwesenheit von MesCu detektiert werden konnte, bisher aber keine weiteren Si-Cu-Spezies bekannt sind, könnte das Signal einem $[\text{Cu}@\text{Si}_9]^{3-}$ -Komplex zugeordnet werden. Im ^{63}Cu -NMR-Spektrum wurden allerdings keine Singal beobachtet.

Alle NMR-Messungen und die Auswertungen wurden von *F. Hastreiter* vom Arbeitskreis Gschwind (Universität Regensburg) vorgenommen. *J. Hioe* (Arbeitskreis Gschwind, Universität Regensburg) hat die Rechnungen dazu durchgeführt. Mein Beitrag lag in der Probenpräparation. Die Ergebnisse wurden gemeinsam interpretiert.

5.2 Germanide

5.2.1 [Rb([18]Krone-6)]₂K_{0.4}Rb_{1.6}[(η^3 -, η^3 -Ge₄)(CuMes)₂]·7NH₃

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Darstellung von [Rb([18]Krone-6)]₂K_{0.4}Rb_{1.6}[(η^3 -, η^3 -Ge₄)(CuMes)₂]·7NH₃ erfolgte aus der Extraktion der ternären Festkörperphase K₆Rb₆Ge₁₇ (0.030 g, 0.015 mmol), [18]Krone-6 (0.008 g, 0.030 mmol) und MesCu (0.006 g, 0.030 mmol) in flüssigem Ammoniak. Die Reaktionslösung wurde nach einmonatiger Lagerung bei circa 238 K auf etwa die Hälfte einreduziert. Nach einem weiteren Monat konnten weinrote Kristalle, die die Form von Kuben hatten, erhalten werden.

Tabelle 5.4 – Kristallographische Daten zu [Rb([18]Krone-6)]₂K_{0.4}Rb_{1.6}[(η^3 -, η^3 -Ge₄)(CuMes)₂]·7NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₄₂ H _{91.9} Cu ₂ Ge ₄ K _{0.375} N _{7.253} O ₁₂ Rb _{3.625}	ρ / g cm ⁻³ T / K	1.636 123(2)
Formelmasse / g mol ⁻¹	1630.77	Kristallgröße [mm]	0.07 × 0.07 × 0.11
Kristallfarbe, Kristallform	rot, Kubus	μ / mm ⁻¹	5.180
Kristallsystem	trigonal	gemessene Reflexe	43980
Raumgruppe	R $\bar{3}$ (Nr. 148)	unabhängige Reflexe	14740
a / Å	28.1473(4)	2 Θ -Bereich / °	6.448 - 56.516
b / Å	28.1473(4)	Absorptionskorrektur	numerisch
c / Å	43.0921(6)	T _{min} , T _{max}	0.904, 1.000
α / °	90	R _{int}	5.83%
β / °	90	R ₁ , wR ₂ (alle Reflexe)	12.26%, 12.20%
γ / °	90	R ₁ , wR ₂ (I > 2 σ (I))	5.46%, 10.09%
V / Å ³	29566.6(9)	Parameter/Restraints	945/1336
Z	18	Goof	1.015
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.68
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	MoK α , 0.71073	Restelektronendichte / e Å ⁻³	1.33/−1.31

Die zwei ligandenfreien Alkalimetallpositionen weisen eine Mischbesetzung durch Kalium und Rubidium auf. Die restlichen beiden Alkalimetalle sind durch [18]Krone-6-Moleküle komplexiert und ausschließlich mit Rubidium besetzt. Eines der beiden Kronenethermoleküle zeigt eine komplette Lagefehlordnung mit einem Besetzungsverhältnis von 0.16(1) : 0.84(1), das zweite Kronenethermolekül inklusive Rubidiumkation ist hingegen nur zum Teil fehlgeordnet. Hier konnte ein Besetzungsverhältnis von 0.260(6) : 0.740(6) gefunden werden. Zusätzlich liegt das Ammoniakmolekül N7 fehlgeordnet vor. Durch Einführung von Splitpositionen konnte diese Fehlordnung

aufgelöst werden (0.76(1) : 0.24(1)).

Die Positionen der Wasserstoffatome für die Ammoniakmoleküle N1-N6 wurden in geometrisch sinnvoll konstruiert, siehe Abschnitt 4.1.1. Für N7 und N8 wurde aufgrund der Fehlordnung beziehungsweise Unterbesetzung auf die Konstruktion der Wasserstoffatome verzichtet.

Strukturbeschreibung

Zur asymmetrischen Einheit der Verbindung (Abbildung 5.5) zählt eine $[(\eta^3\text{-},\eta^3\text{-Ge}_4)(\text{CuMes})_2]$ -Einheit, zwei durch Kronenethermoleküle komplexierte Rubidiumatome, zwei ligandenfreie Rb/K-Kationen und 7.3 Ammoniakmoleküle. Bis auf N8, das sich auf einer speziellen Lage befindet (dreizählige Drehachse), liegen alle Atome auf allgemeinen Lagen der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$.

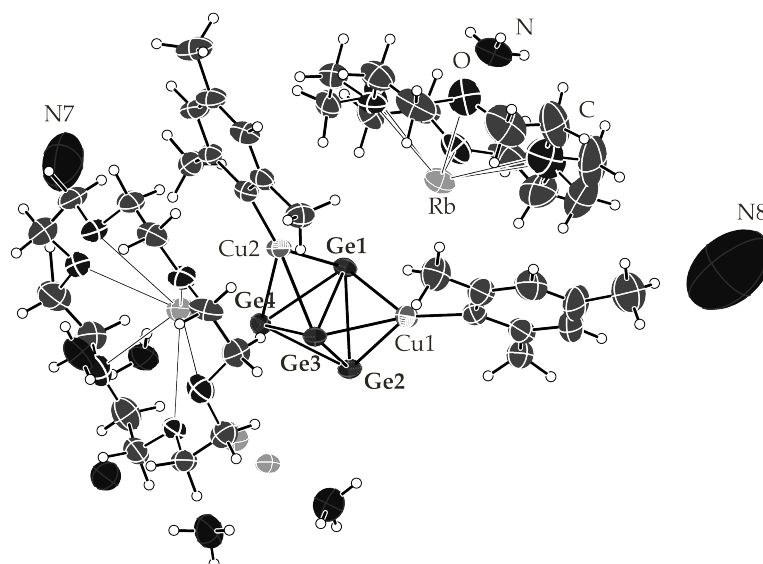


Abbildung 5.5 – Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{1.6}[(\eta^3\text{-},\eta^3\text{-Ge}_4)(\text{CuMes})_2] \cdot 7\text{NH}_3$; Ausgewählte Atomabstände betragen für Ge1-Ge2: 2.5949(8) Å; Ge1-Ge3: 2.7677(8) Å; Ge1-Ge4: 2.5965(8) Å; Ge2-Ge3: 2.5834(8) Å; Ge2-Ge4: 2.5425(9) Å; Ge3-Ge4: 2.5965(8) Å; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Eine Verbindung mit annähernd der gleichen Zusammensetzung $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{K}_2[(\eta^3\text{-},\eta^3\text{-Ge}_4)(\text{CuMes})_2] \cdot 7.5\text{NH}_3$ konnte von *Fässler et al.* gefunden werden.^[163] In dieser Solvatkristallstruktur sind die Alkalimetallpositionen ausschließlich mit Kalium besetzt und der Gehalt an Kristallammoniak in der Struktur ist geringfügig höher. Zudem kristallisiert diese Verbindung in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ aus. Für die hier beschriebene Verbindung wurde jedoch die hochsymmetrische trigonale Raumgruppe $R\bar{3}$ gefunden. Das Volumen der Zelle der hier disku-

tierten Verbindung beträgt fast das neunfache am Volumen der literaturbekannten Verbindung ($29566.6(9) \text{ \AA}^3 : 3262.2(3) \text{ \AA}^3$).^[163]

Wie auch bei $\text{K}_2\text{Rb}_2[(\eta^3\text{-Si}_4)\text{CuMes}] \cdot 5\text{NH}_3$, siehe Abschnitt 5.1.1, hat die koordinative Wechselwirkung zu den Kupferatom/-en eine direkte Auswirkung auf die Atomabstände innerhalb der Cluster. Der Ge1-Ge3-Atomabstand ist mit $2.7677(8) \text{ \AA}$ im Vergleich zu den anderen Ge-Ge-Bindungslängen ($d(\text{Ge-Ge}) = 2.5425(9) - 2.5965(8) \text{ \AA}$) signifikant verlängert.

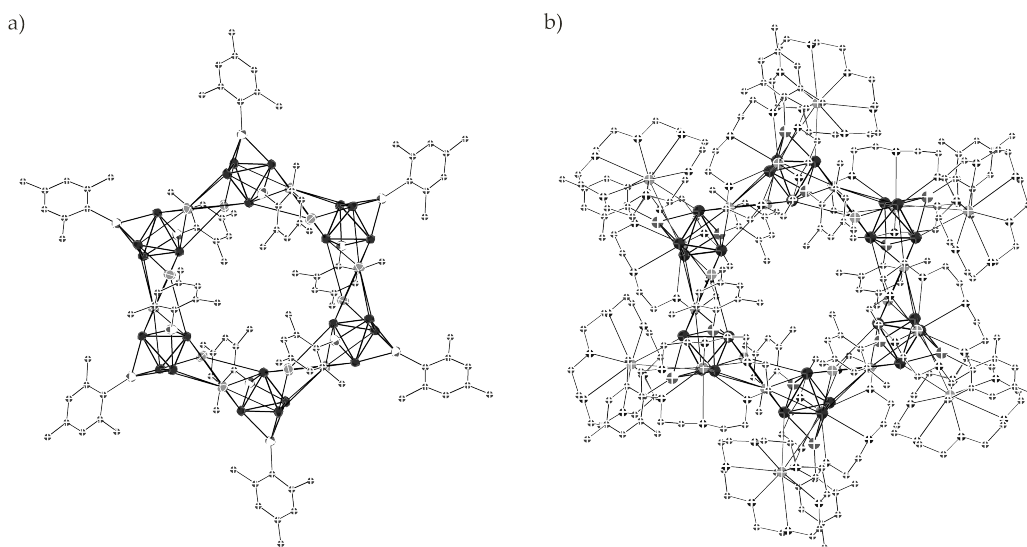


Abbildung 5.6 – Anionische Einheit der Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})_2\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{1.6}[(\eta^3\text{-Ge}_4)(\text{CuMes})_2] \cdot 7\text{NH}_3$; a+b) ohne und mit chelatisierten Rb-Kationen.

Die beiden überkappten Dreiecksflächen des Käfiganions sind leicht aufgeweitet. Die Ge-Ge-Ge-Bindungswinkel liegen in einem Bereich von $57.488(17) - 60.725(19)^\circ$. Für den Cluster kann angenähert T_d -Symmetrie angenommen werden. Der Ge4-Cu2-Abstand ist mit $2.7063(9) \text{ \AA}$, verglichen mit den anderen Ge-Cu-Abständen, die zwischen $2.4133(9) \text{ \AA}$ und $2.5793(9) \text{ \AA}$ betragen, stark verlängert. Neben direkter Ge-Cu-Kontakte zeigt das $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Käfiganion zusätzlich Kontakte zu sechs Rubidium- beziehungsweise Kalium/Rubidium-Kationen in Abständen zwischen $3.5168(9) \text{ \AA}$ und $4.2416(12) \text{ \AA}$.

Die Alkalimetallkationen, die ausschließlich mit Rubidium besetzt sind, werden durch Kronenethermoleküle komplexiert und η^1 - bzw. η^2 -artig durch $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Cluster koordiniert. Die Koordinationssphäre wird jeweils durch ein Ammoniakmolekül abgesättigt. Die anderen beiden durch Kalium und Rubidium mischbesetzten Kationen bilden mit zwei $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Clustern dimere Einheiten, wobei eines der Kationen nur η^2 -artig, das andere η^3 - an die Käfiganionen koordiniert. Durch Anwendung der entsprechenden Symmetrieoperationen (dreizählige Schraubenachse) werden jeweils drei dieser dimeren Einheiten zu Trimeren verknüpft, wie in Abbildung 5.6 gezeigt. In der Elementarzelle sind diese trimere Einheiten aufgrund der parallel zur kristallographischen

b-Achse verlaufenden dreizähligen Drehachsen immer leicht verschoben zueinander angeordnet (Abbildung 5.3). Die Ammoniakmoleküle sind jeweils in den Zwischenräumen der anionischen Einheiten und zwischen den Schichten, die die Hexamere ausbilden, lokalisiert.

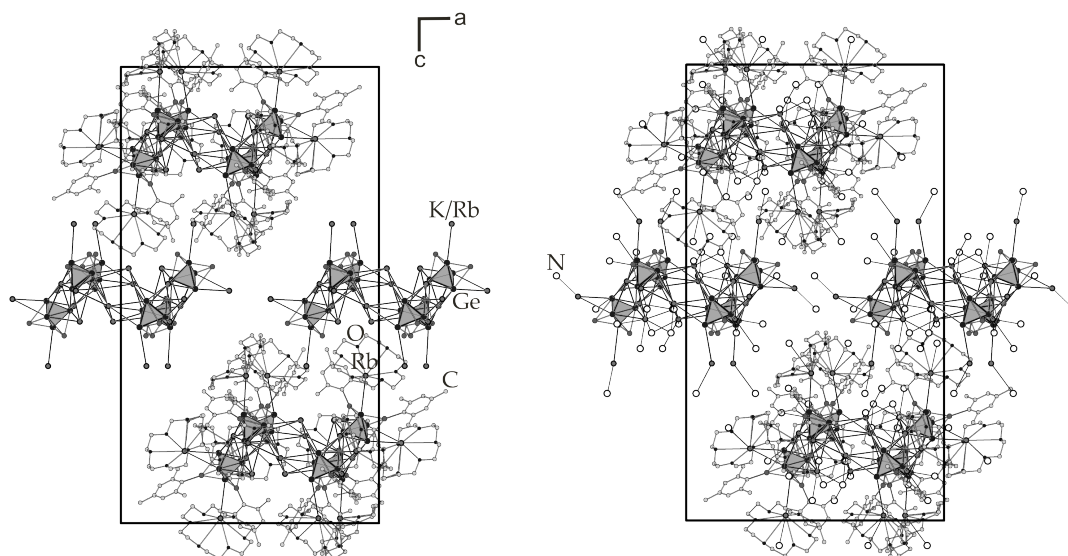


Abbildung 5.7 – Elementarzelle von $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{1.6}[(\eta^3, \eta^3\text{-Ge}_4)(\text{CuMes})_2] \cdot 7\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse; Wasserstoffatome werden nicht abgebildet.

5.2.2 $[\text{K}/\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{Rb}_2[(\eta^3\text{-}, \eta^3\text{-}, \eta^3\text{-Ge}_4)(\text{CuMes})_3] \cdot 10\text{NH}_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung $[\text{K}/\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{Rb}_2[(\eta^3\text{-}, \eta^3\text{-}, \eta^3\text{-Ge}_4)(\text{CuMes})_3] \cdot 10\text{NH}_3$ konnte aus der Umsetzung von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Ge}_{17}$ (0.050 g, 0.025 mmol), [18]Krone-6 (0.01 g, 0.038 mmol), [2.2.2]Kryptand (0.024 g, 0.063 mmol) und Kupfermesityl (0.025 g, 0.137 mmol) in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Aus Tabelle 5.5 können die während der Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung gesammelten Daten entnommen werden.

Da die Reaktionsprodukte aus Germanid-Phase und Kupfermesityl eine extreme Sensitivität gegenüber Luft und Feuchtigkeit zeigten, wurde zur Bestimmung des Strukturmotivs der erste Kristall gemessen, der die bis dato unbekanntes Zellparameter aufwies. Da dieser stark verzwilligt und von sehr geriner Qualität war, wie aus Tabelle 5.5 zu entnehmen ist, konnten nur die schwereren Atome wie Rubidium, Germanium, Kupfer und Kalium eindeutig als Maxima der Differenzfourierkarte bestimmt und anisotrop verfeinert werden. Die drei Kronenethermoleküle und die Mesitylreste liegen unvollständig vor. Die genaue Anzahl an Ammoniakmoleküle kann

Tabelle 5.5 – Kristallographische Daten zu $[\text{K}/\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{Rb}_2[(\eta^3)\text{-Ge}_4](\text{CuMes})_3 \cdot 10\text{NH}_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{63}\text{Cu}_3\text{Ge}_4\text{H}_{135}\text{K}_{0.54}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.478
	$\text{N}_{10}\text{O}_{18}\text{Rb}_{3.46}$	T / K	123(2)
Formelmasse / g mol^{-1}	2118.74	Kristallgröße [mm]	$0.09 \times 0.15 \times 0.28$
Kristallfarbe, Kristallform	rot, Prisma	μ / mm^{-1}	3.744
Kristallsystem	orthorhombisch	gemessene Reflexe	58748
Raumgruppe	$P2_12_12$ (Nr. 18)	unabhängige Reflexe	16785
$a / \text{Å}$	28.719(3)	2Θ -Bereich / °	5.786 - 50.052
$b / \text{Å}$	27.0588(14)	Absorptionskorrektur	numerisch
$c / \text{Å}$	12.2499(14)	$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.655, 1.000
$\alpha / ^\circ$	90	R_{int}	13.39%
$\beta / ^\circ$	90	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	26.93%, 53.48%
$\gamma / ^\circ$	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	22.60%, 50.98%
$V / \text{Å}^3$	9519.4(15)	Parameter/Restraints	398/0
Z	4	Goof	/
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.69
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	MoK $_{\alpha}$, 0.71073	Restelektronendichte / e Å^{-3}	5.51/−1.98

nicht angegeben werden.

Strukturbeschreibung

Abbildung 5.8 zeigt die zum Teil unvollständige anionische Einheit der Verbindung. Wie bereits erwähnt konnten aufgrund der sehr geringen Kristallqualität nur die schweren Atome wie Rubidium, Kalium, Kupfer und Germanium eindeutig bestimmt werden. In der Strukturbeschreibung wird daher nur auf die anionische Einheit $[(\eta^3\text{-}, \eta^3\text{-}, \eta^3\text{-}\text{Ge}_4)(\text{CuMes})_3]^{4-}$ eingegangen.

Diese setzt sich zusammen aus einem vierfach negativ geladenen $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Cluster, von dem drei der vier Dreiecksflächen η^3 -artig an jeweils ein Kupfermesityl-Molekül koordinieren. Die Ge-Cu-Atomabstände betragen zwischen $2.467(5) \text{ Å}$ und $2.535(5) \text{ Å}$ und liegen damit im typischen Bereich für koordinative Ge-Cu-Wechselwirkungen.^[163] Aufgrund der direkten Ge-Cu-Kontakte sind drei der Ge-Ge-Atomabstände signifikant verlängert ($2.711(5) \text{ Å}$ - $2.723(5) \text{ Å}$). Die restlichen drei Ge-Ge-Atomabstände entsprechen mit Werten zwischen $2.557(5) \text{ Å}$ und $2.571(5) \text{ Å}$ denen, die in der Literatur für freie Germanidcluster zu finden sind.^[27] Die Koordinationssphäre des $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Käfiganions wird zusätzlich von vier Kationen aufgebaut, von denen drei Kanten und eines die freie verbleibende Dreiecksfläche des Clusters koordinieren.

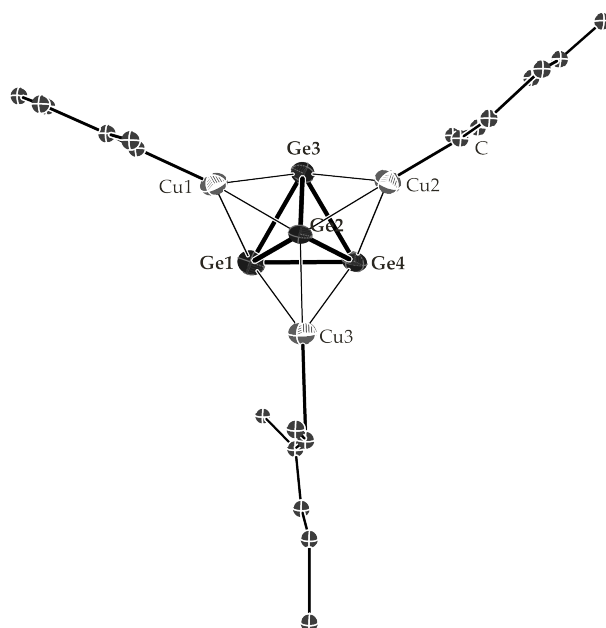


Abbildung 5.8 – Anionische Einheit der Verbindung $[K/Rb([18]Krone-6)][Rb([18]Krone-6)]Rb_2[(\eta^3-\eta^3-\eta^3-\eta^3-Ge_4)(CuMes)_3] \cdot 10NH_3$; Ausgewählte Atomabstände betragen für Ge1-Ge2^a: 2.711(5) Å; Ge1-Ge3: 2.571(5) Å; Ge1-Ge4: 2.570(5) Å; Ge2-Ge3: 2.723(5) Å; Ge2-Ge4: 2.714(5) Å; Ge3-Ge4: 2.557(5) Å; Kupfer- und Germaniumatome sind anisotrop, die Kohlenstoffatome isotrop dargestellt; die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

5.2.3 $[K/Rb([18]Krone-6)]_2K/Rb_2[(\eta^3-\eta^3-\eta^3-\eta^3-Ge_4)(CuMes)_4] \cdot 10NH_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

$[K/Rb([18]Krone-6)]_2K/Rb_2[(\eta^3-\eta^3-\eta^3-\eta^3-Ge_4)(CuMes)_4] \cdot 10NH_3$ konnte in Form weinroter Kristalle aus der Umsetzung von $K_6Rb_6Ge_{17}$ (0.050 g, 0.025 mmol) in Anwesenheit beider Chelatmittel [18]Krone-6 (0.01 g, 0.038 mmol) und [2.2.2]Kryptand (0.024 g, 0.063 mmol) und Kupfermesityl (0.025 g, 0.137 mmol) in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Ein Überblick über die während der Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung gesammelten Daten liefert Tabelle 5.6.

Für die Probenselektion wurde ein Kristall mit einer Belichtungszeit von sieben Sekunden gemessen. Wie in Abschnitt 5.2.2 bereits erwähnt scheinen funktionalisierte Tetragermanide sehr empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit zu sein. Die Kristalle gingen während der Probenauswahl kaputt, was in Form des Intensitätsverlusts der Reflexe zu erkennen war. Zur Charakterisierung der Verbindung liegt daher nur ein unvollständiger Datensatz vor. Die schweren Atome (Rubidium, Kalium, Germanium und Kupfer) konnten eindeutig als Maxima der Differenzfourierkarte entnommen und anisotrop verfeinert werden. Die leichten Atome wie Kohlenstoff,

Tabelle 5.6 – Kristallographische Daten zu $[\text{K/Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{K/Rb}_2[(\eta^3\text{-}, \eta^3\text{-}, \eta^3\text{-}, \eta^3\text{-}\text{Ge}_4)(\text{CuMes})_4] \cdot 10\text{NH}_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{60}\text{Cu}_4\text{Ge}_4\text{H}_{122}\text{K}_{1.39}$		
	$\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{Rb}_{2.61}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.429
Formelmasse / g mol^{-1}	1876.91	T / K	123(2)
Kristallfarbe, Kristallform	rot, Prisma	μ / mm^{-1}	3.878
Kristallsystem	monoklin	gemessene Reflexe	11180
Raumgruppe	$I2/a$ (Nr. 15)	unabhängige Reflexe	5385
$a / \text{Å}$	24.151(8)	2Θ -Bereich / $^\circ$	5.646 - 48.852
$b / \text{Å}$	24.931(4)	Absorptionskorrektur	/
$c / \text{Å}$	30.95(3)	T_{\min}, T_{\max}	/, /
$\alpha / ^\circ$	90	R_{int}	25.50%
$\beta / ^\circ$	110.54	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	30.87%, 31.95%
$\gamma / ^\circ$	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	12.50%, 22.26%
$V / \text{Å}^3$	17448(21)	Parameter/Restraints	441/0
Z	8	Goof	0.995
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	37.49
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	MoK $_{\alpha}$, 0.71073	Restelektronendichte / e Å^{-3}	0.57/−0.69

Sauerstoff und Stickstoff konnten zwar zugeteilt werden waren aber nur isotrop verfeinerbar.

Strukturbeschreibung

Aufgrund des unvollständigen Datensatzes wird bei der Strukturbeschreibung nur auf die anionische Einheit $[(\eta^3\text{-}, \eta^3\text{-}, \eta^3\text{-}, \eta^3\text{-}\text{Ge}_4)(\text{CuMes})_4]^{4-}$, die in Abbildung 5.9 abgebildet ist, eingegangen.

Der $[\text{Ge}_4]$ -Cluster weist eine vierfach negative Ladung auf. Im Gegensatz zu den beiden vorher beschriebenen funktionalisierten Germaniden koordinieren alle Dreiecksflächen des Käfiganions an jeweils eine Kupfermesityl-Einheit. Infolge dessen sind die Ge-Ge-Atomabstände mit Werten zwischen $2.625(3) \text{ Å}$ und $2.7745(16) \text{ Å}$ insgesamt signifikant verlängert. Die Ge-Cu-Wechselwirkungen liegen zwischen $2.440(13) \text{ Å}$ und $2.545(7) \text{ Å}$. Die Koordinationssphäre des Anions wird zusätzlich von zwei durch Rubidium und Kalium mischbesetzte Kationen abgesättigt. Sie koordinieren η^2 -artig an Kanten der Käfige.

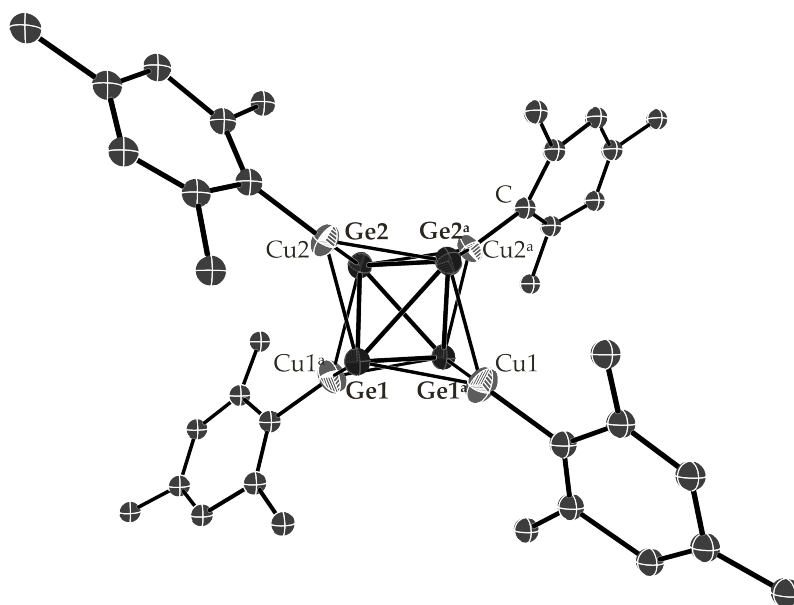


Abbildung 5.9 – Anionische Einheit der Verbindung $[K/Rb([18]Krone-6)]_2K/Rb_2[(\eta^3-, \eta^3-, \eta^3-, \eta^3-Ge_4)(CuMes)_4] \cdot 10NH_3$; Kupfer und Germanium sind anisotrop, die Kohlenstoffatome isotrop dargestellt; die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

5.3 Stannide

5.3.1 $[Rb([2.2.2]Krypt)]_4[(\eta^2-, \eta^2-, \eta^2-Sn_4)_2Cd(CdPh)_2] \cdot 12NH_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Aus der Umsetzung von Rb_4Sn_4 (0.050 g, 0.061 mmol), $CdPh$ (0.016 g, 0.061 mmol), [18]Krone-6 (0.040 g, 0.153 mmol) und [2.2.2]Kryptand (0.035 g, 0.092 mmol) in flüssigem Ammoniak konnte die Verbindung $[Rb([2.2.2]Krypt)]_4[(\eta^2-, \eta^2-, \eta^2-Sn_4)_2Cd(CdPh)_2] \cdot 12NH_3$ dargestellt werden. Aus Tabelle 5.7 können die Details zur Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung entnommen werden.

Das Ammoniakmolekül N10 zeigt eine Lagefehlordnung, die durch das Einführen einer Splitposition aufgelöst werden konnte. Die Positionen der Wasserstoffatome der Kryptandmoleküle und des Phenylringes wurden allesamt mit dem AFIX23- beziehungsweise AFIX43-Befehl festgesetzt. Eine geometrisch Konstruktion der Positionen der Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle war nicht sinnvoll, da aufgrund fehlender direkter $Rb-NH_3$ -Kontakte keine Vorzugsrichtung erkennbar war.

Tabelle 5.7 – Kristallographische Daten zu $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{Krypt})]_4[(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Sn}_4)_2\text{Cd}(\text{CdPh})_2] \cdot 12\text{NH}_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{95}\text{Cd}_{1.5}\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{Rb}_2\text{Sn}_4$		
Formelmasse / g mol^{-1}	1716.57	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.429
Kristallfarbe, Kristallform	lila, Platte	T / K	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.03 × 0.14 × 0.18	μ / mm^{-1}	17.600
Kristallsystem	monoklin	gemessene Reflexe	26160
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)	unabhängige Reflexe	13501
$a / \text{Å}$	27.1531(12)	2θ -Bereich / °	9.116 - 153.38
$b / \text{Å}$	16.8777(6)	Absorptionskorrektur	numerisch
$c / \text{Å}$	29.9287(13)	T_{\min}, T_{\max}	0.249, 0.654
$\alpha / ^\circ$	90	R_{int}	5.73%
$\beta / ^\circ$	101.711(4)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	8.01%, 13.72%
$\gamma / ^\circ$	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	5.08%, 12.43%
$V / \text{Å}^3$	13430.3(10)	Parameter/Restraints	656/6
Z	8	Goof	0.978
Gerät	SuperNova (Cu)	Vollständigkeit / %	98.80
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	$\text{CuK}_\alpha, 1.54184$	Restelektronendichte / e Å^{-3}	1.75/−1.20

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung beinhaltet einen $[\text{Sn}_4]^{4-}$ -Cluster, ein $[\text{CdPh}]^+$ -Fragment, ein ligandenfreies Cd-Atom (Cd1), zwei $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]^+$ -Komplexe und sechs Ammoniakmoleküle. Bis auf Cd1, das auf einer speziellen Lage (4e: zweizählige Drehachse) lokalisiert ist, besetzen alle restlichen Atome die allgemeine Lage (8f) der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Formeleinheit $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{Krypt})]_4[(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Sn}_4)_2\text{Cd}(\text{CdPh})_2] \cdot 12\text{NH}_3$ wird durch entsprechende Symmetrioperationen generiert.

Abbildung 5.10 zeigt die anionische Einheit $[(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Sn}_4)_2\text{Cd}(\text{CdPh})_2]^{4-}$ der Verbindung. Die Ladung von -4 resultiert aus zwei vierfach negativ geladenen Sn_4 -Clustern, zwei einfach positiv geladenen $[\text{CdPh}]^+$ -Fragmenten und einem formal zweifach positiv geladenen Cadmiumatom. Mit Sn-Sn-Atomabständen zwischen 3.0378(6) und 3.1175(6) Å sind die Kanten der $[\text{Sn}_4]^{4-}$ -Cluster, die an Cadmiumatome koordinieren, im Vergleich zu Sn-Sn-Bindungslängen nicht-koordinierender Käfiganionen verlängert.^[69] Die anderen Sn-Sn-Bindungsabstände liegen im typischen Bereich dieser Verbindungsklasse, siehe Abbildung 5.10. Die Sn-Sn-Sn-Bindungswinkel liegen in einem Bereich von 57.172(18) - 63.76(2) °.

Für Cd1 ergibt sich durch die η^2 -artige Koordination von zwei Tetrastannidtetraanionen eine Koordinationszahl von vier, wohingegen Cd2 durch den Phenylrest eine Koordinationszahl von

Tabelle 5.8 – Sn-Cd-Sn-Bindungswinkel in der anionischen Einheit $[(\eta^2\text{-}, \eta^2\text{-}, \eta^2\text{-}\text{Sn}_4)_2\text{Cd}(\text{CdPh})_2]^{4-}$.

$\angle\text{Sn-Cd-Sn}$	[°]	$\angle\text{Sn-Cd-Sn}$	[°]
Sn2-Cd2-Sn2 ^a (\cong Sn2-Cd2 ^a -Sn2 ^a)	91.778(22)	Sn1-Cd1-Sn3 ^a (\cong Sn1 ^a -Cd1-Sn3)	111.376(16)
Sn1-Cd2-Sn3 ^a (\cong Sn1 ^a -Cd2 ^a -Sn3)	100.898(22)		

fünf aufweist. Die Sn-Cd-Atomabstände betragen für Cd1 2.8709(5) Å und 2.9077(5) Å, für Cd2 3.0301(7) Å und 3.0754(7) Å. Der signifikante Unterschied zwischen den Bindungsabständen der Zinnatome und Cd1 beziehungsweise Cd2, lässt sich mit stärkeren ionischen Wechselwirkungen erklären. Cd1 liegt durch die Abspaltung beider Phenylreste formal zweifach positiv, Cd2, von dem nur ein Phenylrest abgespalten wurde, formal einfach positiv geladen vor. Aufgrund der unterschiedlichen Sn-Cd-Atomabstände liegen die beiden Käfige verkippt zueinander vor (Sn1-Sn3^a / Sn1^a-Sn3 : 4.7731(8) Å; Sn2-Sn2^a: 4.3349(8) Å). Dies wird auch ersichtlich aus den Sn-Cd-Sn-Bindungswinkeln, die in Tabelle 5.8 aufgelistet sind.

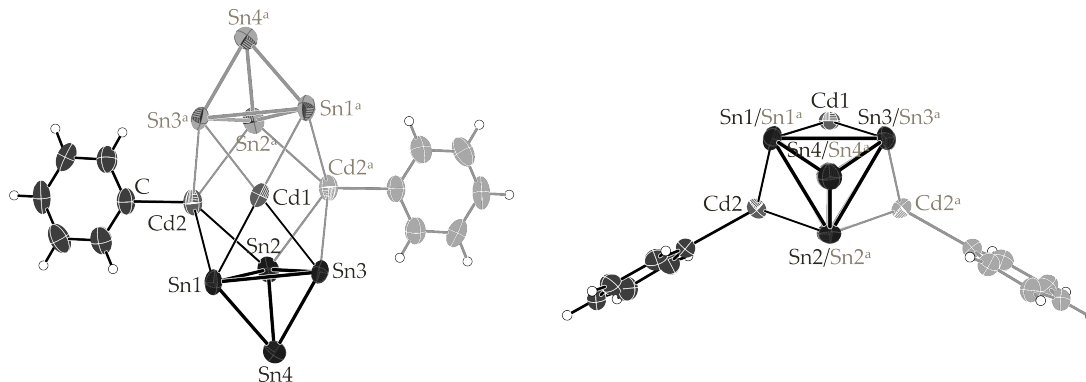


Abbildung 5.10 – Zwei unterschiedliche Ansichten der anionischen Einheit von $[\text{Rb}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[(\eta^2\text{-}, \eta^2\text{-}, \eta^2\text{-}\text{Sn}_4)_2\text{Cd}(\text{CdPh})_2] \cdot 12\text{NH}_3$ (rechts: um 90° gedreht); Ausgewählte Atomabstände betragen für Sn1-Sn2: 3.0661(6) Å; Sn1-Sn3: 3.1175 Å; Sn1-Sn4: 2.8822(8) Å, Sn2-Sn3: 3.0378(6) Å, Sn2-Sn4: 2.8733(8) Å, Sn3-Sn4: 2.8779(7) Å, Sn1-Cd1: 2.9077(5) Å, Sn3-Cd1: 2.8709(5) Å, Sn1-Cd2: 3.0754(7) Å, Sn2-Cd2: 3.0301(7) Å; Symmetriegenerte Moleküle sind hellgrau dargestellt; die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Infolge der Komplexbildung der Rubidiumkationen durch Kryptandmoleküle treten keine direkten Anion-Kation-Kontakte auf. Die Rb-N-Abstände liegen im Bereich von 3.027(5) - 3.055(5) Å,

die Rb-O-Abstände im Bereich von 2.861(5) - 2.945(4) Å. Die insgesamt sechs Ammoniakmoleküle liegen als freies Kristallammoniak in der Zelle vor.

In Abbildung 5.11 ist ein Ausschnitt aus der Verbindung gezeigt. Der anionische Teil der Verbindung ist parallel zur kristallographischen *a*-Achse angeordnet und wird von den $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]^+$ -Komplexen in kristallographischer *a*- und *c*-Richtung umgeben.

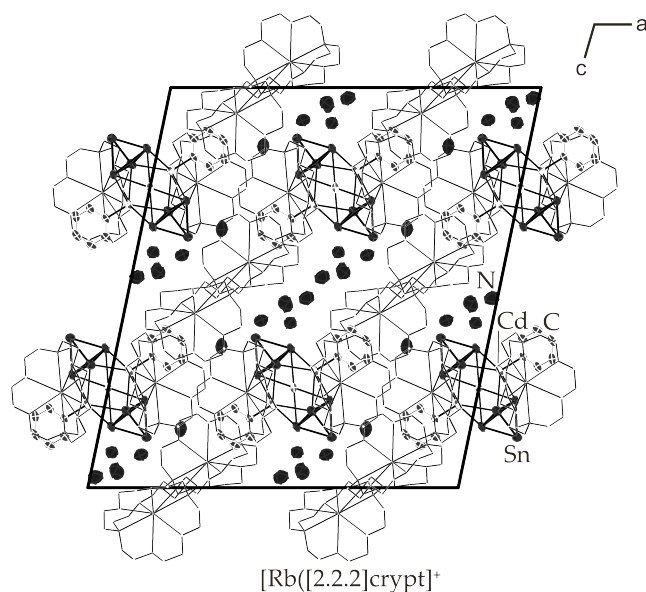


Abbildung 5.11 – Ausschnitt aus $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{Krypt})]_4[(\eta^2\text{-}, \eta^2\text{-}, \eta^2\text{-}\text{Sn}_4)_2\text{Cd}(\text{CdPh})_2] \cdot 12\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse; die anionischen Einheiten sind parallel zur *a*-Achse angeordnet; die $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]^+$ -Komplexe sind um das Anion herum angeordnet; In den Zwischenräumen ist das Kristallammoniak lokalisiert.

5.4 Zusammenfassender Überblick

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die hochgeladenen Zintl-Anionen $[E_4]^{4-}$ des Siliciums und vor allem des Germaniums mit Kupfermesityl in flüssigem Ammoniak zur Reaktion gebracht und die Reaktionsprodukte auskristallisiert werden können. Auch wenn viele der Verbindungen nur für Germanium gefunden werden konnten, kann aufgrund der starken Ähnlichkeit Silicium davon ausgegangen werden, dass diese Verbindungen folglich auch für Silicium existieren. Auf Grundlage der durchgeführten Experimente konnte ein Vorschlag für eine Synthesevorschrift (Abbildung 5.12) zur Darstellung der oben beschriebenen Verbindungen erarbeitet werden. Bei Zugabe von [18]Krone-6 zur Reaktionslösung und Eindampfen des Lösungsmittel nach mehrwöchiger Lagerung bei circa 236 K, können vor allem Verbindungen mit $[(MesCu)_x E_4]^{4-}$ ($x = 1, 2$) als anionischer Einheit gefunden werden. Bei Zugabe beider Chelatmittel [18]Krone-6 und [2.2.2]Kryptand, und einem Überschuss an Kupfermesityl (ab dem fünffachen bezogen auf die Menge an Zintlphase) ist auch die Synthese von Tetraedraniden möglich, die bis zu vier Kupferatomen koordinieren.

Kupfermesityl ist sehr gut für Kristallisationsexperimente mit Zintl-Anionen geeignet. Dies liegt zum einen daran, das es sich bei den E-Cu-Bindungen ($E = Si - Sn$) um eher schwach koordinative Wechselwirkungen handelt und zum anderen, das die Gesamtladung des Clusters bei der Reaktion mit Kupfermesityl nicht beeinflusst wird. Aus diesen Grund wurde die analoge Verbindung mit Silber (MesAg) für Kristallisationsansätze synthetisiert. Durch die extreme Lichtempfindlichkeit dieser Verbindung waren die Umsetzung mit Zintl-Phasen in flüssigem Ammoniak bisher aber ergebnislos. Für die schwereren Homologen der 14. Gruppe Zinn und Blei

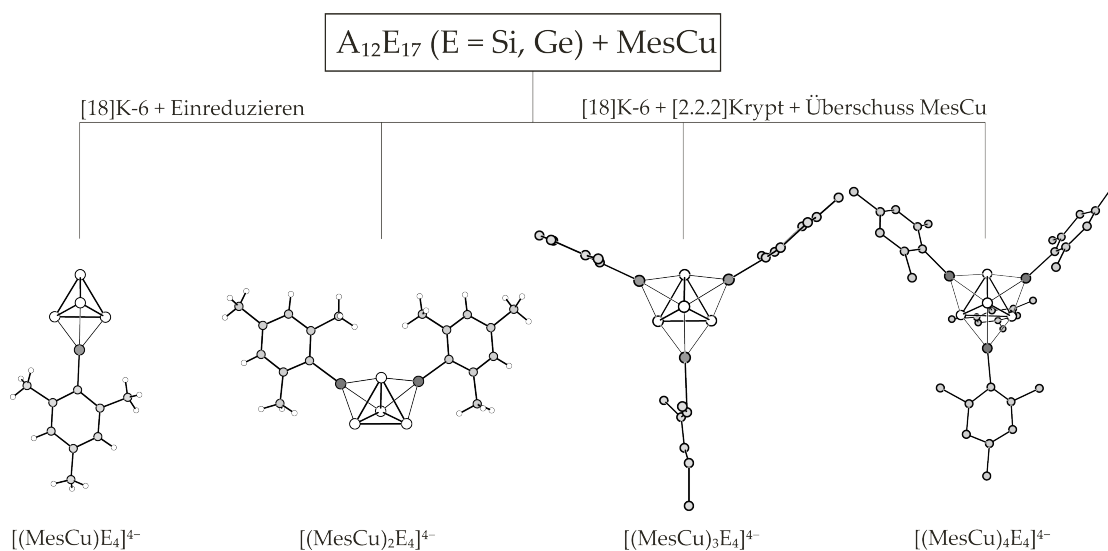


Abbildung 5.12 – Synthesevorschrift zur Darstellung von $[E_4]^{4-}$ -Derivaten mit Kupfermesityl: $[(MesCu)_x E_4]^{4-}$ ($x = 1 - 4$)

konnten keine weiteren Reaktionsprodukte aus E_4 -Clustern und Kupfermesityl beobachtet werden. Beide Elemente bilden vor allem bei Anwesenheit von [2.2.2]Kryptand die endohedrale Spezies $[Cu@E_9]^{3-}$ ($E = Sn, Pb$),^[69] was auf die größeren Atomradien von Sn und Pb im Vergleich zu Kupfer zurückzuführen ist.

Die erfolgreiche Umsetzung von Übergangsmetallkomplexen mit hochgeladenen Zintl-Anionen in flüssigem Ammoniak zeigt wiederholt, dass flüssiges Ammoniak das ideale und vermutlich einzige Lösungsmittel für diese empfindliche Verbindungsklasse ist. Wie in Abschnitt 5 bereits erwähnt, können sowohl in Festkörper- als auch in Solvatkristallstrukturen analoge Struktur motive, wie zum Beispiel $[(\eta^2-E_4)Zn(\eta^3-E_4)]^{6-}$, gefunden werden. Zudem wurde über Festkörperverbindungen berichtet, die neben diesen dimeren Einheiten auch eindimensionale Stränge oder Oligomere enthalten. Die synthetisierte Verbindung $[Rb([2.2.2]Krypt)]_4[(\eta^2-, \eta^2-, \eta^2-Sn_4)_2Cd(CdPh)_2] \cdot 12NH_3$ zeigt aber erneut, dass aus Lösung viel komplexere Strukturen erhalten werden können.

Teil V

Strukturchemie von Pentatetrelden

6 Studien zum Verhalten von Pentatetrelid-Clustern in flüssigem Ammoniak

Die pentagonalen bipyramidalen $[E_5]^{2-}$ -Cluster ($E = \text{Si} - \text{Pb}$) nehmen eine besondere Rolle im Bereich der Zintl-Anionen ein. Im Gegensatz zu der zuvor beschriebenen vieratomigen Spezies $[E_4]^{4-}$ und der neunatomigen Spezies $[E_9]^{4-}$, die beide sowohl in Festkörper- als auch in Solvatkristallstrukturen gefunden werden können, sind sie nur aus letzteren bekannt. Bis dato wird vermutet, dass $[E_5]^{2-}$ -Anionen in Folge von Oxidationsprozessen in Lösung aus $[E_4]^{4-}$ -Cluster gebildet werden.^[14] Eine Übersicht über die bisher bekannten und kristallographisch charakterisierten $[E_5]^{2-}$ -Käfige liefert Tabelle 6.1.

Der Aufbau der $[E_5]^{2-}$ -Käfiganionen ($E = \text{Si} - \text{Pb}$) lässt sich nach den Regeln von Wade für eine fünfatomige Spezies mit 12 Gerüstbindungselektronen von einem trigonal bipyramidal gebauten Cluster, idealeweise mit D_{3h} -Symmetrie, ableiten. Jedes Gruppe 14 Element fungiert als 2-Elektronendonator. Mit einer negativen Ladung von -2 ergeben sich insgesamt 12 Elektronen, die dem Gerüst zur Verfügung stehen. Dies entspricht mit $(2n+2)$ einer *closo*-Struktur für die Polyeder.^[174–176] *closo*- M_5 Cluster sind auch für Gruppe 13 ($[\text{Tl}_5]^{7-}$) und Gruppe 15 ($[\text{Bi}_5]^{3+}$) Elemente bekannt.^[177–179] Diese Cluster sind allesamt isoelektronisch zueinander.

Die ersten $[E_5]^{2-}$ -Käfiganionen konnten in den beiden Verbindungen $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Sn}_5$ und $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Pb}_5$ aus der Umsetzung von NaE_x ($x = 1-2.25$; $E = \text{Sn}, \text{Pb}$) und $[2.2.2]$ Kryptand in Ethylendiamin von *Corbett et al.* beobachtet werden.^[39] Mit $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Sn}_5$ zeigten *Schnering et al.*, dass die Synthese dieser Dianionen auch in flüssigem Ammoniak möglich ist. 20 Jahre später konnten *Schrobilgen et al.* die erste trigonal bipyramidale Spezies für Germanium in der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Ge}_5 \cdot \text{THF}$ beobachten.^[171] Analoge Verbindungen mit Ammoniak anstelle von THF wurden von *Suchentrunk* synthetisiert.^[38] Die erfolgreiche Darstellung einer Solvatkristallstruktur mit dem leichtesten Homologen der vierten Hauptgruppe, dem Silicium, gelang *Sevov et al.* mit $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Si}_5 \cdot 4\text{NH}_3$.^[37]

Da ausschließlich Solvatkristallstrukturen mit $[2.2.2]$ Kryptand beobachtet werden konnten, wurde lange vermutet, dass diese fünfatomige Clusterspezies $[E_5]$ nur mit Kryptand abgefangen und auskristallisiert werden kann. Neuste Ergebnisse von *Kaas* aber zeigen, dass im Fall von

Tabelle 6.1 – Übersicht über bislang bekannter, kristallographisch charakterisierter Pentatetrelide; Die hervorgehobenen Verbindungen werden in dieser Arbeit beschrieben.

	Summenformel
Silicium	$[K([2.2.2]crypt)]_2Si_5 \cdot 4NH_3^{[36]}$ $[Rb([2.2.2]crypt)]_2Si_5 \cdot 4NH_3^{[37]}$
Germanium	$[K([2.2.2]crypt)]_2Ge_5 \cdot 4NH_3^{[38]}$ $[K([2.2.2]crypt)]_2Ge_5 \cdot THF^{[171]}$ $[K_{0.4}Rb_{1.6}([18]Krone-6)]_2Ge_5 \cdot 1.9NH_3^{[172]}$ $[Rb([2.2.2]crypt)]_2Ge_5 \cdot 4NH_3^{[38]}$ $[Cs([18]Krone-6)]_2Ge_5 \cdot 2NH_3^{[172]}$ $[K([2.2.2]crypt)]_2[(\eta^2-Ge_5)Ni_2(\mu-CO)(CO)_2] \cdot en^{[173]}$
Zinn	$[Na([2.2.2]crypt)]_2Sn_5^{[39]}$ $[K([2.2.2]crypt)]_2Sn_5^{[40]}$ $[Rb([2.2.2]crypt)]_2Sn_5^{[14]}$ $[Rb([2.2.2]crypt)]_2Sn_5(PPh_3)_2 \cdot NH_3^{[69]}$ $[Rb([18]Krone-6)][Rb([2.2.2]crypt)]_3[Sn_5Ni_6(CO)_9] \cdot 1.65 NH_3$ $[Rb([2.2.2]crypt)]_4[Sn_5Ni_6(CO)_9] \cdot NH_3$
Blei	$[Na([2.2.2]crypt)]_2Pb_5^{[39]}$ $[K([2.2.2]crypt)]_2Pb_5^{[40,172]}$ $[Rb([2.2.2]crypt)]_2Pb_5$

Germanium die Isolierung und Charakterisierung von Verbindungen mit $[Ge_5]$ -Clustern möglich ist, bei denen das Kation durch Kronenethermoleküle komplexiert wird (Tabelle 6.1).^[172]

Verbindungen mit $[Sn_5]^{2-}$ - bzw. $[Pb_5]^{2-}$ -Clustern kristallisieren in hochsymmetrischen trigonalen Raumgruppen aus. In den Verbindungen sind keine Lösungsmittelmoleküle eingelagert. In den Solvatkristallstrukturen mit $[E_5]$ -Clustern der Elemente Silicium und Germanium hingegen sind Lösungsmittelmoleküle enthalten. Die Einlagerung von Ammoniak in die Kristallstruktur bedingt eine Verzerrung der Struktur, die dadurch nur in den niedersymmetrischen monoklinen bzw. triklinen Raumgruppen beschrieben werden kann. Insgesamt sind sie aber in ihrem Aufbau den $[A([2.2.2]crypt)]_2E_5$ -Phasen (A = Na - Rb; E = Sn, Pb) sehr ähnlich.^[14]

Wie bereits erwähnt ist die Bildung der E_5 -Cluster noch nicht eindeutig geklärt worden. Auch über ihr Verhalten in Lösung oder über ihre Reaktivität ist nahezu nichts bekannt. Lediglich $[Pb_5]^{2-}$ konnte im Rahmen NMR-spektroskopischer Untersuchungen im ^{207}Pb -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Anstelle der zu erwartenden zwei Signale der zwei chemisch nicht äquivalenten Pb-Positionen (axial und äquatorial), wurde nur ein Signal bei einer chemischen Ver-

schiebung von $\delta = -3591$ ppm gefunden.^[180] Bezug nehmend auf die Reaktivität der Cluster konnte erst kürzlich von *Sun et al.* das erste funktionalisierte $[E_5]$ -Anion für Germanium in der Verbindung $[K([2.2.2]crypt)]_2[(\eta^2-Ge_5)Ni_2(\mu-CO)(CO)_2] \cdot n$, synthetisiert werden.^[173] Dafür wurde $KGe_{1.67}$ zusammen mit einem Überschuss an $(PPh_3)_2Ni(CO)_2$ in Anwesenheit von $[2.2.2]$ Kryptand in Ethylendiamin gelöst und anschließend mit Toluol überschichtet.

6.1 Silicide

6.1.1 Kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen zum $[\text{Si}_5]^{2-}$

Für die Lösungs-NMR-Untersuchungen diente eine Probe aus einer mit ^{29}Si angereicherte gemischt kationische Festkörperphase $\text{K}_6\text{Rb}_6(^{29}\text{Si})_{17}$ (0.013 g, 0.004 mmol) und [2.2.2]Kryptand (1:2) in flüssigem Ammoniak. Die NMR-Röhrchen wurden wie in Abschnitt 2.3 beschrieben präpariert. Die geringe natürliche Häufigkeit des einzig NMR-aktiven Kerns, die schlechte Löslichkeit der Silicidphasen und die schwierige und kostspielige Probenpräparation sind Gründe dafür, warum für Verbindungen mit Silicium in negativen Oxidationsstufen keine gut etablierte Solvatationschemie zu Grunde liegt. Um ein besseres chemisches Verständnis für diese Spezies zu entwickeln wurde eine Reihe diverser NMR-spektroskopischer Untersuchungen durchgeführt, um bessere Erkenntnisse über die Natur freier Silicidcluster in Lösung zu erhalten.

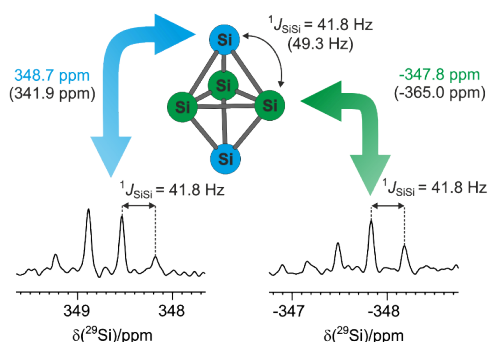


Abbildung 6.1 – ^{29}Si -NMR-Spektrum (600 MHz, 233 K) von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ (100%-ige Anreicherung mit ^{29}Si) und [2.2.2]Kryptand in flüssigem Ammoniak; Das Quartett-Signal bei $\delta = +348.7$ ppm kann den axialen, das Triplett-Signal bei $\delta = -347.8$ ppm den äquatorialen Si-Atomen des trigonal bipyramidalen $[\text{Si}_5]$ -Clusters zugeordnet werden. Beide Signale zeigen eine skalare Si-Si-Kopplung mit $^1J_{^{29}\text{Si};^{29}\text{Si}} = 41.8$ Hz; Die experimentell gefundenen Werte stimmen annähernd mit den theoretisch berechneten Werten (in Klammern angegeben) überein. Abbildung entnommen aus Ref.^[151].

Die NMR-Messungen, Auswertungen und Abbildungen in diesem Abschnitt wurden von *F. Hastreiter* vom Arbeitskreis Gschwind (Universität Regensburg) vorgenommen. Das *Steady State NOE*-Experiment wurde von *N. Lokesh* (Arbeitskreis Gschwind, Universität Regensburg) durchgeführt. *J. Hioe* (Arbeitskreis Gschwind, Universität Regensburg) war für die theoretischen Rechnungen zuständig. Mein Beitrag lag in der Probenpräparation. Die Ergebnisse wurden gemeinsam und mit großer Unterstützung von *S. Gärtner* interpretiert. Aus der Kooperation resultierte unter anderem die Zuschrift *Elusive Zintl Ions $[\mu\text{-HSi}_4]^{3-}$ and $[\text{Si}_5]^{2-}$ in Liquid Ammonia: Protonation States, Sites, and Bonding Situation Evaluated by NMR and Theory*, die in der Fachzeitschrift *Angewandte Chemie* veröffentlicht wurde.^[151] In diesem Abschnitt wird ausschließlich die Zu-

ordnung des $[\text{Si}_5]^{2-}$ -Clusters diskutiert.

Dem fünfatomigen Cluster $[\text{Si}_5]$ konnten, gemäß den zwei chemisch nicht äquivalenten Si-Positionen (axial und äquatorial), zwei Signale zugeordnet werden. Erstaunlicherweise weisen die beiden Signale einen extremen Offset von fast 700 ppm auf (Abbildung 6.1). Das tieffeldverschobene Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -347.8$ ppm zeigt eine Triplet-Feinaufspaltung und stammt von den äquatorialen Si-Atomen (zwei benachbarte Si-Atome). Das hochfeldverschobene Quartett-Signal ($\delta = +348.7$ ppm) lässt sich auf die axialen Si-Atome (drei benachbarte Si-Atome) zurückführen. Bis dato wurden für Silylene Signale mit Verschiebungen im Bereich zwischen $+126.5$ ppm und $+196.9$ ppm gefunden.^[181–184] Das Signal bei $\delta = +348.7$ ppm stellt damit das am weitesten tieffeldverschobene Signal dar, das bisher in einem ^{29}Si -NMR-Spektrum detektiert werden konnte.

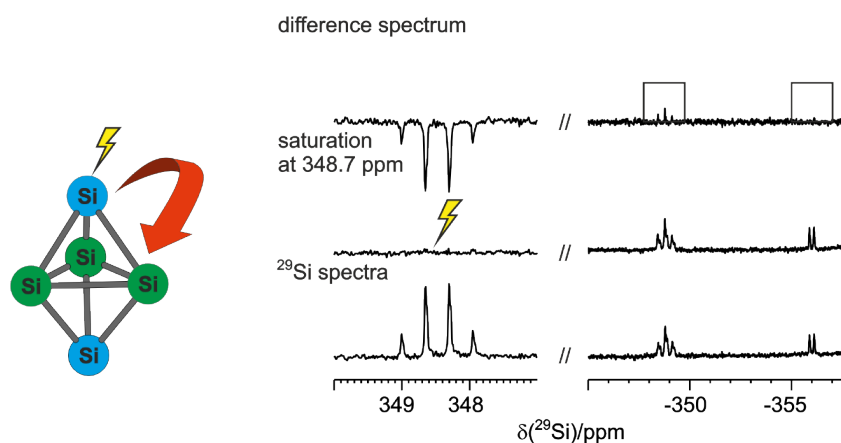


Abbildung 6.2 – Steady State NOE-Experiment: Kontrollexperiment (**unten**) und Experiment mit Sättigung des Signals bei $\delta = +348.7$ ppm (**Mitte**); Der Intensitätsunterschied beider Spektren (**oben**) errechnet sich für das Signal bei $\delta = -347.8$ ppm zu einem Wert größer Null, die anderen Signale hingegen heben sich auf; Dies suggeriert, dass die Signale bei $\delta = +348.7$ ppm und $\delta = -347.8$ ppm zusammengehören.

Beide Signale zeigen eine Kopplungskonstante $^1J_{^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}}$ von 41.8 Hz. Sie liegen damit im charakteristischen Wertebereich skalarer Si-Si-Kopplungen. Die berechneten Werte sowohl für die chemischen Verschiebungen als auch für die skalare Kopplung stimmen gut mit den experimentell erhaltenen Werten überein.

Angesichts des großen Offsets der beiden Signale wurde die Konnektivität des Spinsystems mit Hilfe von *Steady State NOE-Experimenten* überprüft (Abbildung 6.2). Dafür wurden zwei Experimente mit identischen Parametern (Versuchszeit: 8h; Anzahl der Scans: 5k) aufgezeichnet. Im ersten Schritt wurde ein Kontrollexperiment aufgenommen, in dem keines der Signale eine Sättigung erfuhr. Im zweiten Experiment wurde ausschließlich das Signal bei $\delta = +348.7$ ppm gesättigt, das Signal bei $\delta = -347.8$ ppm beobachtet. Anschließend wurden die Spektren miteinander verglichen. Da der Wert des Intensitätsunterschieds des Signals bei $+348.7$ ppm größer

Null war und sich die anderen Signale kompensierten, kann davon ausgegangen werden, dass die Si-Kerne benachbart oder gekoppelt sind.

Entsprechend der Lewis-Struktur des $[\text{Si}_5]^{2-}$ -Clusters (drei vierfach gebundene und zwei dreifach gebundene Si-Atome) würde man jeweils eine Ladung von -1 den beiden axialen Si-Atomen zuordnen. Theoretische Rechnungen aber ergaben eine vollständige Delokalisierung der Elektronen mit höheren Teilladungen an den äquatorialen anstelle der axialen Siliciumatome. Diese Delokalisierung der Elektronen und die Tatsache, dass das Dianion als *closo*-Cluster mit einer idealen Anzahl an Bindungselektronen vorliegt, machen eine Protonierung des trigonal bipyramidalen Clusters, im Gegensatz zu den anderen Silicidclustern wie $[\text{Si}_4]^{4-}$ und $[\text{Si}_9]^{4-}$, unwahrscheinlich. Die Rechnungen zeigen zudem, dass insgesamt drei Dreizentrenbindungen zwischen den drei Flächen des Clusters ($\text{Si}^{ax}\text{-Si}^{aeq}\text{-Si}^{ax}$) ausgebildet werden.

6.2 Stannide

6.2.1 $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Sn}_5\text{Ni}_6(\text{CO})_9] \cdot 1.65 \text{ NH}_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Für die Darstellung von $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_4[\text{Sn}_5\text{Ni}_6(\text{CO})_9] \cdot 1.65\text{NH}_3$ wurde die Festkörperphase Rb_4Sn_4 (0.0125 g, 0.013 mmol), $[\text{18}]\text{Krone-6}$ (0.0101 g, 0.0383 mmol), $[\text{2.2.2}]\text{Kryptand}$ (0.0086 g, 0.0229 mmol) und $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ (0.0196 g, 0.0306 mmol) in eine Duranampulle eingewogen, Ammoniak kondensiert und die Ampulle gemäß Abschnitt 1.4 präpariert. Im Gegensatz zur üblichen Lagerung bei etwa 238 K wurde die Duranampulle bei Raumtemperatur gelagert. Nach circa fünf Monaten konnten an der Glaswand Kristalle beobachtet werden. Das Knacken der Duranampulle erfolgte im Argon-Gegenstrom. Um den Druck in der Ampulle zu reduzieren (Dampfdruck Ammoniak bei R.T: 9.989 bar)^[103], wurde diese vor dem Knacken mit Hilfe einer Ethanol-Trockeneiskältemischung auf etwa 195 K gekühlt. Die Reaktionslösung wurde bereits während des Abkühlens trüb. Das Knacken, die Überführung der Probe zur Suchapparat (siehe Abschnitt 2.2) und die Suche nach einem geeigneten Kristall musste deshalb sehr rasch erfolgen. Tabelle liefert eine Übersicht über die während der Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung gesammelten Daten.

Eine Carbonyl-Einheit, ein Arm eines $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]^+$ -Komplexes sowie ein $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Molekül zeigen eine Lagefehlordnung, die bei ersteren beiden vollständig, bei letzterem nur für das Rubidiumkation durch Einführung von Split-Positionen (0.8898:0.1102 beziehungsweise 0.7188:0.2812) aufgelöst werden konnte. Die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome wurden mit EADP-Constraints, die Rubidiumatome mit SIMU-Restraints verfeinert. Für das Kronenethermolekül konnte die zweite Komponente nicht aus der Elektronendichte-Karte bestimmt werden,

Tabelle 6.2 – Kristallographische Daten zu $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Sn}_5\text{Ni}_6(\text{CO})_9] \cdot 1.65 \text{ NH}_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{150}\text{H}_{268.95}\text{N}_{13.65}\text{Ni}_{12}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.852
	$\text{O}_{66}\text{Rb}_8\text{Sn}_{10}$	T / K	123(2)
Formelmasse / g mol^{-1}	5895.0	Kristallgröße [mm]	$0.11 \times 0.151 \times 0.259$
Kristallfarbe, Kristallform	schwarz, Block	μ / mm^{-1}	4.106
Kristallsystem	monoklin	gemessene Reflexe	129644
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 15)	unabhängige Reflexe	49098
$a / \text{Å}$	29.2429(4)	2θ -Bereich / °	5.772 - 58.3
$b / \text{Å}$	27.3073(3)	Absorptionskorrektur	numerisch
$c / \text{Å}$	27.7358(3)	T_{\min}, T_{\max}	1.000, 0.703
$\alpha / ^\circ$	90	R_{int}	4.51%
$\beta / ^\circ$	107.2980(10)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	8.71%, 7.99%
$\gamma / ^\circ$	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	4.36%, 6.82%
$V / \text{Å}^3$	21146.5(4)	Parameter/Restraints	2395/12
Z	4	Goof	1.039
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	98.80
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	MoK $_{\alpha}$, 0.71073	Restelektronendichte / e Å^{-3}	0.83/−1.03

da keine scharfen Maxima erkennbar waren. Infolgedessen liegen die Ellipsoide zigarrenförmig vor. Die Positionen der Wasserstoffatome der freien Ammoniakmoleküle, die zum Teil nicht vollständig besetzt sind (N13: 0.17(10); N14: 0.168(7); N15: 0.20(15)), konnten in der Differenzfourierkarte nicht lokalisiert werden, weshalb auf eine geometrische Konstruktion verzichtet wurde.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit setzt sich zusammen aus zwei $[\text{Sn}_5(\text{Ni}_2(\text{CO})_3)_3]$ -Einheiten, sechs $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]^+$, zwei $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Komplexen und drei Ammoniakmolekülen. Alle Atome sind auf der allgemeinen Lage (4e) der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ lokalisiert. Infolge der acht Kationen, die pro asymmetrischer Einheit enthalten sind, ergibt sich pro anionischer Einheit eine negative Ladung von -4 . Da der fünfatomige Cluster eine Ladung von -2 besitzt, müssten die drei $(\text{Ni}_2(\text{CO})_3)$ -Einheiten jeweils eine Ladung von $-\frac{1}{3}$ aufweisen. Tatsächlich sind diese aber formal ungeladen.^[173] Wie in Abschnitt 6 erwähnt, existiert mit $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[\text{Ge}_5\text{Ni}_2(\text{CO})_3]$ ein weiteres Beispiel für einen funktionalisierten $[\text{E}_5]^{2-}$ -Cluster.^[173] Rechnungen zur Ladungsdichteverteilung identifizieren die $(\mu\text{-CO})(\text{NiCO})_2$ -Einheit als Elektronenakzeptor, den $[\text{Ge}_5]^{2-}$ -Cluster als Elektronendonator. Die anionische Einheit kann

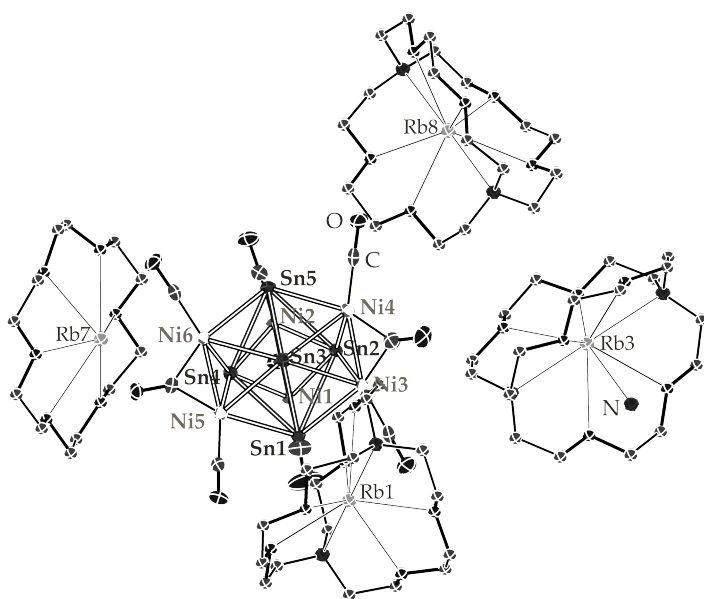


Abbildung 6.3 – Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Sn}_5\text{Ni}_6(\text{CO})_9] \cdot 1.65 \text{ NH}_3$, die insgesamt zweimal pro asymmetrischer Einheit vorhanden ist; Die Atome der $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]^+$ - bzw. der $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Komplexe sind übersichtshalber isotrop dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

folglich am besten mit $[\text{Ge}_5]^{2-}[(\mu\text{-CO})(\text{NiCO})_2]^0$ beschrieben werden.^[173]

In der hier beschriebenen Verbindung verhält es sich anders. Die Nickelatome und der trigonal bipyramidale Cluster $[\text{Sn}_5]^{2-}$ dürfen nicht getrennt voneinander betrachtet werden. Die Struktur des Clusters lässt sich nach den Regeln von Wade von einem fünffach überkappten trigonalen Prisma mit angenähert D_{3h} -Symmetrie ableiten,^[174–176] wie nachfolgend gezeigt ist:

5	x	4	VE (Sn)	=	20	e ⁻
6	x	10	VE (Ni)	=	60	e ⁻
9	x	2	DE (Carbonyl)	=	18	e ⁻
4 e ⁻			(Ladung)	=	4	e ⁻
					Σ	102 e ⁻
– 5	x	2	N (Sn)	=	– 10	e ⁻
– 6	x	12	N (Ni)	=	– 72	e ⁻
					Σ	20 e ⁻

Der Wert für die Gesamtelektronenzahl, die dem Cluster zur Verfügung stehen, summiert sich auf 102 e⁻. Dieser setzt sich zusammen aus den Valenzelektronen (VE) der Gerüstatome (Sn und Ni), den Donorelektronen (DE) der Carbonylgruppen sowie aus der Ladung. Nach Abzug der Nichtgerüstelektronen (N) der Gerüstatome (pro Hauptgruppenelement 2 e⁻; pro Neben-

gruppenelement $12 e^-$) ergeben sich 20 Gerüstelektronen (GE) beziehungsweise 10 Gerüstelektronenpaare.

$$\begin{aligned} 2 \cdot (n + x) &= 20 \\ 2 \cdot (11 + x) &= 20 \\ x &= -1 \\ \rightarrow 2 \cdot (n - 1) \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der elf Gerüstatome (n) ergibt sich die Gleichung zu $GE = 2 \cdot (n - 1)$. Folglich liegt ein *superhypercloso*-Cluster vor (Abbildung 6.4), d.h. ein fünffach-überkapptes trigonales Prisma (Polyeder mit $n-2$ Ecken, wobei zwei Flächen überkappt sind).^[185] Die sechs

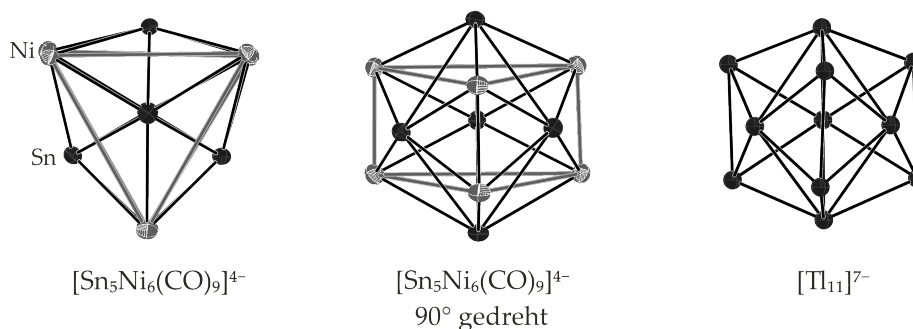


Abbildung 6.4 – Anionische Einheit $[\text{Sn}_5\text{Ni}_6(\text{CO})_9]^{4-}$ v. l. n. r.: mit Blick entlang der C_3 -Achse; um 90° gedreht; $[\text{Tl}_{11}]^{7-}$ -Cluster zum Vergleich; das von den sechs Nickelatomen aufgebaute trigonale Prisma ist zu Verdeutlichung grau markiert; die Carbonylgruppen wurden übersichtshalber nicht abgebildet; $[\text{Tl}_{11}]^{7-}$ ist isotrop dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Nickelatome entsprechen dem trigonalen Prisma, das von fünf Zinnatomen ($[\text{Sn}_5]^{2-}$) überkappt wird. Für Zintl-Anionen der Gruppe 15 Elemente sind elfatomige Cluster $[\text{Pn}_{11}]^{3-}$ ($\text{Pn} = \text{P} - \text{Sb}$) bekannt.^[186–188] Die Struktur dieser Cluster entspricht einem dreifach kantenüberkappten Würfel oder einem Hexazyklus aus kondensierten Fünfringen mit idealerweise D_3 -Symmetrie.^[188] Der anionische Cluster in der hier beschriebenen Verbindung aber erinnert mit seiner Struktur stark an den $[\text{Tl}_{11}]^{7-}$ -Cluster.^[189,190] Dieser ist entlang der C_3 -Achse stark gestaucht, was zur Ausbildung sechs neuer Tl-Kontakte führt, die den $\text{Sn}^{ax}\text{-Sn}^{aeq}$ -Kontakten des $[\text{Sn}_5]$ -Käfigs entsprechen (Abbildung 6.4).

Der $[\text{Sn}_5\text{Ni}_6(\text{CO})_9]^{4-}$ -Cluster kann als ein neuartiges intermetallisches Polyeder aus Zinn- und Nickelatomen betrachtet werden. Durch die Charakterisierung einer weiteren Verbindung mit der Zusammensetzung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})_4][\text{Sn}_5\text{Ni}_6(\text{CO})_9] \cdot \text{NH}_3$ konnte die ungewöhnliche Ladung

von -4 bestätigt werden. Die Kristalle dieser Verbindung waren von äußerst geringer Qualität. Die Schweratome Rubidium, Zinn und Nickel aber konnten als Maxima der Differenzfourierkarte bestimmt werden.

Pro asymmetrischer Einheit liegen zwei kristallographisch unabhängige $[\text{Sn}_5(\text{Ni}_2(\text{CO})_3)_3]$ -Einheiten vor. Die Sn-Sn-Atomabstände liegen für $\text{Sn}^{aeq}\text{-Sn}^{aeq}$ zwischen $3.3342(8) \text{ \AA}$ und $3.3704(8) \text{ \AA}$, für $\text{Sn}^{ax}\text{-Sn}^{ax}$ zwischen $3.0049(8) \text{ \AA}$ und $3.0953(7) \text{ \AA}$. In den freien $[\text{Sn}_5]^{2-}$ -Clustern liegen die Sn-Sn-Bindungabstände zwischen den axialen Sn-Atomen im Bereich von $2.8656 - 2.873(3) \text{ \AA}$, zwischen den äquatorialen Zinnatomen zwischen 3.0719 \AA und $3.079(3) \text{ \AA}$.^[14,39,40] Die Atomabstände der hier beschriebenen Verbindung sind signifikant verlängert. Die Ni-Sn-Abstände für beide Cluster betragen zwischen $2.5991(8) - 2.9188(8) \text{ \AA}$, und liegen damit im typischen Bereich für Ni-Sn-Abstände dieser Verbindungsklasse.^[80,191,192] Die Ni-Ni-Atomabstände liegen in einem Bereich von $2.3682(7) - 2.3833(7) \text{ \AA}$, die Ni-C-Abstände zwischen $1.704(5) - 1.885(5) \text{ \AA}$ und die C-O-Bindungsabstände zwischen $1.180(5) - 1.246(9) \text{ \AA}$.

Die Ladungskompensation erfolgt durch acht Kationen, von denen sechs durch [2.2.2]Kryptand, die restlichen zwei durch [18]Krone-6 komplexiert sind. Die mit Kronenethermolekülen komplexierten Kationen Rb3 und Rb4 koordinieren jeweils η^2 -artig an ein Ni- und ein Sn-Atom der anionischen Einheit $[\text{Sn}_5\text{Ni}_6(\text{CO})_9]^{4-}$. Aufgrund dieser Wechselwirkungen ist Rb3 um 0.981 \AA , Rb4 um 1.080 \AA aus der Kronenetherebene ausgelenkt. Die Rb-Ni-Abstände liegen zwischen $3.563(4)$ und $3.6451(8) \text{ \AA}$, die Rb-Sn-Abstände zwischen $4.206(4)$ und $4.2510(6) \text{ \AA}$. Die restlichen sechs $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Komplexe zeigen keine direkten Kontakte zu Anionen. Jedoch wird die Koordinationssphäre von Rb2 und Rb7 jeweils durch ein Ammoniakmolekül in Abständen zwischen $3.31(3) \text{ \AA}$ und $3.75(2) \text{ \AA}$ abgesättigt.

6.3 Plumbide

6.3.1 [Rb([2.2.2]crypt)]₂Pb₅

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Kristalle der Verbindung [Rb([2.2.2]crypt)]₂Pb₅ konnten aus der Umsetzung von Rb₄Pb₄ (0.050 g, 0.043 mmol), [18]Krone-6 (0.017 g, 0.065 mmol), [2.2.2]Kryptand (0.041 g, 0.108 mmol) und CdPh₂ (0.011 g, 0.043 mmol) in flüssigem Ammoniak isoliert und kristallographisch charakterisiert werden. Tabelle liefert einen Überblick über die bei der Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung gesammelten Daten. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit dem

Tabelle 6.3 – Kristallographische Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)]₂Pb₅

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₃₆ H ₇₂ N ₄ O ₁₂ Pb ₅ Rb ₂		
Formelmasse / g mol ⁻¹	1959.94	ρ / g cm ⁻³	2.453
Kristallfarbe, Kristallform	schwarz, Nadel	T / K	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.04 × 0.055 × 0.127	μ / mm ⁻¹	17.684
Kristallsystem	trigonal	gemessene Reflexe	6531
Raumgruppe	$P\bar{3}c1$ (Nr. 165)	unabhängige Reflexe	1694
a / Å	11.7723(6)	2θ -Bereich / °	6.922 - 51.34
b / Å	11.7723(6)	Absorptionskorrektur	numerisch
c / Å	22.1088(16)	T_{min}, T_{max}	0.887, 1.000
α / °	90	R_{int}	6.19%
β / °	90	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	5.46%, 6.31%
γ / °	120	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	3.54%, 5.70%
V / Å ³	2653.5(3)	Parameter/Restraints	138/0
Z	2	Goof	1.020
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.59
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	MoK α , 0.71073	Restelektronendichte / eÅ ⁻³	1.49/−0.79

AFIX23-Befehl festgesetzt.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung [Rb([2.2.2]crypt)]₂Pb₅ setzt sich zusammen aus zwei Pb-Atomen, einem Rubidiumatom, zwei Stickstoff- und Sauerstoffatome und sechs Kohlenstoffatome. Pb1 und Pb2 liegen jeweils auf speziellen Lagen (6*f*: zweizählige Drehachse beziehungsweise 4*c*: dreizählige Drehachse). Rubidium und die zwei Stickstoffatome sind ebenfalls auf speziellen Lagen (4*d*: dreizählige Drehachse) lokalisiert. Die restlichen Atome besetzen die allgemeine Lage (12*g*) der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}c1$. Durch Anwendung entsprechender

Symmetrioperationen wird die Formeleinheit $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Pb}_5$, die in Abbildung 6.5 gezeigt ist, generiert.

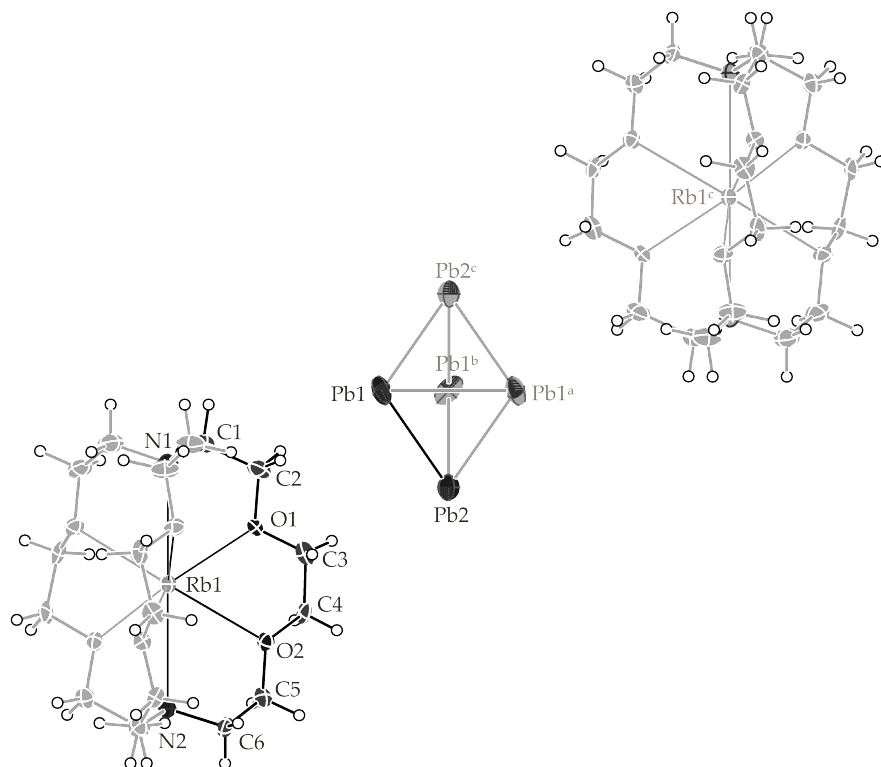


Abbildung 6.5 – Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Pb}_5$; Die symmetriegenerierten Moleküle sind hellgrau dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die anionische Einheit wird repräsentiert von einem trigonal bipyramidal gebauten $[\text{Pb}_5]^{2-}$ *closo*-Cluster mit D_{3h} -Symmetrie. Die Ellipsoide der axialen Pb-Atome sind im Vergleich zu denen der äquatorialen Pb-Atome stärker ausgelenkt (Abbildung 6.5). Dies konnte auch in den bereits publizierten Verbindungen mit $[\text{E}_5]^{2-}$ -Clustern ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) beobachtet werden.^[39,40] *Somer et al.* begründen dies mit einer kombinierten LST-Bewegung (L = Libration, S = Schraubung und T = Translation) des starren $[\text{E}_5]^{2-}$ -Anions.^[40] Der Käfig bewegt sich demzufolge entlang der *c*-Achse helical auf und ab. Eine Fehlordnung des Clusters der hier beschriebenen Verbindung kann aber in diesem Zusammenhang nicht ausgeschlossen werden.

Die Bindungsabstände innerhalb des Clusters ergeben sich für $\text{Pb}^{ax}\text{-Pb}^{aeq}$ zu $3.0069(5) \text{ \AA}$ für $\text{Pb}^{aeq}\text{-Pb}^{aeq}$ zu $3.2570(7) \text{ \AA}$. Sie liegen damit im typischen Bereich bereits diskutierter Pb-Pb-Bindungsabstände ($(\text{Pb-Pb}) = 3.00 - 3.24 \text{ \AA}$).^[39]

Die Ladungskompensation erfolgt durch zwei $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Komplexe. Die Rb-O-Atomabstände liegen zwischen $2.832(4) - 2.8804(4) \text{ \AA}$, die Rb-N-Abstände zwischen $2.938(9)$ und

3.010(9) Å. Aufgrund der Komplexierung der Kationen treten in der Verbindung keine direkten Anion-Kation-Kontakte auf.

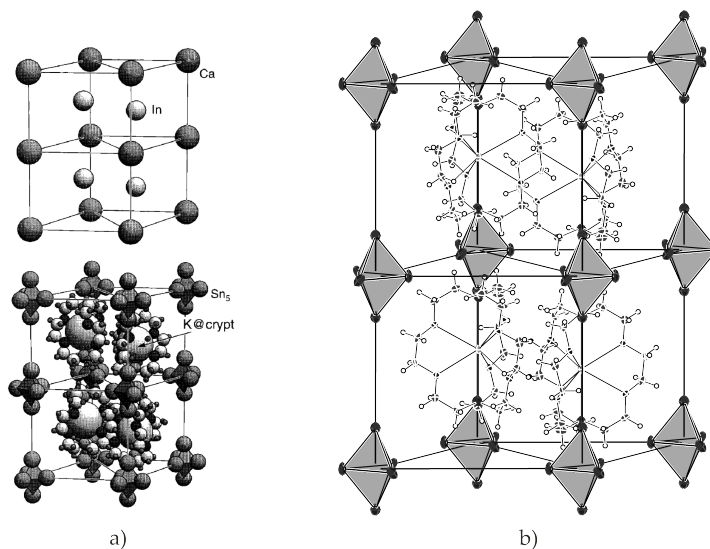


Abbildung 6.6 – a) Analoge Packung von CaIn_2 zu den isostrukturellen Verbindungen $[\text{A}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{E}_5$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$); Die Abbildung wurde entnommen aus Referenz^[40]; b) Elementarzelle von $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Pb}_5$ zum Vergleich dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Für Stannide und Plumbide kann, wie bei den Siliciden und Germaniden auch, meist ähnliches Verhalten beobachtet werden. So kristallisieren alle $[\text{A}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{E}_5$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) Verbindungen im gleichen Strukturtyp aus (trigonal, $P\bar{3}c1$).^[14,39,40,172] Infolgedessen lässt sich auch hier eine Ähnlichkeit zu CaIn_2 erkennen, siehe Abbildung 6.5. Über die ähnliche Packung der Atome dieser Verbindungen hatten *Somer et al.* erstmals berichtet. Dabei entsprechen die Atome der Festkörperstruktur Aggregaten gemäß: $[\text{Ca}][\text{In}]_2 \equiv [\text{E}_5][\text{A}([2.2.2]\text{crypt})]_2$ (Abbildung 6.6 a)). Durch die hexagonal primitive Anordnung der Pentatetreliddianionen bilden sich Superprismen aus, in dessen Zentren jeweils die Kation-Kryptand-Komplexe lokalisiert sind.^[40] Abbildung 6.6 b) zeigt die Elementarzelle von $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Pb}_5$ in Anlehnung an CaIn_2 .

6.4 Zusammenfassender Überblick

Erstmals konnte ein trigonal bipyramidaler $[E_5]^{2-}$ -Cluster ($E = Si$) vollständig NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Gemäß der zwei chemisch nicht äquivalenten Positionen im Cluster (axial und äquatorial) konnten zwei Signale gefunden und zugeordnet werden. Rechnungen zeigen zudem, dass nicht, wie angenommen, 2-Zentren-2-Elektronen-Bindungen vorliegen, sondern dass sich zwischen $Si^{ax}-Si^{aeq}-Si^{ax}$ insgesamt drei Dreizentrenbindungen ausbilden. Auch wird bei den äquatorialen Siliciumatomen eine höhere Teilladung gefunden als, wie vermutet, bei den axialen.

Mit $[Rb([18]Krone-6)][Rb([2.2.2]crypt)]_3[Sn_5Ni_6(CO)_9] \cdot 1.65 NH_3$ konnte ein neuartiger intermetallischer Cluster aus Sn und Ni gefunden werden. Der elfatomige Polyeder $[Sn_5Ni_6(CO)_9]^{4-}$ entspricht einem *superhypercloso*-Cluster, dessen Struktur sich von einem fünffach überkappten trigonalen Prisma mit angenäherter D_{3h} -Symmetrie ableiten lässt. Die Synthese der Verbindung erfolgte bei Raumtemperatur in flüssigem Ammoniak. Da eine ähnliche Verbindung mit gleicher anionischer Einheit aus einem analogen Ansatz isoliert werden konnte, kann angenommen werden, dass es sich um das thermodynamisch begünstigte Produkt handelt. Rekrystallisationsstudien mit Zintl-Phasen und Übergangsmetallkomplexen in Lösungsmitteln wie Ethylendiamin, Toluol oder Dimethylformamid von *Eichhorn et al.* oder *Sevov et al.* zeigen, dass zur Bildung größerer und komplexerer Clusterspezies wie $[(Pd-Pd)@Ge_{18}]^{4-}$,^[193] $[Ni_6Ge_{13}(CO)_5]^{4-}$ ^[86] oder $[Sn_{14}Ni(CO)]^{4-}$,^[192] (Abbildung 6.7) höhere Temperaturen $T \geq 25^\circ C$ ausschlaggebend sind.

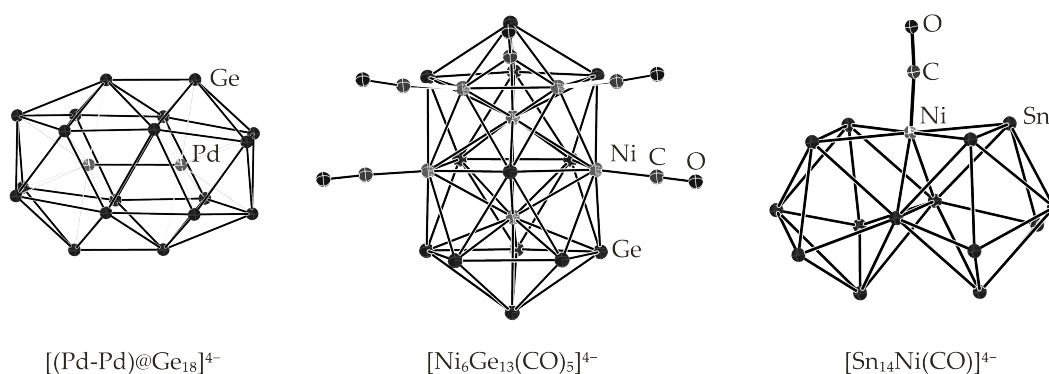


Abbildung 6.7 – Anionische Einheiten der Verbindungen (v. l. n. r.) $[K([2.2.2]crypt)]_4[(Pd-Pd)@Ge_{18}] \cdot 2tol$,^[193] $[K([2.2.2]crypt)]_4[Ni_6Ge_{13}(CO)_5] \cdot 1.5en$,^[86] und $[K([2.2.2]crypt)]_4[Sn_{14}Ni(CO)] \cdot DMF$,^[192] Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 70 %.

Im Bereich der trigonalen bipyramidalen $[Pb_5]^{2-}$ -Cluster konnte mit $[Rb([2.2.2]crypt)]_2Pb_5$ die Reihe an $[A([2.2.2]crypt)]_2E_5$ -Verbindungen ($A = Na - Rb$; $E = Sn, Pb$), die allesamt isotop zueinander sind, erweitert werden.

Teil VI

Strukturchemie von Nonatetreliden

7 Nonatetrelid-Cluster in Ammoniakaten

Wie bereits erwähnt, können die Zintl-Anionen als molekulare Bausteine der Hauptgruppenelemente betrachtet werden. Von besonderem Interesse für Gruppe 14 Elemente sind die neunatomigen Spezies $[E_9]$ ($E = \text{Si} - \text{Pb}$) nicht zuletzt weil sie, im Vergleich zu den $[E_4]$ -Clustern, weit besser gehandhabt werden können. Tabelle 7.1 zeigt eine Übersicht über die bisher bekannten und kristallographisch charakterisierten Nonatetrelid-Ammoniakate.

Tabelle 7.1 – Übersicht über bislang bekannter, charakterisierter Nonatetrelid-Ammoniakate; die hervorgehobenen Verbindungen werden in dieser Arbeit vorgestellt.

Anion	Summenformel
Silicium	$[Si_9]^{2-}$ $[K([18]\text{Krone-6})]_2Si_9 \cdot py^{[56]}$
	$[Si_9]^{3-}$ $[K([2.2.2]\text{crypt})]_3Si_9 \cdot 8NH_3^{[37]}$
	$[K([2.2.2]\text{crypt})]_3Si_9 \cdot 2.5pyr^{[37]}$
	$[R([2.2.2]\text{crypt})]_6(Si_9)_2 \cdot 6.3NH_3^{[37]}$ $[Rb([2.2.2]\text{crypt})]_3Si_9 \cdot NH_3^{[57]}$
$[Si_9]^{4-}$	$Na_{3.5}K_{0.5}Si_9 \cdot 14NH_3$
	$NaK_3Si_9 \cdot 11NH_3$
	$K_4Si_9 \cdot 9NH_3^{[57]}$
	$K_{0.8}Rb_{3.2}Si_9 \cdot 5NH_3^{[57]}$
	$Rb_4Si_9 \cdot 4.75NH_3^{[58]}$
	$Rb_4Si_9 \cdot 5NH_3^{[36]}$
	$Cs_4Si_9 \cdot 5NH_3$
	$[K([2.2.2]\text{crypt})]_3[HSi_9](PPh_3) \cdot 5NH_3$
	$[K(DB[18]\text{Krone-6})][K([2.2.2]\text{crypt})]_2[HSi_9] \cdot 8.5NH_3$
	$[K([18]\text{Krone-6})]_3[HSi_9] \cdot 2NH_3 \cdot 2thf^{[57]}$
	$[Rb([18]\text{Krone-6})]Rb_3Si_9 \cdot 4NH_3^{[58]}$
	$[Li(NH_3)_4]_{2.25}Li_{0.45}K_{1.8}Si_9(Cl)_{0.5} \cdot 4.8NH_3$
	$K_5Si_9(OH) \cdot 8NH_3^{[57]}$
$K_{6.5}Si_9[H_{0.5}N_3(Si(NH_2)_2)_3] \cdot 4.5NH_3^{[57]}$	

	$[\text{Si}_4]^{4-}/[\text{Si}_9]^{4-}$	$\text{K}_8(\text{Si}_4)(\text{Si}_9) \cdot 14.6\text{NH}_3^{[59]}$ $\mathbf{K}_{3.1}\mathbf{Rb}_{4.9}(\mathbf{Si}_4)(\mathbf{Si}_9) \cdot \mathbf{14.5NH}_3$ $\mathbf{K}_{3.4}\mathbf{Rb}_{4.6}[\mathbf{Si}_{0.82}\mathbf{Ge}_{0.18}]_4[\mathbf{Si}_{0.33}\mathbf{Ge}_{0.67}]_9 \cdot \mathbf{15 NH}_3$
	$[\text{Si}/\text{Ge}_9]^{4-}$	$\text{K}_4[\text{Si}_{5.6}\text{Ge}_{3.4}] \cdot 9 \text{NH}_3^{[57]}$ $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3(\text{H}_2\text{Si}_{4.9}\text{Ge}_{4.1}) \cdot \text{pyr}^{[57]}$
Germanium	$[\text{Ge}_9]^{2-}$	$\text{Cs}_2\text{Ge}_9 \cdot 12\text{NH}_3^{[132]}$ $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2(\text{Ge}_9) \cdot \text{en}^{[62]}$ $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2\text{Ge}_9^{[63]}$ $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]\text{KGe}_9 \cdot 3\text{en}^{[64]}$ $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2\text{Ge}_9 \cdot \text{en}^{[59]}$ $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_6(\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9) \cdot 3\text{en}^{[73]}$ $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_6(\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9) \cdot 3\text{en} \cdot \text{tol}^{[194]}$ $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_8(\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9) \cdot \text{xen} (x = 2, 6)^{[71]}$ $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_8(\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9) \cdot 3\text{en} (x = 2, 6)^{[72]}$
	$[\text{Ge}_9]^{2-}/4-$	$[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_6[\text{Ge}_9]^{2-}[\text{Ge}_9]^{4-} \cdot 2.5\text{en}^{[62]}$
	$[\text{Ge}_9]^{3-}$	$\text{Li}_2\text{NaGe}_9 \cdot 15\text{NH}_3^{[132]}$ $\text{A}_6(\text{Ge}_9-\text{Ge}_9) \cdot 12\text{dmf} (\text{A} = \text{K}, \text{Rb})^{[74]}$ $\text{K}_{2.5}\text{Cs}_{3.5}(\text{Ge}_9-\text{Ge}_9) \cdot 12\text{dmf}^{[74]}$ $\text{Cs}_6(\text{Ge}_9-\text{Ge}_9) \cdot 4 \text{NH}_3^{[159]}$ $[\text{Na}([\text{12}]\text{Krone-4})]_3\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3^{[132]}$ $[\text{Na}(\text{DB}[\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{NaGe}_9 \cdot 11\text{NH}_3^{[132]}$ $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3\text{Ge}_9(\text{PPh})_3^{[60]}$ $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3\text{Ge}_9 \cdot 0.5\text{en}^{[53]}$ $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_6(\text{Ge}_9)_2 \cdot x \text{en} (x = 0.5, 1.5)^{[195]}$ $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3\text{Ge}_9 \cdot 8\text{NH}_3^{[159]}$ $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3^{[159]}$ $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{Ge}_9 \cdot 6\text{NH}_3^{[154]}$ $[\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3\text{Ge}_9 \cdot 8\text{NH}_3^{[159]}$ $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3\text{Ge}_9 \cdot 9\text{NH}_3^{[154]}$ $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3\text{Ge}_9 \cdot 6\text{NH}_3^{[154]}$ $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2\text{K}_4(\text{Ge}_9-\text{Ge}_9) \cdot 6\text{en}^{[48]}$ $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{K}_4(\text{Ge}_9-\text{Ge}_9) \cdot 2\text{en}^{[47]}$ $[\text{Rb}(\text{Benzo}[\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}_4(\text{Ge}_9-\text{Ge}_9) \cdot \text{xen} (x = 4, 6)^{[47]}$ $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3\text{Cs}_3(\text{Ge}_9-\text{Ge}_9) \cdot 2\text{en}^{[47]}$ $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2\text{Cs}_4(\text{Ge}_9-\text{Ge}_9) \cdot 6\text{en}^{[46]}$

	$[\text{Ge}_9]^{4-}$	$\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9\text{NH}_3^{[153]}$ $\text{Rb}_4\text{Ge}_9 \cdot \text{en}^{[196]}$ $\text{Rb}_4\text{Ge}_9 \cdot 5\text{NH}_3^{[153]}$ $\text{Na}_{0.8}\text{Cs}_{3.2}\text{Ge}_9 \cdot 5.3 \text{NH}_3^{[61]}$ $\text{Cs}_4\text{Ge}_9 \cdot \text{en}^{[197]}$ <hr/> $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})\text{K}_3\text{Ge}_9 \cdot 2\text{en}^{[49]}$ $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2\text{K}_2\text{Ge}_9 \cdot 11\text{NH}_3^{[159]}$ $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]\text{K}_3\text{Ge}_9 \cdot 6\text{NH}_3^{[159]}$ $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})][\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{RbGe}_9 \cdot 4\text{NH}_3$ $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})][\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{HGe}_9] \cdot 4\text{NH}_3$ $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]\text{Rb}_3\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3^{[132]}$ $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_3\text{RbGe}_9 \cdot 4\text{NH}_3^{[132]}$ $[\text{K}_{0.59}\text{Cs}_{0.41}([18]\text{Krone-6})][\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Rb}_{0.14}\text{Cs}_{0.86}\text{Ge}_9 \cdot 4\text{NH}_3$ $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{HGe}_9] \cdot 5.3\text{NH}_3$ <hr/> $\text{K}_5\text{Ge}_9(\text{OH}) \cdot 8\text{NH}_3^{[159]}$ $[\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{0.8}][\text{Rb}_4]\text{Ge}_9(\text{OH}) \cdot 8\text{NH}_3^{[159]}$
Zinn	$[\text{Sn}_9]^{3-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3\text{Sn}_9^{[53]}$ $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3\text{Sn}_9 \cdot 1.5\text{en}^{[198]}$ $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3\text{Sn}_9 \cdot 0.5\text{en}^{[85,199]}$ $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_6\text{Sn}_9\text{Sn}_9 \cdot 1.5\text{en} \cdot 0.5\text{tol}^{[200]}$ <hr/>
	$[\text{Sn}_9]^{4-}$	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_9 \cdot \text{NH}_3^{[51]}$ $\text{Na}_4\text{Sn}_9 \cdot 7\text{en}^{[50]}$ $\text{NaRb}_3\text{Sn}_9 \cdot 14\text{NH}_3^{[69]}$ $\text{Cs}_4\text{Sn}_9 \cdot 12\text{NH}_3$ <hr/> $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]_4\text{Sn}_9^{[201]}$ $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{HSn}_9] \cdot 1.5\text{en}^{[202]}$ $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3\text{KSn}_9^{[203]}$ $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_4\text{Sn}_9 \cdot \text{en}^{[204,205]}$ $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_3\text{KSn}_9 \cdot 1.5\text{en}^{[204,205]}$ $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2\text{K}_2\text{Sn}_9 \cdot 1.5\text{en}^{[48]}$ $[\text{K}(\text{DB}[18]\text{Krone-6})]_4\text{Sn}_9 \cdot 9\text{NH}_3^{[206]}$ $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{Sn}_9 \cdot 1.5\text{en}^{[52]}$ $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})][\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]\text{Rb}_2\text{Sn}_9 \cdot 5\text{NH}_3^{[14,207]}$ $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Cs}_2\text{Sn}_9 \cdot 2\text{en}^{[48]}$

		$[K([2.2.2]crypt)]Cs_7(Sn_9)_2 \cdot 3en^{[208]}$ $[Cs(DB[18]Krone-6)]_7Cs(Sn_9)_2 \cdot 11NH_3^{[206]}$
		$[Rb([2.2.2]crypt)]Rb_{2.5}Cs_{1.5}Sn_9(NH_2) \cdot 8.5NH_3^{[69]}$ $[Rb([2.2.2]crypt)]Rb_6Sn_9(OH)_3 \cdot 5NH_3^{[206]}$ $Rb_{15}(Sn_9)_3(OH)_3 \cdot 42NH_3^{[206]}$ $Rb_5Sn_9(OH) \cdot 13 \frac{2}{3}NH_3^{[14]}$ $Cs_5Sn_9(OH) \cdot 4NH_3^{[209]}$
Blei	$[Pb_9]^{3-}$	$[K([2.2.2]crypt)]_3Pb_9^{[55]}$ $[K([2.2.2]crypt)]_3Pb_9 \cdot 0.5en^{[53]}$ $[K([2.2.2]crypt)]_6Pb_9Pb_9 \cdot 1.5en \cdot 0.5tol^{[200]}$
	$[Pb_9]^{4-}$	$[Li(NH_3)_4]_4Pb_9 \cdot NH_3^{[51]}$ $Cs_4Pb_9 \cdot 5NH_3$
		$K[K([2.2.2]crypt)]_3Pb_9^{[55]}$ $[K([18]Krone-6)]_4Pb_9 \cdot en \cdot tol^{[54]}$ $K_2[K([18]Krone-6)]_2Pb_9 \cdot 1.5en^{[210]}$

Die neunatomigen Cluster liegen in drei Oxidationsstufen vor. Der am höchsten reduzierte Käfig hat eine Ladung von -4 . Die Struktur dieser elektronendefizitären Cluster lässt sich nach den Regeln von Wade von einem einfach überkappten quadratischen Antiprisma mit C_{4v} -Symmetrie ableiten.^[174–176] Jedes Gruppe 14 Element trägt zwei Valenzelektronen zur Gerüstbildung bei. Inklusive einer Ladung von -4 resultieren insgesamt 22 Gerüstelektronen oder 11 Gerüstelektronenpaare. Daraus ergibt sich, unter Berücksichtigung der neun Gerüstatome, ein *nido*-Cluster ($2n + 2$). Die am höchsten oxidierte neunatomige $[E_9]$ -Spezies ($E = Si - Sn$) hat eine Ladung von -2 . Mit 20 Gerüstbindungselektronen liegen die Käfiganionen als *closo*-Cluster vor. Die Struktur dieser lässt sich von einem dreifach überkappten trigonalem Prisma mit D_{3h} -Symmetrie ableiten. Der $[E_9]^{3-}$ -Cluster ($E = Si - Sn$) ist eine 21-Elektronenspezies und lässt sich folglich nicht mehr mit den Wade'schen Regeln erklären. In den meisten Fällen aber liegen die Cluster verzerrt dreifach überkappt trigonal prismatisch, meist mit C_1 -Symmetrie, vor.

Die ersten neunatomigen Cluster Na_4Sn_9 und Na_4Pb_9 wurden von *Zintl* durch potentiometrische Titration in flüssigem Ammoniak bestimmt,^[5–7] nachdem *Joannis* 1891 über die Reaktion von Alkalimetallen und Blei in flüssigem Ammoniak und den daraus resultierenden Farbwechsel der Lösung von blau zu grün berichtet hatte.^[1,211] Die Versuche von *Zintl et al.* die kristallinen Verbindungen nach Abdampfen des Lösungsmittels zu isolieren und charakterisieren scheiterten aber. Aufgrund der Einlagerung des Solvens in die Kristallstruktur waren diese bei Raumtemperatur instabil.^[50] Dies veranlasste vermutlich *Kummer, Diehl* und *Corbett* anstelle des flüssigen

Ammoniaks Ethylendiamin als Lösungsmittel zu verwenden.^[10,120] Infolge dessen aber war die Synthese der Polyanionen über die direkte Reduktion der Elemente nicht mehr möglich, wodurch man sich verschiedener Festkörperverbindungen, wie Alkalimetallstannidverbindungen mit der nominellen Zusammensetzung Na_2Sn_5 , bediente.^[50] In diesem Zusammenhang konnte erstmals $[\text{Sn}_9]^{4-}$ in den Verbindungen $\text{Na}_4\text{Sn}_9 \cdot 7\text{en}$ und $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})_4\text{Sn}_9]$ röntgenographisch charakterisiert werden.^[10,50,201] Ab der Einführung des Alkalimetall komplexierenden Chelatmittels [2.2.2]Kryptand von *Corbett et al.* nahm die systematische Synthese, Isolierung und Charakterisierung kristalliner Zintl-Salze ihren Anfang. So konnten fast 64 Jahren nach Entdeckung von *Zintl et al. Schrobliingen et al.* mit $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_3\text{KPb}_9]$ ein Salz aus Lösung synthetisieren, das erstmals den freien $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Cluster als anionische Komponente enthielt.^[55] Der analoge Cluster mit Germanium $[\text{Ge}_9]^{4-}$ wurde von *Diehl und Kummer* erstmals in der Verbindung $\text{Na}_4\text{Ge}_9 \cdot 5\text{en}$ erwähnt,^[50] kristallographisch charakterisiert aber wurde er von *Somer* in der Verbindung $\text{Rb}_4\text{Ge}_9 \cdot \text{en}$.^[196] Die Synthese erfolgte aus der Solvolyse einer Natrium-Germanid-Verbindung mit der nominellen Zusammensetzung $\text{NaGe}_{2.25}$ in Ethylendiamin unter Zugabe von Rbl. Die Reaktion entspricht einer klassischen Salzmetathesereaktion. *Gärtner* konnte mit $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 4.75\text{NH}_3$ zeigen, dass diese Nonatetreloidtetraanionen auch für Silicium aus Lösung kristallisiert werden können.^[58]

Nahezu alle Nonatetreloidtetraanionen $[\text{E}_9]^{4-}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Pb}$) konnten zudem NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. 1978 konnten *Rudolph et al.* erstmals sowohl das $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Käfiganion als auch den $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Cluster in Lösung im ^{119}Sn - bzw. ^{207}Pb -NMR-Spektrum beobachten.^[212] Der Nonaplumbid-Cluster führt zu einem Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -4098 ppm. Das Signal des $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Käfiganions weist eine Quintett-Feinaufspaltung mit einer $^1J_{^{117}\text{Sn},^{119}\text{Sn}}$ -Kopplungskonstanten von 1224 Hz bei einer chemischen Verschiebung von -1230 ppm auf. Entgegen der erwarteten drei Signale (drei chemisch nicht äquivalente Atompositionen im Cluster mit C_{4v} -Symmetrie), taucht jeweils nur eine Resonanz auf. Dies wurde damit begründet, dass die Käfige in Lösung fluktuieren. Die neun Atome tauschen demnach sehr schnell auf der NMR-Zeitskala aus. Die im ^{119}Sn -NMR-Spektrum beobachteten ^{117}Sn -Satelliten sind ein Hinweis darauf, dass der Austausch intramolekular geschieht.^[120,213] ^{29}Si -NMR-Studien von *Fässler et al.* zeigten, dass die Si-Atome im $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Cluster ebenfalls sehr schnell auf der NMR-Zeitskala austauschen.^[123]

Rechnungen ergaben zudem, dass die Nonatetreloidtetraanionen, aufgrund der sehr geringen Energiedifferenz, sowohl D_{3h} - als auch C_{4v} -Symmetrie aufweisen können.^[63,123] Dies steht auch im Einklang mit dem fluktuierenden Verhalten der Cluster. Der Umwandlungsprozess der Symmetrien ineinander ist unter dem Begriff *Diamond-Square Prozess* bekannt.^[214] Zur Struktur- und Symmetriestimmung der Cluster (einfach überkapptes quadratisches Antiprisma mit C_{4v} -Symmetrie vs. dreifach überkapptes trigonales Prisma mit D_{3h} -Symmetrie) können diverse geometrische Parameter, die in Abbildung 7.1 veranschaulicht sind, in Betracht gezogen werden.

Liegt der Cluster als dreifach überkapptes trigonales Prisma vor, sind die Prismenhöhen h und die Kantenlängen e des Prismas gleich lang. Das (h/e) -Verhältnis errechnet sich zu $(h/e) = 1$. Liegt ein einfach überkapptes quadratisch antiprismatischer Polyeder vor, nimmt das Diagona-

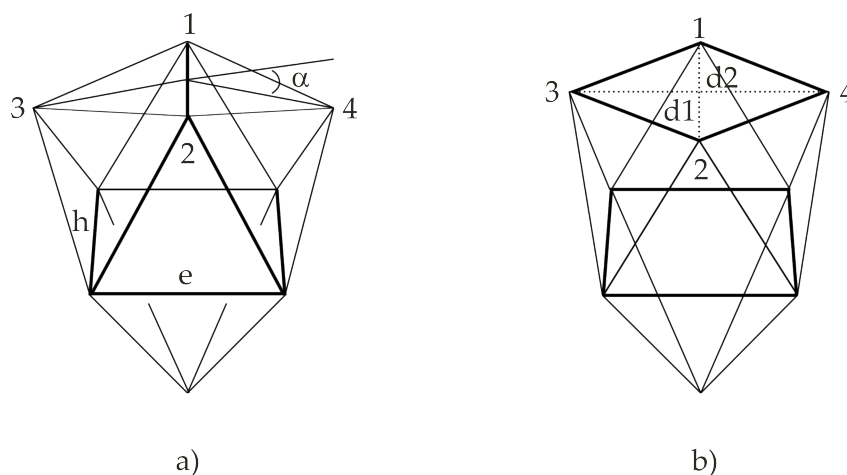


Abbildung 7.1 – Geometrische Parameter zur Strukturbestimmung der neunatomigen Cluster: a) dreifach überkapptes trigonales Prisma mit D_{3h} -Symmetrie; b) einfach überkapptes quadratisches Antiprisma mit C_{4v} -Symmetrie; Zeichnungen in Anlehnung an Ref. [54,121,205,206,208].

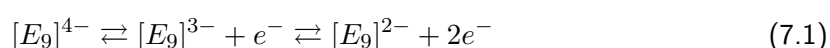
lenverhältnis $d1/d2$ einen Wert von 1 an und der Winkel α beträgt 0° . Die beiden Dreiecksflächen 1-2-3 und 1-2-4 liegen in einer Ebene. Die Cluster können aber auch eine Mischform der beiden Strukturen annehmen. Sie besitzen dann entweder C_{2v} , C_s - oder C_1 -Symmetrie.^[121]

Wie oben bereits erwähnt kann die Struktur der zweifach negativ geladenen $[E_9]^{2-}$ -Cluster ($E = Si, Ge$) in den meisten Fällen am besten mit einem dreifach überkappten trigonalem Prisma mit D_{3h} -Symmetrie beschrieben werden. Anhand der Geometrie können demzufolge keine Rückschlüsse auf die Ladung gezogen werden. Nonatetreloidanionen wurden erstmals für Germanidcluster gefunden. Durch oxidative Kupplung der $[Ge_9]^{4-}$ -Käfiganionen konnten Trimere $[Ge_9=Ge_9=Ge_9]^{6-}$,^[73,194] Tetramere $[Ge_9=Ge_9=Ge_9=Ge_9]^{8-}$ und eindimensionale Stränge ${}^\infty_1[Ge_9]^{2-}$, siehe Tabelle 7.1, beobachtet werden.^[59,62,64,71,72] Auch wenn die Germanidcluster in diesen Verbindungen formal zweifach negativ geladen sind, liegen sie dennoch als *nido*-Spezies mit 22 Gerüstbindungselektronen vor. Die Ladung reduziert sich aufgrund der *exo*-Bindung zu den benachbarten Clustern auf -2 . Über den ersten *closo*-Cluster $[Si_9]^{2-}$ berichteten *Sevov et al.*. Sie konnten ihn in der Verbindung $[K([18]Krone-6)]_2Si_9 \cdot py$ beobachten. *Belin et al.* berichteten bereits 1977 über die Synthese eines Kryptand-Salzes $[K([2.2.2]crypt)]_6[Ge_9]^{2-}[Ge_9]^{4-} \cdot 2.5en$, das als anionische Einheit sowohl einen vierfach (C_{4v} -Symmetrie) als auch einen zweifach (annähernd D_{3h} -Symmetrie) negativ geladenen $[Ge_9]$ -Cluster enthielt. Die Ladungen der Cluster wurden entsprechend der Geometrien der beiden Polyeder zugeteilt. Die Annahme, dass

es sich um zwei radikalische $[\text{Ge}_9]^{3-}$ -Cluster handeln könnte wurde verworfen, da es bis dato keine Hinweise auf eine derartige Spezies gab.^[62] *Lidin et al.* gelang 2011 die Darstellung einer Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Ge}_9$, die erstmals einen geordneten *closo*- Ge_9 Cluster enthielt.^[63] Für die beiden schwereren Homologen der Gruppe Zinn und Blei ist bis dato keine zweifach negativ geladene $[\text{E}_9]$ -Spezies bekannt.

Die $[\text{E}_9]^{3-}$ -Cluster konnte bisher für alle Gruppe 14 Elemente (Si - Pb) gefunden werden. Vorzugsweise kristallisieren sie als Kryptand-Salze $[\text{A}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ aus (Tabelle 7.1). *Corbett et al.* konnten erstmals erfolgreich einen $[\text{E}_9]^{3-}$ -Cluster in der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3\text{Sn}_9 \cdot 1.5\text{n}$ kristallographisch charakterisieren. Elektronenspinresonanz- (ESR) und Suszeptibilitätsmessungen bestätigten den paramagnetischen Charakter des Clusters.^[198] Das $[\text{Ge}_9]^{3-}$ -Käfiganion wurde 1991 von *Belin et al.* in $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3\text{Ge}_9(\text{PPh})_3$, der $[\text{Pb}_9]^{3-}$ -Cluster 1994 von *Fässler et al.* in $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3\text{Pb}_9$ beobachtet.^[53,60] In Anlehnung an die Ergebnisse von *Corbett et al.* führten *Fässler et al.* ESR-Messungen an Pulverproben mit $[\text{E}_9]^{3-}$ -Clustern (E = Ge - Pb) durch. In diesem Zusammenhang konnten sie ebenfalls jeweils ein ESR-Signal beobachten, was sie auch mit dem Vorliegen einer paramagnetischen Spezies begründeten. Zusätzlich wurden Untersuchungen zum Magnetismus angestellt. Es wurde unter anderem festgestellt, dass die Werte für die magnetischen Momente signifikant kleiner sind als man sie für Spinsysteme mit $S = \frac{1}{2}$ erwarten würde.^[215] Die 21-Elektronen-Spezies des Siliciums wurde von *Sevov et al.* in mehreren Verbindung beobachtet (Tabelle 7.1).

Die Bildung dieser drei Clusterspezies kann auf zwei Arten erfolgen (siehe dazu Gleichung 9.1 und 9.2). Dabei ist nicht auszuschließen, dass beide Reaktionen gleichzeitig ablaufen. *Sevov et al.* vermuten, dass $[\text{E}_9]^{4-}$ -Cluster nach Lösen in beispielsweise flüssigem Ammoniak, oxidiert werden und sie dann mit den oxidierten Spezies $[\text{E}_9]^{3-}$ und $[\text{E}_9]^{2-}$ und solvatisierten Elektronen im Gleichgewicht liegen (Gleichung 9.1).^[216,217]



Eichhorn et al. konnten kürzlich zeigen, dass eine Protonierung der Cluster ebenfalls sehr wahrscheinlich ist, wobei die $[\text{E}_9]^{4-}$ -Cluster als Base und $[\text{HE}_9]^{3-}$ als die formal konjugierte Säure betrachtet werden können (Gleichung 9.2).^[202]



In diesem Zusammenhang konnten sie die Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{HSn}_9] \cdot 1.5\text{n}$ darstellen. Diese entspricht in ihrer Zusammensetzung der von *Corbett et al.* synthetisierten Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3\text{Sn}_9 \cdot 1.5\text{n}$. Das Wasserstoffatom konnte zwar kristallographisch nicht lokalisiert werden, NMR-spektroskopische Untersuchungen aber belegen unzweifelhaft das Vorliegen einer protonierten $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Spezies. Als Protonenquelle diente dabei das Lösungsmittel. Eine

zweifach protonierte Silicid-Spezies konnten *Fässler et al.* erst kürzlich NMR-spektroskopisch nachweisen. Zudem gelang ihnen die Isolierung und Charakterisierung eines zweifach protonierten Clusters einer Si/Ge-Mischphase $[\text{H}_2(\text{Si}/\text{Ge})_9]^{2-}$ sowie die eines einfach protonierten $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Clusters.^[57,123]

7.1 Silicide

7.1.1 $\text{Na}_{3.5}\text{K}_{0.5}\text{Si}_9 \cdot 14\text{NH}_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Kristalle der Verbindung $\text{Na}_{3.5}\text{K}_{0.5}\text{Si}_9 \cdot 14\text{NH}_3$ konnten aus der Umsetzung von $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ (1.000 g, 1.056 mmol) und NaCl (0.618 g, 10.56 mmol) in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Dazu wurde die Zintl-Phase in einem Schenkel, Natriumchlorid im anderen Schenkel eines H-Rohrs vorgelegt. Auf beide Seiten wurde Ammoniak kondensiert. Das H-Rohr wurde für ein paar Tage in einer Gefriertruhe bei etwa 236 K gelagert. Anschließend wurde die NaCl-NH₃-Lösung durch Kippen des H-Rohrs zur gelösten Zintl-Phase gegeben. Zwischen den beiden Schenkeln ist eine Fritte angebracht, die die NaCl-NH₃-Lösung filterte.

Tabelle 7.2 – Kristallographische Daten zu $\text{Na}_{3.5}\text{K}_{0.5}\text{Si}_9 \cdot 14\text{NH}_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{H}_{42}\text{K}_{0.5}\text{N}_{14}\text{Na}_{3.5}\text{Si}_9$		
Formelmasse / g mol^{-1}	591.54	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.228
Kristallfarbe, Kristallform	orange, Block	T / K	123(2)
Kristallgröße	0.10 × 0.15 × 0.17	μ / mm^{-1}	0.503
Kristallsystem	hexagonal	gemessene Reflexe	19013
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)	unabhängige Reflexe	1505
$a / \text{Å}$	10.2655(2)	2θ -Bereich / °	6.528 - 56.772
$b / \text{Å}$	10.2655(2)	Absorptionskorrektur	numerisch
$c / \text{Å}$	35.0560(11)	T_{\min}, T_{\max}	0.265, 0.574
$\alpha / ^\circ$	90	R_{int}	3.85%
$\beta / ^\circ$	90	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	8.68%, 18.70%
$\gamma / ^\circ$	120	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	7.50%, 18.10%
$V / \text{Å}^3$	3199.26(16)	Parameter/Restraints	80/6
Z	4	Goof	1.153
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.09
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	MoK_α , 0.71073	Restelektronendichte / eÅ^{-3}	0.61/−0.72

Sobald die Lösungen vermischt waren, konnte eine Präzipitation gelber Kristalle beobachtet werden. Diese Kristalle haben die Zusammensetzung $\text{NaK}_3\text{Si}_9 \cdot 11\text{NH}_3$ und werden in Abschnitt 7.1.2 näher beschrieben. Nach etwa einem Jahr konnten orange Kristalle mit der Zusammensetzung $\text{Na}_{3.5}\text{K}_{0.5}\text{Si}_9 \cdot 14\text{NH}_3$ von der Schlenkwand isoliert und charakterisiert werden. Tabelle 7.2 liefert eine Übersicht über die während der Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung gesammelten Daten. Die Struktur ist in der *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) mit der Nummer 432038 hinterlegt.

Na2 zeigt eine Lagefehlordnung (0.63(1) : 0.37(1)) die durch Einführung von Split-Positionen aufgelöst werden konnte. Die Positionen der Wasserstoffatome von fünf der insgesamt sieben Ammoniakmoleküle pro asymmetrischer Einheit konnten in geometrisch sinnvollen Positionen konstruiert werden. Für die restlichen beiden war, aufgrund zahlreicher Na-NH₃-Kontakte, keine Vorzugsrichtung erkennbar, weshalb auf deren Konstruktion verzichtet wurde.

Strukturbeschreibung

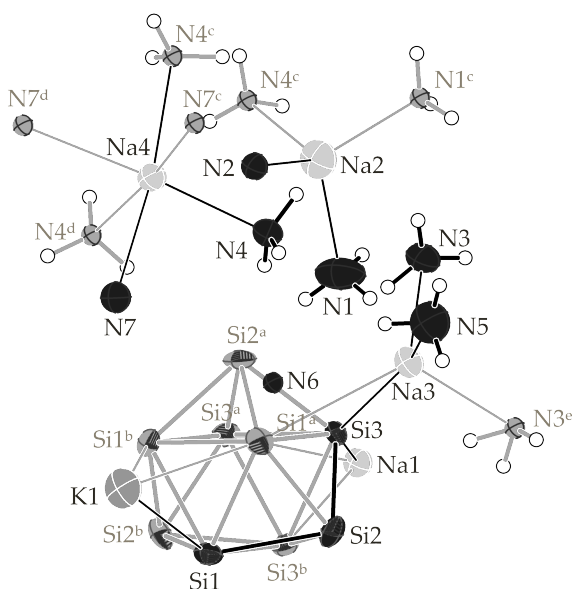


Abbildung 7.2 – Formeleinheit der Verbindung Na_{3.5}K_{0.5}Si₉ · 14NH₃; Die Si-Si-Atomabstände innerhalb des Clusters betragen für Si1-Si2: 2.4422(18) Å; Si1-Si1^a: 2.499(3) Å; Si1-Si3^b: 2.886(3) Å; Si2-Si3: 2.4279(16) Å; Si3-Si3^a: 2.4753(12) Å; Die symmetriegenenerierten Moleküle sind hellgrau dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Verbindung Na_{3.5}K_{0.5}Si₉ · 14NH₃ stellt das erste Beispiel einer erfolgreichen Salzmetathese-Reaktion mit einem Silicid und einem Alkalihalogenidsalz dar. Die asymmetrische Einheit setzt sich zusammen aus drei kristallographisch unabhängigen Siliciumatomen, vier Natriumatomen, einem Kaliumatom und sieben Ammoniakmolekülen. Die Siliciumatome, drei Natriumkationen und fünf Stickstoffatome sind auf speziellen Lagen (4*f*: dreifache Drehachse und Spiegelebene bzw. 12*k*: Spiegelebene) lokalisiert. Die Kationen und zwei Stickstoffatome weisen aufgrund der Lagesymmetrie einen Besetzungsfaktor von jeweils 0.1 $\bar{6}$, die Siliciumatome und die restlichen Stickstoffatome einen Besetzungsfaktor von jeweils 0.5 auf. Die anderen beiden Kationen Na1 und K1 besetzen ebenfalls spezielle Lagen (2*a*: dreizählige Drehinversionsachse und Spiegelebene bzw. 2*b*: sechszählige Drehinversionsachse, Spiegelebene und zweizählige Drehachse) mit

einem entsprechenden Besetzungsfaktor von jeweils $0.08\bar{3}$. Die restlichen beiden Stickstoffatome befinden sich auch auf einer speziellen Lage ($6h$: Spiegelebenen und zweifache Drehachse) und sind aufgrund der Lagesymmetrie zu einem Viertel besetzt. Durch entsprechende Symmetrioperationen wird die Formeleinheit zu $\text{Na}_{3.5}\text{K}_{0.5}\text{Si}_9 \cdot 14\text{NH}_3$ generiert. Die Formeleinheit ist in Abbildung 7.2 gezeigt.

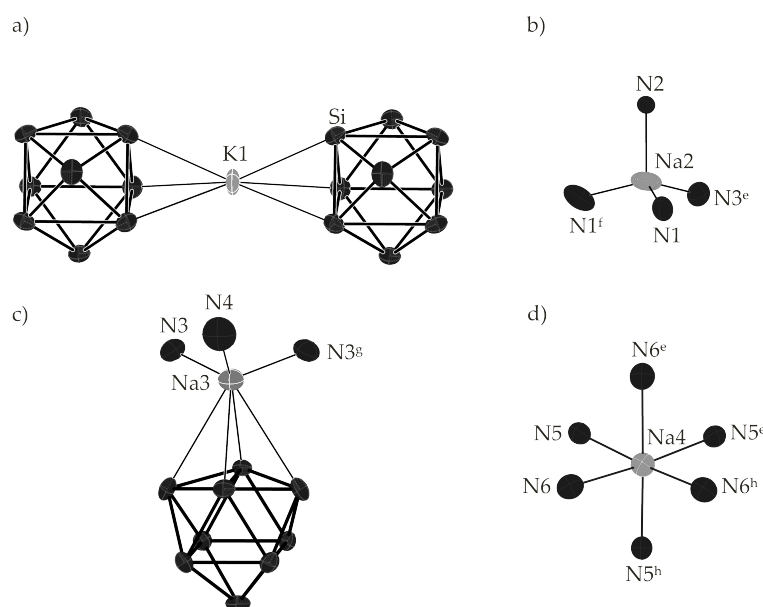


Abbildung 7.3 – $\text{Na}_{3.5}\text{K}_{0.5}\text{Si}_9 \cdot 14\text{NH}_3$: Koordinationssphäre der Kationen K1 (a) als Repräsentant für Na1; Für Na2 (b) wurden Splitpositionen eingeführt. Das gesplittete Natriumatom und die Wasserstoffatome sind übersichtshalber nicht dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die anionische Komponente der Verbindung wird von einem $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Cluster repräsentiert. Das Käfiganion entspricht einem *nido*-Cluster mit 22-Gerüstbindungselektronen. Die Gestalt des Polyeders kann am besten mit einem dreifach überkappten trigonalem Prisma mit angenähert D_{3h} -Symmetrie beschrieben werden (Tabelle 7.3). Eine C_3 -Achse verläuft durch die Mitte der beiden Dreiecksflächen, die das Prisma aufbauen ($\text{Si}1\text{-Si}1^a\text{-Si}1^b$ und $\text{Si}3\text{-Si}3^a\text{-Si}3^b$, siehe Abbildung 7.2). Senkrecht zur C_3 -Achse liegen drei C_2 -Achsen, die durch die Mitte der jeweiligen Höhen und den gegenüberliegenden überkappenden Si-Atomen verlaufen. Außerdem treten drei vertikale und eine horizontale Spiegelebene auf. Die koordinative Umgebung des $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Clusters wird von vier Natrium- und einem Kaliumkation in Abständen zwischen $3.065(4) \text{ \AA}$ und $3.3869(17) \text{ \AA}$ aufgebaut.

In Abbildung 7.3 sind die unterschiedlichen Koordinationssphären der Kationen gezeigt. K1 und Na1 koordinieren an jeweils zwei $[\text{Si}_9]$ -Cluster, wobei sie Dreiecksflächen der trigonalen Prismen überspannen (Abbildung 7.3 a)). Kation-Anion-Wechselwirkungen führen zur Ausbildung von

Tabelle 7.3 – Strukturparameter zur Bestimmung der Cluster-Symmetrie

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]	2.886(3)	
(h/e)-Verhältnis	1.15	
Diagonalenverhältnis d_1/d_2	1.34	
Diederwinkel α [°]	18.69	
	→ angenähert D_{3h}-Symmetrie	

Strängen, die parallel zur kristallographischen c -Achse verlaufen (Abbildung 7.4 a)). Die Koordinationszahl (KOZ) beläuft sich jeweils auf sechs. Na3 dagegen zeigt Kontakt zu nur einem Silicid-Cluster. Die Koordinationssphäre wird zusätzlich durch drei Ammoniakmoleküle vervollständigt, wodurch das Kation eine Koordinationszahl von sieben hat. Na2 und Na4 zeigen ausschließlich Ion-Dipol-Wechselwirkungen zu Ammoniakmolekülen. Die Kationen bilden homoleptische Amminkomplexe aus. Na4 wird tetraedrisch von vier Ammoniakmolekülen umgeben (KOZ = 4), wohingegen Na2 von sechs Ammoniakmolekülen verzerrt oktaedrisch koordiniert wird (KOZ = 6). Die Na-N-Bindungsabstände betragen zwischen 2.293(9) - 2.705(6) Å und liegen damit im typischen Bereich derartiger Wechselwirkungen.^[218]

Abbildung 7.4 zeigt einen Strukturausschnitt der Verbindung $\text{Na}_{3.5}\text{K}_{0.5}\text{Si}_9 \cdot 14\text{NH}_3$. Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Käfiganionen und den Kationen bilden sich eindimensionale Stränge aus, die parallel zur kristallographischen c -Achse verlaufen. Die homoleptischen Amminkomplexe $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^+$ und $[\text{Na}(\text{NH}_3)_6]^+$ sowie Kristallammoniak sind zwischen den Strängen lokalisiert.

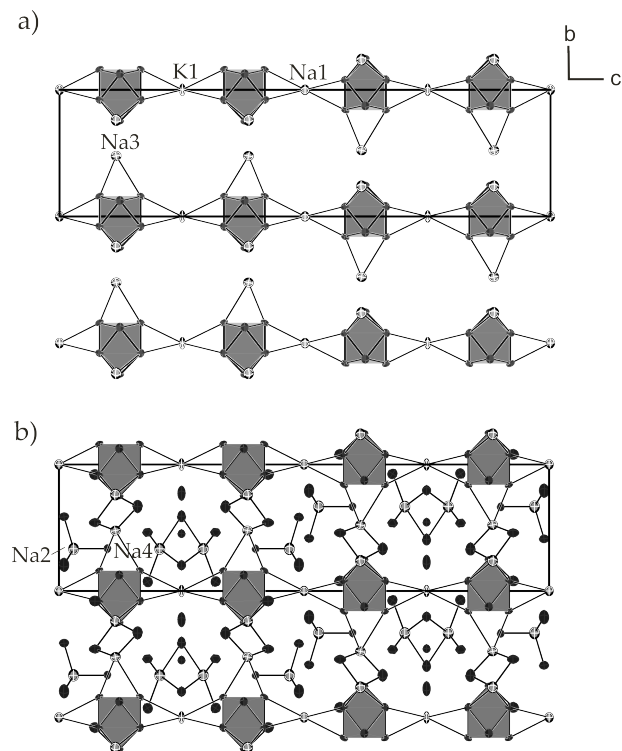


Abbildung 7.4 – Elementarzelle von $\text{Na}_{3.5}\text{K}_{0.5}\text{Si}_9 \cdot 14\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse: Kationen-Anionenwechselwirkungen führen zur Ausbildung eindimensionaler Stränge, die parallel zur kristallographischen c -Achse verlaufen. a) Ammoniakmoleküle und homoleptische Ammin-Komplexe sind nicht abgebildet; b) Elementarzelle mit Ammoniakmolekülen und homoleptischen Ammin-Komplexen; Wasserstoffatome wurden nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

7.1.2 NaK₃Si₉ · 11NH₃

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung NaK₃Si₉ · 11NH₃ konnte aus dem gleichen Ansatz wie in Abschnitt 7.1.1 beschrieben erhalten werden. Eine Übersicht über die bei der Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung gesammelten Daten liefert Tabelle 7.4.

Tabelle 7.4 – Kristallographische Daten zu NaK₃Si₉ · 11NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	H ₃₃ K ₃ N ₁₁ NaSi ₉		
Formelmasse / g mol ⁻¹	580.47	ρ / g cm ⁻³	1.350
Kristallfarbe, Kristallform	gelb, Block	T / K	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.10 × 0.16 × 0.20	μ / mm ⁻¹	0.503
Kristallsystem	orthorhombisch	gemessene Reflexe	43177
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	unabhängige Reflexe	3364
a / Å	17.7708(2)	2Θ -Bereich / °	6.136 - 55.546
b / Å	9.9889(2)	Absorptionskorrektur	numerisch
c / Å	16.0946(2)	T_{min} , T_{max}	0.750, 1.000
α / °	90	R_{int}	4.89%
β / °	90	R_1 , wR_2 (alle Reflexe)	5.07%, 9.99%
γ / °	90	R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	4.28%, 9.63%
V / Å ³	2856.96(7)	Parameter/Restraints	135/0
Z	4	Goof	1.125
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.37
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	MoK α , 0.71073	Restelektronendichte / e Å ⁻³	0.52/-0.65

Die Positionen der Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle N1 - N4 wurden mit dem AFIX137-Befehl festgesetzt, die der Wasserstoffatome der restlichen Ammoniakmoleküle N5 - N8 wurden geometrisch konstruiert.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung beinhaltet fünf Siliciumatome, ein Natrium-, zwei Kaliumatome und acht Ammoniakmoleküle. K2, N1, N7, Si3, Si5, Si6 sind auf der allgemeinen Lage (8d) der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* lokalisiert. Die restlichen Atome besetzten eine spezielle Lage (4c: Spiegelebene) und weisen einen entsprechenden Besetzungsfaktor von 0.5 auf. Durch Anwendung der entsprechenden Symmetrieeoperationen wird die Formeleinheit NaK₃Si₉ · 11NH₃, die in Abbildung 7.5 gezeigt ist, generiert.

Ein vierfach negativ geladener [Si₉]⁴⁻-Cluster repräsentiert die anionische Einheit der Ver-

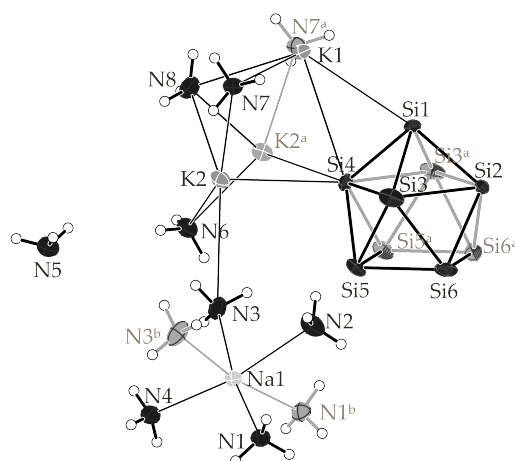


Abbildung 7.5 – Formeleinheit der Verbindung $\text{NaK}_3\text{Si}_9 \cdot 11\text{NH}_3$; Die Si-Si-Atomabstände innerhalb des Clusters betragen für Si1-Si2: 2.409(14) Å; Si1-Si3: 2.4316(10) Å; Si1-Si4: 2.4108(15) Å; Si2-Si3: 2.6674(11) Å; Si2-Si6: 2.4193(11) Å; Si3-Si4: 2.6057(11) Å; Si3-Si5: 2.4287(11) Å; Si3-Si6: 2.4261(12) Å; Si4-Si5: 2.4274(12) Å; Si5-Si5^a: 2.4599(16) Å; Si5-Si6: 2.4391(11) Å; Si6-Si6^a: 2.462(2) Å; Die symmetriegenerierten Moleküle sind hellgrau dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

bindung. Die Si-Si-Atomabstände innerhalb des Clusters betragen zwischen 2.409(14) Å und 2.6674(11) Å. In Tabelle 7.5 sind die Strukturparameter zur Bestimmung der Clusterstruktur und -symmetrie gelistet. Eine der Prismenhöhen (Si5-Si6^a) ist mit 3.4648(11) Å gegenüber den anderen beiden signifikant verlängert. Mit einem Diagonalenverhältnis ($d1/d2$) von 1 und einem Diederwinkel α von 0° kann der Cluster als einfach überkapptes quadratisches Antiprisma mit angenähert C_{4v} -Symmetrie (in Lösung) betrachtet werden. Entsprechend der Raumgruppensymmetrie ist die kristallographische Punktgruppensymmetrie des Käfiganions in der Solvatkristallstruktur C_S . Insgesamt wird der Cluster von sechs Kaliumatomen umgeben, die das Käfiganion η^2 - und η^3 -artig im Bereich zwischen 3.4075(10) - 4.2043(10) Å koordinieren.

Tabelle 7.5 – Strukturparameter zur Bestimmung der Cluster-Symmetrie

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen $h1, h2, h3$ [Å]		3.4648(11) > 2.6674(11); 2.6057(11)
(h/e)-Verhältnis	1.167	
Diagonalenverhältnis $d1/d2$		1.0
Diederwinkel α [°]		0
→ angenähert C_{4v} -Symmetrie		

Die Koordinationssphäre von K1 und K2 wird aufgebaut von jeweils zwei $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Clustern und drei bis vier Ammoniakmolekülen. Die K-N-Abstände liegen mit $2.921(2) - 3.433(3) \text{ \AA}$ im typischen Bereich derartiger Wechselwirkungen.^[219] Na1 wird verzerrt oktaedrisch von Ammoniakmolekülen unter Ausbildung eines homoleptischen Amminkomplexes, in Abständen zwischen $2.506(4) - 2.517(3) \text{ \AA}$ koordiniert. Die Tatsache, dass das Natriumkation hier ausschließlich Ion-Dipol-Wechselwirkungen, die Kaliumkationen nur Anion-Kation-Wechselwirkungen ausbilden, lässt sich mit dem Pearson-Konzept, oder auch dem Konzept der harten und weichen Säuren und Basen, erklären.^[147] Demnach gehen Atome oder Ionen die als hart gelten (großes Ladungs/Radienverhältnis) eher Reaktionen mit harten Atomen/Ionen ein, wohingegen die weichen Atome/Ionen (kleines Ladungs/Radienverhältnis) bevorzugt mit ebenfalls weichen Atomen/Ionen reagieren. Dementsprechend wird Na^+ (harte Säure) von sechs Ammoniakmolekülen (harte Base) umgeben, wohingegen K^+ , das im Vergleich zu Natrium eine eher weiche Säure ist, hauptsächlich Kontakte zu $[\text{Si}_9]$ -Clustern aufweist.

In Abbildung 7.6 ist ein Strukturausschnitt der Verbindung gezeigt. Aufgrund der Anion-Kationen-Wechselwirkungen $\text{K}^+ - [\text{Si}_9]^{4-}$ werden Kanäle ausgebildet, in denen die homoleptischen Amminkomplexe $[\text{Na}(\text{NH}_3)_6]^+$ und Ammoniakmoleküle lokalisiert sind.

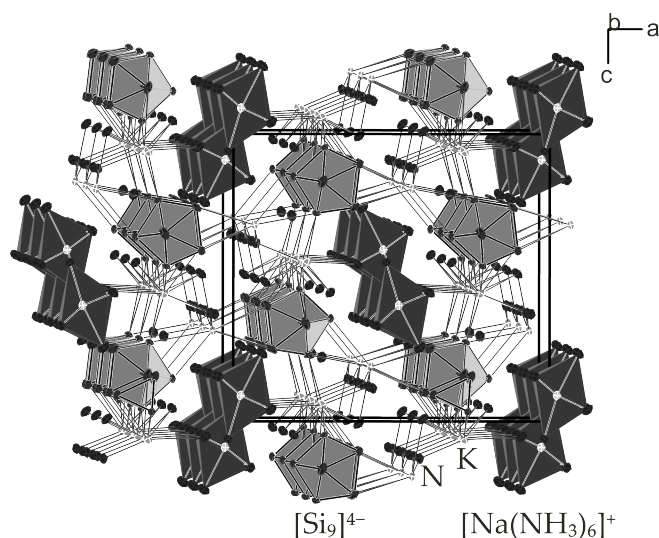


Abbildung 7.6 – Elementarzelle von $\text{NaK}_3\text{Si}_9 \cdot 11\text{NH}_3$ mit ungefähren Blick entlang der kristallographischen b -Achse: $[\text{Si}_9]^{4-} - \text{K}^+$ -Wechselwirkungen führen zur Ausbildung von Kanälen, die entlang der kristallographischen b -Achse verlaufen; Innerhalb der Kanäle sind neben Ammoniakmoleküle auch die $[\text{Na}(\text{NH}_3)_6]^+$ -Komplexe lokalisiert; Wasserstoffatome werden übersichtshalber nicht mit abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

7.1.3 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_{2.25}\text{Li}_{0.45}\text{K}_{1.8}\text{Si}_9(\text{Cl})_{0.5} \cdot 4.8\text{NH}_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_{2.25}\text{Li}_{0.45}\text{K}_{1.8}\text{Si}_9(\text{Cl})_{0.5} \cdot 4.8\text{NH}_3$ konnte aus der Extraktion von $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ (0.030 g, 0.031 mmol) und LiCl (0.013 g, 0.31 mmol) in flüssigem Ammoniak dargestellt werden. Eine Übersicht über die während der Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung gesammelten Daten liefert Tabelle 7.4.

Tabelle 7.6 – Kristallographische Daten zu $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_{2.25}\text{Li}_{0.45}\text{K}_{1.8}\text{Si}_9(\text{Cl})_{0.5} \cdot 4.8\text{NH}_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{Cl}_{0.5}\text{H}_{41.25}\text{K}_{1.8}\text{Li}_{2.7}$	T / K	123(2)
	$\text{N}_{13.75}\text{Si}_9$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.229
Formelmasse / g mol^{-1}	593.75	Kristallgröße [mm]	0.11 × 0.14 × 0.35
Kristallfarbe, Kristallform	gelb, Prisma	μ / mm^{-1}	0.665
Kristallsystem	monoklin	gemessene Reflexe	57237
Raumgruppe	$I2/m$ (Nr. 12)	unabhängige Reflexe	6745
$a / \text{Å}$	10.0129(4)	2Θ -Bereich / °	6.588 - 52.744
$b / \text{Å}$	17.2170(7)	Absorptionskorrektur	numerisch
$c / \text{Å}$	37.4195(19)	T_{\min}, T_{\max}	0.892, 1.000
$\alpha / ^\circ$	90	R_{int}	7.00%
$\beta / ^\circ$	97.455(4)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	7.13%, 10.88%
$\gamma / ^\circ$	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	4.61%, 9.89%
$V / \text{Å}^3$	2856.96(7)	Parameter/Restraints	365/44
Z	8	Goof	1.038
Gerät	Gemini ultra (Mo)	Vollständigkeit / %	99.70
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	MoK_α , 0.71073	Restelektronendichte / e Å^{-3}	1.17/−0.55

Im Reaktionsgemisch waren zwei unterschiedliche Alkalimetalle (Lithium und Kalium) enthalten. Infolgedessen wurden alle Alkalimetallpositionen auf Mischbesetzung untersucht. Insgesamt zeigen Li_2/K_2 (0.635(7) : 0.365(7)) und Li_5/K_5 (0.598(9) : 0.402(9)) eine Mischbesetzung. Da die Kationen nicht exakt die gleichen Positionen teilen, wurden sie gesplittet, mit einem SIMU-Restraint versehen und nebeneinander verfeinert. K3, N1-N3, N5 und N11 zeigten eine Lagefehlordnung, die ebenfalls durch Einführung von Split-Positionen und SIMU-Restraints aufgelöst und verfeinert werden konnte. Die Positionen der Wasserstoffatome der Lithiumtetraminkomplexe $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ wurden mit dem AFIX137-Befehl festgesetzt. Die Positionen der restlichen Wasserstoffatome wurden geometrisch sinnvoll konstruiert und isotrop verfeinert. Für die Wasserstoffpositionen von N8 hingegen war aufgrund fehlender Kationkontakte keine Vorzugsrichtung erkennbar, weshalb auf deren Konstruktion verzichtet wurde.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit setzt sich zusammen aus einem $[\text{Si}_9]$ -Cluster, drei Kalium-, vier Lithium- und zwei Li/K-Atomen, einem Chloratom und 15 Ammoniakmolekülen. Das Chlora-

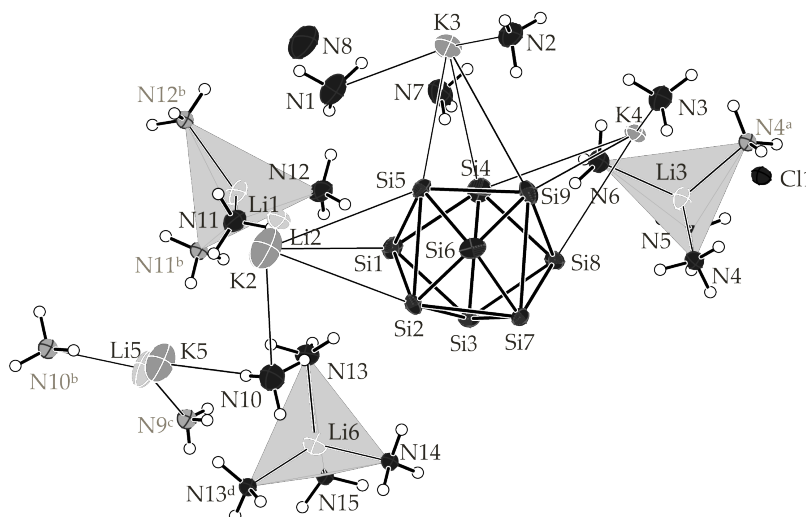


Abbildung 7.7 – Formeleinheit der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_{2.25}\text{Li}_{0.45}\text{K}_{1.8}\text{Si}_9(\text{Cl})_{0.5} \cdot 4.8\text{NH}_3$; Das gesplittete Kaliumkation $\text{K}3^a$ ist übersichtshalber nicht abgebildet; Die symmetriegenerierten Moleküle sind hellgrau dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

tom, drei vollbesetzte Kaliumatome ($\text{K}1$, $\text{K}3$, $\text{K}4$), zwei Lithiumatome ($\text{Li}3$, $\text{Li}6$), ein gesplittetes Lithiumatom ($\text{Li}5$) sowie neun Ammoniakmoleküle ($\text{N}2$, $\text{N}3$, $\text{N}5$ - $\text{N}7$, $\text{N}9$, $\text{N}10$, $\text{N}14$, $\text{N}15$) liegen auf einer speziellen Lage ($4i$: Spiegelebene). $\text{Li}1$, $\text{Li}2/\text{K}2$, $\text{K}5$ sowie $\text{N}8$ besetzen ebenfalls spezielle Lagen ($4h$ bzw. $4g$: zweifache Drehachse; $2c$ bzw. $2d$: zweifache Drehachse mit Spiegelebene). Diese Atome weisen entsprechend der Lagesymmetrie einen Besetzungsfaktor von 0.5 auf. Die restlichen Atome der asymmetrischen Einheit sind auf der allgemeinen Lage ($8j$) lokalisiert. Die Formeleinheit ergibt sich durch Anwendung entsprechender Symmetrieoperationen zu $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_{2.25}\text{Li}_{0.45}\text{K}_{1.8}\text{Si}_9(\text{Cl})_{0.5} \cdot 4.8\text{NH}_3$.

In der Verbindung sind zwei anionische Komponenten $[\text{Si}_9]^{4-}$ und Cl^- enthalten. Die Si-Si-Bindungsabstände innerhalb des Clusters können aus Tabelle 7.7 entnommen werden. Die längsten Si-Si-Atomabstände sind innerhalb der mittleren quadratischen Fläche ($\text{Si}2$ - $\text{Si}5$, $\text{Si}2$ - $\text{Si}7$, $\text{Si}5$ - $\text{Si}9$, $\text{Si}7$ - $\text{Si}9$) zu finden, was charakteristisch für Nonatetrelide ist. Betrachtet man die einzelnen Strukturparameter, die in Tabelle 7.7 aufgelistet sind, kann der Käfig (in Lösung) als dreifach überkapptes trigonales Prisma mit angenähert D_{3h} -Symmetrie betrachtet werden. Hierfür spricht zum einen der annähernd gleiche Wert für die drei Prismenhöhen, ein (h/e)-Verhältnis von etwa 1 und die Unebenheit der quadratischen Grundfläche ($\alpha = 14.91^\circ$). Tatsächlich besitzt

Tabelle 7.7 – Bindungslängen innerhalb des $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zur Bestimmung der Clustersymmetrie; Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.7 entnommen werden.

A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$
Si1-Si2	2.4284(12)	Si2-Si7	2.4955(12)	Si5-Si9	2.4859(12)
Si1-Si3	2.4286(12)	Si3-Si7	2.4514(11)	Si6-Si7	2.4349(12)
Si1-Si4	2.4345(14)	Si3-Si8	2.4325(12)	Si6-Si9	2.4189(13)
Si1-Si5	2.4355(12)	Si4-Si5	2.4870(13)	Si7-Si8	2.4246(12)
Si2-Si3	2.4693(12)	Si4-Si8	2.4289(13)	Si7-Si9	2.9301(13)
Si2-Si5	2.7293(12)	Si4-Si9	2.4194(12)	Si8-Si9	2.4390(12)
Si2-Si6	2.4275(12)	Si5-Si6	2.4284(12)		

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]	3.0169(13); 2.9301(13); 2.7293(12)	
(h/e)-Verhältnis	1.172	
Diagonalenverhältnis d_1/d_2	1.253	
Diederwinkel α [°]	14.91	

→ **angenähert D_{3h} -Symmetrie**

der Käfig in der Kristallstruktur aufgrund der Raumgruppensymmetrie C_1 als kristallographische Punktgruppe. Die koordinative Umgebung des vierfach negativ geladenen Silicidclusters wird von vier Kaliumkationen aufgebaut, die den Käfig η^3 -artig in Abständen zwischen 3.4397(10) Å und 4.226(5) Å überspannen. Die Koordinationssphäre des Chlorids, der zweiten anionischen Komponente der Verbindung, wird ausschließlich aus Ammoniakmolekülen, die dem Anion entsprechend als Wasserstoffdonatoren ausgerichtet sind, aufgebaut. In Abbildung 7.8 a) ist die Koordinationssphäre des Chlorids gezeigt.

In Abbildung 7.8 ist neben der koordinativen Umgebung des Chlorids die Koordinationssphäre der Kationen dargestellt. Diese wird für K1 - K4 aus zwei $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Clustern und vier bis sechs Ammoniakmolekülen aufgebaut. Die K-N-Bindungsabstände betragen zwischen 2.887(10) und 3.785(9) Å. Alle Lithiumatome, ausgenommen Li2 und Li5, die aufgrund der Splitpositionen nur Kontakte zu zwei Ammoniakmolekülen zeigen, bilden Tetramminkomplexe $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ aus. Die Li-N-Abstände betragen zwischen 2.049(6) - 2.126(11) Å und liegen im typischen Bereich für derartige Wechselwirkungen.^[220,221] Auch hier lässt sich die unterschiedliche Koordination der Kationen mit dem Pearson-Prinzip, siehe Abschnitt 7.1.2, erklären. Li^+ und NH_3 sind als harte Säuren beziehungsweise harte Basen, K^+ und $[\text{Si}_9]^{4-}$ als weiche Säuren beziehungsweise weiche Basen zu betrachten.^[147] Infolgedessen wird die koordinative Umgebung von Lithiumkationen ausschließlich von Ammoniakmolekülen aufgebaut. Die Koordinationssphäre der Kaliumkationen

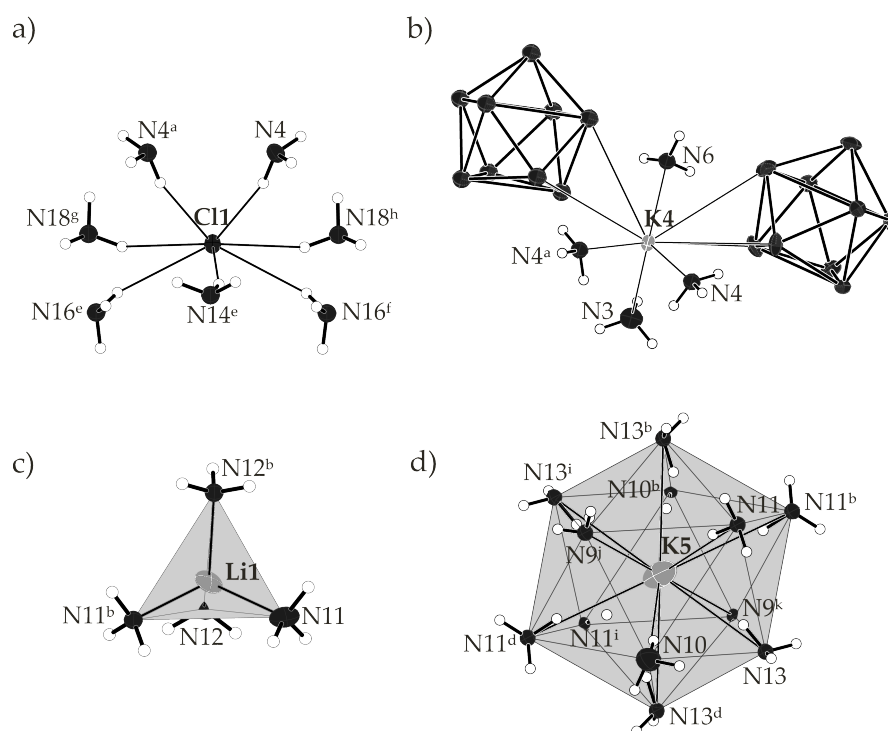


Abbildung 7.8 – $\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_{2.25}\text{Li}_{0.45}\text{K}_{1.8}\text{Si}_9(\text{Cl})_{0.5} \cdot 4.8\text{NH}_3$: Koordinationssphäre von a) Cl1; b) K4 als Repräsentant für K1, K2 und K3; c) Li1 als Repräsentant für Li3 und Li4 und d) K5; Die gesplitteten Kationen werden übersichtshalber nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

hingegen setzt sich bevorzugt zusammen aus $[\text{Si}_9]$ -Clustern und wird durch Ammoniakmoleküle vervollständigt. Zwar treten bei K5 auch keine direkten Kation-Anion-Kontakte auf, da aber die koordinative Umgebung im Vergleich zu Lithium entsprechend größer ist, koordinieren insgesamt zwölf Ammoniakmoleküle an das Kation. K5 ist infolgedessen verzerrt ikosaedrisch umgeben (Abbildung 7.8 d)).

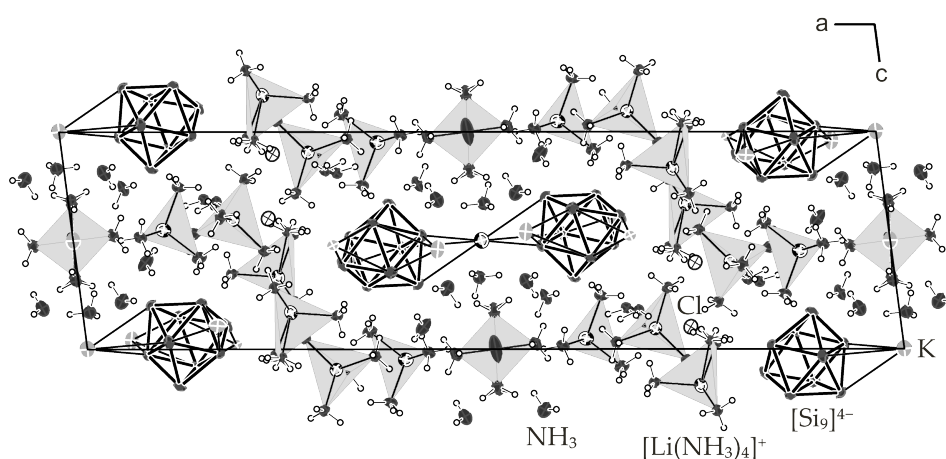


Abbildung 7.9 – Elementarzelle von $\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_{2.25}\text{Li}_{0.45}\text{K}_{1.8}\text{Si}_9(\text{Cl})_{0.5} \cdot 4.8\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen b -Achse: $[\text{Si}_9]^{4-}$ - K^+ -Wechselwirkungen bilden dimere Einheiten, die von Lithiumtetraminkomplexen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ umgeben sind; In den Zwischenräumen sind die Chloratome und Kristallammoniak lokalisiert; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %, die der Chloratome aus Gründen der Übersicht 70%.

In Abbildung 7.9 ist ein Ausschnitt aus der Struktur mit Blickrichtung entlang der kristallographischen b -Achse gezeigt. Die Nonasilicidtetraanionen bilden mit den Kaliumkationen dimere Einheiten. Um diese Einheiten herum sind die Lithiumtetraminkomplexe angeordnet. Sowohl die Chloratome als auch die Ammoniakmoleküle sind in den Zwischenräumen lokalisiert.

7.1.4 $[\text{K}(\text{DB}[18]\text{Krone-6})][\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_2[\text{HSi}_9] \cdot 8.5\text{NH}_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung $[\text{K}(\text{DB}[18]\text{Krone-6})][\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_2[\text{HSi}_9] \cdot 8.5\text{NH}_3$ konnte aus der Umsetzung von $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ (0.020 g, 0.021 mmol), Dibenzo-[18]Krone-6 (0.008 g, 0.021 mmol), [2.2.2]Kryptand (0.008 g, 0.021 mmol) und Kupfermesityl (0.008 g, 0.042 mmol) in flüssigem Ammoniak in Form orange farbener Kristalle erhalten werden. Die während der Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung gesammelten Daten sind in Tabelle 7.8 aufgelistet.

Die Verbindung $[\text{K}(\text{DB}[18]\text{Krone-6})][\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_2[\text{HSi}_9] \cdot 8.5\text{NH}_3$ wurde in der Zeitschrift *Angewandte Chemie* veröffentlicht und ist beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) mit der Nummer 1848999 hinterlegt.^[160]

Tabelle 7.8 – Kristallographische Daten zu $[K(DB[18]Krone-6)][K([2.2.2]crypt)_2[HSi_9] \cdot 8.5NH_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{56}H_{122.5}K_3N_{12.5}O_{18}Si_9$		
Formelmasse / $g\ mol^{-1}$	1629.27	$\rho / g\ cm^{-3}$	1.282
Kristallfarbe, Kristallform	orange, Block	T / K	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.031 × 0.052 × 0.12	μ / mm^{-1}	0.355
Kristallsystem	monoklin	gemessene Reflexe	62087
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)	unabhängige Reflexe	18079
$a / \text{Å}$	17.2979(3)	2Θ -Bereich / °	5.886 - 56.524
$b / \text{Å}$	21.7541(5)	Absorptionskorrektur	semi-empirisch
$c / \text{Å}$	44.8900(9)	T_{min}, T_{max}	0.394, 1.000
$\alpha / ^\circ$	90	R_{int}	5.83%
$\beta / ^\circ$	91.925(2)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	9.25%, 12.94%
$\gamma / ^\circ$	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	5.58%, 11.52%
$V / \text{Å}^3$	16882.6(6)	Parameter/Restraints	1214 / 43
Z	8	Goof	1.282
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.49
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	MoK $_{\alpha}$, 0.71073	Restelektronendichte / $e\ \text{Å}^{-3}$	0.35/−0.48

Ein Teil eines $[K([2.2.2]crypt)]^+$ -Komplexes und ein Ammoniakmolekül zeigen eine Lagefehlordnung, die durch Einführung von Split-Positionen aufgelöst und mit Hilfe von SIMU- und SADI-Restraints verfeinert werden konnte. Die Positionen der Wasserstoffatome der Chelatmittel sowie die der Ammoniakmoleküle konnten zum Teil als Maxima der Differenzfourierkarte bestimmt werden oder wurden mit dem AFIX23- oder dem AFIX137-Befehls festgesetzt. Die Positionen des Wasserstoffatoms des $[HSi_9]^{3-}$ -Clusters konnte ebenfalls eindeutig als ein Maximum der Differenzfourierkarte bestimmt werden, siehe Abbildung 7.10.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung beinhaltet einen protonierten $[Si_9]$ -Cluster, drei Kaliumatome, wovon eines durch DB[18]Krone-6-, zwei durch [2.2.2]Kryptand-Moleküle komplexiert sind, und 8.5 Ammoniakmoleküle. Bis auf das Ammoniakmolekül N10, das sich auf einer speziellen Lage befindet (4e: zweizählige Drehachse), sind alle anderen Atome auf allgemeiner Lage (8f) lokalisiert. In Tabelle 7.9 sind die Si-Si-Atomabstände innerhalb des Clusters gelistet. Der mittlere Si-Si-Bindungsabstand (d) liegt mit $d(Si-Si) = 2.478\ \text{Å}$ im typischen Bereich bereits diskutierter Nonasilcid-Cluster.^[58] Verglichen dazu sind die Si-Si-Abstände, an denen das Siliciumatom Si2 involviert ist, an dem das Wasserstoffatom gebunden ist, mit $d((H-Si2)-Si5) = 2.3386\ \text{Å}$ und $d((H-Si2)-Si7) = 2.3353(12)\ \text{Å}$ stark verkürzt. Die beiden gegenüberliegenden

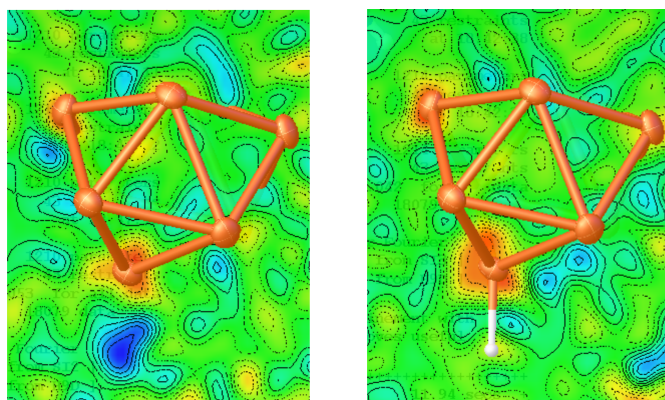


Abbildung 7.10 – Die Position des Wasserstoffatoms der anionischen Einheit $[\text{HSi}_9]^{3-}$ kann eindeutig als Maximum der Differenzfourierkarte bestimmt werden (links). Das Bild auf der rechten Seite zeigt die Optimierung der Karte nachdem die Position des Max-Peaks mit einem Wasserstoff verfeinert wurde.

Tabelle 7.9 – Si-Si-Bindungslängen innerhalb des $[\text{HSi}_9]^{3-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zur Bestimmung der Clustersymmetrie. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.11 entnommen werden.

A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$
Si1-Si2	2.4260(12)	Si2-Si7	2.3353(12)	Si5-Si9	2.5249(13)
Si1-Si3	2.6765(12)	Si3-Si4	2.4108(13)	Si6-Si7	2.4034(12)
Si1-Si4	2.4267(12)	Si3-Si5	2.5141(12)	Si6-Si8	2.6422(12)
Si1-Si6	2.6096(12)	Si3-Si8	2.6272(13)	Si6-Si9	2.4263(12)
Si1-Si7	2.5056(13)	Si4-Si6	2.4421(12)	Si7-Si9	2.5404(12)
Si2-Si3	2.4193(12)	Si4-Si8	2.4335(13)	Si8-Si9	2.4243(13)
Si2-Si5	2.3386(12)	Si5-Si8	2.4361(13)	Si2-H	1.44(4)

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]		3.7458(13) > 2.6765(12); 2.6422(12)
h/e -Verhältnis		1.19
Diagonalenverhältnis d_1/d_2	1.21	
Diederwinkel α [°]		1.14
→ angenähert C_{4v} -Symmetrie		

Si-Si-Atomabstände $d(\text{Si}5\text{-Si}9) = 2.5249(13) \text{ \AA}$ und $d(\text{Si}7\text{-Si}9) = 2.5404(12) \text{ \AA}$ sind demgegenüber etwas verlängert.

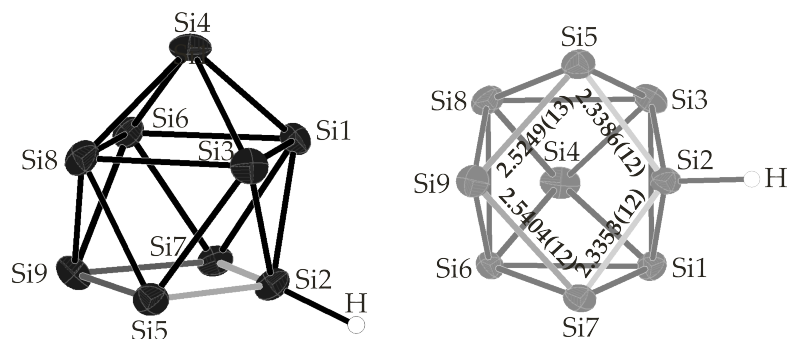


Abbildung 7.11 – Zwei unterschiedliche Ansichten der anionischen Einheit der Verbindung $[\text{K}(\text{DB}[18]\text{Krone-6})][\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_2][\text{HSi}_9] \cdot 8.5\text{NH}_3$ (rechts: um 90° gedreht); die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Unter Berücksichtigung der geometrischen Strukturparameter zur Beurteilung der Polyeder-Symmetrie, siehe Tabelle 7.9, kann der einfach protonierte Cluster $[\text{Si}_9]^{4-}$ am besten als ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma mit angenäherter C_{4v} -Symmetrie betrachtet werden. In der Solvatkristallstruktur weist der Cluster keine höhere Symmetrie auf. Die kristallographische Punktgruppe ist C_1 . Das H-Atom ist an ein Siliciumatom der quadratischen Grundfläche gebunden. Diese Position wurde mittels DFT-Rechnungen von *Eichhorn et al.* bereits für $[\text{HSn}_9]^{3-}$ bestimmt.^[202] Der Si-H-Abstand beträgt $1.44(4) \text{ \AA}$ und liegt damit im charakteristischen Bereich für Si-H-Bindungslängen (Si-H: $1.48(2) \text{ \AA}$).^[222]

Die dreifach negative Ladung wird durch drei Kaliumkationen, von denen eins durch Dibenzo-[18]Krone-6, die beiden anderen durch [2.2.2]Kryptand komplexiert werden, kompensiert. Infolgedessen treten keine direkten Anion-Kation-Kontakte auf. Die K-O-Abstände liegen zwischen $2.712(2)$ und $2.802(2) \text{ \AA}$. Die Koordinationssphäre von K1 wird zusätzlich durch zwei Ammoniakmoleküle in Abständen zwischen $2.815(5)$ - $2.942(4) \text{ \AA}$ abgesättigt. Die K-O-Abstände in den $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Komplexen betragen zwischen $2.713(14) \text{ \AA}$ und $2.863(2) \text{ \AA}$, die K-N-Abstände zwischen $2.967(2)$ - $3.052(3) \text{ \AA}$. Die Werte liegen im typischen Bereich bereits beschriebener $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Komplexe.^[14,38,206] In Abbildung 7.12 ist ein Ausschnitt der Struktur von $[\text{K}(\text{DB}[18]\text{Krone-6})][\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_2][\text{HSi}_9] \cdot 8.5\text{NH}_3$ gezeigt.

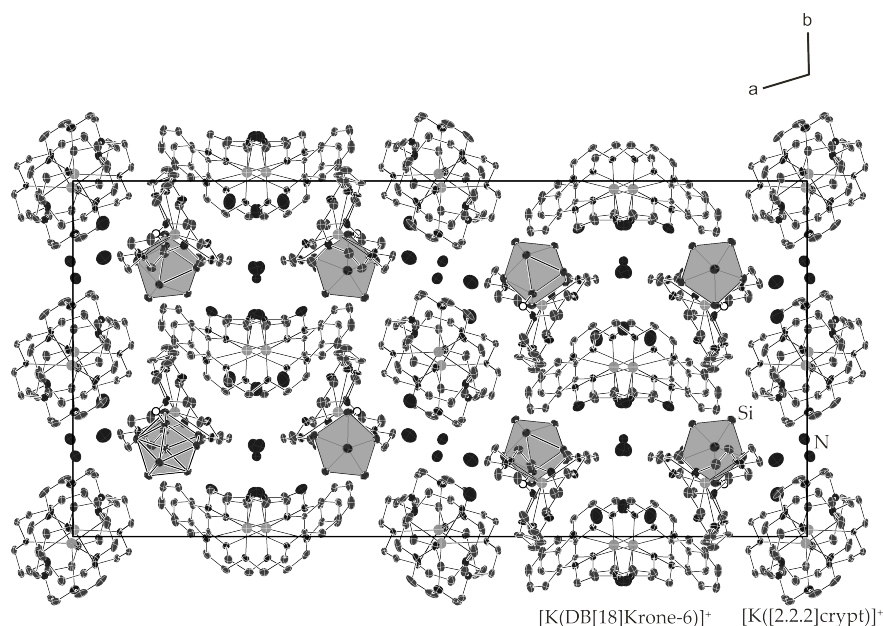


Abbildung 7.12 – Elementarzelle von $[K(DB[18]Krone-6)][K([2.2.2]crypt)_2[HSi_9] \cdot 8.5NH_3$ mit Blick auf die kristallographische a -Achse; Die Wasserstoffatome sowohl der Chelatmittel als auch der Ammoniakmoleküle werden aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

7.1.5 Kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen an Nonasiliciden

Für die NMR-spektroskopischen Studien zu Lösungsprozessen von Nonasiliciden diente eine Probe aus $K_6Rb_6(^{29}Si)_{17}$ und $[2.2.2]$ Kryptand (1:2) in flüssigem Ammoniak. Da bei einem Temperaturbereich von 233 K ausschließlich Singulett im ^{29}Si -Spektrum zu beobachten waren, wurde ein Temperaturbereich von etwa 203 K gewählt um mögliche Austauschprozesse innerhalb der Silicid-Cluster zu verhindern bzw. zu verlangsamen.

In Abbildung 7.13 sind die skalaren Kopplungsmuster gezeigt, die sowohl in den $1D-^1H$ - und $1D-^{29}Si$ -Spektren als auch in den $2D-^1H^{29}Si$ -HMQC-Spektren beobachtet werden konnten. Das 1H -Spektrum zeigt ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von -2.85 ppm mit einer Kopplungskonstanten von $J = 156$ Hz und einer hochgradigen Feinaufspaltung (gemittelte Kopplungskonstante $\langle J_{HSi} \rangle = 3$ Hz), was für einen protonierten Siliciumcluster mit einer geradzahlig Anzahl chemisch äquivalenter Si-Atome Si_n-Si-H ($n = 6$ oder 8) spricht.

Im ^{29}Si -Spektrum war die Detektion zweier Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -158.5$ ppm und $\delta = -358.5$ ppm möglich. In diesem Zusammenhang konnten erstmals hochaufgelöste skalare Kopplungsmuster von ^{29}Si -Signalen eines anionischen Siliciumclusters detektiert werden ($^1J_{SiH} = 156$ Hz, $\langle J_{SiH} \rangle = 3$ Hz, $\langle J_{SiSi} \rangle = 22$ Hz). Das Signal bei $\delta = -158.5$ ppm (Abbildung 7.13 d)), weist deutlich eine Nonettstruktur auf, und kann demzufolge einer hochdynamischen Si_8 -Einheit zugeordnet werden. Aufgrund der skalaren Kopplungen kann

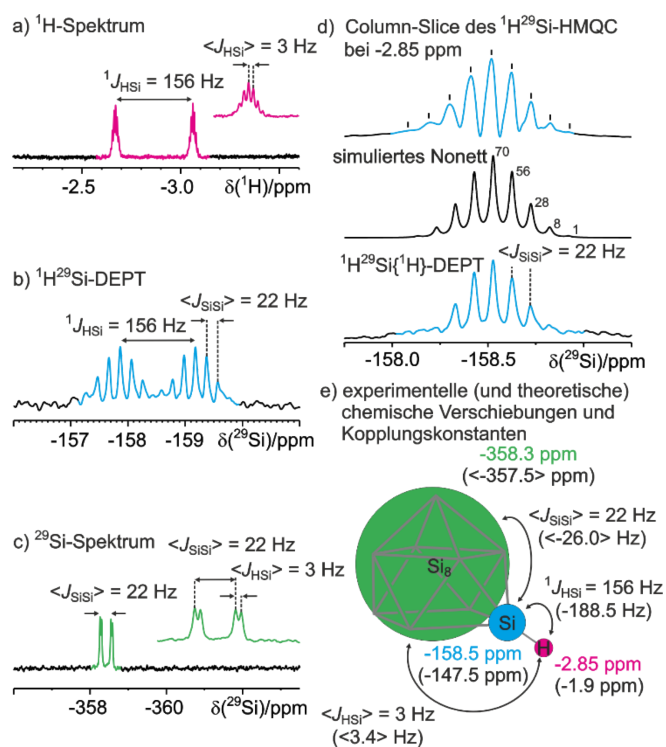


Abbildung 7.13 – NMR-spektroskopischer Beweis für eine flexible Si_8 Einheit in $[\text{HSi}_9]^{3-}$ in flüssigem Ammoniak ($T = 203 \text{ K}$; 400 MHz (a, c) bzw. 600 MHz (b, d) Spektrometer); a) ^1H -Spektrum; b) $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ -DEPT-Experiment; c) ^{29}Si -Spektrum mit skalaren Kopplungsmustern; d) Nachweis der Nonettstruktur durch den Vergleich des Column-Slice bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -2.85 \text{ ppm}$ des $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ -HMQC-Experiments, der Simulation des Nonetts und des protonenkoppelten $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ -DEPT-Experiments (von oben nach unten); e) Schematische Darstellung des $[\text{HSi}_9]^{3-}$ -Clusters mit einer Si-H- (blau und magenta) und einer flexiblen Si_8 -Einheit (grün). Sowohl die experimentellen als auch die theoretisch berechneten Werte für die chemischen Verschiebungen als auch die Kopplungskonstanten sind mit angegeben (gemittelte Werte in $\langle \rangle$); Abbildung entnommen aus Ref.^[160].

diese Einheit als eigenständig betrachtet werden ($\text{Si}_8\text{-Si-H}$, siehe Abbildung 7.13 e)). $1\text{D-}^{29}\text{Si}$ -Spektren untermauen dies zusätzlich: $\text{Si}_8\text{-Si-H}$: $\delta = 158.5$ ppm, Dublett von Nonetts, $^1J_{\text{SiH}} = 156$ Hz, $\langle J_{\text{SiSi}} \rangle = 22$ Hz; $\text{Si}_8\text{-Si-H}$: $\delta = 358.5$ ppm, Dublett von Dubletts, $\langle J_{\text{SiH}} \rangle = 3$ Hz, $\langle J_{\text{SiSi}} \rangle = 22$ Hz.

Rechnungen bestätigen zudem ebenfalls das Vorliegen einer Si-H-Einheit, an dem ein flexibler Si_8 -Rest gekoppelt ist (Abbildung 7.13 e)). Die gemittelten berechneten chemischen Verschiebungen und skalaren Kopplungen des Si_8 -Rests stehen in Einklang mit den experimentell erhaltenen Werten. Diejenigen der Si-H-Einheit aber unterscheiden sich signifikant. Folglich wurden $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ -HMQC-Experimente für die $\text{Si}_8\text{-H}$ -Einheit ($\delta = -358.5$ ppm) mit unterschiedlichen Werten für die Kopplung ($J = 3, 13, 22$ und 156 Hz) angestellt. Die stärkste Intensität wurde nicht wie erwartet für $J = 3$ Hz, sondern für $J = 156$ Hz beobachtet. Demzufolge liegt keine statische Si-H-Bindungssituation vor. Es findet ein langsamer Austausch des H-Atoms über den gesamten $[\text{Si}_9]$ -Cluster (H-Hopping) statt. Dieser Austausch wurde mit Hilfe der *Chemical-Exchange-Saturation-Transfer*-Technik (CEST) untermauert.^[116,223] Dafür wurden zwei $1\text{D-}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren gemessen, wobei eines als Referenzexperiment diente. Im zweiten Experiment wurde das Signal bei $\delta = -158.5$ ppm gesättigt, das Signal bei $\delta = -358.5$ ppm beobachtet. Ein Vergleich der beiden Spektren zeigt einen Intensitätsverlust des Signals der Si_8 -Einheit bei $\delta = -358.5$ ppm. Dies lässt sich mit dem chemischen Austauschaturierungstransfer vom Si-Atom der Si-H-Einheit zu einem Si-Atom des Si_8 -Rests erklären. Unter Berücksichtigung sowohl der Linienbreiten der Si-Signale als auch der CEST-Intensitätsmuster lässt sich eine Geschwindigkeitskonstante von 10^{-1} s^{-1} für das H-Hopping bestimmen.

Um einen Einblick in die Struktur, Dynamik, Protonierungspräferenz und Thermodynamik des $[\text{HSi}_9]^{3-}$ -Clusters zu erhalten, wurden Rechnungen angestellt. Das berechnete Globalminimum entspricht dabei der Kristallstruktur. Das H-Atom ist an ein Si-Atom der quadratischen Grundfläche entsprechend der Kristallstruktur, siehe Abschnitt 7.8, gebunden. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von *Eichhorn et al.* für $[\text{HSn}_9]^{3-}$.^[202]

Rechnungen bestätigen zudem die schnelle Umlagerung des $[\text{HSi}_9]^{3-}$ -Clusters. Zur Beschreibung der gemessenen Kopplungsmuster und der chemischen Verschiebungen wurden drei Umlagerungsprozesse simuliert, die in Abbildung 7.14 gezeigt sind. Für das Scrambling der Si_8 -Einheit sind zwei Wege über konzertierte Si-Si-Bindungsbrüche und -bildungen möglich, wobei in Pfad A zwei, in Pfad B vier Bindungen beteiligt sind. Das Wasserstoffatom verbleibt dabei stets am Si-Eckatom. Selbst bei einer Temperatur von 203 K laufen diese Austauschprozesse sehr schnell ab (ns- bis ps-Zeitfenster).

Da die erhaltenen NMR-Spektren eine vollständige Mittelung aller Si-Atome der Si_8 -Einheit indizieren, wurde die Permutation der beiden Reorganisationsprozesse, siehe Abbildung 7.14, untersucht. Bei Pfad A tauschen sechs Atome ihre Position bezüglich der Ebene. Si_6 und Si_8 tauschen zwar ihre Position, nicht aber die Ebene. Sie können dadurch als chemisch äquivalent

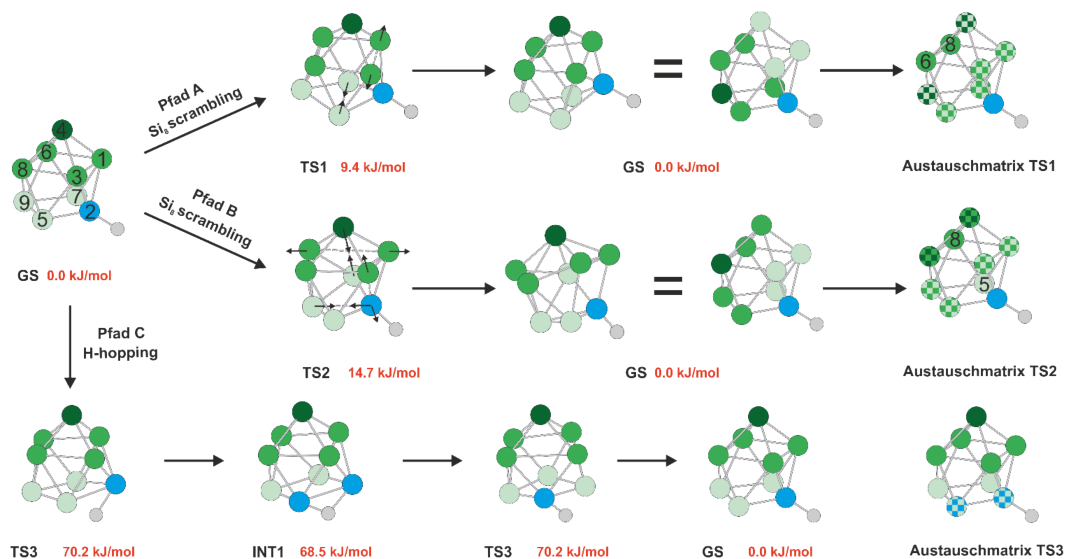


Abbildung 7.14 – Simulation der dynamischen Prozesse in Lösung mit den Austauschmatrixes über die drei niederenergetischsten berechneten Pfade (karierte Si-Atome tauschen gegenseitig aus, die Färbung entspricht der Anfangs- und Endposition). Über konzertierte Bindungsbrüche und -bildungen, bei der entweder zwei Bindungen (Pfad A) oder vier Bindungen (Pfad B) beteiligt sind, erfolgt die Reorganisation des $[\text{HSi}_9]^{3-}$ -Clusters. Für die im NMR-Spektrum beobachtete Mittelung der chemischen Verschiebungen muss entweder ausschließlich Pfad B oder Pfad A und Pfad B ablaufen, was zu einem vollständigen Austausch aller acht Si-Atome führt. Die Schwingungsbewegung des H-Atoms und die Exzentrizität der Si5-Si2-Bindung kann dazu führen, dass das H-Atom an ein benachbartes Si-Atom der quadratischen Grundfläche des Clusters bindet und dadurch eine partielle Entkopplung der Si-H-Kopplung (H-Hopping, Pfad C) stattfindet. Dies steht im Einklang mit der Abweichung der experimentell erhaltenen von den berechneten Werten. Sowohl die über die Pfade A, B und C resultierenden Cluster als auch der Grundzustand (GS) sind entartet. Sie unterscheiden sich lediglich in der relativen Position der Si-Atome; Die Abbildung wurde entnommen aus Ref.^[160]

betrachtet werden, sind jedoch von den anderen Si-Atomen unterscheidbar. Die NMR-Spektren sind folglich durch Pfad A nicht reproduzierbar. In gleicher Weise tauschen bei Pfad B sechs Si-Atome aus. Si5 und Si8 ändern in diesem Fall sowohl ihre Position als auch die Ebene. Die vollständige Umordnung der Si₈-Einheit erfolgt dann in einem weiteren Zyklus von Pfad B. Um die erhaltenen Spektren erklären zu können muss eine vollständige Umstrukturierung der Si₈-Einheit erfolgen. Dies wird erreicht wenn ausschließlich Pfad B oder Pfad A und Pfad B zusammen ablaufen. Aufgrund der berechneten Übergangszustandsenergien ist letzteres wahrscheinlicher.

Zusätzlich wurde auch der H-Hopping-Mechanismus, der in Abbildung 7.14, Pfad C gezeigt ist, analysiert. Über einen benachbarten Übergangszustand TS3 ($\Delta G^{\ddagger}_{203}(\text{TS3}) = +70.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) führt das H-Hopping zur Bildung eines hochenergetischen Intermediats mit einem verbrückenden Wasserstoffatom ($\Delta G_{203}(\text{INT1}) = +68.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Über einen zweiten Übergangszustand TS3 wird anschließend der identische Cluster generiert. Dennoch ist der Reaktionspfad nicht als ergoneutrale Reaktion zu betrachten, wodurch die Barriere nicht instrinsisch ist. Die Si-H-Bindung wird infolge dessen deutlich deformiert, was eine hohe Reorganisationsenergie bedingt. Quantenmechanische Rechnungen ergeben zudem, dass dieser Prozess sehr langsam abläuft (μs -Zeitfenster). Verglichen zu der Rate, die aus dem CEST-Experiment erhaltenen werden konnte, ist die berechnete Rate signifikant geringer. Dennoch läuft dieser Prozess auf der NMR-Zeitskala sehr langsam ab. Die Diskrepanz zum Experiment kann höchstwahrscheinlich mit den von *Korber et al.* und *Gschwind et al.* vorgeschlagenen Modell der modifizierten Acidität von Ammoniak in Gegenwart von Alkalimetallkationen erklärt werden.^[224]

In diesem Zusammenhang gelang *Fässler et al.* der NMR-spektroskopische Nachweis einer zweifach protonierte Spezies $[\text{H}_2\text{Si}_9]^{2-}$ in einer Lösung aus Pyridin und THF (1 : 1). Auch hier konnte ein Protonen-Scrambling über die komplette Cluster-Oberfläche beobachtet werden.^[123] *F. Hastreiter* vom Arbeitskreis Gschwind führte die NMR-Messungen durch und war für die Auswertung dieser zuständig. *J. Hioe* (Arbeitskreis Gschwind) hat die theoretischen Rechnungen durchgeführt. Die Abbildungen stammen von *F. Hastreiter* und *J. Hioe*. *L. Nanjundappa* (Arbeitskreis Gschwind) führte die CEST-Experimente durch. Mein Beitrag lag in der Probenpräparation. Die Interpretation der Ergebnisse erfolgte gemeinsam. Aus der Zusammenarbeit entstand die Zuzchrift *The Structure of $[\text{HSi}_9]^{3-}$ in the Solid State and Its Unexpected Highly Dynamic Behavior in Solution*, die in der Fachzeitschrift *Angewandte Chemie* publiziert wurde.^[160]

7.1.6 $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_3[\text{HSi}_9][\text{PPh}_3] \cdot 5\text{NH}_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Darstellung der Verbindung $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_3[\text{HSi}_9][\text{PPh}_3] \cdot 5\text{NH}_3$ erfolgte aus der Extraktion der ternären Festkörperphase $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ (0.030 g 0.0245 mmol), $[\text{2.2.2}]\text{Kryptand}$ (0.028 g,

0.073 mmol), [18]Krone-6 (0.009 g, 0.037 mmol) und Pt(PPh₃)₄ (0.030 g, 0.025 mmol) in flüssigem Ammoniak. Aus Tabelle 7.10 können Informationen zur Strukturmessung, -lösung und Verfeinerung entnommen werden.

Tabelle 7.10 – Kristallographische Daten zu [K([2.2.2]crypt)₃[HSi₉][PPh₃] · 5NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₇₂ H ₁₃₉ K ₃ N ₁₁ O ₁₈ PSi ₉		
Formelmasse / g mol ⁻¹	1848.01	ρ / g cm ⁻³	1.276
Kristallfarbe, Kristallform	braun, Block	T / K	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.085 × 0.15 × 0.208	μ / mm ⁻¹	0.335
Kristallsystem	triklin	gemessene Reflexe	53487
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	unabhängige Reflexe	20719
a / Å	14.1417(8)	2Θ -Bereich / °	5.972 - 57.004
b / Å	14.9160(9)	Absorptionskorrektur	numerisch
c / Å	26.7081(15)	T_{min} , T_{max}	0.728, 1.000
α / °	105.980(5)	R_{int}	9.80%
β / °	90.196(5)	R_1 , wR_2 (alle Reflexe)	16.44%, 18.84%
γ / °	116.145(6)	R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	7.74%, 14.81%
V / Å ³	4810.8(5)	Parameter/Restriktions	1054/16
Z	2	Goof	1.027
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.19
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	MoK α , 0.71073	Restelektronendichte / e Å ⁻³	0.94/−0.82

Die Positionen der Wasserstoffatome der [2.2.2]Kryptand-Moleküle sowie die der Phenyl-Reste wurden mit dem AFIX23- bzw. AFIX43-Befehl festgesetzt. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden in geometrisch sinnvollen Positionen konstruiert. Ein Sauerstoff-, sowie ein Kohlenstoffatom eines [2.2.2]Kryptand-Moleküls zeigten eine Lagefehlordnung, die durch die Einführung von Split-Positionen aufgelöst werden konnte. Die drei Kaliumkationen weisen trotz der Verwendung einer gemischt kationischen Festkörperphase keine Mischbesetzung auf. Eine sehr geringe Beteiligung von Rubidium an der Mischbesetzung ist aber nicht vollständig auszuschließen. Das Wasserstoffatom der [HSi₉]³⁻-Einheit konnte eindeutig als ein Maximum der Differenzfourierkarte bestimmt werden (Abbildung 7.15).

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit beinhaltet einen [HSi₉]-Cluster, drei durch [2.2.2]Kryptand-Moleküle komplexierte Kaliumatome, ein Triphenylphosphan-Molekül und fünf Ammoniakmoleküle. Alle Atome sind auf der allgemeinen Lage ($2i$) der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ lokalisiert. Ein einfach protonierter [Si₉]⁴⁻-Cluster repräsentiert die anionische Einheit der Verbindung. Die

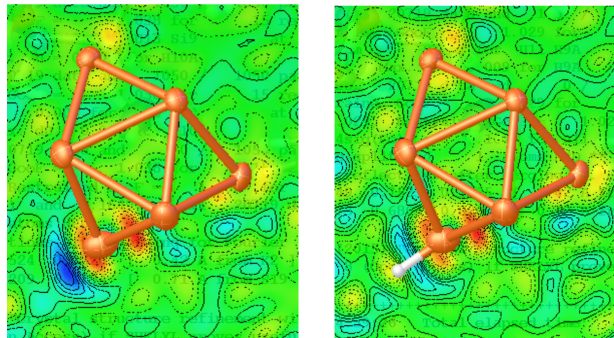


Abbildung 7.15 – Die Position des Wasserstoffatoms der anionischen Einheit $[\text{HSi}_9]^{3-}$ der Verbindung $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_3[\text{HSi}_9][\text{PPh}_3] \cdot 5\text{NH}_3$ kann eindeutig als Maximum der Differenzfourierkarte bestimmt werden (links). Das Bild auf der rechten Seite zeigt die Optimierung der Karte nachdem die Position des Max-Peaks mit einem Wasserstoff verfeinert wurde.

Si-Si-Atomabstände sind in Tabelle 7.11 aufgelistet. Die längsten Si-Si-Bindungsabstände sind, wie zu erwarten, in der mittleren quadratischen Fläche (Si2-Si3, Si2-Si5, Si3-Si4, Si4-Si5) zu finden. Unter Berücksichtigung der geometrischen Strukturparameter, die in Tabelle 7.11 aufgelistet sind, liegt in Lösung ein einfach überkappter quadratisch antiprismatischer Cluster mit angenähert C_{4v} -Symmetrie vor. Die tatsächliche Punktgruppe des Clusters in der Solvatkristallstruktur ist C_1 , aufgrund der Raumgruppensymmetrie.

Die Protonierung des Clusters führt zur Verzerrung der quadratischen Grundfläche (Abbildung 7.16). Die Si-Si-Bindungsabstände zu dem Siliciumatom, an das das Wasserstoffatom gebunden ist, sind signifikant verkürzt ((H-Si9)-Si6, (H-Si9)-Si8) wohingegen die beiden gegenüberliegenden Bindungsabstände etwas verlängert sind (Si6-Si7, Si7-Si8). Die Bindungsverkürzung und -verlängerung innerhalb der quadratischen Grundfläche verhält sich analog zum $[\text{HSi}_9]^{3-}$ -Cluster der Verbindung $[\text{K}(\text{DB}[18]\text{Krone-6})][\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_2[\text{HSi}_9] \cdot 8.5\text{NH}_3$, die in Abschnitt 7.1.4 diskutiert wird. Der Si-H-Abstand ist mit $1.18(3) \text{ \AA}$ signifikant verkürzt.^[222]

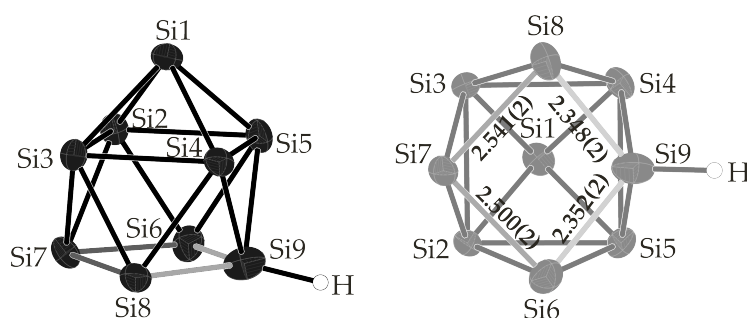


Abbildung 7.16 – $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_3[\text{HSi}_9][\text{PPh}_3] \cdot 5\text{NH}_3$: Zwei unterschiedliche Ansichten der anionischen Einheit der Verbindung (rechts: um 90° gedreht); die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Tabelle 7.11 – Si-Si-Bindungslängen innerhalb des $[\text{HSi}_9]^{3-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zur Bestimmung der Clustersymmetrie. Die Zuordnung der Atome kann aus Abbildung 7.16 entnommen werden.

A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$
Si1-Si2	2.435(2)	Si2-Si7	2.438(2)	Si5-Si6	2.525(2)
Si1-Si3	2.446(2)	Si3-Si4	2.617(2)	Si5-Si9	2.438(2)
Si1-Si4	2.4449(19)	Si3-Si7	2.446(2)	Si6-Si7	2.499(2)
Si1-Si5	2.444(2)	Si3-Si8	2.433(2)	Si6-Si9	2.350(2)
Si2-Si3	2.6733(19)	Si4-Si5	2.707(2)	Si7-Si8	2.541(2)
Si2-Si5	2.604(2)	Si4-Si8	2.495(2)	Si8-Si9	2.347(2)
Si2-Si6	2.428(2)	Si4-Si9	2.428(2)	Si9-H	1.18(3)

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen $h1, h2, h3$ [Å]		3.218(2) > 2.6172(19); 2.604(2)
h/e -Verhältnis	1.118	
Diagonalenverhältnis $d1/d2$		1.134
Diederwinkel α [°]		2.82

→ angenähert C_{4v} -Symmetrie

Insgesamt sorgen drei durch [2.2.2]Kryptand-Moleküle komplexierte Kaliumkationen für den Ladungsausgleich. Aufgrund der Chelatisierung der Kationen treten keine direkten Anion-Kation-Kontakte auf. Die annähernd sphärische Molekülstruktur der $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Komplexe hat in den meisten Fällen zur Folge, dass keine weiteren K^+ -X-Kontakte ($\text{X} = \text{NH}_3, \text{PPh}_3$) zu beobachten sind. Die $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Komplexe sind analog zu den in Abschnitt 7.1.4 beschriebenen Komplexen aufgebaut, weshalb sie hier nicht weiter diskutiert werden. Die Bindungswinkel und -längen des cokristallisierenden Triphenylphosphan-Moleküls, welches sich während des Lösungsprozesses vom Tetrakistriphenylplatin-Komplex abgespalten hat, liegen ebenfalls im charakteristischen Bereich.^[225]

Abbildung 7.17 zeigt einen Ausschnitt der Struktur mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse. Die anionische Einheit $[\text{HSi}_9]^{3-}$ wird annähernd sphärisch von $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Komplexen umgeben. Das cokristallisierende Triphenylphosphan-Molekül scheint die relativ dichte Packung der Kryptand-Moleküle aufzulockern.

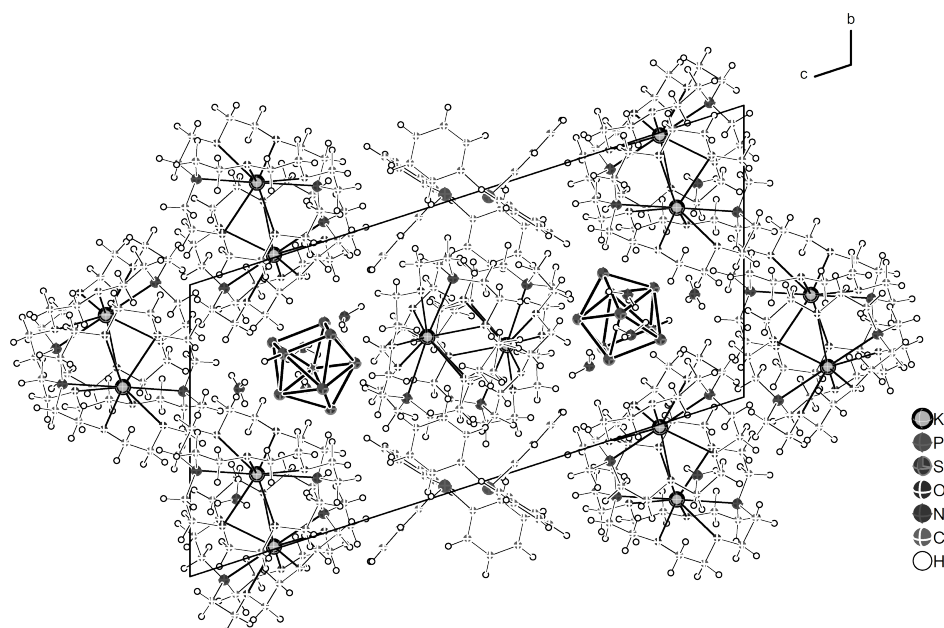


Abbildung 7.17 – Elementarzelle von $[K([2.2.2]crypt)_3][HSi_9][PPh_3] \cdot 5NH_3$ mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse; alle Atome sind isotrop dargestellt.

7.1.7 $K_{3.1}Rb_{4.9}(Si_4)(Si_9) \cdot 15 NH_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Aus der Umsetzung der Festkörperphase $K_6Rb_6Si_{17}$ (0.030 g, 0.0245 mmol) mit [2.2.2]Kryptand (0.014 g, 0.0138 mmol) und Dibenzo[18]Krone-6 (0.013 g, 0.013 mmol) konnten orangefarbene Kristalle der Verbindung $K_{3.1}Rb_{4.9}(Si_4)(Si_9) \cdot 15 NH_3$ isoliert werden. In Tabelle 7.12 sind die Informationen zur Strukturmessung, -lösung und verfeinerung zusammengefasst.

Aufgrund der Verwendung einer gemischt kationischen Eduktphase wurden alle Alkalimetallpositionen auf Mischbesetzung untersucht. Bei sieben der acht Alkalimetalllagen wurde eine Kalium-Rubidium Mischbesetzung beobachtet. Diese wurden jeweils mit einem EXYZ-Constraint verfeinert. Da K_2/Rb_2 nicht exakt die gleiche Position besetzten, wurden diese gesplittet und mit einem SIMU-Restraint verfeinert. Der $[Si_9]$ -Cluster (Si_2-Si_9) zeigt eine Lagefehllordnung mit einem Verhältnis von 0.798(10) : 0.202(10). Durch Einführung einer freien Variablen wurden die zwei Positionen miteinander verknüpft. Für die Verfeinerung der geringeren Komponente wurde mit SIMU-Restraints gearbeitet. Die anschließende Strukturdiskussion bezieht sich ausschließlich auf die Hauptkomponente. Zudem zeigen die zwei Ammoniakmoleküle N_9 und N_{13} ebenfalls eine Lagefehllordnung, die durch das Einführen von Splitpositionen gut beschrieben werden konnte. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden in geometrisch sinnvollen Positionen konstruiert und ihre Auslenkungsparameter und Koordinaten festgehalten. Sie wurden

Tabelle 7.12 – Kristallographische Daten zu $K_{3.1}Rb_{4.9}(Si_4)(Si_9) \cdot 15 NH_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$H_{45}K_{3.07}N_{15}Rb_{4.93}Si_{13}$		
Formelmasse / $g mol^{-1}$	1162.08	$\rho / g cm^{-3}$	1.738
Kristallfarbe, Kristallform	orangerot, Prisma	T / K	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.012 × 0.015 × 0.197	μ / mm^{-1}	12.883
Kristallsystem	orthorhombisch	gemessene Reflexe	21059
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)	unabhängige Reflexe	7815
$a / \text{Å}$	10.2984(2)	2Θ -Bereich / °	7.026 - 134.148
$b / \text{Å}$	13.7324(3)	Absorptionskorrektur	semi-empirisch
$c / \text{Å}$	31.4084(7)	T_{min}, T_{max}	0.378, 1.000
$\alpha / ^\circ$	90	R_{int}	4.53%
$\beta / ^\circ$	90	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	3.93%, 9.62%
$\gamma / ^\circ$	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	4.50%, 9.94%
$V / \text{Å}^3$	4441.83(16)	Parameter/Restraints	461/75
Z	4	Goof	1.034
Gerät	SuperNova (Cu)	Vollständigkeit / %	98.49
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	CuK_α , 1.54184	Restelektronendichte / $e \text{Å}^{-3}$	0.93/−1.35

isotrop verfeinert. Für die Positionen der Wasserstoffatome von N5, N9 und N13 war aufgrund zahlreicher K/Rb-NH₃-Kontakte keine Vorzugsrichtung erkennbar, weshalb auf die Konstruktion verzichtet wurde.

Strukturbeschreibung

In der asymmetrischen Einheit der Verbindung $K_{3.1}Rb_{4.9}(Si_4)(Si_9) \cdot 15 NH_3$ sind jeweils ein kristallographisch unabhängiger [Si₄]- und [Si₉]-Cluster, acht K/Rb-Atome und 15 Ammoniakmoleküle enthalten. Alle Atome sind auf der allgemeinen Lage (4e) der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ lokalisiert.

Die anionische Teilstruktur der Verbindung setzt sich zusammen aus einem [Si₄]^{4−} und einem [Si₉]^{4−} Cluster. Cokristallisate aus [Si₄]^{4−}- und [Si₉]^{4−}-Käfiganionen treten eher selten auf. Mit der von Fässler *et al.* veröffentlichten Verbindung $K_8(Si_4)(Si_9) \cdot 14.6NH_3$, stellt die hier beschriebene Solvatkristallstruktur, die isostrukturell zu dieser Verbindung ist, das zweite Beispiel eines Cokristallisats von Tetra- und Nonasilicidkäfigen dar.^[59] Die Si-Si-Atomabstände innerhalb der beiden Anionen [Si₄]^{4−} und [Si₉]^{4−} sind in Tabelle 7.13 zusammengefasst.

Wie bereits erwähnt zeigt der neunatomige Cluster eine Lagefehlordnung, die in Abbildung 7.19 dargestellt ist. Die quadratischen Grundflächen der Cluster (Si1-Si2-Si3-Si4 und Si4a-Si5a-Si9a-Si8a) stehen dabei senkrecht aufeinander. Das Siliciumatom Si1 zeigt keine Lagefehlordnung

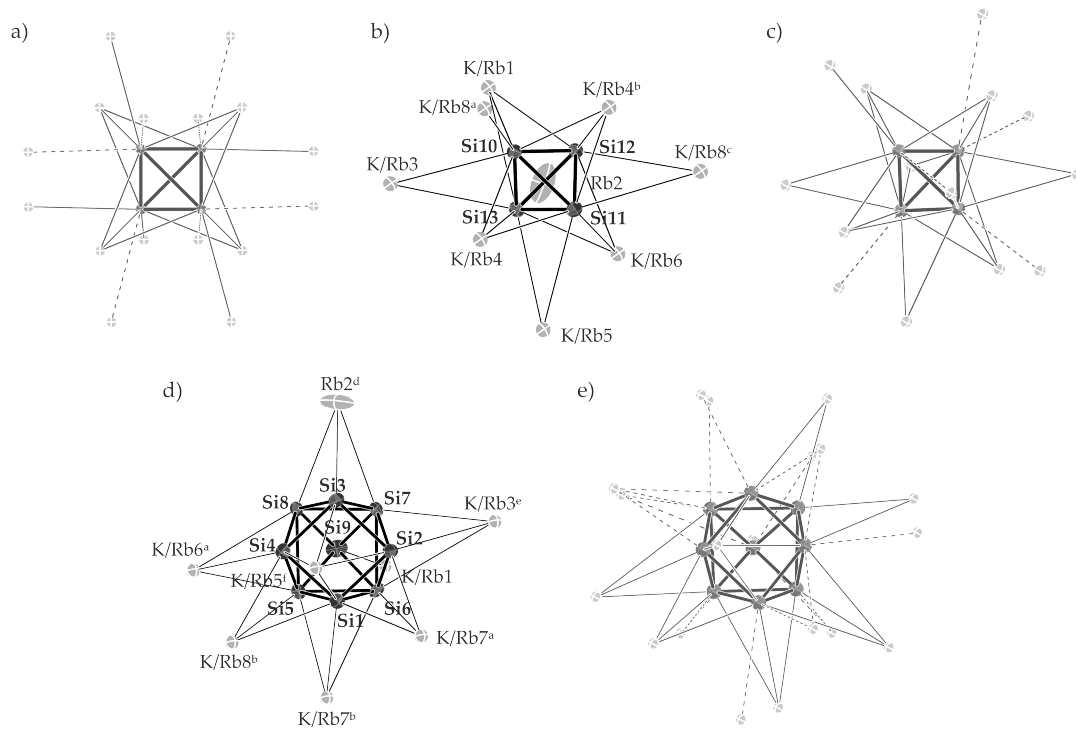


Abbildung 7.18 – Vergleich der kationischen Umgebungen der $[Si_4]^{4-}$ Cluster in a) K_4Si_4 , b) $K_{3.1}Rb_{4.9}(Si_4)(Si_9) \cdot 15NH_3$ und c) $K_{12}Si_{17}$ und der $[Si_9]^{4-}$ Cluster in d) $K_{3.1}Rb_{4.9}(Si_4)(Si_9) \cdot 15NH_3$ und e) $K_{12}Si_{17}$; gestrichelte Linien deuten die Kation-Anion-Bindungsbrüche durch die Einlagerung von Ammoniakmolekülen an; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

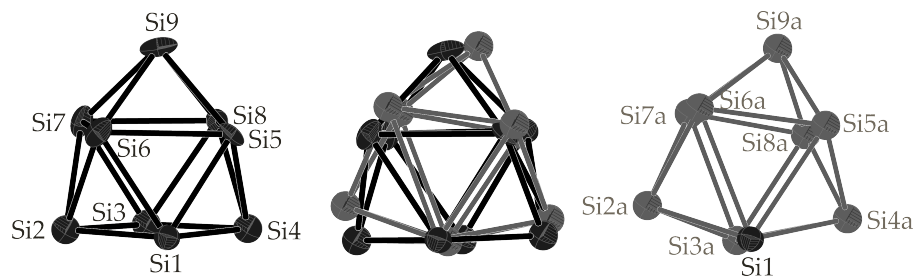


Abbildung 7.19 – Darstellung der Fehlordnung des $[Si_9]^{4-}$ -Käfigs; v.l.n.r.: Hauptkomponente; Lagefehlordnung des Si_9 -Clusters; Nebenkompente; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

und wird folglich von beiden Komponenten geteilt. Für die Bestimmung der Clustersymmetrie können mehrere geometrische Parameter herangezogen werden (Tabelle 7.13). Demzufolge lässt sich die Struktur des Käfiganions am besten mit einem einfach überkappten quadratischen Antiprisma mit angenäherter C_{4v} -Symmetrie beschreiben. Die tatsächliche Punktgruppe des Clusters in der Solvatkristallstruktur ist C_1 .

Tabelle 7.13 – Bindungslängen innerhalb des $[\text{Si}_4]^{4-}$ - und des $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Käfiganions; Auflistung der Strukturparameter zur Bestimmung der Clustersymmetrie des neunatomigen Käfigs; Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.18 entnommen werden.

A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$
Si1-Si2	2.415(4)	Si3-Si8	2.443(8)	Si7-Si9	2.429(6)
Si1-Si4	2.423(9)	Si4-Si5	2.433(12)	Si8-Si9	2.435(8)
Si1-Si5	2.361(7)	Si4-Si8	2.430(9)	Si10-Si11	2.422(3)
Si1-Si6	2.420(5)	Si5-Si6	2.589(10)	Si10-Si12	2.431(3)
Si2-Si3	2.446(5)	Si5-Si8	2.728(12)	Si10-Si13	2.403(3)
Si2-Si6	2.458(5)	Si5-Si9	2.441(12)	Si11-Si12	2.369(2)
Si2-Si7	2.425(6)	Si6-Si7	2.678(7)	Si11-Si13	2.422(3)
Si3-Si4	2.433(11)	Si6-Si9	2.426(5)	Si12-Si13	2.438(3)
Si3-Si7	2.439(8)	Si7-Si8	2.632(9)		

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]		3.326(6) > 2.728(12); 2.678(7)
h/e -Verhältnis		1.173
Diagonalenverhältnis d_1/d_2		1.065
Diederwinkel α [°]		2.2
→ angenähert C_{4v} -Symmetrie		

Die Zahl direkter Anion-Kation-Kontakte des $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Clusters beläuft sich in der hier beschriebenen Solvatkristallstruktur auf neun. Im Vergleich zu den $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Clustern in den beiden Festkörperphasen K_4Si_4 und $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ mit 16 beziehungsweise 14 direkten Kontakten zu Kationen, siehe Abbildung 7.18 a)-c), ist diese deutlich reduziert. Auch die Anzahl koordinierender Kationen im Fall der Nonasilicidtetraanionen halbiert sich nahezu von 19 in $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ auf acht in $\text{K}_{3.1}\text{Rb}_{4.9}(\text{Si}_4)(\text{Si}_9) \cdot 15 \text{NH}_3$ (siehe dazu Abbildung 7.18 d) und e)). Da es keine ausreichend charakterisierte Festkörperphase gibt, die ausschließlich $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Cluster enthält, wird zum Vergleich die kationischen Umgebung der Festkörperphase $\text{K}_{12}(\text{Si}_4)_2(\text{Si}_9)$ verwendet. Insgesamt ist eine Korrelation der Kation-Anion-Bindungsbrüche mit der Einlagerung von Ammoniakmolekülen in die Struktur zu beobachten (Abbildung 7.21 a)).

Die achtfach negative Ladung des $[\text{Si}_4]^{4-}$ - und des $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Clusters wird durch acht mischbe-

setzte K-/Rb-Kationen kompensiert. In Abbildung 7.20 sind die unterschiedlichen koordinativen Umgebungen der Kationen dargestellt. K/Rb4 und K/Rb7 zeigen jeweils Kontakt zu einer Käfigsorte und zu vier beziehungsweise fünf Ammoniakmolekülen. Die Koordinationssphäre von K/Rb6 wird aufgebaut von jeweils einem $[\text{Si}_4]^{4-}$ - und einem $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Cluster, wobei jeweils eine Dreiecksfläche überkappt wird. Die Koordinationssphäre wird zusätzlich durch drei Ammoniakmoleküle abgesättigt. K/Rb6 dient als Repräsentant für K/Rb1, K2/Rb2, K/Rb3 und K/Rb5. Die koordinative Umgebung der Kationen unterscheiden sich lediglich in der Anzahl an Kation-N-Kontakten und in der Art der Koordination an die Cluster. Einzig K/Rb8 steht in Wechselwirkung mit insgesamt drei Silicid-Clustern (Abbildung 7.20 d)), wobei von den zwei $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Käfiganionen eine Ecke und eine Kante überspannt, von dem $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Cluster eine Dreiecksfläche überkappt wird. Insgesamt sorgen drei Ammoniakmoleküle für die Absättigung der Koordinationssphäre.

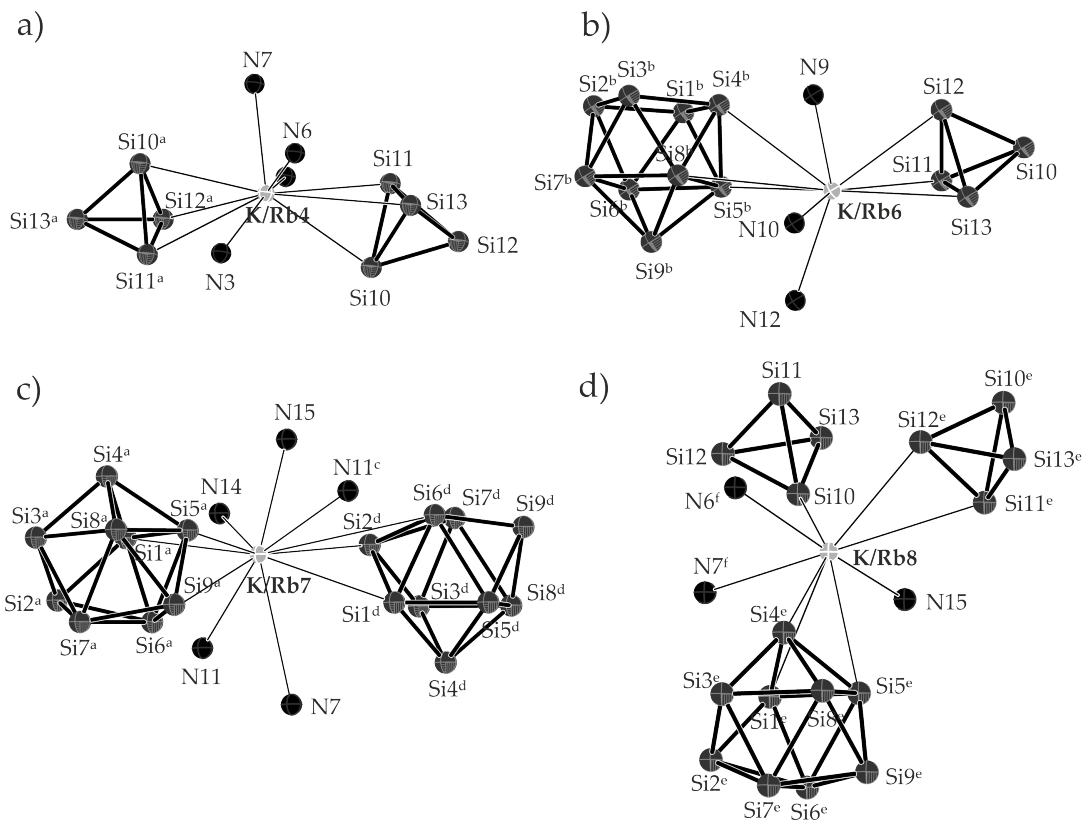


Abbildung 7.20 – Koordinationssphäre der Kationen; K/Rb6 (b) als Repräsentant für K/Rb1, K2/Rb2, K/Rb3 und K/Rb5; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die gemischt kationische Festkörperphase $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ enthält neunatomige $[\text{Si}_9]^{4-}$ als auch vieratomige $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Käfiganionen im Verhältnis 1:2. Im Gegensatz dazu liegen die beiden Käfigsorten in der Solvatkristallstruktur im Verhältnis 1:1 vor (Abbildung 7.21). Zwischen der Packung der

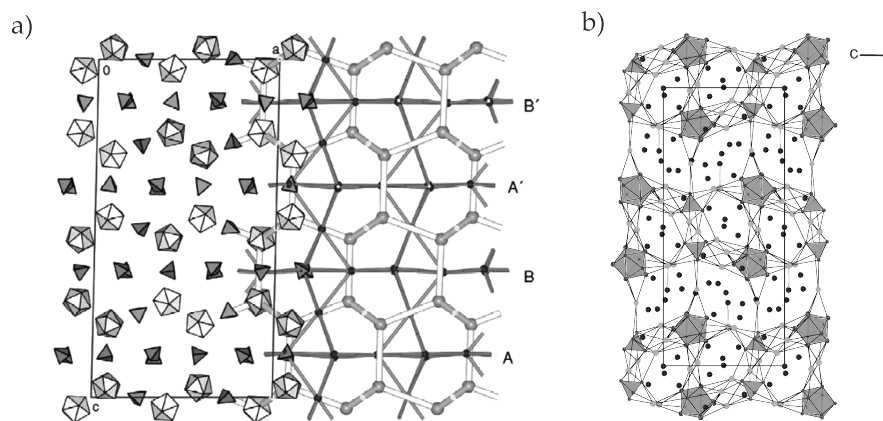


Abbildung 7.21 – Strukturausschnitt von a) $M_{12}E_{17}$ ($A = Na - Cs$; $E = Si - Sn$) mit direktem Vergleich zur Laves-Phase $MgZn_2$; Abbildung entnommen aus Ref.^[42]; b) $K_{3.1}Rb_{4.9}(Si_4)(Si_9) \cdot 15 NH_3$ mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse; alle Atome sind isotrop dargestellt.

Anionen der Festkörperstruktur $A_{12}Si_{17}$ ($A = K, K/Rb, Rb$) und der Laves-Phase $MgZn_2$ lässt sich eine Ähnlichkeit erkennen (siehe Abbildung 7.21 a)).^[42] Ähnlich wie in Abschnitt 6 beschrieben, entsprechen die Clusteranionen Atome der Festkörperstruktur $MgZn_2$ gemäß: $[Si_9][Si_4]_2 \equiv [Mg][Zn]_2$. Die Tetraeder bilden Kagomé-Netze aus, die in der Reihenfolge A-B gestapelt sind. Mit der Einlagerung von Ammoniak in die Kristallstruktur ist keine Verwandtschaft mehr zur Laves-Phase erkennbar. Vielmehr bildet sich ein zweidimensionales Anion-Kationen-Netzwerk aus. In den Hohlräumen zwischen den Schichten ist das Kristallammoniak lokalisiert.

7.1.8 $K_{3.4}Rb_{4.6}[Si_{0.82}Ge_{0.18}]_4[Si_{0.33}Ge_{0.67}]_9 \cdot 15 NH_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Darstellung der Verbindung $K_{3.4}Rb_{4.6}[Si_{0.82}Ge_{0.18}]_4[Si_{0.33}Ge_{0.67}]_9 \cdot 15 NH_3$ erfolgte aus der Extraktion von $K_6Rb_6Si_{17}$ (0.050 g, 0.041 mmol), $K_6Rb_6Ge_{17}$ (0.081 g, 0.041 mmol) und [2.2.2]Kryptand (0.004 g, 0.010 mmol) in flüssigem Ammoniak. Aus Tabelle 7.14 können Informationen zur Strukturmessung, -lösung und verfeinerung entnommen werden.

Da gemischt kationische Eduktphasen des Siliciums und des Germaniums verwendet worden sind, wurden alle Alkalimetall- als auch alle Halbmetallpositionen auf Mischbesetzung untersucht. Bei sechs der acht Alkalimetalllagen wurde eine Kalium-Rubidium Mischbesetzung beobachtet. Bei insgesamt vier Alkalimetalllagen besetzen sowohl Kalium als auch Rubidium die exakt gleichen Positionen. Sie wurden jeweils mit einem EXYZ-Constraint verfeinert. K_6/Rb_6 und K_7/Rb_7 teilen sich nicht die gleichen Positionen, weshalb diese gesplittet und mit einem SIMU-

Tabelle 7.14 – Kristallographische Daten zu $K_{3.4}Rb_{4.6}[Si_{0.82}Ge_{0.18}]_4[Si_{0.33}Ge_{0.67}]_9 \cdot 15 NH_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$Ge_{6.72}H_{43.12}K_{3.4}$	$\rho / g\ cm^{-3}$	2.134
	$N_{14.71}Rb_{4.6}Si_{6.28}$	T / K	123(2)
Formelmasse / $g\ mol^{-1}$	1439.94	Kristallgröße [mm]	$0.057 \times 0.067 \times 0.244$
Kristallfarbe, Kristallform	orange, Nadel	μ / mm^{-1}	9.914
Kristallsystem	orthorhombisch	gemessene Reflexe	55530
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)	unabhängige Reflexe	10953
$a / \text{Å}$	10.3095(2)	2θ -Bereich / °	7.072 - 58.408
$b / \text{Å}$	13.7694(2)	Absorptionskorrektur	numerisch
$c / \text{Å}$	31.5738(6)	T_{min}, T_{max}	0.616, 1.000
$\alpha / ^\circ$	90	R_{int}	5.71%
$\beta / ^\circ$	90	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	5.96%, 8.14%
$\gamma / ^\circ$	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	3.97%, 7.43%
$V / \text{Å}^3$	4482.08(14)	Parameter/Restraints	488/128
Z	4	Goof	1.039
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.62
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	MoK $_{\alpha}$, 0.71073	Restelektronendichte / $e\ \text{Å}^{-3}$	0.96/−1.25

Befehl verfeinert wurden. Im Fall der Käfiganionen teilen sich ein $[Si_9]$ und ein $[Ge_9]$ -Cluster die Positionen im Verhältnis 0.335(4) : 0.665(4). Analoges Verhalten kann bei den vieratomigen Clustern beobachtet werden: $[Si_4] : [Ge_4] = 0.815(3) : 0.185(3)$. Die unterschiedlichen Cluster sind entsprechend ihrer charakteristischen Element-Element-Atomabstände eindeutig voneinander unterscheidbar. Durch Einführung zweier freier Variablen wurden die Positionen der Cluster miteinander verknüpft. Die beiden Ammoniakmoleküle N2 und N12 zeigen eine Lagefehlordnung, die durch das Einführen von Splitpositionen aufgelöst und mit SIMU-Restraints verfeinert werden konnte. Das Ammoniakmolekül N3 liegt unterbesetzt vor (0.707(3)). Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden in geometrisch sinnvollen Positionen konstruiert und ihre Auslenkungsparameter und Koordinaten festgehalten. Sie wurden isotrop verfeinert. Für die Positionen der Wasserstoffatome von N2, N3, N10 - N12 war aufgrund zahlreicher K/Rb-NH₃-Kontakte keine Vorzugsrichtung erkennbar, weshalb auf die Konstruktion dieser verzichtet wurde.

Strukturbeschreibung

$K_{3.4}Rb_{4.6}[Si_{0.82}Ge_{0.18}]_4[Si_{0.33}Ge_{0.67}]_9 \cdot 15 NH_3$ ist zu der zuvor beschriebenen Verbindung isostrukturell. Folglich beinhaltet die asymmetrische Einheit ebenfalls jeweils einen kristallographisch unabhängigen $[Si_4]$ - bzw. $[Ge_4]$ - und $[Si_9]$ - bzw. $[Ge_9]$ -Cluster, acht K/Rb-Kationen und 15 Ammoniakmoleküle. Alle Atome sind auf allgemeiner Lage (4a) der orthorhombischen Raumgruppe

$P2_12_12_1$ lokalisiert.

Neben dem $[E_4]^{4-}$ -Käfiganion ist auch die neunatomige Spezies $[E_9]^{4-}$ ($E = \text{Si}, \text{Ge}$) enthalten. Die Positionen der Cluster sind in diesem Fall aber nicht als mischbesetzt zu betrachten. Vielmehr werden sie von den beiden unabhängigen Silicid- bzw. Germanid-Clustern geteilt (Abbildung 7.22). In Folge der d^{10} -Kontraktion sind die Atomradien der beiden Elemente Silicium und Germanium vergleichbar groß, womit das ähnliche Verhalten erklärt werden kann.^[105] Die hier beschriebene Solvatkristallstruktur stellt demzufolge eine besondere Form eines Cokristallisats dar.

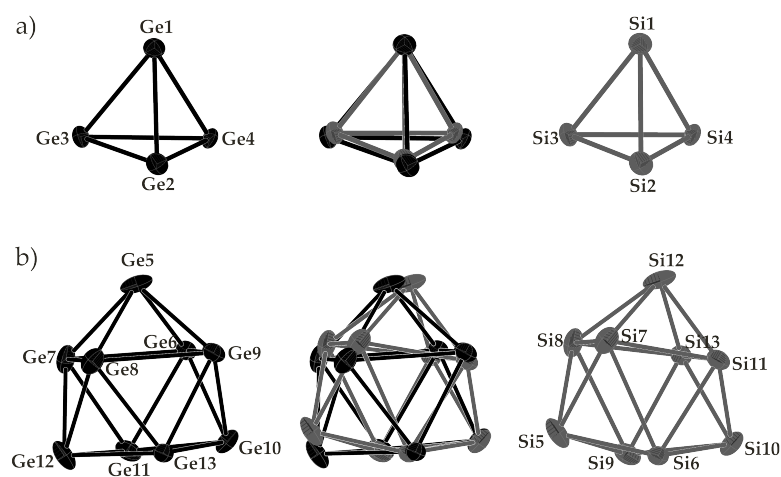


Abbildung 7.22 – a) $[E_4]^{4-}$ ($E = \text{Si}, \text{Ge}$) und b) $[E_9]^{4-}$ -Cluster besetzen annähernd die gleichen Positionen; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Tabellen 7.15 und 7.16 zeigen eine Übersicht über die jeweiligen Bindungslängen innerhalb der Käfiganionen. Die Si-Si-Atomabstände innerhalb des Tetraeders liegen zwischen $2.37(3) \text{ \AA}$ und $2.44(3) \text{ \AA}$, die Ge-Ge-Bindungsabstände innerhalb des Tetragermanidtetraanions betragen zwischen $2.54(6) - 2.66(5) \text{ \AA}$. Mit Bindungswinkel zwischen $58.0(10) - 61.3(11)^\circ$ für $[\text{Si}_4]^{4-}$ und $59.0(18) - 62.4(16)^\circ$ für $[\text{Ge}_4]^{4-}$ weisen die Cluster eine annähernd perfekte tetraedrische Struktur auf. Die Kationkoordination der beiden Cluster ist analog zur koordinativen Umgebung von $[\text{Si}_4]^{4-}$ in $\text{K}_{3.1}\text{Rb}_{4.9}(\text{Si}_4)(\text{Si}_9) \cdot 15 \text{NH}_3$ und wird insgesamt von neun Kationen aufgebaut, die Flächen, Kanten und Ecken überspannen.

Die Grundflächen der beiden Nonatetrelidtetraanionen stehen auch hier, analog zur zuvor beschriebenen Verbindung, senkrecht aufeinander (Abbildung 7.22 b)). Dabei entspricht der $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Cluster der Hauptkomponente des fehlgeordneten Silicid-Clusters (Abbildung 7.19), und das $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Käfiganion der Nebenkomponekte. Die kristallographische Punktgruppe beider neunatomiger Cluster ist C_1 , dennoch können sie als einfach überkappte quadratische Antiprismen mit annähernd C_{4v} -Symmetrie betrachtet werden (Tabelle 7.15 und 7.16). Die Kationenkoordinationssphäre der Nonatetrelidtetraanionen ist auch hier identisch zur Koordinationssphäre

Tabelle 7.15 – Bindungslängen innerhalb des $[\text{Si}_4]^{4-}$ - und des $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Käfiganions; Zusätzlich sind die Strukturparameter zur Beurteilung der Clustersymmetrie der neunatomigen Spezies mit angegeben; Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.22 entnommen werden.

A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$
Si1-Si2	2.41(4)	Si5-Si9	2.507(15)	Si8-Si12	2.38(5)
Si1-Si3	2.41(3)	Si6-Si7	2.69(3)	Si8-Si13	2.48(5)
Si1-Si4	2.37(3)	Si6-Si9	2.81(3)	Si9-Si10	2.502(18)
Si2-Si3	2.40(4)	Si6-Si10	2.49(2)	Si9-Si13	2.53(4)
Si2-Si4	2.44(3)	Si6-Si11	2.52(3)	Si10-Si11	2.50(2)
Si3-Si4	2.38(3)	Si7-Si8	2.92(3)	Si10-Si13	2.46(4)
Si5-Si6	2.55(2)	Si7-Si11	2.51(2)	Si11-Si12	2.79(3)
Si5-Si7	2.505(17)	Si7-Si12	2.52(4)	Si12-Si13	2.25(4)
Si5-Si8	2.40(3)	Si8-Si9	2.73(4)		

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]		3.15(5) > 2.92(3); 2.81(3)
h/e -Verhältnis		1.148
Diagonalenverhältnis d_1/d_2	1.225	
Diederwinkel α [°]	10.3	
→ angenähert C_{4v} -Symmetrie		

der $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Cluster der isostrukturellen Verbindung $\text{K}_{3.1}\text{Rb}_{4.9}(\text{Si}_4)(\text{Si}_9) \cdot 15 \text{NH}_3$. Folglich koordinieren insgesamt acht Kationen an den jeweiligen Cluster. Die Atomabstände zwischen den Kationen und den Anionen liegen mit $d(\text{K-Si}) = 3.32(2) - 4.61(2) \text{Å}$, $d(\text{K/Rb-Si}) = 3.41(2) - 4.79(1) \text{Å}$, $d(\text{Rb-Si}) = 3.35(3) - 4.88(1) \text{Å}$, $d(\text{K-Ge}) = 3.28(4) - 4.44(5) \text{Å}$, $d(\text{K/Rb-Ge}) = 3.52(6) - 4.62(2) \text{Å}$ und $d(\text{Rb-Ge}) = 3.27(4) - 4.74(2) \text{Å}$ im typischen Bereich derartiger koordinativer Wechselwirkungen, wobei diejenigen mit einem Wert über 4 Å als schwach zu beurteilen sind. Aufgrund der Isotypie ist sowohl die koordinative Umgebung der Kationen als auch die Kristallpackung identisch zur zuvor beschriebenen Verbindung. Infolgedessen wird auf die Diskussion verzichtet.

Tabelle 7.16 – Bindungslängen innerhalb des $[\text{Ge}_4]^{4-}$ - und des $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Käfiganions; Zusätzlich sind die Strukturparameter zur Beurteilung der Clustersymmetrie der neunatomigen Spezies mit angegeben; Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.22 entnommen werden.

A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$
Ge1-Ge2	2.56(6)	Ge5-Ge9	2.545(7)	Ge8-Ge12	2.569(2)
Ge1-Ge3	2.59(6)	Ge6-Ge7	2.753(5)	Ge8-Ge13	2.571(6)
Ge1-Ge4	2.56(6)	Ge6-Ge9	2.917(8)	Ge9-Ge10	2.609(7)
Ge2-Ge3	2.54(6)	Ge6-Ge10	2.496(6)	Ge9-Ge13	2.533(9)
Ge2-Ge4	2.54(6)	Ge6-Ge11	2.570(3)	Ge10-Ge11	2.542(6)
Ge3-Ge4	2.66(5)	Ge7-Ge8	2.815(5)	Ge10-Ge13	2.600(8)
Ge5-Ge6	2.531(3)	Ge7-Ge11	2.569(4)	Ge11-Ge12	2.559(2)
Ge5-Ge7	2.543(3)	Ge7-Ge12	2.542(4)	Ge12-Ge13	2.574(4)
Ge5-Ge8	2.557(3)	Ge8-Ge9	2.745(7)		

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]		3.533(5) > 2.917(8); 2.815(5)
h/e -Verhältnis		1.177
Diagonalenverhältnis d_1/d_2		1.055
Diederwinkel α [°]		4.8

→ angenähert C_{4v} -Symmetrie

7.1.9 Cs₄Si₉ · 5NH₃

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Darstellung der Verbindung erfolgte aus der Umsetzung der Festkörperphase mit der nominalen Zusammensetzung Cs₄Si₉ (0.050 g, 0.064 mmol), [2.2.2]Kryptand (0.072 g, 0.191 mmol) und Diphenylzink (0.014 g, 0.064 mmol) in flüssigem Ammoniak. Tabelle 7.17 liefert einen Überblick über die während der Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung gesammelten Daten. Die Verbindung ist bei der *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) mit der Nummer 432080 hinterlegt.

Tabelle 7.17 – Kristallographische Daten zu Cs₄Si₉ · 5NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	Cs ₄ H ₁₅ N ₅ Si ₉		
Formelmasse / g mol ⁻¹	869.62	ρ / g cm ⁻³	2.446
Kristallfarbe, Kristallform	rot, Plättchen	T / K	125(3)
Kristallgröße [mm]	0.08 × 0.235 × 0.258	μ / mm ⁻¹	6.574
Kristallsystem	hexagonal	gemessene Reflexe	25067
Raumgruppe	$P6_1$ (Nr. 169)	unabhängige Reflexe	5778
a / Å	9.1958(2)	2Θ -Bereich / °	6.126 - 58.168
b / Å	9.1958(2)	Absorptionskorrektur	numerisch
c / Å	48.3471(8)	T_{min}, T_{max}	0.805, 0.916
α / °	90	R_{int}	3.60%
β / °	90	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	4.64%, 9.07%
γ / °	120	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	4.61%, 9.06%
V / Å ³	3542.70(16)	Parameter/Restraints	233/61
Z	6	Goof	1.210
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	98.92
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	MoK α , 0.71073	Restelektronendichte / e Å ⁻³	1.22/-1.37

Die Indizierung der Reflexe ergab eine hexagonal primitive Zelle mit Zugehörigkeit zu den Kristallklassen $6/m$ (Raumgruppen $P6_1$ bzw. $P6_5$) oder $6/mmm$ (Raumgruppen $P6_122$ bzw. $P6_122$). Der Versuch einer Strukturlösung in $P6_122$ oder $P6_122$ führte zu keinen sinnvollen Werten. Durch den translationengleichen Symmetrieabstieg (t_2) zu den Untergruppen $P6_1$ bzw. $P6_5$ änderte sich der interne R -Wert kaum, was auf eine meroedrische Verzwilligung hindeutete. Mit Hilfe des Programmes *TwinRotMat* (Platon) wurde das Zwillingsgesetz (0-10)(-100)(00-1) gefunden. Unter Berücksichtigung der Zwillingsmatrix lässt sich eine Verzwilligung entlang einer zweizähligen Drehachse C_2 in Richtung $[1 -1 0]$ ableiten (Abbildung 7.23). Die zweizählige Drehachse stellt folglich das Zwillings-Symmetrieelement dar.

$P6_1$ und $P6_5$ sind ein enantiomorphes Raumgruppenpaar, was die Bestimmung der absoluten

Struktur notwendig macht. In diesem Zusammenhang ist der Flack-Parameter zu berücksichtigen. Dieser hat nach der Verfeinerung in der Raumgruppe $P6_1$ einen Wert von 0.305(10). Der BASF verfeinerte auf einen Wert von 0.258. Besitzt der Flack-Parameter ein Wert von Null/nahe Null, liegt das richtige Strukturmodell vor.^[226] Um die Rechnung zu evaluieren wurde die Struktur auch in der Raumgruppe $P6_5$ gelöst. Dabei konnte ein Flack-Parameter von 0.696(11) bestimmt werden. Die anschließende Zwillingsverfeinerung lieferte einen BASF-Wert von 0.632. Hat der Flack Parameter einen Wert nahe eins, dann liegt das Spiegelbild vor. Folglich ist zur Beschreibung der Struktur $P6_1$ als die richtige Raumgruppe von $Cs_4Si_9 \cdot 5NH_3$ zu betrachten. Der Inversionszwilling hingegen ist in der Raumgruppe $P6_5$ zu beschreiben. Ein ähnliches Verhalten konnte bereits bei der Verbindung $Rb_4Si_9 \cdot 5NH_3$ von *Gärtner* beobachtet werden.^[14]

Verzwilligung an C_2 entlang $[1 -1 0]$

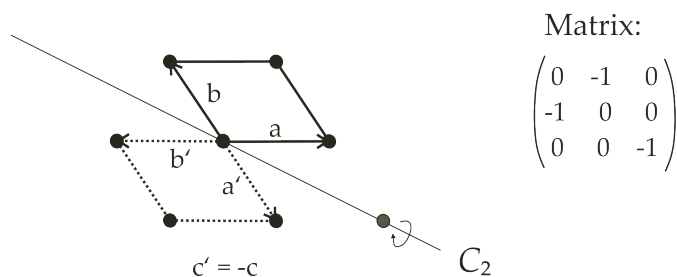


Abbildung 7.23 – Darstellung der meroedrischen Verzwilligung von $Cs_4Si_9 \cdot 5NH_3$ an einer zwei-zähligen Drehachse C_2 entlang $[1 -1 0]$.

Der Nonasilicid-Cluster zeigt eine Lagefehlordnung (0.79(3) : 0.21(3)) die durch das Einführen von Split-Positionen gut beschrieben werden konnte. Die Splitpositionen wurden aufgrund stark unterschiedlicher Auslenkungsparameter mit einem SIMU-Befehl restringiert. Für die weitere Strukturdiskussion wird ausschließlich die höher besetzte $[Si_9]$ -Komponente berücksichtigt. Für Si_6 , Si_6a und N_5 war der ISOR-Restraint erforderlich. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden in geometrisch sinnvollen Positionen konstruiert. Dafür wurde angenommen, dass das freie Elektronenpaar des entsprechenden Stickstoffatoms in Richtung des nächsten Kations zeigt. Für den Fall, dass sich mehrere Kationen in unmittelbarer Umgebung befanden, wurde in der Mitte dieser ein Dummy-Atom gesetzt. Es wurde eine Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem Dummy-Atom generiert, die Positionen der Wasserstoffatome mit dem AFIX137-Befehl konstruiert und die Auslenkungsparameter sowie ihre Koordinaten festgehalten.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung $Cs_4Si_9 \cdot 5NH_3$ beinhaltet einen kristallographisch unabhängigen $[Si_9]$ -Cluster, vier Cäsiumatome und fünf Ammoniakmoleküle. Alle Atome sind

auf der allgemeinen Lage (6a) lokalisiert.

Die anionische Komponente der Solvatkristallstruktur wird von einem vierfach negativ geladenen Cluster $[\text{Si}_9]^{4-}$ repräsentiert. Die Si-Si-Atomabstände innerhalb des Käfiganions sind in Tabelle 7.18 aufgelistet und liegen im Bereich bereits diskutierter Käfiganionen.^[36,58] Die Struktur

Tabelle 7.18 – Bindungslängen innerhalb des $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Käfiganions; Zusätzlich sind die Strukturparameter zur Beurteilung der Clustersymmetrie mit angegeben; Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.24 entnommen werden.

A-A	d / Å	A-A	d / Å	A-A	d / Å
Si1-Si2	2.54(3)	Si3-Si4	2.45(2)	Si5-Si9	2.443(16)
Si1-Si4	2.46(2)	Si3-Si7	2.40(2)	Si6-Si7	2.655(19)
Si1-Si5	2.39(4)	Si3-Si8	2.466(15)	Si6-Si9	2.41(2)
Si1-Si6	2.46(3)	Si4-Si5	2.48(3)	Si7-Si8	2.607(12)
Si2-Si3	2.441(15)	Si4-Si8	2.465(13)	Si7-Si9	2.430(15)
Si2-Si6	2.39(2)	Si5-Si6	2.64(3)	Si8-Si9	2.425(16)
Si2-Si7	2.414(11)	Si5-Si8	2.736(19)		

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]		3.48(3) > 2.736(19); 2.655(19)
h/e -Verhältnis		1.186
Diagonalenverhältnis d_1/d_2		1.009
Diederwinkel α [°]		1.8

→ angenähert C_{4v} -Symmetrie

des Clusters entspricht einem einfach überkappten quadratischen Antiprisma mit angenäherter C_{4v} -Symmetrie (Tabelle 7.18). In der Solvatkristallstruktur aber weist das Käfiganion C_1 -Symmetrie auf. Das $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Polyeder wird relativ isotrop von 12 Cäsiumkationen in Abständen zwischen 3.679(9) Å und 4.702(12) Å umgeben (Abbildung 7.24 a)). Die Kationen überspannen dabei Ecken, Kanten und Flächen des Clusters.

Die Ladungskompensation erfolgt durch vier Cäsiumkationen. Abbildung 7.24 b) zeigt die Koordinationsumgebung von Cs4, das als Repräsentant für die übrigen drei Cäsiumkationen Cs1-Cs3 dient. Alle Cs^+ -Ionen zeigen Kontakt zu drei $[\text{Si}_9]$ -Clustern. Zusätzlich wird die Koordinationssphäre von jeweils vier Ammoniakmolekülen in Abständen zwischen 3.199(12) Å und 4.250(14) Å abgesättigt.

In Abbildung ist ein Strukturausschnitt der Verbindung $\text{Cs}_4\text{Si}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ gezeigt. Wie oben bereits erwähnt liegt ein einfach überkappt quadratisch antiprismatischer $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Cluster mit angenäherter C_{4v} -Symmetrie vor. Parallel zu kristallographischen c -Achse verlaufen dreizählige Schraubenachsen, um die die Käfige, die eine vierzählige Symmetrie aufweisen, angeordnet sind. Das

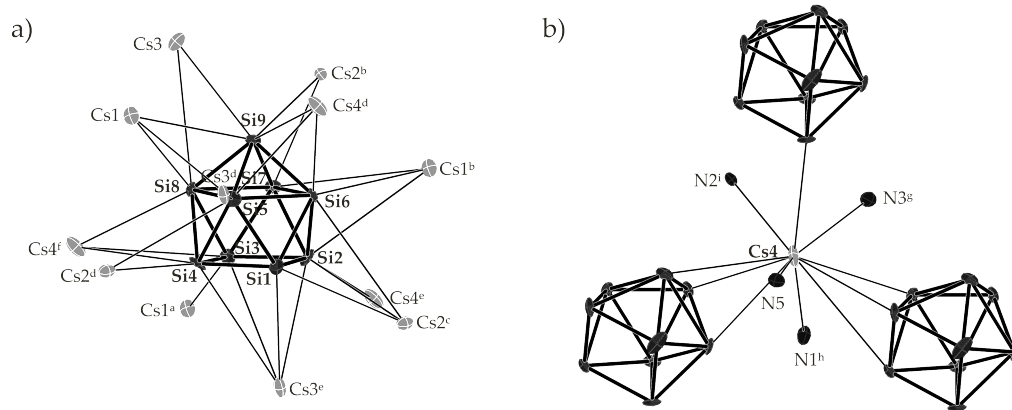


Abbildung 7.24 – Koordinationssphäre von a) dem Käfiganion $[\text{Si}_9]^{4-}$ und b) Cs_4 als Repräsentant für Cs_1 - Cs_3 ; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

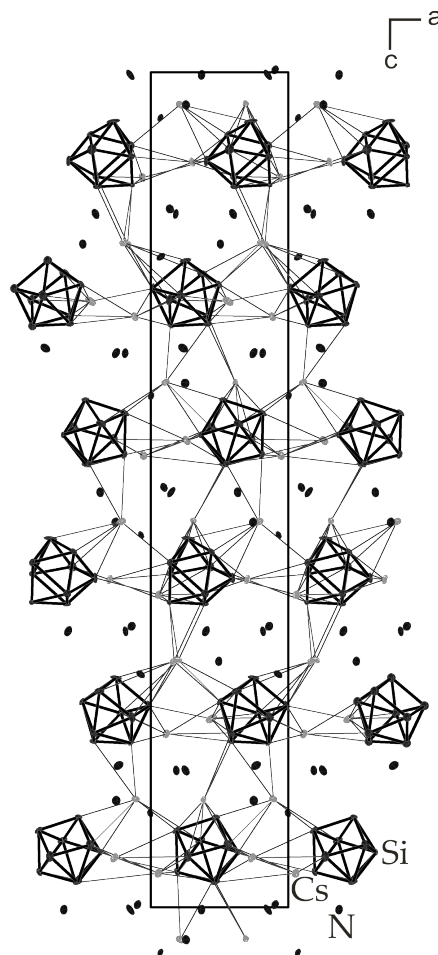


Abbildung 7.25 – Elementarzelle von $\text{Cs}_4\text{Si}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen b -Achse; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %; Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle sind übersichtshalber nicht abgebildet.

Auskristallisieren in hexagonaler Symmetrie wird durch eine Schraubung entlang der dreizähligen Achse ermöglicht, woraus die verhältnismäßig lange *c*-Achse resultiert. Dies ist analog zu den von *Gärtner* und *Fässler et al.* diskutierten Verbindungen $\text{Rb}_4\text{Si}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ beziehungsweise $\text{K}_{0.8}\text{Rb}_{3.2}\text{Si}_9 \cdot 5\text{NH}_3$.^[14,36,57] Die Anion-Kation-Wechselwirkungen führen zur Ausbildung zweidimensionaler Stränge, die parallel zur kristallographischen *a*- und *b*-Achse verlaufen. In den Bereichen zwischen den Strängen sind die Ammoniakmoleküle lokalisiert.

7.2 Germanide

7.2.1 [Rb([18]Krone-6)]₂[Rb([2.2.2]crypt)]RbGe₉ · 4NH₃

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung [Rb([18]Krone-6)]₂[Rb([2.2.2]crypt)]RbGe₉ · 4NH₃ konnte aus der Umsetzung von Rb₁₂Ge₁₇ (0.050 g, 0.022 mmol), [18]Krone-6 (0.015 g, 0.055 mmol) und [2.2.2]Kryptand (0.012 g, 0.033 mmol) in flüssigem Ammoniak in Form hellgelber Prismen erhalten werden. In Tabelle 7.19 sind die während der Strukturmessung, -lösung und verfeinerung erhaltenen Daten aufgelistet.

Tabelle 7.19 – Kristallographische Daten zu [Rb([18]Krone-6)]₂[Rb([2.2.2]crypt)]RbGe₉ · 4NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₄₂ H ₉₆ Ge ₉ N ₆ O ₁₈ Rb ₄		
Formelmasse / g mol ⁻¹	1959.36	ρ / g cm ⁻³	1.837
Kristallfarbe, Kristallform	gelb, Prisma	T / K	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.043 x 0.09 x 0.219	μ / mm ⁻¹	6.552
Kristallsystem	triklin	gemessene Reflexe	44222
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	unabhängige Reflexe	17524
a / Å	9.9817(4)	2θ -Bereich / °	6.136 - 56.564
b / Å	18.1164(7)	Absorptionskorrektur	numerisch
c / Å	20.4460(8)	T_{min} , T_{max}	0.582, 1.000
α / °	101.820(3)	R_{int}	6.15%
β / °	101.261(3)	R_1 , wR_2 (alle Reflexe)	8.57%, 7.73%
γ / °	91.067(3)	R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	4.54%, 6.76%
V / Å ³	3542.6(2)	Parameter/Restraints	712/0
Z	2	Goof	1.014
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.60
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	MoK α , 0.71073	Restelektronendichte / eÅ ⁻³	0.83/-0.70

Die Positionen der Wasserstoffatome der Chelatmittel wurden mit dem AFIX23-Befehl festgesetzt. Für ein Ammoniakmolekül konnten die Positionen der Wasserstoffatome geometrisch sinnvoll konsturiert werden. Für die restlichen Ammoniakmoleküle war aufgrund fehlender Rb-NH₃-Kontakte keine Vorzugsrichtung erkennbar, weshalb auf deren Konstruktion verzichtet wurde.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung [Rb([18]Krone-6)]₂[Rb([2.2.2]crypt)]RbGe₉ · 4NH₃ entspricht einer Formeleinheit und ist in Abbildung 7.26 gezeigt. Alle Atome befinden sich auf

allgemeiner Lage (2i).

Tabelle 7.20 – Bindungslängen des $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Käfiganions. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.26 entnommen werden.

A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$
Ge1-Ge2	2.5741(7)	Ge2-Ge9	2.5812(8)	Ge5-Ge9	2.6168(7)
Ge1-Ge3	2.6011(7)	Ge3-Ge4	3.0023(7)	Ge5-Ge8	2.6030(7)
Ge1-Ge4	2.5695(7)	Ge3-Ge6	2.6225(7)	Ge6-Ge7	2.5881(6)
Ge1-Ge5	2.5947(8)	Ge3-Ge7	2.6143(7)	Ge6-Ge9	2.5672(7)
Ge2-Ge3	2.6914(7)	Ge4-Ge5	2.6717(7)	Ge7-Ge8	2.5658(7)
Ge2-Ge5	3.0443(7)	Ge4-Ge7	2.5849(7)	Ge8-Ge9	2.5967(7)
Ge2-Ge6	2.6483(7)	Ge4-Ge8	2.6637(7)		

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]	3.2589(7); 3.0443(7); 3.0023(7)	
h/e -Verhältnis	1.170	
Diagonalenverhältnis d_1/d_2	1.218	
Diederwinkel α [°]	14.41	
	→ angenähert D_{3h} -Symmetrie	

Das Anion ist ein vierfach negativ geladener $[\text{Ge}_9]$ -Cluster. Die Atomabstände innerhalb des Käfiganions können aus Tabelle 7.20 entnommen werden. Die Ge-Ge-Atomabstände liegen im typischen Bereich bereits diskutierter Germanid-Bindungslängen.^[159] Die Struktur des $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Clusters lässt sich am besten mit einem dreifach überkappten trigonalem Prisma mit angenäherter D_{3h} -Symmetrie beschreiben. Tatsächlich aber entspricht C_1 der kristallographischen Punktgruppe des Clusters.

Für den Ladungsausgleich sorgen insgesamt vier Rubidiumkationen, von denen zwei (Rb1, Rb2) durch [18]Krone-6 und eines (Rb4) durch [2.2.2]Kryptand chelatisiert wird. Rb3 liegt ligandenfrei vor. Die Koordinationssphäre von Rb3 wird aufgebaut aus zwei $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Clustern, an die das Kation η^3 -artig koordiniert. Dies führt zur Ausbildung eindimensionaler Stränge, die parallel zur kristallographischen c -Achse verlaufen (Abbildung 7.27 b)). Aufgrund der koordinativen Wechselwirkungen zwischen den durch [18]Krone-6 komplexierten Rubidiumkationen Rb1 und Rb2 und den Nonagermanidtetraanionen werden sie um 1.0149(4) Å beziehungsweise 0.9964(4) Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt. Die Rb-O-Bindungsabstände liegen zwischen 2.874(3) und 3.157(3) Å. Das durch [2.2.2]Kryptand komplexierte Rubidiumkation Rb4 weist aufgrund der annähernd sphärischen Molekülstruktur des $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})^+]$ -Komplexes keine direkten Anion-Kation-Kontakte auf. Die Koordinationssphäre des Kations wird durch ein Ammoniakmolekül vervollständigt.

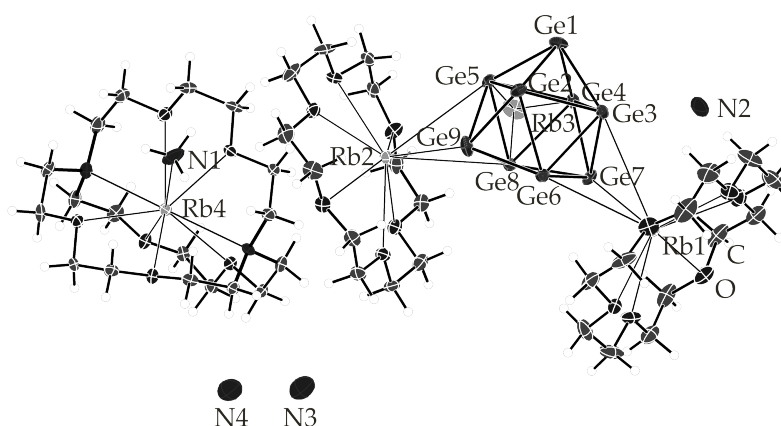


Abbildung 7.26 – Formeleinheit von $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]\text{RbGe}_9 \cdot 4\text{NH}_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Abbildung 7.27 zeigt Strukturausschnitte von $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]\text{RbGe}_9 \cdot 4\text{NH}_3$. Das ligandenfreie Rubidiumkation bildet mit den $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Clustern eindimensionale Stränge aus, die parallel zur kristallographischen a -Achse verlaufen. Zusätzlich werden die Stränge durch die beiden komplexierten Rubidiumkationen $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$, die ebenfalls an die Cluster koordinieren, räumlich separiert. In den Zwischenräumen sind die $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]^+$ -Komplexe und Ammoniakmoleküle lokalisiert.

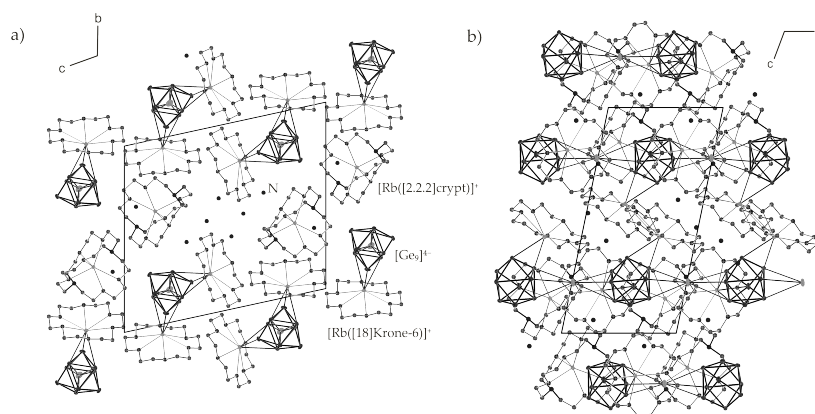


Abbildung 7.27 – Elementarzelle von $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]\text{RbGe}_9 \cdot 4\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen a) a -Achse und b) b -Achse; die C-, N- und O-Atome sind isotrop dargestellt; H-Atome werden nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

7.2.2 [Rb([18]Krone-6)][Rb([2.2.2]crypt)]₂[HGe₉] · 4NH₃

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

[Rb([18]Krone-6)][Rb([2.2.2]crypt)]₂[HGe₉] · 4NH₃ konnte aus der Umsetzung von Rb₄Ge₉ (0.100 g, 0.100 mmol), [18]Krone-6 (0.0398 g, 0.151 mmol) sowie [2.2.2]Kryptand (0.0945 g, 0.251 mmol) und CdPh₂ (0.027 g, 0.100 mmol) in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Ein Überblick über die gesammelten kristallographischen Daten der Verbindung liefert die Tabelle 7.21. Die Verbindung [Rb([18]Krone-6)][Rb([2.2.2]crypt)]₂[HGe₉] · 4NH₃ wurde in *Crystals* veröffentlicht und ist beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) mit der Nummer 1858787 hinterlegt.^[227]

Tabelle 7.21 – Kristallographische Daten zu [Rb([18]Krone-6)][Rb([2.2.2]crypt)]₂[HGe₉] · 4NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₄₈ H ₁₀₈ Ge ₉ N ₈ O ₁₈ Rb ₃		
Formelmasse / g mol ⁻¹	1995.14	ρ / g cm ⁻³	1.719
Kristallfarbe, Kristallform	braunrot, Block	T / K	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.107 × 0.18 × 0.278	μ / mm ⁻¹	5.415
Kristallsystem	monoklin	gemessene Reflexe	130738
Raumgruppe	$P2_1/n$	unabhängige Reflexe	16301
a / Å	13.8629(3)	2Θ -Bereich / °	6.4 - 53.464
b / Å	14.3533(3)	Absorptionskorrektur	numerisch
c / Å	38.8444(6)	T_{min}, T_{max}	0.800, 0.961
α / °	90	R_{int}	9.23%
β / °	95.899(2)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	7.62%, 8.63%
γ / °	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	4.76%, 7.91%
V / Å ³	7688.3(3)	Parameter/Restraints	872/18
Z	4	Goof	1.110
Gerät	Gemini ultra (Mo)	Vollständigkeit / %	99.75
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	MoK $_{\alpha}$, 0.71073	Restelektronendichte / e Å ⁻³	0.76/−0.51

Der Nonagermanid-Cluster weist eine Lagefehlordnung auf. Für die Ge-Atome konnten Split-Positionen (0.70(2):0.30(2)) bestimmt werden. Durch Einführung einer freien Variable wurden sie miteinander verknüpft. Die Strukturdiskussion bezieht sich ausschließlich auf die höher besetzte [Ge₉]-Komponente. Zusätzlich sind zwei Ammoniakmoleküle leicht fehlgeordnet. Die Fehlordnung konnte ebenfalls durch Einführung von Split-Positionen aufgelöst und mit Hilfe von SIMU-Restraints verfeinert werden. Die Wasserstoffatome der Chelatmittel und zwei der Ammoniakmoleküle wurden mit dem AFIX23- bzw. AFIX137-Befehl festgesetzt. Für die anderen beiden Ammoniakmoleküle war aufgrund fehlender Rb-NH₃-Kontakte keine Vorzugsrichtung erkennbar, weshalb auf die Konstruktion verzichtet wurde. Das Wasserstoffatom des [HGe₉]³⁻-Clusters

konnte eindeutig als ein Maximum der Differenzfourierkarte bestimmt werden (Abbildung 7.28).

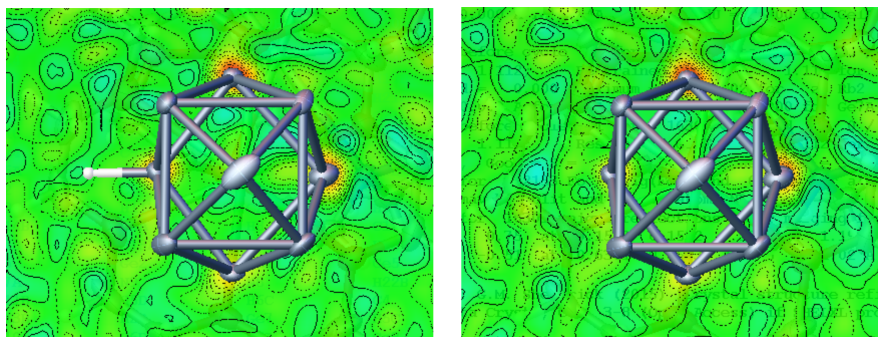


Abbildung 7.28 – Die Position des Wasserstoffatoms der anionischen Einheit $[\text{HGe}_9]^{3-}$ kann als ein Maximum der Differenzfourierkarte bestimmt werden (links). Das Bild auf der rechten Seite zeigt die Optimierung der Karte, nachdem die Position des Max-Peaks mit einem Wasserstoff verfeinert wurde.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung setzt sich zusammen aus einem $[\text{Ge}_9]$ -Cluster, drei Rubidiumatomen, die durch [18]Krone-6 beziehungsweise [2.2.2]Kryptand komplexiert sind, und vier Ammoniakmolekülen. Alle Atome sind auf allgemeiner Lage (4e) lokalisiert.

Die anionische Einheit wird repräsentiert von einem einfach protonierten $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Cluster. Aus Tabelle 7.22 können die Ge-Ge-Atomabstände innerhalb des Käfiganions entnommen werden. Der Cluster liegt als einfach überkappedes quadratisches Antiprisma mit angenäherter C_{4v} -Symmetrie vor (Tabelle 7.22). C_1 entspricht der tatsächlichen kristallographischen Punktgruppensymmetrie des Clusters. Der mittlere Atomabstand (\bar{d}) beträgt 2.637 \AA und liegt im typischen Bereich bereits diskutierter Nonagermanidcluster.^[153,154] Die längsten Ge-Ge-Atomabstände sind in der mittleren quadratischen Fläche (Ge5-Ge6, Ge5-Ge8, Ge6-Ge7, Ge7-Ge8, siehe Tabelle 7.22) zu finden. Dies ist als eine intrinsische Eigenschaft aller Nonatetrelidcluster $[\text{E}_9]$ (E = Si-Pb) zu betrachten. Im Gegensatz dazu sind die kürzesten Ge-Ge-Bindungsabstände mit Werten von 2.460 \AA für ((H-Ge1)-Ge2) und $2.529(4) \text{ \AA}$ für ((H-Ge1)-Ge4) in der quadratischen Grundfläche zu beobachten, wobei stets das Germaniumatom involviert ist, an das das Wasserstoffatom gebunden ist (Abbildung 7.29). Während diese Bindungsabstände signifikant verkürzt sind, sind die gegenüberliegenden Ge-Ge-Atomabstände der quadratischen Grundfläche $d(\text{Ge2-Ge3}) = 2.686(6) \text{ \AA}$ und $d(\text{Ge2-Ge3}) = 2.681(6) \text{ \AA}$ merklich verlängert. Die Protonierung wirkt sich, analog zu dem in Abschnitt 7.1.4 beschriebenen $[\text{HSi}_9]^{3-}$ -Cluster, auf die Bindungslängen der quadratischen Grundfläche aus. Der H-Ge-Bindungsabstand liegt mit einem Wert von $1.39(9) \text{ \AA}$ im typischen Bereich literaturbekannter H-Ge-Atomabstände ($1.45(3) \text{ \AA}$).^[228]

Tabelle 7.22 – Bindungslängen innerhalb des $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zu Bestimmung der Clustersymmetrie; Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.29 entnommen werden.

A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$
Ge1-Ge2	2.460(5)	Ge3-Ge4	2.681(6)	Ge5-Ge9	2.639(6)
Ge1-Ge4	2.529(4)	Ge3-Ge7	2.551(6)	Ge6-Ge7	2.758(3)
Ge1-Ge5	2.600(5)	Ge3-Ge8	2.539(8)	Ge6-Ge9	2.588(4)
Ge1-Ge6	2.558(3)	Ge4-Ge5	2.693(6)	Ge7-Ge8	2.874(5)
Ge2-Ge3	2.686(6)	Ge4-Ge8	2.584(7)	Ge7-Ge9	2.579(5)
Ge2-Ge6	3.658(2)	Ge5-Ge6	2.852(4)	Ge8-Ge9	2.576(6)
Ge2-Ge7	2.553(3)	Ge5-Ge8	2.788(7)	H-Ge1	1.39(9)

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]		3.372(6) > 2.758(8); 2.788(7)
h/e -Verhältnis	1.116	
Diagonalenverhältnis d_1/d_2		1.163
Diederwinkel α [°]		3.6

→ angenähert C_{4v} -Symmetrie

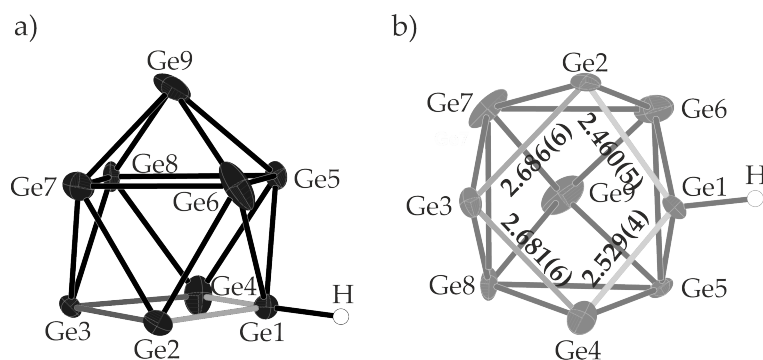


Abbildung 7.29 – Zwei unterschiedliche Ansichten der anionischen Einheit der Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})][\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{HGe}_9] \cdot 4\text{NH}_3$ (rechts: um 90° gedreht); die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die dreifach negative Ladung der anionischen Einheit $[\text{HGe}_9]^{3-}$ wird kompensiert durch zwei $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ - und einem $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]^+$ -Komplex. Aufgrund der Komplexierung der Kationen durch die beiden Chelatmittel treten nahezu keine direkten Anion-Kation-Kontakte auf. Nur Rb1 des $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]^+$ -Komplexes koordiniert in Abständen zwischen 3.584(6) und 3.740(2) Å η^4 -artig an die quadratische Grundfläche des $[\text{HGe}_9]^{3-}$ -Clusters. Aufgrund der koordinativen Wechselwirkung ist Rb1 um 1.0212(4) Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt. Die Rb-O-Abstände betragen zwischen 2.873(3) und 3.088(4) Å.

Abbildung 7.30 stellt einen Strukturausschnitt mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse dar.

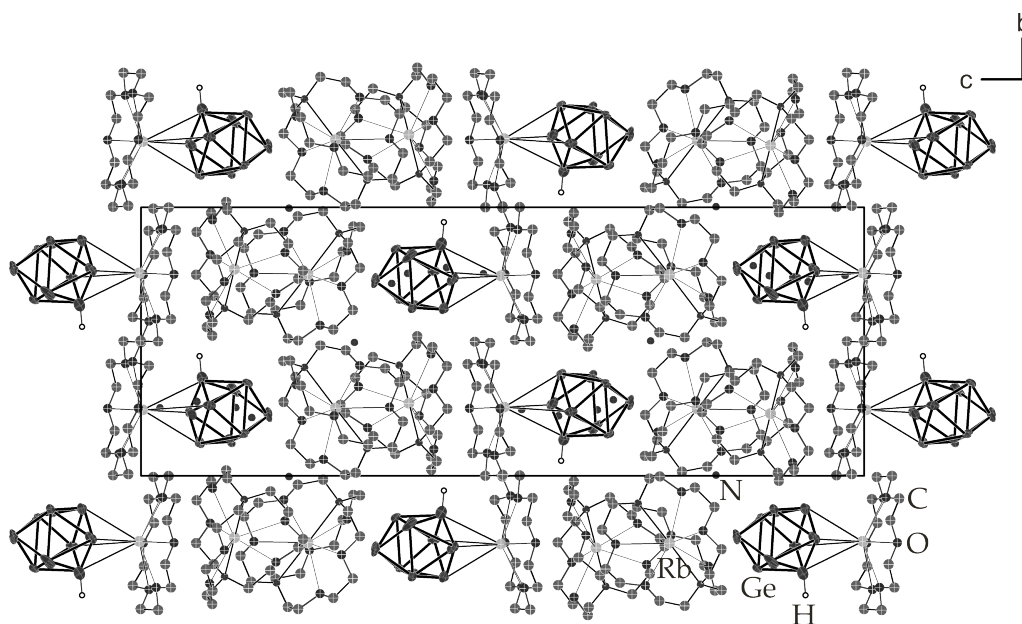


Abbildung 7.30 – Elementarzelle von $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})][\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{HGe}_9] \cdot 4\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse; Die C- und O-Atome sind isotrop dargestellt; Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle und der Chelatmittel sind nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

7.2.3 $[\text{K}_{0.59}\text{Cs}_{0.41}([18]\text{Krone-6})][\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Rb}_{0.14}\text{Cs}_{0.86}\text{Ge}_9 \cdot 5\text{NH}_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

$[\text{K}_{0.59}\text{Cs}_{0.41}([18]\text{Krone-6})][\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Rb}_{0.14}\text{Cs}_{0.86}\text{Ge}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ konnte aus der Umsetzung von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Ge}_{17}$ (0.059 g, 0.030 mmol), $[18]\text{Krone-6}$ (0.008 g, 0.030 mmol) sowie $[2.2.2]\text{Kryptand}$ (0.028 g, 0.075 mmol) und CsAu (0.001 g, 0.030 mmol) in flüssigem Ammoniak erhalten werden. In Tabelle 7.23 sind die während der Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung gesammelten Daten zusammengefasst.

Tabelle 7.23 – Kristallographische Daten zu $[\text{K}_{0.59}\text{Cs}_{0.41}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2\text{Rb}_{0.14}\text{Cs}_{0.86}\text{Ge}_9 \cdot 5\text{NH}_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{111}\text{Cs}_{1.2}\text{Ge}_9$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.736
	$\text{K}_{2.6}\text{N}_9\text{O}_{18}\text{Rb}_{0.14}$	T / K	123(2)
Formelmasse / g mol^{-1}	2037.09	Kristallgröße [mm]	$0.079 \times 0.132 \times 0.152$
Kristallfarbe, Kristallform	orange, Block	μ / mm^{-1}	4.289
Kristallsystem	monoklin	gemessene Reflexe	69227
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	unabhängige Reflexe	18556
$a / \text{Å}$	19.4314(5)	2θ -Bereich / °	6.356 - 58.414
$b / \text{Å}$	15.8747(3)	Absorptionskorrektur	numerisch
$c / \text{Å}$	25.7330(6)	T_{\min}, T_{\max}	0.862, 0.920
$\alpha / ^\circ$	90	R_{int}	5.56%
$\beta / ^\circ$	100.847(2)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	6.97%, 7.04%
$\gamma / ^\circ$	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	3.79%, 6.19%
$V / \text{Å}^3$	7796.0(3)	Parameter/Restraints	818/0
Z	4	Goof	1.024
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.78
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	MoK $_{\alpha}$, 0.71073	Restelektronendichte / e Å^{-3}	0.77/−0.78

Da sowohl eine gemischt kationische Festkörperphase als auch ein Cäsiumsalz eingesetzt wurde, sind alle Alkalimetallpositionen auf Mischbesetzung untersucht worden. Die beiden Alkalimetallkationen, die von [2.2.2]Kryptand chelatisiert sind, sind ausschließlich mit Kalium besetzt, wohingegen das durch [18]Krone-6 komplexierte und das ligandenfreie Kation durch Rubidium und Cäsium (0.147(3) : 0.853(3)) beziehungsweise durch Kalium und Cäsium (0.593(1) : 0.407(1)) mischbesetzt sind. Die Mischbesetzung konnte durch Einführung von Split-Positionen aufgelöst und unter Verwendung von SIMU-Restraints bzw. von EXYZ-Constraints verfeinert werden. N9 zeigt eine Lagefehlordnung die sich ebenfalls durch das Einführen von Split-Positionen gut beschreiben ließ. Die Positionen der Wasserstoffatome der Chelatmittel und drei der Ammoniakmoleküle wurden mit dem AFIX23-Befehl bzw. AFIX137-Befehl festgesetzt. Für die Positionen der Wasserstoffatome der restlichen Ammoniakmoleküle war aufgrund fehlender Alkalimetall-Ammoniak-Kontakte keine Vorzugsrichtung erkennbar, weshalb auf die Konstruktion verzichtet wurde.

Strukturbeschreibung

Abbildung 7.31 zeigt die asymmetrische Einheit der Verbindung, die gleichzeitig der Formeleinheit entspricht. Alle Atome befinden sich auf allgemeiner Lage (4e) der monoklinen Raumgruppe

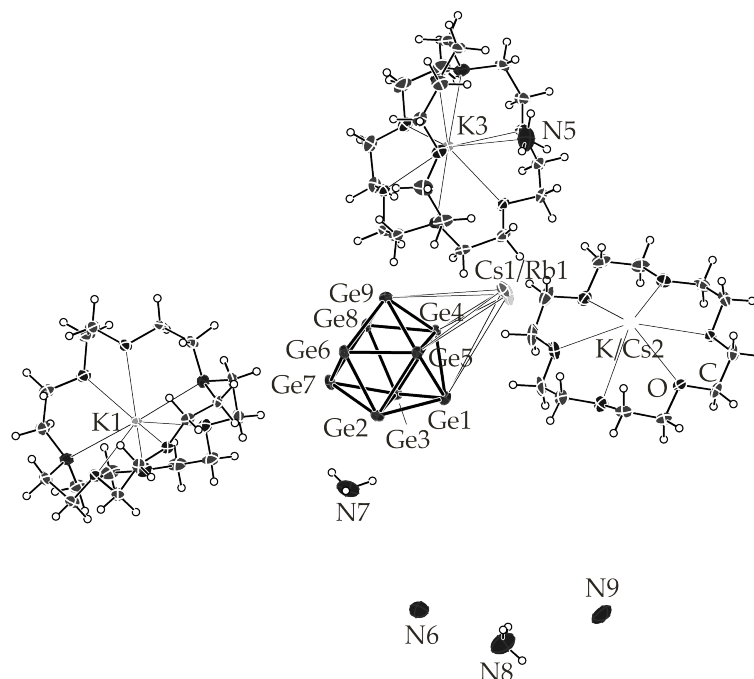
$P2_1/c$.

Abbildung 7.31 – Formeleinheit von $[K_{0.59}Cs_{0.41}([18]Krone-6)][K([2.2.2]crypt)]_2Rb_{0.14}Cs_{0.86}Ge_9 \cdot 5NH_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die anionische Komponente der Verbindung stellt ein vierfach negativ geladener Nonagermanid-Cluster dar. Tabelle 7.24 liefert eine Übersicht über die Ge-Ge-Atomabstände innerhalb des Käfiganions.

Die Struktur des $[Ge_9]^{4-}$ -Clusters entspricht die eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas mit angenäherter C_{4v} -Symmetrie, (Tabelle 7.24). Tatsächlich besitzt das Käfiganion die kristallographische Punktgruppensymmetrie C_1 . Die koordinative Umgebung des Clusters wird aufgebaut aus drei Alkalimetallkationen mit Alkalimetall-Germanium Bindungsabständen zwischen 3.5046(7) - 3.6282(6) Å für $d(K/Cs-Ge)$, 3.52(3) - 4.36(2) Å für $d(Rb-Ge)$ und 2.976(2) - 4.477(2) Å für $d(Cs-Ge)$.

Insgesamt sorgen vier Alkalimetallkationen für den Ladungsausgleich. Dabei sind K1 und K3 durch [2.2.2]Kryptand komplexiert. $[K([2.2.2]crypt)]^+$ -Komplexe, die analog zu der hier beschriebenen Verbindung aufgebaut sind, werden unter anderem in Abschnitt 7.1.4 beschrieben, weshalb auf die Diskussion verzichtet wird. Die Koordinationssphäre von K3 wird zusätzlich von einem Ammoniakmolekül abgesättigt. Das mischbesetzte Kation K/Cs1 wird von einem Kronenethermolekül chelatisiert. Wie oben bereits erwähnt koordiniert es η^3 -artig an den Germanid-Cluster, wodurch es, aufgrund der koordinativen Wechselwirkungen, um 1.0338(4) Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt ist. Das ligandenfreie Rb1/Cs1-Kation zeigt jeweils Kon-

Tabelle 7.24 – Bindungslängen innerhalb des $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zu Bestimmung der Clustersymmetrie; Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.31 entnommen werden.

A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$
Ge1-Ge2	2.5880(5)	Ge2-Ge7	2.5989(5)	Ge5-Ge6	2.5668(5)
Ge1-Ge3	2.5801(5)	Ge3-Ge4	2.7222(5)	Ge5-Ge9	2.5948(5)
Ge1-Ge4	2.5841(6)	Ge3-Ge7	2.5811(5)	Ge6-Ge7	2.6090(6)
Ge1-Ge5	2.5586(5)	Ge3-Ge8	2.6021(5)	Ge6-Ge9	2.6340(5)
Ge2-Ge3	2.9015(5)	Ge4-Ge5	2.9852(4)	Ge7-Ge8	2.5931(5)
Ge2-Ge5	2.7741(5)	Ge4-Ge8	2.5588(5)	Ge8-Ge9	2.5925(5)
Ge2-Ge6	2.5984(6)	Ge4-Ge9	2.5791(5)		

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]		3.372(6) > 2.758(8); 2.788(7)
h/e -Verhältnis		1.121
Diagonalenverhältnis d_1/d_2		1.047
Diederwinkel α [°]		5.7

→ angenähert C_{4v} -Symmetrie

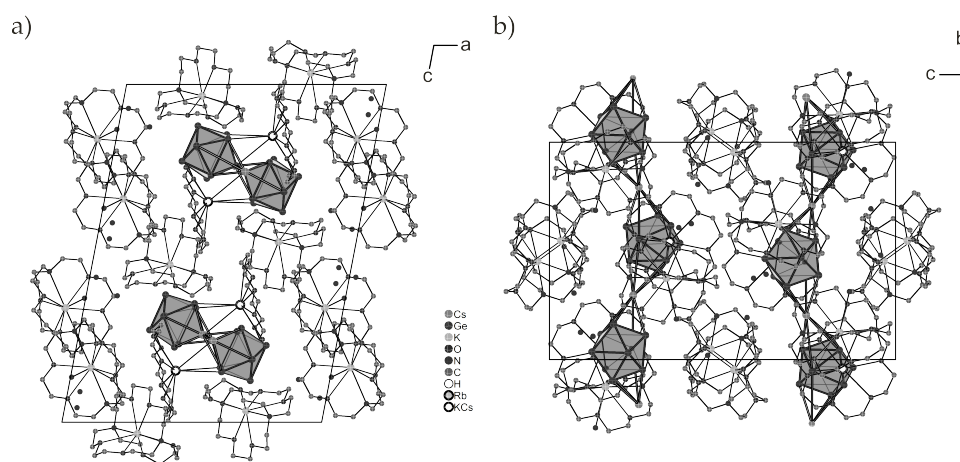


Abbildung 7.32 – Elementarzelle von $[\text{K}_{0.59}\text{Cs}_{0.41}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2\text{Rb}_{0.14}\text{Cs}_{0.86}\text{Ge}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen a) c -Achse und b) a -Achse; Die C- und O-Atome sind isotrop dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %; Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle und der Chelatmittel sowie das gesplittete Rubidiumkation sind nicht abgebildet.

takte zu zwei $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Käfigen, wobei es zum einem η^4 -artig an die quadratische Grundfläche des einen Clusters, und zum anderen η^3 -artig an eine Dreiecksfläche des anderen Clusters koordiniert. Dadurch bilden sich eindimensionale, zickzackförmige ${}^1_{\infty}[\text{Rb/Cs-Ge}_9]^{3-}$ -Stränge aus, die parallel zur kristallographischen b -Achse verlaufen (Abbildung 7.32). Die $[\text{K/Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Komplexe ordnen sich der Zickzacklinie entsprechend an. In den Zwischenräumen sind die $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]^+$ -Komplexe und die Ammoniakmoleküle lokalisiert.

7.2.4 $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{HGe}_9] \cdot 5.3\text{NH}_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Darstellung der Verbindung $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{HGe}_9] \cdot 5.3\text{NH}_3$ erfolgte aus der Solvolyse von Cs_4Ge_9 (0.050 g, 0.042 mmol) zusammen mit $[\text{18}]\text{Krone-6}$ (0.011 g, 0.042 mmol) in flüssigem Ammoniak. Anschließend wurde gasförmiges Acetylen für etwa zehn Sekunden in die Reaktionslösung, unter Schütteln des Schlenkgefäßes, geleitet. Die Synthese und die Kristallstrukturmessung wurde von *M. Kaas* durchgeführt. Informationen zur Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung können aus Tabelle 7.25 entnommen werden.

Tabelle 7.25 – Kristallographische Daten zu $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{HGe}_9] \cdot 5.3\text{NH}_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{88.9}\text{Cs}_3\text{Ge}_9\text{N}_{5.25}\text{O}_{18}$		
Formelmasse / g mol^{-1}	1935.56	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.929
Kristallfarbe, Kristallform	orange, Nadel	T / K	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.059 x 0.06 x 0.161	μ / mm^{-1}	5.672
Kristallsystem	monoklin	gemessene Reflexe	54636
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	unabhängige Reflexe	13572
$a / \text{Å}$	10.5796(3)	2θ -Bereich / °	6.288 - 52.744
$b / \text{Å}$	21.7247(5)	Absorptionskorrektur	numerisch
$c / \text{Å}$	29.0395(7)	T_{\min}, T_{\max}	0.561, 1.000
$\alpha / ^\circ$	90	R_{int}	7.02%
$\beta / ^\circ$	92.934(2)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	11.38%, 16.40%
$\gamma / ^\circ$	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	8.67%, 15.50%
$V / \text{Å}^3$	6665.7(3)	Parameter/Restraints	691/43
Z	4	GooF	1.223
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.39
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073	Restelektronendichte / e Å^{-3}	1.91/−1.72

Die quadratische Grundfläche des Clusters zeigt eine leichte Lagefehlordnung, die durch Split-Positionen gut beschrieben werden konnte (0.846(5) : 0.154(5)). Die beiden Positionen wurden mit einer freien Variable miteinander verknüpft. Die geringere Komponente konnte durch die

Verwendung von SIMU-Restraints verfeinert werden. Für die Kohlenstoffatome C20, C23 und C36 war ein ISOR-Restraint erforderlich. N5 (75 %) und N6 (50 %) liegen jeweils unterbesetzt vor. Die Positionen der Wasserstoffatome der Chelatmittel und eines der Ammoniakmoleküle wurden mit dem AFIX23- bzw. AFIX137-Befehl festgesetzt. Für die anderen Ammoniakmoleküle war aufgrund fehlender Cs-NH₃-Kontakte keine Vorzugsrichtung erkennbar, weshalb auf die Konstruktion verzichtet wurde. Das Wasserstoffatom des [HGe₉]³⁻-Clusters war eindeutig als ein Maximum der Differenzfourierkarte bestimmbar, wie Abbildung 7.33 zeigt.

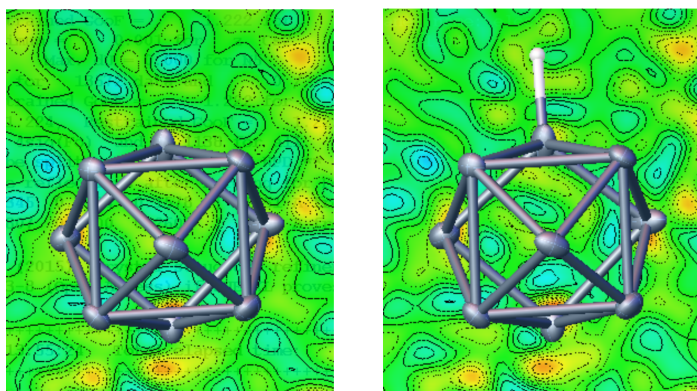


Abbildung 7.33 – Die Position des Wasserstoffatoms der anionischen Einheit [HGe₉]³⁻ kann als Maximum der Differenzfourierkarte bestimmt werden (links). Das Bild auf der rechten Seite zeigt die Optimierung der Karte, nachdem die Position des Max-Peaks mit einem Wasserstoff verfeinert wurde.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit setzt sich zusammen aus einem kristallographisch unabhängigen [Ge₉]-Cluster, drei Cäsiumatome, die jeweils von einem [18]Krone-6-Molekül chelatisiert sind, und fünf Ammoniakmoleküle. Alle Atome der asymmetrischen Einheit befinden sich auf allgemeiner Lage (4e).

Die anionische Einheit der Verbindung ist ein einfach protonierter [Ge₉]⁴⁻-Cluster, der in Abbildung 7.34 gezeigt ist. Die Struktur des [HGe₉]³⁻-Clusters entspricht der eines einfach überkappten quadratisches Antiprismas mit angenäherter C_{4v}-Symmetrie (Tabelle 7.26). Aufgrund der Raumgruppensymmetrie aber besitzt der Cluster die kristallographische Punktgruppe C₁. Die Ge-Ge-Atomabstände innerhalb des Clusters liegen mit 2.446(4) - 2.8112(19) Å im typischen Bereich für Ge-Ge-Bindungslängen dieser Verbindungsklasse.^[153,154] Wie in den bereits diskutierten Verbindungen mit einfach protonierten Clustern [HE₉] (E = Si, Ge) hat die Protonierung auch hier direkte Auswirkung auf die Bindungslängen innerhalb der quadratischen Grundfläche. Die zwei Ge-Ge-Abstände mit dem Ge-Atom, an dem das Wasserstoffatom gebunden ist, sind mit $d((\text{H-Ge9})\text{-Ge6}) = 2.446(4) \text{ \AA}$ und $d((\text{H-Ge9})\text{-Ge8}) = 2.515(3) \text{ \AA}$ signifikant

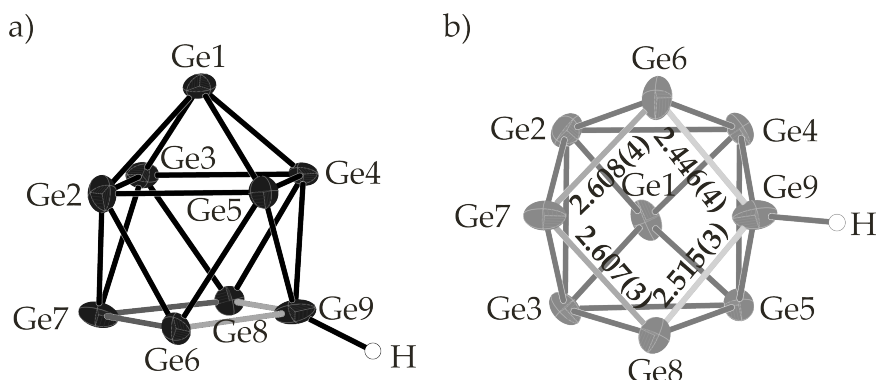


Abbildung 7.34 – Zwei unterschiedliche Ansichten der anionischen Einheit der Verbindung $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{HGe}_9] \cdot 5.3\text{NH}_3$ (rechts: um 90° gedreht); die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Tabelle 7.26 – Bindungslängen innerhalb des $[\text{HGe}_9]^{3-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zu Bestimmung der Clustersymmetrie; Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.34 entnommen werden.

A-A	$d / \text{\AA}$	A-A	$d / \text{\AA}$	A-A	$d / \text{\AA}$
Ge1-Ge2	2.560(2)	Ge2-Ge7	2.630(3)	Ge5-Ge6	2.698(3)
Ge1-Ge3	2.5960(18)	Ge3-Ge4	2.7919(19)	Ge5-Ge9	2.579(3)
Ge1-Ge4	2.5500(19)	Ge3-Ge7	2.650(2)	Ge6-Ge7	2.608(4)
Ge1-Ge5	2.581(2)	Ge3-Ge8	2.566(2)	Ge6-Ge9	2.446(4)
Ge2-Ge3	2.851(2)	Ge4-Ge5	2.8112(19)	Ge7-Ge8	2.607(3)
Ge2-Ge5	2.7829(19)	Ge4-Ge8	2.677(2)	Ge8-Ge9	2.515(3)
Ge2-Ge6	2.617(3)	Ge4-Ge9	2.569(3)	H-Ge9	1.76(17)

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [\AA]		3.382(5) > 2.7919(19); 2.7829(19)
h/e -Verhältnis		1.113
Diagonalenverhältnis d_1/d_2		1.123
Diederwinkel α [$^\circ$]		1.65

→ angenähert **C_{4v} -Symmetrie**

verkürzt. Die Ge-Ge-Atomabstände der gegenüberliegenden Seiten Ge6-Ge7 und Ge7-Ge8 sind mit Werten von 2.608(4) beziehungsweise 2.607(3) \AA etwas verlängert (Abbildung 7.34). Der H-Ge-Atomabstand beträgt 1.76(17) \AA und ist, verglichen mit Werten, die in den Literatur zu finden sind, deutlich verlängert (1.45(3) \AA).^[228]

Entsprechend der Ladung wird der $[\text{HGe}_9]^{4-}$ -Cluster durch drei $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Komplexe koordiniert, die jeweils η^3 -artig an Dreiecksflächen des Käfiganions binden. Die Cs-Ge-Abstände

liegen im Bereich von 3.6807(16) - 4.1440(18) Å. Wie bereits erwähnt, werden die drei Cäsiumkationen durch Kronenethermoleküle komplexiert. Aufgrund der Größe der Kationen sowie der koordinativen Wechselwirkung zum Anion sind die Cs⁺-Atome aus der Kronenetherebene ausgelenkt. Mit 1.4171(8) Å ist die Auslenkung aus der Ebene für Cs3 am geringsten, mit 1.4801(8) Å für Cs1 am stärksten. Die Cs-O-Abstände betragen zwischen 3.053(9) - 3.279(8) Å. Die Koordinationssphäre von Cs1 beziehungsweise Cs3 wird zusätzlich durch zwei, die von Cs2 durch drei Ammoniakmoleküle abgesättigt. Die Cs-N-Abstände liegen zwischen 3.528(12) und 4.216(19) Å. Abbildung 7.35 stellt einen Strukturausschnitt mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse dar.

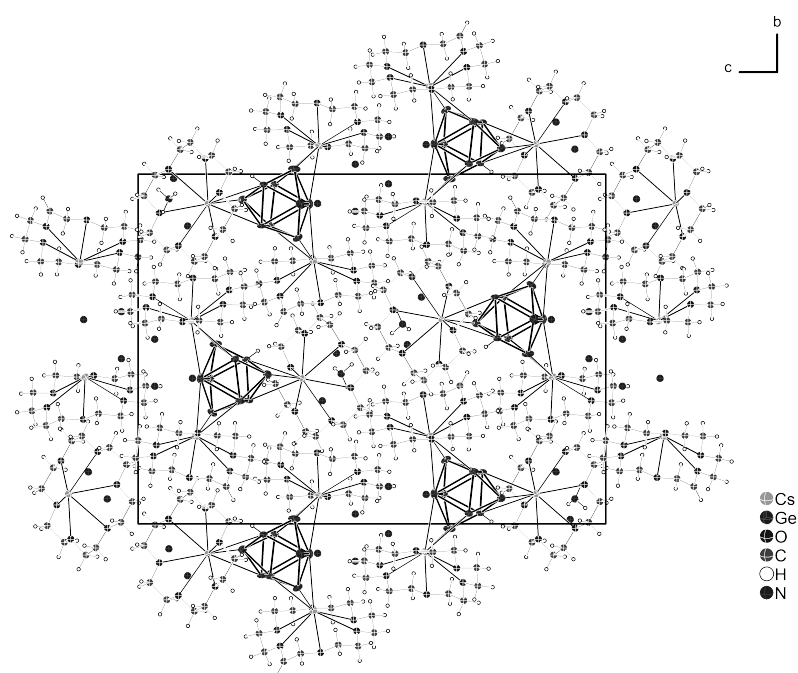


Abbildung 7.35 – Elementarzelle von $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_3[\text{HGe}_9] \cdot 5.3\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse; Die C- und O-Atome sind isotrop dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

7.3 Plumbide

7.3.1 Cs₄Pb₉ · 5 NH₃

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Kristalle der Verbindung Cs₄Pb₉ · 5 NH₃ konnten aus der Umsetzung von elementarem Cäsium (0.848 mmol, 0.11 g), Blei (0.389 g 1.878 mmol) und [18]Krone-6 (0.207 mmol, 0.055 g) in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Tabelle 7.27 zeigt eine Übersicht über die bei der Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung erhaltenen Daten.

Tabelle 7.27 – Kristallographische Daten zu Cs₄Pb₉ · 5 NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	Cs ₄ H ₁₅ N ₅ Pb ₉		
Formelmasse / g mol ⁻¹	2481.52	ρ / g cm ⁻³	5.623
Kristallfarbe, Kristallform	schwarz, Block	T / K	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.177 × 0.178 × 0.278	μ / mm ⁻¹	56.377
Kristallsystem	monoklin	gemessene Reflexe	29884
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	unabhängige Reflexe	5981
a / Å	9.8784(7)	2θ -Bereich / °	6.406 - 52.744
b / Å	15.4803(10)	Absorptionskorrektur	numerisch
c / Å	19.1757(11)	T_{min}, T_{max}	0.066, 0.209
α / °	90	R_{int}	9.21%
β / °	91.630(6)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	6.54%, 7.04%
γ / °	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	3.96%, 6.40%
V / Å ³	2931.2(3)	Parameter/Restraints	163/6
Z	4	GooF	0.987
Gerät	Gemini ultra (Mo)	Vollständigkeit / %	99.76
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	MoK α , 0.71073	Restelektronendichte / eÅ ⁻³	2.05/−1.91

Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden in geometrisch sinnvollen Positionen konstruiert. Für das Stickstoffatom N4 war ein ISOR-Restraint erforderlich.

Strukturbeschreibung

In der asymmetrischen Einheit enthalten sind ein [Pb₉]-Cluster, vier Cäsiumatome und fünf Ammoniakmoleküle, die allesamt auf allgemeiner Lage (4e) lokalisiert sind. Mit einem Diagonalenverhältnis $d_1/d_2 = 1.006$ und einem Diederwinkel α von 0.47° hat der vierfach negativ geladene [Pb₉]-Cluster einen nahezu ideal einfach überkappten quadratisch antiprismatischen Aufbau mit angenäherter C_{4v} -Symmetrie. In Tabelle 7.28 sind die geometrischen Parameter zur Strukturbestimmung aufgelistet. Aufgrund der Raumgruppensymmetrie kann für den Cluster

Tabelle 7.28 – Bindungslängen innerhalb des $[\text{Pb}_9]^{3-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zu Bestimmung der Clustersymmetrie; Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.36 entnommen werden.

A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$
Pb1-Pb2	3.0994(9)	Pb2-Pb7	3.1096(9)	Pb5-Pb6	3.0587(9)
Pb1-Pb3	3.0667(9)	Pb3-Pb4	3.3435(9)	Pb5-Pb9	3.1562(9)
Pb1-Pb4	3.0849(9)	Pb3-Pb7	3.1179(9)	Pb6-Pb7	3.0705(8)
Pb1-Pb5	3.0675(9)	Pb3-Pb8	3.0698(8)	Pb6-Pb9	3.0979(9)
Pb2-Pb3	3.3839(9)	Pb4-Pb5	3.3832(9)	Pb7-Pb8	3.1228(9)
Pb2-Pb5	3.3036(9)	Pb4-Pb8	3.1060(9)	Pb8-Pb9	3.0910(8)
Pb2-Pb6	3.0961(8)	Pb4-Pb9	3.0682(9)		

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]		4.3903(9) > 3.3036(9); 3.3435(9)
h/e -Verhältnis		1.149
Diagonalenverhältnis d_1/d_2		1.006
Diederwinkel α [°]		0.47

→ **angenähert C_{4v} -Symmetrie**

in der Solvatkristallstruktur die kristallographische Punktgruppensymmetrie C_1 bestimmt werden. Die Pb-Pb-Atomabstände betragen zwischen 3.0667(9) und 3.3839(9) Å. Sie liegen damit im typischen Längenbereich solcher Bindungen.^[51,210] Die koordinative Umgebung des $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Clusters wird relativ isotrop von zwölf Cäsiumkationen in Abständen zwischen 3.7849(12) und 4.8137(13) Å aufgebaut. Die Kationen koordinieren an Ecken, Kanten und Dreiecksflächen des Clusters. Abbildung 7.36 zeigt die Koordinationssphäre des $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Clusters in der hier diskutierten Verbindung $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 5 \text{NH}_3$ und in der Festkörperstruktur Cs_4Pb_9 . In letzterem treten insgesamt 16 direkte Anion-Kation-Kontakte auf. Aufgrund der Einlagerung von Ammoniak in die Kristallstruktur werden ein paar dieser Bindungen gebrochen, was eine Reduzierung der koordinierenden Kationen auf insgesamt 12 zur Folge hat.

Jedes der vier Cäsiumkationen wird trigonal von $[\text{Pb}_9]$ -Clustern umgeben. Die Koordinationssphäre wird durch ein bis vier Ammoniakmoleküle vervollständigt. Die Cs-N-Abstände liegen zwischen 3.200(15) und 3.539(14) Å.

Aufgrund der koordinativen Wechselwirkungen zwischen den $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Clustern und den Cäsiumkationen bauen sich Schichten auf, die parallel zur a, b -Ebene liegen (Abbildung 7.37). Zwischen den Schichten sind Ammoniakmoleküle lokalisiert.

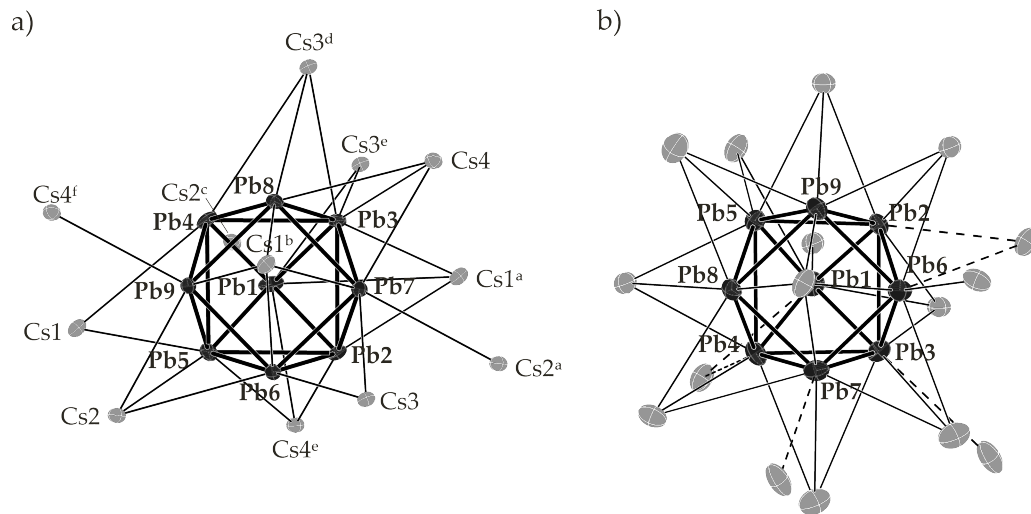


Abbildung 7.36 – Vergleich der kationischen Umgebungen der $[Pb_9]^{4-}$ -Cluster in a) $Cs_4Pb_9 \cdot 5 NH_3$ und b) Cs_4Pb_9 (ICSD: 240028); gestrichelte Linien zeigen die Kation-Anion-Bindungsbrüche durch die Einlagerung von Ammoniakmolekülen an; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

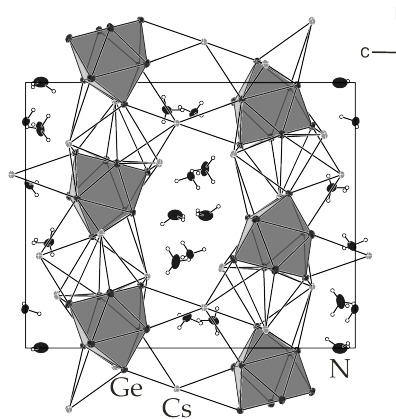


Abbildung 7.37 – Elementarzelle von $Cs_4Pb_9 \cdot 5 NH_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse; Anion-Kation-Wechselwirkungen führen zur Ausbildung von Schichten; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

7.4 Zusammenfassender Überblick

Somer, S. Gärtner und später auch F. Fendt konnten durch systematische Kristallisationsexperimente zeigen, dass der Zusatz von tert-Butanolat-Salzen bzw. Alkalihalogeniden eine schnellere und bessere Kristallisation reiner Ammoniakatverbindungen zur Folge hat.^[14,69,196] Dieser Ionen- bzw. Aussalzeffekt konnte auch für die Synthese neuer Silicid-Ammoniakate genutzt werden. Durch Zugabe von LiCl beziehungsweise NaCl konnten neue gemischt kationische Verbindungen wie $\text{Na}_{3.5}\text{K}_{0.5}\text{Si}_9 \cdot 14\text{NH}_3$, $\text{NaK}_3\text{Si}_9 \cdot 11\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_{2.25}\text{Li}_{0.45}\text{K}_{1.8}\text{Si}_9(\text{Cl})_{0.5} \cdot 4.8\text{NH}_3$ erhalten werden. Aufgrund des Kationenaushautes wurde die Löslichkeit der polyanionigen Salze herabgesetzt, was eine Reduzierung der Kristallisationszeit und die Erhöhung der Ausbeute bedingte. Im Fall von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_{2.25}\text{Li}_{0.45}\text{K}_{1.8}\text{Si}_9(\text{Cl})_{0.5} \cdot 4.8\text{NH}_3$ war zudem die Synthese einer Verbindung möglich, in der das Halogenid als zweite anionische Komponente in der Kristallstruktur enthalten ist. Vergleichbares konnte bereits T. Hamberger in der Verbindung $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$ beobachten.

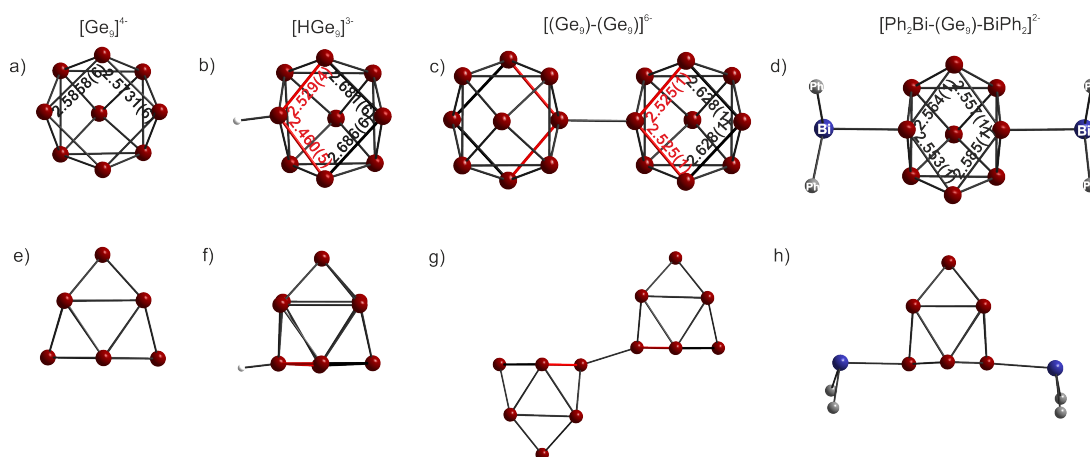


Abbildung 7.38 – Vergleich der unterschiedlichen Germanidcluster-Spezies (stellvertretend) mit Blick auf die quadratische Grundfläche und um 90° gedreht^[227]: (a, e) $[\text{Ge}_9]^{4-}$ in $[\text{K}-(2,2)\text{diaz}a-[18]\text{Krone-6}]\text{K}_3\text{Ge}_9 \cdot 2\text{en}$;^[49] (b, f) $[\text{HGe}_9]^{3-}$ in $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})][\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{HGe}_9] \cdot 4\text{NH}_3$; (d, g) $[(\text{Ge}_9-\text{Ge}_9)]^{6-}$ in $\text{Cs}_4[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[(\text{Ge}_9-\text{Ge}_9)] \cdot 6\text{en}$;^[46] (d, h) $[\text{Ph}_2\text{Bi}-(\text{Ge}_9)-\text{BiPh}_2]^{2-}$ in $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Ge}_9(\text{BiPh}_2)_2] \cdot \text{en}$.^[77]

Die Tatsache, dass neunatomige Tetrelidanionen in Lösung stark fluktuierend sind, ist für die Elemente Zinn und Blei seit langem bekannt.^[180] Dieses Verhalten konnte nun auch für die Silicidspezies $[\text{Si}_9]^{4-}$ unabhängig davon, dass in diesem Fall ein protonierter Cluster detektiert wurde, NMR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden, auch wenn die hohen Bindungsenergien der Si-Si-Bindung ($E_B = 222 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; zum Vergleich: $E_B(\text{Sn-Sn}) = 146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[105] lange Zeit ein Vorliegen starrer $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Cluster vermuten ließen. Die Kerneigenschaften des NMR-aktiven Germaniumisotops ^{73}Ge lassen bis dato keine NMR-spektroskopischen Untersuchun-

gen zu. Zintl-Anionen der Elemente Silicium und Germanium verhalten sich aber sehr ähnlich, weshalb angenommen werden kann, dass auch die Nonagermanid-Cluster in Lösung fluktuierend sind. *Rudolph et al.* haben zudem NMR-spektroskopische Messungen an $[\text{Sn}_{9-x}\text{Ge}_x]^{4-}$ -Clustern ($x = 1 - 8$) angestellt und konnten ebenfalls jeweils nur ein Singulettsignal im ^{119}Sn -Spektrum beobachten, was sie mit einem schnellen Austausch aller Atome auf der NMR-Zeitskala begründeten.^[213] Das fluktuierende Verhalten in Lösung ist demzufolge als eine intrinsische Eigenschaft der Nonatetreloid-Cluster der Gruppe 14 Elemente zu betrachten. Zusätzlich konnte, im Fall des protonierteren Clusters $[\text{HSi}_9]^{3-}$ -Clusters gezeigt werden, dass das Proton in Lösung über den gesamten Cluster austauscht.

Das Vorliegen protonierter $[\text{E}_9]$ -Cluster konnte auch in Festkörperverbindungen nachgewiesen werden. In Rahmen von Kristallisationsexperimenten konnten vier neue Verbindungen synthetisiert werden, die als anionische Einheit $[\text{HE}_9]$ -Cluster ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$) enthielten. Wie bereits erwähnt wird die ideale Gestalt des nackten $[\text{E}_9]^{4-}$ -Clusters, von dem sich jede Clusterspezies ableitet, am besten mit einem einfach überkappten quadratisches Antiprisma mit C_{4v} -Symmetrie beschrieben. Nach den Regeln von Wade lässt sich das Nonatetreloidtetraanion von einem *nido*-Cluster mit $2n + 2 = 22$ Clusterbindungselektronen ableiten. Eine Protonierung, eine Funktionalisierung durch einen oder zwei Liganden oder die oxidative Kopplung von n $[\text{E}_9]$ -Clustern, führt zu einer Verzerrung weg von der idealen C_{4v} -Symmetrie hin meist zur C_1 -Symmetrie. Insgesamt ändert sich aber die elektronische Struktur der Cluster nicht. Sie liegen nach wie vor als eine 22-Elektronen *nido*-Clusterspezies vor. Die Cluster unterscheiden sich nur im Grad der Verzerrung der quadratische Grundfläche (Abbildung 7.38). Protonierung oder Funktionalisierung durch einen Liganden verursacht eine Verlängerung und eine Verkürzung von jeweils zwei Ge-Ge-Bindungen (Abbildung 7.38 b, c, f, g). Sobald zwei Liganden an zwei gegenüberliegende Atome binden, erfährt die quadratische Grundfläche eine größere Kompression, was zu einer Verkürzung aller Ge-Ge-Bindungen führt, die dann als annähernd gleich betrachtet werden können (siehe dazu 7.38 d, h)).

Diese Verzerrung der Grundfläche kann in manchen bereits diskutierten Verbindungen mit $[\text{E}_9]^{2-/3-}$ -Clustern gefunden werden.^[57,63,154,195,199] Auch die erneute Strukturmessung der von *Sevov et al.* veröffentlichten Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3\text{Si}_9 \cdot 8\text{NH}_3$,^[37] liefert Hinweise darauf, dass es sich höchstwahrscheinlich eher um die protonierte als um die oxidierte Spezies handelt. Dies wird durch Abbildung 7.39 verdeutlicht. Der Cluster weist eine leichte Fehlordnung auf, die sich aufgrund der sehr guten Daten ($R_{\text{int}} = 4.71\%$; R_1, wR_2 (alle Reflexe) = $7.25\% / 10.71\%$; $\text{inf-}0.73 \text{ \AA} : 87.3\%$ completeness) gut beschreiben ließ. Das Wasserstoffatom war eindeutig als ein Maximum der Differenzfourierkarte bestimmbar. *Eichhorn et al.* konnten zeigen, dass der $[\text{Sn}_9]^{3-}$ -Cluster in der von *Corbett et al.* veröffentlichten Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3\text{Sn}_9 \cdot 1.5\text{en}$ ebenfalls protoniert und nicht oxidiert worden ist. Zwar konnte das Wasserstoffatom kristallographisch nicht lokalisiert werden, dennoch zeigen NMR-spektroskopische Untersuchungen

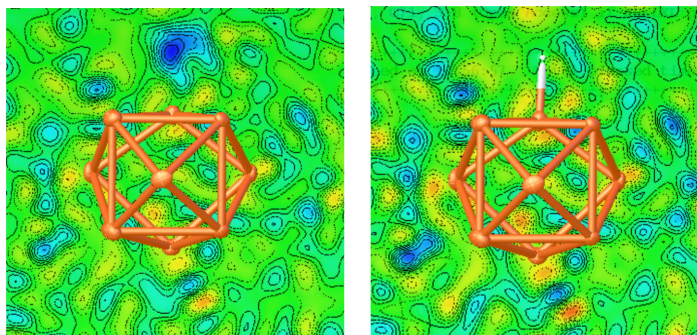


Abbildung 7.39 – Die Position des Wasserstoffatoms der anionischen Einheit $[\text{HSi}_9]^{3-}$ der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3\text{Si}_9 \cdot 8\text{NH}_3$ kann eindeutig als Maximum der Differenzfourierkarte bestimmt werden (links). Das Bild auf der rechten Seite zeigt die Optimierung der Karte, nachdem die Position des Max-Peaks mit einem Wasserstoff verfeinert wurde.

eindeutig, dass ein Proton an den Cluster gebunden ist. Die Lokalisierung von H-Atomen, vor allem bei Anwesenheit von Schweratomen wie Cäsium oder Zinn, gestaltet sich, auch mit den heutigen Messgeräten, immer noch als sehr schwierig, vor allem wenn keine zusätzliche Methode wie beispielsweise NMR-Spektroskopie zur Verfügung steht. Die Existenz der paramagnetischen Spezies $[\text{E}_9]^{3-}$ sowie von $[\text{E}_9]^{2-}$ kann nicht vollkommen ausgeschlossen werden, dennoch wurde zur damaligen Zeit eine Protonierung nicht in Betracht gezogen, wodurch womöglich manche $[\text{HE}_9]$ -Cluster unentdeckt blieben.

8 Nonatetrelid-Cluster als Liganden für Übergangsmetallkomplexe

Homoatomare neunatomige Poylanionen kombiniert mit Übergangsmetallkomplexen in geeigneten Lösungsmitteln wie flüssigem Ammoniak oder Ethylendiamin führen zu einer Vielzahl neuer Zintl-Derivate. Im Allgemeinen kann die Umsetzung von Übergangsmetallkomplexen mit $[E_9]$ -Clustern als Ligandenaustauschreaktion bzw. Salzmetathese verstanden werden.^[82,216,229,230] Abbildung 8.1 zeigt eine Übersicht über die Struktur motive, die bei Reaktionen aus $[E_9]$ -Clustern und Übergangsmetallkomplexen beobachtet werden können.

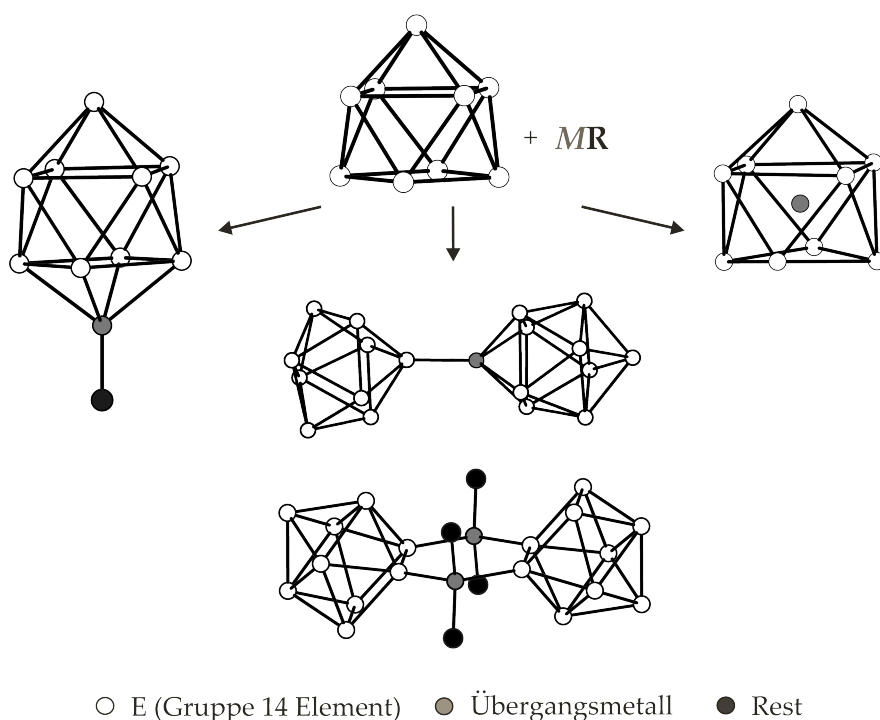


Abbildung 8.1 – Übersicht über die Struktur motive, die häufig bei Reaktionen von $[E_9]$ -Clustern und Übergangsmetallkomplexen ($M-R$) beobachtet werden können.

Für $[E_9]$ -Käfiganionen der Elemente Zinn und Blei konnte *Rudolph et al.* bereits 1983 mit Hilfe NMR-spektroskopischer Messungen zeigen, dass diese Cluster mit $Pt[PPh_3]_4$ eine Reaktion eingehen.^[231] *Eichhorn et al.* war es möglich, den ersten Übergangsmetall-Stannid-Komplex

$[K([2.2.2]crypt)_4(\eta^4-Sn_9)Cr(CO)_3]$ aus der Umsetzung von K_4Sn_9 und $MesCr(CO)_3$ in Anwesenheit von $[2.2.2]$ Kryptand in Toluol zu synthetisieren und erstmals auch kristallographisch zu charakterisieren^[230] Dem folgten weitere Kristallisationsstudien mit Gruppe 6 Übergangsmetallkomplexen der Form $LM(CO)_3$ ($L = Mes, CHT, Tol; M = Cr, Mo, W$) und neunatomigen Stannid- bzw. Plumbidclustern. In diesem Zusammenhang war die Isolierung und Cha-

Tabelle 8.1 – Auflistung ausgewählter Übergangsmetall-Tetrelid-Komplexe

Strukturmotiv	Verbindung
$[(\eta^4-E_9)ZnPh]^{3-}$	$[K([2.2.2]crypt)]_3[(\eta^4-Si_9)ZnPh] \cdot 2py^{[217]}$ $[K([2.2.2]crypt)]_3[(\eta^4-Ge_9)ZnPh] \cdot 2en \cdot tol^{[217]}$ $[K([2.2.2]crypt)]_3[(\eta^4-Sn_9)ZnPh] \cdot tol^{[217]}$ $[K([2.2.2]crypt)]_3[(\eta^4-Pb_9)ZnPh] \cdot 2en \cdot tol^{[217]}$
$[(\eta^4-E_9)CdPh]^{3-}$	$[K([2.2.2]crypt)]_3[(\eta^4-Sn_9)CdPh] \cdot 2en^{[232]}$ $[K([2.2.2]crypt)]_6[(\eta^4-Pb_9)CdPh]_2 \cdot 2en \cdot tol^{[232]}$
$[(\eta^4-E_9)Ir(COD)]^{3-}$	$[K([2.2.2]crypt)]_3[(\eta^4-Sn_9)Ir(COD)]^{[98]}$ $[K([2.2.2]crypt)]_3[(\eta^4-Sn_9)Ir(COD)] \cdot en \cdot tol^{[98]}$ $[K([2.2.2]crypt)]_3[(\eta^4-Sn_9)Ir(COD)] \cdot 2en^{[87]}$ $[K([2.2.2]crypt)]_3[(\eta^4-Pb_9)Ir(COD)] \cdot 2en^{[87]}$
$[(\eta^4-E_9)MNHC^{Dipp}]^{3-}$	$A_3[K([2.2.2]crypt)]_3[(\eta^4-Si_9)CuNHC^{Dipp}]_2 \cdot 26NH_3$ ($A = K, K/Rb, Rb$) ^[83] $[K([2.2.2]crypt)]_3[(\eta^4-Sn_9)MNHC^{Dipp}]_2 \cdot 23.5NH_3$ ($M = Cu, Ag, Au$) ^[82]
$[(\eta^4-E_9)M(\eta^1-E_9)]^{7-}$	$K_4[K([2.2.2]crypt)]_3[(\eta^4-Ge_9)Cu(\eta^1-Ge_9)] \cdot 21NH_3^{[229,233]}$ $K_3[K([2.2.2]crypt)]_4[(\eta^4-Sn_9)Ag(\eta^1-Sn_9)] \cdot 23NH_3^{[82]}$
$[(\eta^4-E_9)M-M(\eta^4-E_9)]^{6-}$	$K_2[K([2.2.2]crypt)]_4[(\eta^4-Ge_9)Zn-Zn(\eta^4-Ge_9)] \cdot 26NH_3^{[234]}$ $[K([2.2.2]crypt)]_6[(\eta^4-Pb_9)Cd-Cd(\eta^4-Pb_9)] \cdot 2en^{[235]}$
$\frac{1}{\infty}[M(E_9)]^{2-}$	$[K([2.2.2]crypt)]_2[Hg(\eta^1:\eta^1-Ge_9)] \cdot 2en^{[236]}$ $[K([2.2.2]crypt)]_2[Hg(\eta^1:\eta^1-Ge_9)] \cdot dmf^{[197]}$ $[K([2.2.2]crypt)]_2[Zn(\eta^4:\eta^1-Ge_9)] \cdot 0.9en^{[234]}$ $[Rb([2.2.2]crypt)]_2[Zn(\eta^4:\eta^1-Ge_9)] \cdot 1.2en^{[234]}$

akterisierung einer Reihe neuer Komplexanionen mit der allgemeinen Zusammensetzung $[(\eta^4-E_9)M(CO)_3]^{4-}$ möglich.^[79,81,85,230,237] Der Cluster liegt dabei meist als eine 22-Gerüstelektronen *nido*-Spezies vor, dessen quadratische Grundfläche von einem Übergangsmetall-Fragment überkappt wird. Die quadratische Grundfläche des Zintl-Anions $[E_9]$ ist dabei als ein 6-Elektronen-Donor-Ligand, isolobal zu Benzol oder dem Cyclopentadienyl-Anion, zu betrachten.^[216,217,230,238] In den folgenden Jahren war die Synthese und Charakterisierung weiterer Komplexe möglich,

deren anionische Einheit sich aus einem Nonatetrelid-Cluster mit einem überkappenden, zur $M(\text{CO})_3$ -Einheit ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) isolobalen, Übergangsmetall-Fragment zusammensetzt. Beispiele für diese Komplexanionen sind $[(\eta^4\text{-E}_9)\text{MPh}]^{3-}$ ($M = \text{Zn}$ für $E = \text{Si} - \text{Pb}$; $M = \text{Cd}$ für $E = \text{Sn}, \text{Pb}$),^[217,232] $[(\eta^4\text{-E}_9)\text{Ir}(\text{COD})]^{3-}$ ($E = \text{Sn}, \text{Pb}$),^[87,98] oder auch $[(\eta^4\text{-E}_9)\text{MNHC}^{\text{Dipp}}]^{3-}$ ($M = \text{Cu}$ für $E = \text{Si}$; $M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ für $E = \text{Sn}$; Dipp: Diisopropylphenyl).^[82,83] In Tabelle 8.1 sind einige solcher Reaktionsprodukte zusammengefasst.

Während des Lösungsprozesses ist es möglich, dass die Übergangsmetallkomplexe ihre organischen Liganden nicht nur teilweise, sondern vollständig abspalten. Aus der Umsetzung mit Zintl-Phasen ist dann die Ausbildung M -verbrückter $[\text{E}_9]$ -Dimere / Ketten oder intermetalloider Verbindungen der Form $[\text{M}@\text{E}_x]^{y-}$ möglich (Abbildung 8.1). Repräsentative Vertreter für ersteres sind in Tabelle 8.1 gelistet. Daneben sind auch Übergangsmetallderivate bekannt, die als anionische Einheit Komplexanionen wie $[\text{Au}_3(\eta^3\text{-Ge}_9)_2]^{5-}$ oder $[(\text{Ni}(\text{CO})_2)_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$ enthalten, wobei die Cluster bei ersterem durch ein Au_3 -Dreieck, bei letzterem durch $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Fragmente zweifach verbrückt werden.^[89,239]

Im Fall der endohedralen Tetrelid-Cluster ist eine Vielzahl an Verbindungen bekannt.^[13] Beispiele dafür sind $[\text{Cu}@\text{E}_9]^{3-}$ ($E = \text{Sn}, \text{Pb}$),^[69,97] $[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]^{3-}$,^[240] $[\text{M}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$)^[241,242] und $[\text{M}@\text{E}_{12}]^{n-}$ ($M = \text{Ir}$ für $E = \text{Sn}$ ($n = 3$); $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Rh}$ für $E = \text{Pb}$ ($n = 2$); $M = \text{Au}$ für $E = \text{Pb}$ ($n = 3$)).^[98–100,243] Die zehnatomige Spezies ist zweifach überkappt quadratisch antiprismatisch aufgebaut, die $[\text{E}_{12}]$ -Cluster weisen eine ikosaedrische Struktur auf. Nach den Regeln von Wade liegen in beiden Fällen *closo*-Cluster vor.^[174–176] Ein Sonderfall stellen die beiden Komplexanionen $[\text{M}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$) dar. Die Cluster weisen einen pentagonalprismatischen Aufbau mit D_{5h} -Symmetrie auf. Sie sind die ersten nicht-deltaetrischen Zintl-Anionen und lassen sich nicht mit den Wade'schen Regeln beschreiben.^[241,242]

Im Rahmen eigener systematischer Kristallisationsexperimente wurde versucht Zintl-Phasen der Elemente Silicium, Germanium, Zinn und Blei mit Übergangsmetallkomplexen in flüssigem Ammoniak umzusetzen. Ein Überblick über die verwendeten Übergangsmetallkomplexe liefert Tabelle 5.2.

8.1 Silicide

8.1.1 NMR-spektroskopische Studien zum Lösungsverhalten von Polysiliciden in Anwesenheit von Übergangsmetallkomplexen in flüssigem Ammoniak

Im Rahmen der Kooperation mit dem Arbeitskreis Gschwind wurden zudem NMR-spektroskopische Studien zu Umwandlungsprozessen von Polysiliciden in Anwesenheit verschiedener Übergangsmetallkomplexe angestellt. Hierzu wurden drei Übergangsmetallkomplexe mit Gruppe 10 Elementen mit Oxidationsstufe 0, um mögliche Redoxreaktionen zu vermeiden, eingesetzt: $[PPh_3]_2Ni(CO)_2$, $Pd(dba)_2$ und $Pt(dba)_3$. Für den Nickelkomplex $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2$ war die Umsetzung mit Polysiliciden in flüssigem Ammoniak bereits erfolgreich. *Gärtner* und *Hamberger* konnten zwei Verbindungen mit analogem Strukturmotiv $[(Ni(CO)_2)_2(\mu-Si_9)]^{8-}$ isolieren und kristallographisch charakterisieren.^[14,134,239,244] Zusätzlich dazu wurde auch die Organocadmiumverbindung $CdPh_2$ eingesetzt.

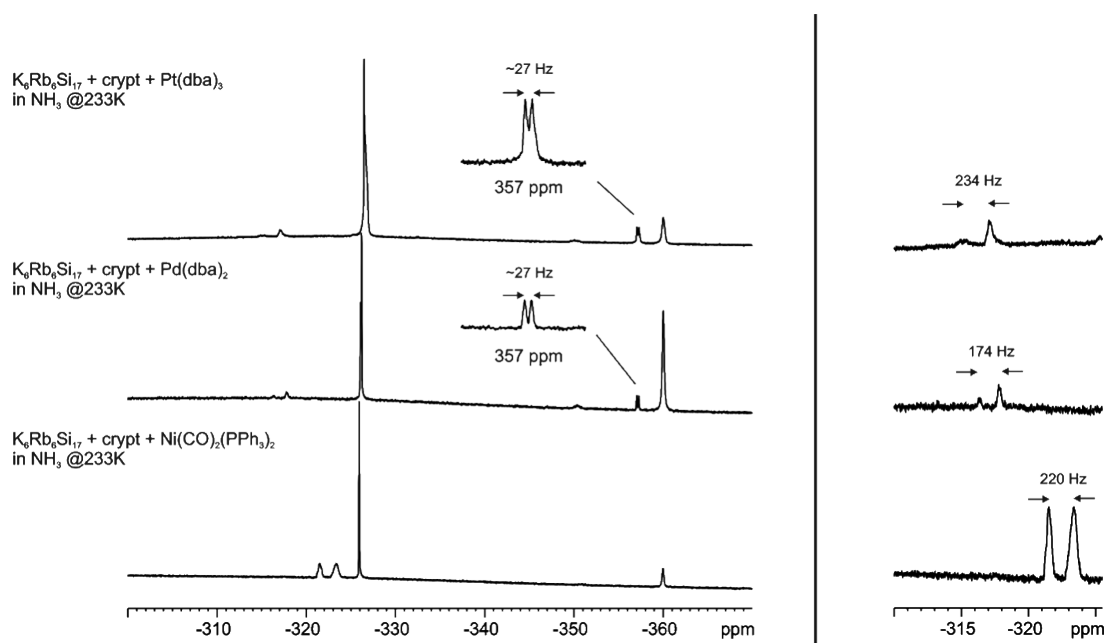


Abbildung 8.2 – ^{29}Si -NMR-Spektren von $K_6Rb_6(^{29}Si)_{17}$, [2.2.2]Kryptand und dem entsprechenden Übergangsmetallkomplex in flüssigem Ammoniak.

Im NMR-Röhrchen wurde eine zu 100% mit ^{29}Si angereicherte Festkörperphase $K_6Rb_6Si_{17}$ (0.0125 g, 0.0102 mmol), [2.2.2]Kryptand und der entsprechende Übergangsmetallkomplex im Verhältnis (1:2:1) vorgelegt, flüssiges Ammoniak direkt in das Röhrchen kondensiert und diese unter Ammoniak-Druck, gemäß Abschnitt 2.3, abgeschmolzen. In den Abbildungen 8.2 und 8.3 sind die entsprechenden ^{29}Si -NMR-Spektren gezeigt. *F. Hastreiter* führte die NMR-Messungen

und deren Auswertung durch und fertigte die Abbildungen an. Mein Beitrag lag in der Probenpräparation.

Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -358.5$ ppm konnte der protonierten Silicidspezies $[\text{HSi}_9]^{3-}$, siehe Abschnitt 7.1.5, das Signal bei circa -320 ppm dem hochgeladenen $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Cluster zugeordnet werden.^[70] Die zusätzlichen Signale, ausgenommen das Dublett-Signal bei circa -358 ppm, treten nur in Anwesenheit von Übergangsmetallkomplexen auf. Bis dato war die Zuordnung dieser Signale nicht möglich. Da ausschließlich Singulets vorliegen, lassen sich keine Aussagen zur Umgebung des entsprechenden Siliciumatoms/-atome treffen. Demnach könnten die Signale von Übergangsmetall-Tetrelid-Komplexen, von protonierten Silicium-Spezies oder von Zersetzungsprodukten stammen.

$\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ (100%) + crypt + CdPh_2 @233K

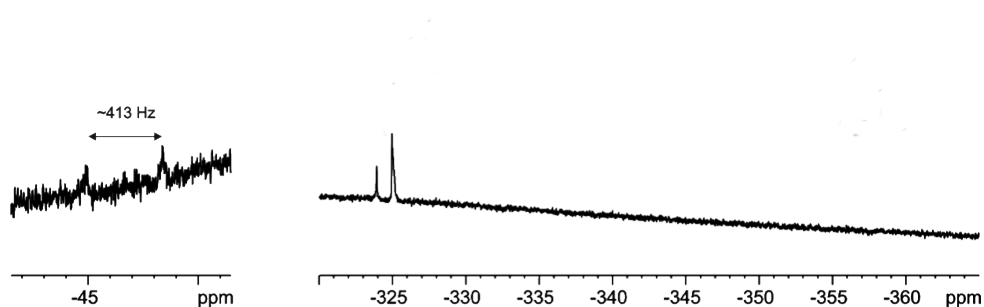


Abbildung 8.3 – ^{29}Si -NMR-Spektren von $\text{K}_6\text{Rb}_6(^{29}\text{Si})_{17}$, [2.2.2]Kryptand und CdPh_2 in flüssigem Ammoniak.

8.2 Germanide

8.2.1 [Rb([2.2.2]crypt)]₃[(η^4 -Ge₉)ZnPh] · 10 NH₃

Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung

Die Verbindung [Rb([2.2.2]crypt)]₃[(η^4 -Ge₉)ZnPh] · 10 NH₃ konnte aus der Umsetzung von Rb₁₂Si₁₇ (0.050 g, 0.022 mmol), [18]Krone-6 (0.009 g, 0.033 mmol), [2.2.2]Kryptand (0.021 g, 0.055 mmol) und ZnPh₂ (0.005 g, 0.022 mmol) in flüssigem Ammoniak in Form oranger Kristalle erhalten werden. Die während der Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung erhaltenen Daten können aus Tabelle 8.2 entnommen werden.

Tabelle 8.2 – Kristallographische Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)]₃[(η^4 -Ge₉)ZnPh] · 10 NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₆₀ H _{141.5} Ge ₉ N _{15.5} O ₁₈ Rb ₃ Zn		
Formelmasse / g mol ⁻¹	2343.47	ρ / g cm ⁻³	1.620
Kristallfarbe, Kristallform	orange, Platte	T / K	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.043 × 0.108 × 0.174	μ / mm ⁻¹	5.747
Kristallsystem	triklin	gemessene Reflexe	35686
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	unabhängige Reflexe	16731
a / Å	13.5784(3)	2Θ -Bereich / °	7.216 - 133.202
b / Å	16.1152(4)	Absorptionskorrektur	numerisch
c / Å	16.0946(2)	T_{min}, T_{max}	0.563, 1.000
α / °	92.237(2)	R_{int}	6.17%
β / °	99.326(2)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	5.60%, 14.31%
γ / °	113.161(2)	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	7.45%, 15.84%
V / Å ³	4804.1(2)	Parameter/Restraints	998/6
Z	2	Goof	1.047
Gerät	SuperNova (Cu)	Vollständigkeit / %	98.56
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	CuK α , 1.54184	Restelektronendichte / e Å ⁻³	2.09 / -0.86

Die Wasserstoffatome der Chelatmittel wurden mit dem AFIX23-Befehl, die des Phenylrings mit dem AFIX43-Befehl festgesetzt. N12 und N14-N16 zeigen eine Lagefehlordnung, die durch das Einführen von Split-Positionen gut beschrieben werden konnte. Die Splitpositionen von N16 wurden aufgrund stark unterschiedlicher Auslenkungsparameter mit einem EADP-Constraint versehen und anschließend verfeinert. Auf die geometrische Konstruktion der Positionen der Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurde verzichtet, da sich keine Hinweise auf deren Lage aus der Differenzfourierkarte entnehmen ließen.

Strukturbeschreibung

In Abbildung 8.4 ist die Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_3[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{ZnPh}] \cdot 10 \text{NH}_3$ gezeigt, die gleichzeitig der asymmetrischen Einheit entspricht. Alle Atome der asymmetrischen Einheit befinden sich auf allgemeiner Lage ($2i$).

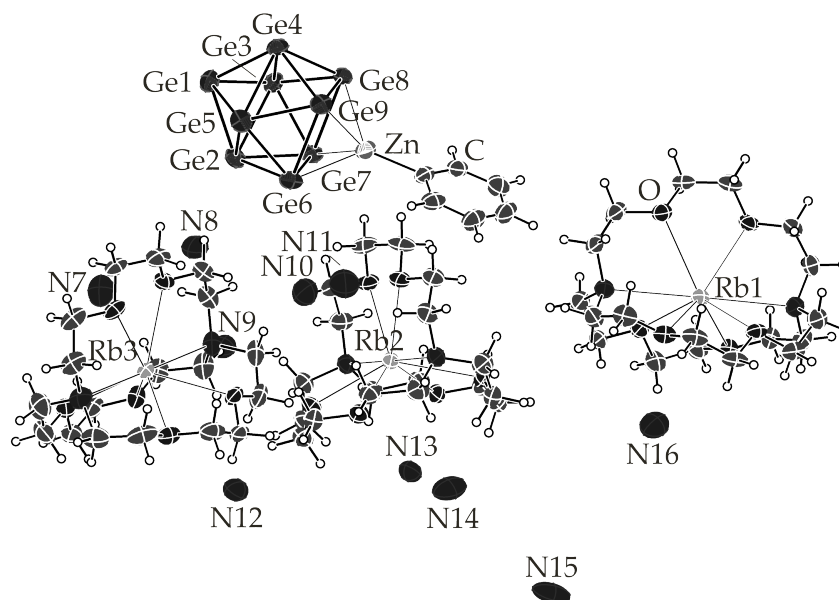


Abbildung 8.4 – Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_3[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{ZnPh}] \cdot 10 \text{NH}_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die anionische Komponente wird repräsentiert von einer $[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{ZnPh}]^{3-}$ -Einheit, die sich aus einem vierfach negativ geladenen $[\text{Ge}_9]$ -Cluster und einem Monophenyl-Zink-Fragment zusammensetzt. Der Germanid-Cluster koordiniert dabei η^4 -artig an das formal positiv geladene Zinkatom. Die anionische Einheit ist analog zu jener in der von *Sevov et al.* 2006 veröffentlichten Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{ZnPh}] \cdot 2\text{en} \cdot \text{tol}$.^[217] Tabelle 8.3 zeigt eine Übersicht über die Ge-Ge-Atomabstände innerhalb des Clusters. Die Ge-Ge-Bindungslängen variieren zwischen 2.5372(11) und 2.8576(11) Å und stimmen mit bereits diskutierten Ge-Ge-Bindungslängen für diese Verbindungsklasse gut überein.^[217,238] Aufgrund der koordinativen Wechselwirkung zum Zinkatom sind die Ge-Ge-Atomabstände der quadratischen Grundfläche (Ge6-Ge7, Ge6-Ge9, Ge7-Ge8, Ge8-Ge9) signifikant verlängert. Diese liegen im Bereich zwischen 2.7752(12) und 2.8182(10) Å. Betrachtet man ausschließlich das Nonagermanidtetraanion, dann liegt, nach den Regeln von Wade, ein 22-Elektronen ($2n + 2$) *nido*-Cluster vor, dessen Struktur sich von einem einfach überkappten quadratischen Antiprisma mit annähernd C_{4v} -Symmetrie ableiten lässt (Tabelle 8.3).

Unter Berücksichtigung des Monophenyl-Zink-Fragments, handelt es sich bei dem Komplexanion

Tabelle 8.3 – Bindungslängen innerhalb des $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zur Bestimmung der Clustersymmetrie. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 8.4 entnommen werden.

A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$
Ge1-Ge2	2.5677(12)	Ge2-Ge7	2.5542(12)	Ge5-Ge6	2.5782(12)
Ge1-Ge3	2.5598(12)	Ge3-Ge4	2.8411(11)	Ge5-Ge9	2.5599(12)
Ge1-Ge4	2.5806(12)	Ge3-Ge7	2.5518(10)	Ge6-Ge7	2.7752(12)
Ge1-Ge5	2.6022(12)	Ge3-Ge8	2.5269(11)	Ge6-Ge9	2.7596(11)
Ge2-Ge3	2.8576(11)	Ge4-Ge5	2.7744(11)	Ge7-Ge8	2.8182(10)
Ge2-Ge5	2.8160(12)	Ge4-Ge8	2.5785(11)	Ge8-Ge9	2.7782(11)
Ge2-Ge6	2.5372(11)	Ge4-Ge9	2.5568(11)		

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]		3.9257(10) > 2.8576(11); 2.7744(11)
h/e -Verhältnis		1.204
Diagonalenverhältnis d_1/d_2		1.005
Diederwinkel α [°]		0.2

→ **angenähert C_{4v} -Symmetrie**

$[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{ZnPh}]^{3-}$ - um eine *closo*-Spezies, wie im Folgenden gezeigt wird:^[174-176]

$$\begin{array}{rclcl}
 9 & \times & 4 & \text{VE (Ge)} & = & 36 \text{ e}^- \\
 1 & \times & 11 & \text{VE (Zn)} & = & 11 \text{ e}^- \\
 1 & \times & 2 & \text{DE (Phenyl-Fragment)} & = & 2 \text{ e}^- \\
 3 \text{ e}^- & & & \text{(Ladung)} & = & 3 \text{ e}^- \\
 & & & & & \hline
 & & & & & \sum 52 \text{ e}^- \\
 - 9 & \times & 2 & \text{N (Ge)} & = & - 18 \text{ e}^- \\
 - 1 & \times & 12 & \text{N (Zn)} & = & - 12 \text{ e}^- \\
 & & & & & \hline
 & & & & & \sum 22 \text{ e}^-
 \end{array}$$

Dem Cluster stehen insgesamt 52 Elektronen zur Verfügung. Die Gesamtelektronenzahl setzt sich zusammen aus den Valenzelektronen (VE) der Gerüstatome (Ge und Zn), den Donorelektronen (DE) des Phenylrings sowie aus der Ladung. Nach Substraktion der Nichtgerüsteelektronen (N) der Gerüstatome (pro Hauptgruppenelement 2 e^- ; pro Nebengruppenelement 12 e^-) ergeben

sich 22 Gerüstelektronen (GE) beziehungsweise 11 Gerüstelektronenpaare:

$$2 \cdot (n + x) = 22$$

$$2 \cdot (10 + x) = 22$$

$$x = 1$$

$$\rightarrow 2 \cdot (n + 1)$$

Die Struktur des Clusters lässt sich beschreiben mit einem zweifach überkappten quadratischen Antiprisma. Dies steht in Übereinstimmung mit der Struktur, die man für einen *closo*-Cluster mit 10 Gerüstatomen erwarten würde.^[217] Die Ge-Zn-Abstände betragen zwischen 2.5668(11) Å und 2.5939(13) Å, der Zn-Ph-Abstand 2.011(7) Å.

Die Ladungskompensation erfolgt durch drei $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Komplexe. Die nahezu sphärische Struktur der Komplexe bedingt im Allgemeinen, dass direkte Anion-Kation-Kontakte unterdrückt werden. Die Koordinationssphäre der Rubidiumkationen wird durch einem bis zwei Ammoniakmoleküle vervollständigt. Die Rb-O-Abstände betragen zwischen 2.848(4) und 2.937(5) Å, die Rb-N-Abstände zwischen 3.007(6) und 4.321(15) Å. Abbildung 8.5 zeigt ein Strukturaus-

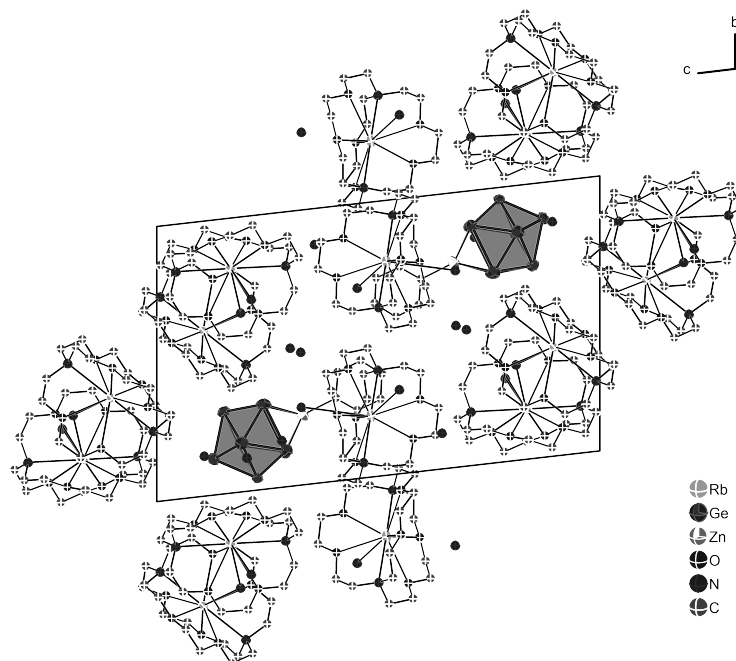


Abbildung 8.5 – Elementarzelle von $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_3[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{ZnPh}] \cdot 10 \text{NH}_3$ mit Blick auf die kristallographische a -Achse; Die C-, O- und N-Atome sind isotrop dargestellt; Die Wasserstoffatome sind übersichtshalber nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

schnitt der Verbindung $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{ZnPh}] \cdot 10 \text{ NH}_3$. Aufgrund fehlender Anion-Kation-Wechselwirkungen können sowohl die $[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{ZnPh}]^{3-}$ -Einheiten als auch die Kation-Kryptand-Komplexe $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]^+$ als isolierte Einheiten betrachtet werden.

8.2.2 $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_4\text{K}_{1.54}\text{Rb}_{0.46}[(\eta^3\text{-Ge}_9)\text{Cd}(\eta^3\text{-Ge}_9)] \cdot 18 \text{ NH}_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_4\text{K}_{1.54}\text{Rb}_{0.46}[(\eta^3\text{-Ge}_9)\text{Cd}(\eta^3\text{-Ge}_9)] \cdot 18 \text{ NH}_3$ konnte durch Extraktion der ternären Festkörperverbindung $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Ge}_{17}$ (0.050 g, 0.025 mmol) in Anwesenheit von [18]Krone-6 (0.001 g, 0.038 mmol), [2.2.2]Kryptand (0.024 g, 0.063 mmol) und Diphenylcadmium CdPh_2 (0.007 g, 0.025 mmol) in flüssigem Ammoniak dargestellt werden. Tabelle 8.4 liefert eine Übersicht über die bei der Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung erhaltenen Daten.

Tabelle 8.4 – Kristallographische Daten zu $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_4\text{K}_{1.54}\text{Rb}_{0.46}[(\eta^3\text{-Ge}_9)\text{Cd}(\eta^3\text{-Ge}_9)] \cdot 18 \text{ NH}_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{99}\text{Cd}_{0.5}\text{Ge}_9$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.713
	$\text{K}_{2.77}\text{N}_{13}\text{O}_{12}\text{Rb}_{0.23}$	T / K	123(2)
Formelmasse / g mol^{-1}	1747.92	Kristallgröße [mm]	$0.066 \times 0.13 \times 0.2$
Kristallfarbe, Kristallform	rot, Block	μ / mm^{-1}	4.533
Kristallsystem	triklin	gemessene Reflexe	69136
Raumgruppe	$P \bar{1}$ (Nr. 2)	unabhängige Reflexe	22507
$a / \text{Å}$	12.0615(4)	2Θ -Bereich / °	6.014 - 65.024
$b / \text{Å}$	15.6164(4)	Absorptionskorrektur	numerisch
$c / \text{Å}$	19.6815(6)	$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.653, 0.864
$\alpha / ^\circ$	76.068(2)	R_{int}	5.69%
$\beta / ^\circ$	72.696(3)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	8.12%, 9.29%
$\gamma / ^\circ$	77.094(2)	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	4.31%, 8.15%
$V / \text{Å}^3$	3388.88(19)	Parameter/Restraints	759/54
Z	2	GooF	1.035
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.83
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	MoK $_{\alpha}$, 0.71073	Restelektronendichte / e Å^{-3}	1.06/−0.66

Zur Darstellung der Verbindung wurde eine gemischt kationische Festkörperverbindung verwendet, aufgrund dessen wurden die Atompositionen auf Mischbesetzung untersucht. Die Kationen, die durch [2.2.2]Kryptand-Moleküle komplexiert sind, sind mit Kalium besetzt. Eine geringe Beteiligung von Rubidium an der Mischbesetzung ist aber nicht auszuschließen. Das ligandenfreie Kation liegt mischbesetzt vor ($\text{K} : \text{Rb} = 0.768(3) : 0.232(3)$). Das Kation wurde durch

Einführung des EXYZ-Constraints verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle N1-N4 sowie die der Chelatmittel wurden mit dem AFIX137-Befehl beziehungsweise AFIX23-Befehl festgesetzt. Der Nonagermanid-Cluster zeigt eine leichte Lagefehlordnung (0.9788(5) : 0.0212(5)). Die Atompositionen wurden gesplittet und die geringere Komponente unter Verwendung von SIMU-Restraints verfeinert. Bei der Strukturdiskussion wird ausschließlich auf die Hauptkomponente Bezug genommen. Die Splitpositionen von N16 wurden aufgrund stark unterschiedlicher Auslenkungsparameter mit einem EADP-Constraint festgesetzt. Auf die geometrische Konstruktion der Positionen der Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurde verzichtet, da aufgrund mangelnder Kation-NH₃-Kontakte keine Vorzugsrichtung erkennbar war.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung setzt sich zusammen aus einem [Ge₉]-Cluster, einem Cadmiumatom, drei Kationen, von denen zwei durch [2.2.2]Kryptand komplexiert sind, und neun Ammoniakmoleküle. Bis auf das Cadmiumatom, das sich auf einer speziellen Lage befindet (*1h* : Inversionszentrum), sind alle restlichen Atome auf allgemeiner Lage (*2i*) lokalisiert. Durch Anwendung entsprechender Symmetrieoperationen wird die Formeleinheit zu $[K([2.2.2]crypt)]_4 K_{1.54} Rb_{0.46} [(\eta^3-Ge_9)Cd(\eta^3-Ge_9)] \cdot 18 NH_3$ generiert (Abbildung 8.6).

Die anionische Einheit der Verbindung wird durch $[(\eta^3-Ge_9)Cd(\eta^3-Ge_9)]^{6-}$ repräsentiert. Die sechsfach negative Ladung stammt von zwei [Ge₉]⁴⁻-Käfigen sowie einem Cd²⁺. Das Cadmiumatom verbrückt die zwei Germanidcluster zu einem homoleptischen Komplex. Durch die Koordination an jeweils zwei Dreiecksflächen der Cluster ergibt sich für Cd²⁺ eine Koordinationszahl von sechs. Die gleiche Koordinationsumgebung eines Cadmiumatoms tritt in der Verbindung [Si(SiMe₃)₃]₆Ge₁₈M (M = Zn, Cd, Hg) auf, die von *Schnepf et al.* synthetisiert werden konnte.^[245]

Die Ge-Cd-Bindungslängen betragen zwischen 2.8293(3) und 3.1720(4) Å und liegen damit im typischen Bereich für Ge-Cd-Bindungslängen.^[245] Der Ge3-Cd1-Ge4-Bindungswinkel beträgt 53.729(12)°, der Ge3-Cd1-Ge8-Winkel 55.525(12)° und der Ge4-Cd1-Ge8-Winkel 52.005(12)°. Die Bindungswinkel sind signifikant kleiner als die in der ähnlichen Verbindung [Si(SiMe₃)₃]₆Ge₁₈Cd (Ge-Cd-Ge-Bindungswinkel: 61.813(9)°).^[245]

Die Ge-Ge-Atomabstände innerhalb des Käfiganions sind in Tabelle 8.5 aufgelistet. Aufgrund der Wechselwirkung zum Cadmiumatom sind die Ge-Ge-Atomabstände innerhalb der entsprechenden Dreiecksfläche (Ge3-Ge4, Ge3-Ge8, Ge4-Ge8) signifikant verlängert. Die Gestalt des Clusters entspricht einem dreifach überkappten trigonalem Prisma mit angenäherter *D_{3h}*-Symmetrie (Tabelle 8.6). Aufgrund der Raumgruppensymmetrie entspricht *C₁* der kristallographischen Punktgruppensymmetrie des Clusters. Die Koordinationssphäre des [Ge₉]-Clusters wird durch das ligandenfreie K/Rb1-Kation in Abständen zwischen 2.8293(3) und 3.1720(4) Å abgesättigt. Die koor-

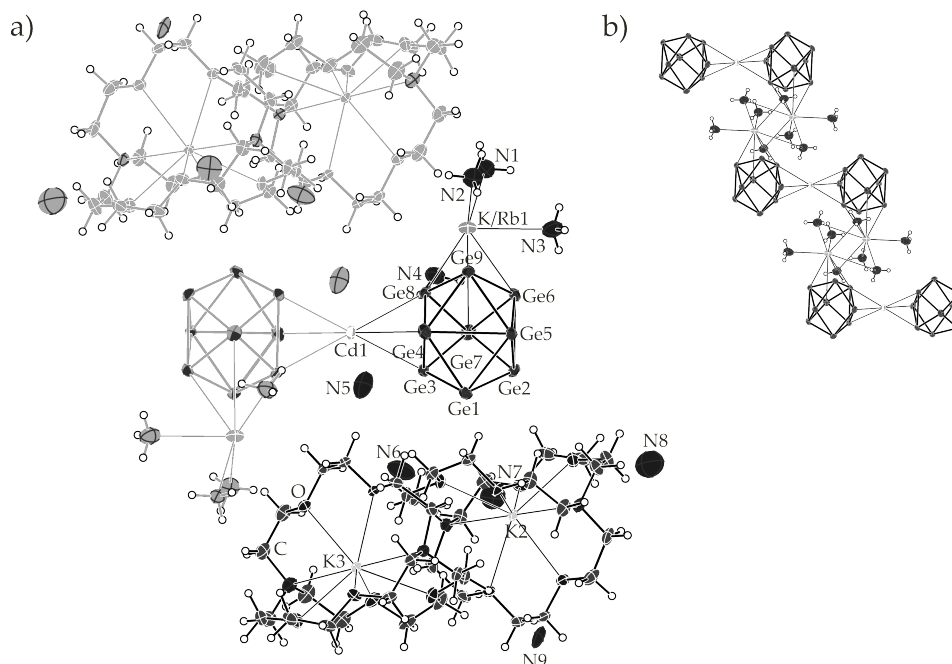


Abbildung 8.6 – Formeleinheit von $[K([2.2.2]crypt)]_4K_{1.54}Rb_{0.46}[(\eta^3-Ge_9)Cd(\eta^3-Ge_9)] \cdot 18 NH_3$ (a); Die hellgrau-markierten Moleküle/Atome sind symmetriegeneriert; gesplittete Ge-Atome sind übersichtshalber nicht gezeigt; b) Anion-Kation-Wechselwirkungen führen zur Ausbildung eindimensionaler Ketten; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

dinative Umgebung des Kations wiederum wird von sechs Ammoniakmolekülen aufgebaut, von denen vier mit einem weiteren K/Rb-Kation geteilt werden. Dadurch bilden sich, zusammen mit den homoleptischen $[Ge_9]-Cd-[Ge_9]$ -Komplex, eindimensionale Ketten aus (Abbildung 8.6 b)). Die anderen beiden Kaliumkationen werden durch $[2.2.2]$ Kryptand-Moleküle komplexiert und weisen dadurch keine direkten Anion-Kation- oder Alkalimetall- NH_3 -Kontakte auf.

Ein Strukturausschnitt der Verbindung ist in Abbildung 8.7 gezeigt. Die eindimensionalen Stränge aus homoleptischen $[Ge_9]-Cd-[Ge_9]$ -Komplex und den zweikernigen $[(K/Rb)_2(NH_3)_6]^+$ -Einheiten verlaufen parallel zur kristallographischen a -Achse. Die $[K([2.2.2]crypt)]^+$ -Komplexe sowie das Kristallammoniak sind um die Ketten herum lokalisiert.

Tabelle 8.5 – Bindungslängen innerhalb des $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zur Beurteilung der Clustersymmetrie. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 8.6 entnommen werden.

A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$
Ge1-Ge2	2.6142(6)	Ge2-Ge7	2.5965(6)	Ge5-Ge6	2.6212(6)
Ge1-Ge3	2.5342(6)	Ge3-Ge4	2.7289(5)	Ge5-Ge9	2.5944(5)
Ge1-Ge4	2.5611(5)	Ge3-Ge7	2.5353(6)	Ge6-Ge7	2.6174(5)
Ge1-Ge5	2.5952(5)	Ge3-Ge8	2.6743(5)	Ge6-Ge9	2.6096(5)
Ge2-Ge3	3.0839(5)	Ge4-Ge5	2.9578(5)	Ge7-Ge8	2.5615(5)
Ge2-Ge5	2.6274(5)	Ge4-Ge8	2.6768(6)	Ge8-Ge9	2.5503(5)
Ge2-Ge6	2.5942(5)	Ge4-Ge9	2.5561(5)		

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]	3.0499(5), 3.0839(5), 2.9578(5)	
h/e -Verhältnis	1.142	
Diagonalenverhältnis d_1/d_2	1.351	
Diederwinkel α [°]	18.07	

→ angenähert D_{3h} -Symmetrie

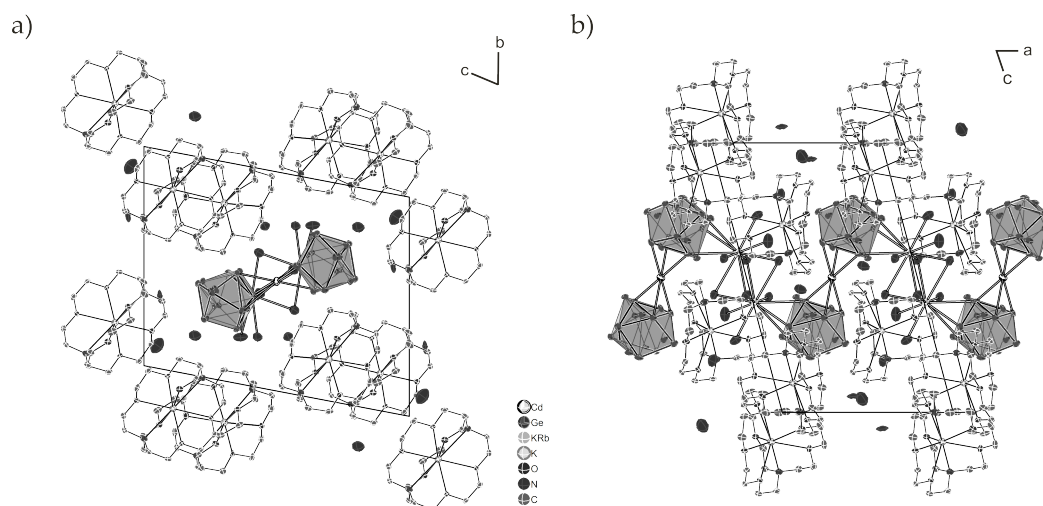


Abbildung 8.7 – Elementarzelle von $\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_4\text{K}_{1.54}\text{Rb}_{0.46}[(\eta^3\text{-Ge}_9)\text{Cd}(\eta^3\text{-Ge}_9) \cdot 18 \text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen a) a -Achse und b) b -Achse; Die Wasserstoffatome sind übersichtshalber nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

8.3 Stannide

8.3.1 [Rb([18]Krone-6)][Rb([2.2.2]crypt)]₂[(η^4 -Sn₉)ZnPh] · 12 NH₃

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung [Rb([18]Krone-6)][Rb([2.2.2]crypt)]₂[(η^4 -Sn₉)ZnPh] · 12NH₃ konnte aus der Umsetzung von Rb₄Sn₉ (0.050 g, 0.035 mmol), [18]Krone-6 (0.023 g, 0.089 mmol), [2.2.2]Kryptand (0.02 g, 0.053 mmol) und ZnPh₂ (0.008 g, 0.035 mmol) in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Informationen zur Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung können aus Tabelle 8.6 entnommen werden.

Tabelle 8.6 – Kristallographische Daten zu [Rb([18]Krone-6)][Rb([2.2.2]crypt)]₂[(η^4 -Sn₉)ZnPh] · 12 NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₅₄ H ₁₃₇ N ₁₆ O ₁₈	ρ / g cm ⁻³	1.880
	Rb ₃ Sn ₉ Zn	T / K	123(2)
Formelmasse / g mol ⁻¹	2688.78	Kristallgröße [mm]	0.112 × 0.207 × 0.444
Kristallfarbe, Kristallform	dunkellila, Block	μ / mm ⁻¹	4.158
Kristallsystem	triklin	gemessene Reflexe	85093
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	unabhängige Reflexe	22736
a / Å	12.9833(2)	2 Θ -Bereich / °	5.836 - 58.466
b / Å	13.4227(3)	Absorptionskorrektur	numerisch
c / Å	28.4167(6)	T_{min} , T_{max}	0.572, 1.000
α / °	79.088(2)	R_{int}	5.68%
β / °	79.124(2)	R_1 , wR_2 (alle Reflexe)	6.22%, 11.12%
γ / °	82.295(2)	R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	4.89%, 10.52%
V / Å ³	4750.42(17)	Parameter/Restraints	910/0
Z	2	Goof	1.125
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.48
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	MoK α , 0.71073	Restelektronendichte / e Å ⁻³	1.40/−1.40

Die Positionen der Wasserstoffatome der Chelatmittel und des Phenyl-Rings wurden mit dem AFIX137- beziehungsweise AFIX43-Befehls festgesetzt. Aufgrund fehlender Rb-NH₃-Kontakte war die Vorzugsrichtung der Ammoniakmoleküle nicht eindeutig erkennbar, weshalb auf die Konstruktion dieser verzichtet wurde.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit, die gleichzeitig der Formeleinheit entspricht, ist in Abbildung 8.8 gezeigt. Alle Atome sind auf der allgemeinen Lage (2i) lokalisiert.

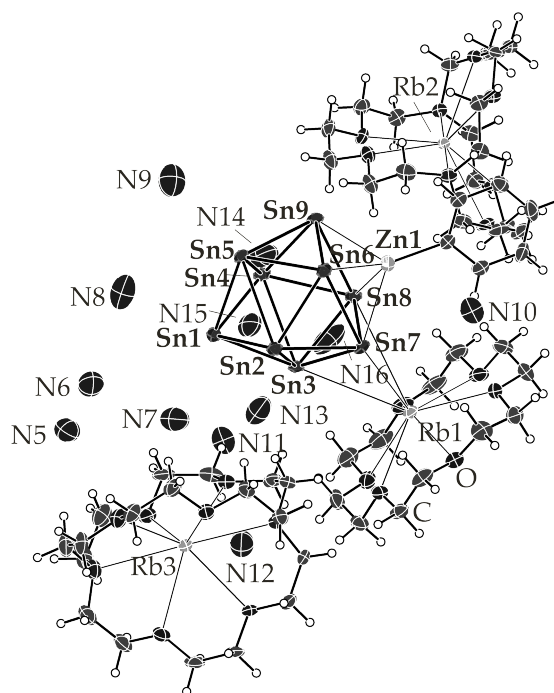


Abbildung 8.8 – Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{ZnPh}] \cdot 12 \text{NH}_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die anionische Einheit setzt sich zusammen aus einem Monophenyl-Zink-Fragment, an das ein $[\text{Sn}_9]$ -Cluster η^4 -artig koordiniert. Das Strukturmotiv ist analog zu der von *Sevov et al.* 2006 veröffentlichten Verbindung $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{ZnPh}] \cdot \text{tol}$ und zu der in Abschnitt 8.2 beschriebenen Verbindung $[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{ZnPh}]^{3-}$.^[217] Die dreifach negative Ladung ist auf $[\text{Sn}_9]^{4-}$ und PhZn^+ zurückzuführen. Die Sn-Zn-Abstände liegen im Bereich von 2.7672(8) - 2.7793(8) Å, der Zn-Ph-Abstand bei 1.996(6) Å. Die Sn-Sn-Atomabstände variieren zwischen 2.9232(5) und 3.2194(5) Å, siehe Tabelle 8.7. Sie liegen damit im typischen Bereich bereits diskutierter nackter und funktionalisierter Stannidcluster.^[69,79,201,203,217] Die Struktur der anionischen Einheit lässt sich nach den Regeln von Wade für eine 22-Elektronenspezies mit zehn Eckatomen von einem zweifach überkappten quadratischen Antiprisma ableiten.^[174–176]

Betrachtet man die anionische Einheit als Übergangsmetallkomplex, entspricht der einfach überkappt quadratisch antiprismatische $[\text{Sn}_9]$ -Cluster einem Ligand, der η^4 -artig an ein Zn-Ph-Fragment koordiniert. Die Symmetrie des Clusters entspricht annähernd C_{4v} -Symmetrie (Tabelle 8.7). In der Kristallstruktur aber zeigt der Cluster C_1 -Symmetrie. Aufgrund der Koordination an das Zinkatom sind die Sn-Sn-Atomabstände innerhalb der quadratischen Grundfläche, im Vergleich zu Sn-Sn-Bindungslängen in nicht koordinierenden $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Clustern (2.915(1) - 2.985(1) Å),^[205] mit Werten zwischen 3.1134(5) und 3.1520(5) Å signifikant verlängert. In

Tabelle 8.7 – Bindungslängen innerhalb des $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zur Beurteilung der Clustersymmetrie. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 8.8 entnommen werden.

A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$
Sn1-Sn2	2.9352(6)	Sn2-Sn7	2.9302(5)	Sn5-Sn6	2.9444(6)
Sn1-Sn3	2.9232(5)	Sn3-Sn4	3.1856(5)	Sn5-Sn9	2.9425(6)
Sn1-Sn4	2.9544(6)	Sn3-Sn7	2.9584(6)	Sn6-Sn7	3.1134(5)
Sn1-Sn5	2.9530(5)	Sn3-Sn8	2.9282(5)	Sn6-Sn9	3.1520(5)
Sn2-Sn3	3.2194(5)	Sn4-Sn5	3.2064(5)	Sn7-Sn8	3.1541(5)
Sn2-Sn5	3.1849(5)	Sn4-Sn8	2.9472(6)	Sn8-Sn9	3.1285(5)
Sn2-Sn6	2.9459(5)	Sn4-Sn9	2.9564(6)		

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]		4.4349(6) > 3.2194(5); 3.2064(5)
h/e -Verhältnis	1.198	
Diagonalenverhältnis d_1/d_2		1.001
Diederwinkel α [°]		0.34

→ **angenähert C_{4v} -Symmetrie**

unmittelbarer Umgebung des Nonastannidtetraanions befindet sich das durch ein Kronenethermolekül komplexierte Rubidiumkation Rb^+ , das den Cluster η^3 -artig in Abständen zwischen 3.8008(6) und 4.0633(6) Å koordiniert. Aufgrund der Anion-Kation-Wechselwirkungen ist das Rubidiumkation um 0.9746(5) Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt.

Die Ladungskompensation erfolgt insgesamt durch ein $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Komplex und zwei $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]^+$ -Komplexe. Freie Koordinationsstellen der Rubidiumkationen werden durch ein beziehungsweise zwei Ammoniakmoleküle besetzt. Abbildung 8.9 stellt den Inhalt der Elementarzelle der Verbindung mit Blick entlang der kristallographischen b -Achse dar.

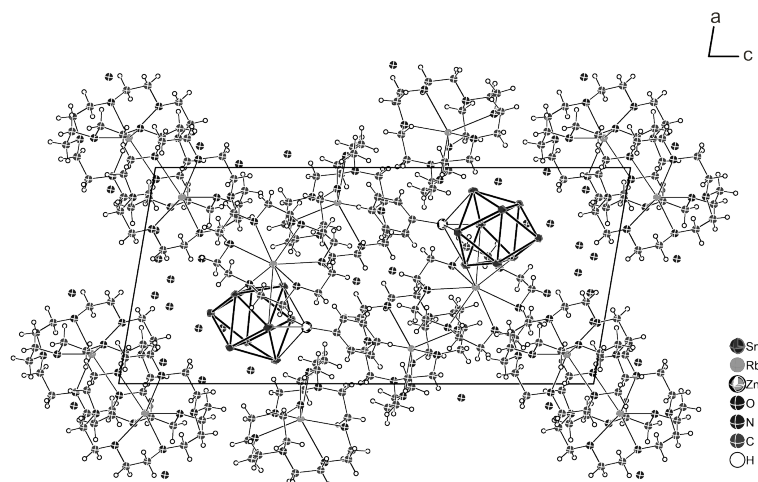


Abbildung 8.9 – Elementarzelle von $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{ZnPh}] \cdot 12 \text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen b -Achse; Die C-, O- und N-Atome sind übersichtshalber isotrop dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

8.3.2 $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{CdPh}] \cdot 3 \text{NH}_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Darstellung der Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{CdPh}] \cdot 3 \text{NH}_3$ erfolgte durch Extraktion von Rb_4Sn_9 (0.050 g, 0.035 mmol) in Anwesenheit von [18]Krone-6 (0.023 g, 0.089 mmol), [2.2.2]Kryptand (0.02 g, 0.053 mmol) und CdPh_2 (0.009 g, 0.035 mmol) in flüssigem Ammoniak. Tabelle 8.8 zeigt einen Überblick über die während der Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung gesammelten Daten.

Die Positionen der Wasserstoffatome der Chelatmittel und des Pheynl-Rings wurden mit dem AFIX137- bzw. AFIX43-Befehls festgesetzt. Auf die Konstruktion der Positionen der Wasserstoffatome freier Ammoniakmoleküle wurde verzichtet, da der Differenzfourierkarte keine Hinweise auf deren Lage entnommen werden konnten.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung beinhaltet einen $[\text{Sn}_9]$ -Cluster, ein Monophenyl-Cadmium-Fragment, drei Rubidiumatome, von denen zwei durch [2.2.2]Kryptand, eines durch ein Kronenethermolekül komplexiert sind, und drei Ammoniakmoleküle. Die asymmetrische Einheit entspricht somit der Formeleinheit, die in Abbildung 8.10 gezeigt ist. Alle Atome sind auf

Tabelle 8.8 – Kristallographische Daten zu $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{CdPh}] \cdot 3 \text{NH}_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{110}\text{CdN}_7\text{O}_{18}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	2.008
	Rb_3Sn_9	T / K	123(2)
Formelmasse / g mol^{-1}	2582.50	Kristallgröße [mm]	$0.08 \times 0.11 \times 0.27$
Kristallfarbe, Kristallform	dunkellila, Block	μ / mm^{-1}	4.582
Kristallsystem	triklin	gemessene Reflexe	46511
Raumgruppe	$P \bar{1}$ (Nr. 2)	unabhängige Reflexe	19401
$a / \text{Å}$	12.9087(4)	2θ -Bereich / °	6.126 - 58.202
$b / \text{Å}$	13.7037(4)	Absorptionskorrektur	numerisch
$c / \text{Å}$	24.5075(7)	T_{\min}, T_{\max}	0.438, 1.000
$\alpha / ^\circ$	94.386(2)	R_{int}	3.85%
$\beta / ^\circ$	91.500(2)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	5.86%, 8.25%
$\gamma / ^\circ$	98.488(2)	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	3.77%, 7.35%
$V / \text{Å}^3$	4272.2(2)	Parameter/Restraints	831/0
Z	2	Goof	1.048
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	98.69
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	$\text{MoK}_\alpha, 0.71073$	Restelektronendichte / e Å^{-3}	1.64/−1.41

allgemeiner Lage (2i) der triklinen Raumgruppe $P \bar{1}$ lokalisiert.

Die anionische Einheit wird repräsentiert von einem $[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{CdPh}]^{3-}$ -Komplexanion. Die dreifach negative Ladung resultiert aus einem vierfach negativ geladenen Stannid-Cluster, der η^4 -artig an ein formal einfach positiv geladenes Cadmiumatom einer CdPh-Einheit koordiniert. Die Sn-Cd-Bindungslängen liegen im Bereich zwischen 2.9079(6) Å und 2.9806(6) Å, der Cd-Ph-Abstand beträgt 2.193(5) Å. Die Sn-Sn-Atomabstände innerhalb des Nonastannidtetraanions sind in Tabelle 8.9 zusammengefasst. Analog zur zuvor diskutierten Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{ZnPh}] \cdot 12 \text{NH}_3$ kann die $[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{CdPh}]^{3-}$ -Einheit auch als Übergangsmetallkomplex betrachtet werden. Der $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Cluster hat, unter Berücksichtigung der entsprechenden Strukturparameter zur Struktur-Beurteilung, siehe dazu Tabelle 8.9, einen einfach überkappt quadratisch antiprismatischen Aufbau mit angenäherd C_{4v} -Symmetrie. Der Zintl-Cluster koordiniert η^4 -artig an das Cadmiumatom. Zusammen mit dem Phenyl-Rest ergibt sich die Koordinationszahl des Cadmiumatoms zu fünf. Die Sn-Cd-Sn-Bindungswinkel variieren zwischen 63.296(13)° und 66.381(15)°. Betrachtet man das Komplexanion als elektronendefizitären Cluster, lässt sich die Struktur für ein Cluster mit zehn Gerüstatomen nach den Regeln von Wade von einem zweifach überkappten quadratischen Antiprisma ableiten.^[174–176]

In direkter Umgebung des Nonastannidtetraanions befindet sich ein Rubidiumkation, das von einem Kronenethermolekül komplexiert wird. Die Rb-Sn-Bindungslängen betragen zwischen

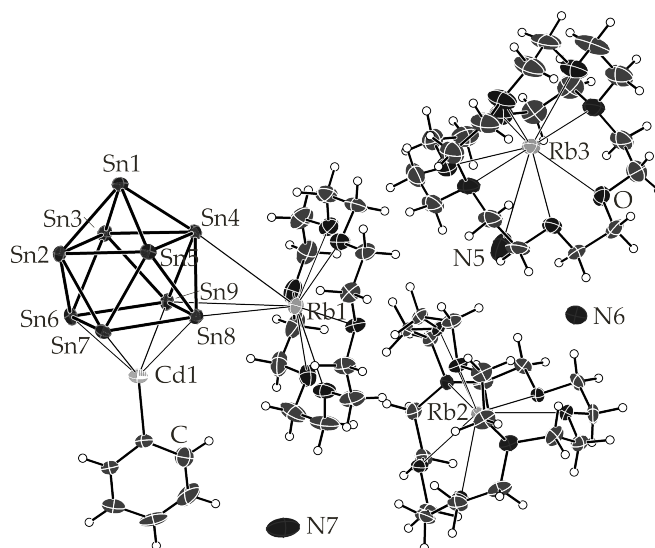


Abbildung 8.10 – Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{CdPh}] \cdot 3 \text{NH}_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Tabelle 8.9 – Bindungslängen innerhalb des $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zur Beurteilung der Clustersymmetrie. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 8.10 entnommen werden.

A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$
Sn1-Sn2	2.9358(5)	Sn2-Sn7	2.9265(5)	Sn5-Sn6	2.9182(5)
Sn1-Sn3	2.9566(5)	Sn3-Sn4	3.1882(5)	Sn5-Sn9	2.9243(5)
Sn1-Sn4	2.9430(5)	Sn3-Sn7	2.9647(5)	Sn6-Sn7	3.1746(5)
Sn1-Sn5	2.9367(5)	Sn3-Sn8	2.9626(5)	Sn6-Sn9	3.2048(5)
Sn2-Sn3	3.1420(5)	Sn4-Sn5	3.2405(5)	Sn7-Sn8	3.1108(5)
Sn2-Sn5	3.2754(5)	Sn4-Sn8	2.9446(5)	Sn8-Sn9	3.1513(5)
Sn2-Sn6	2.9455(5)	Sn4-Sn9	2.9424(5)		

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]		4.4568(6) > 3.2405(5); 3.1420(5)
h/e -Verhältnis		1.258
Diagonalenverhältnis d_1/d_2		1.006
Diederwinkel α [°]		0.60
→ angenähert C_{4v} -Symmetrie		

3.7611(7) und 4.1722(7) Å. Das Rubidiumkation ist aufgrund der Wechselwirkungen zum [Sn₉]-Cluster um 0.9638(5) Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt. Die Rb-O-Abstände liegen zwischen 2.886(4) und 3.041(4) Å. Die koordinative Umgebung der beiden durch [2.2.2]Kryptand chelatisierten Rubidiumkationen (Rb₂ und Rb₃) wird durch jeweils ein Ammoniakmolekül vervollständigt. In Abbildung 8.11 ist die Elementarzelle der Verbindung gezeigt.

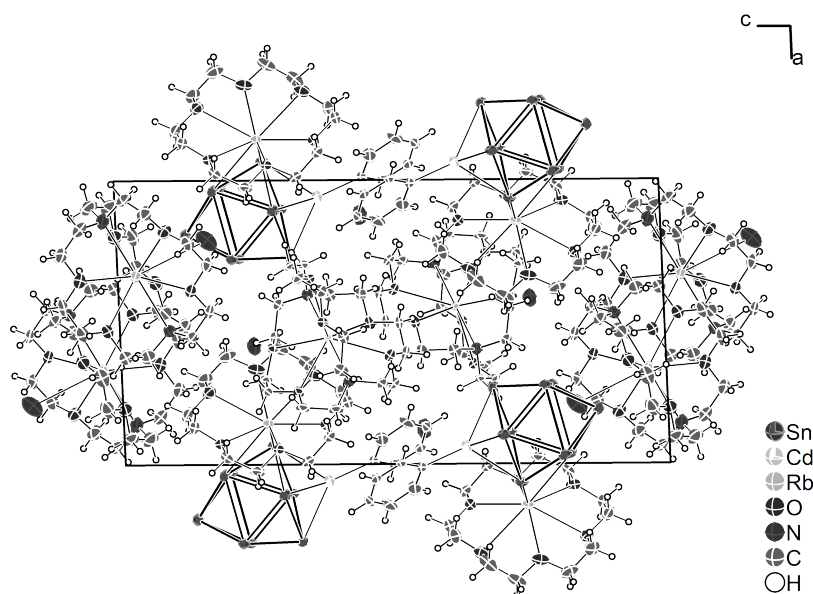


Abbildung 8.11 – Elementarzelle von $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})][\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{CdPh}] \cdot 3 \text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

8.3.3 $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_6[\text{Cu@Sn}_9]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Darstellung der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_6[\text{Cu@Sn}_9]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$ erfolgte aus der Umsetzung von Rb_4Sn_9 (0.050 g, 0.061 mmol), [18]Krone-6 (0.032 g, 0.122 mmol), [2.2.2]Kryptand (0.046 g, 0.122 mmol) und MesCu (0.022 g, 0.122 mmol) in flüssigem Ammoniak. In Tabelle 8.10 sind Informationen zur Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung zusammengefasst.

Einer der insgesamt sechs $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Komplexe liegt fehlgeordnet vor. Aufgrund mangelnder Daten kann diese Fehlordnung nicht aufgelöst werden, wodurch nur ein Teil des Kryptand-Komplexes anisotrop verfeinert werden konnte. Rb₆ zeigt ebenfalls eine Lagefehlordnung (0.76(7) : 0.24(7)), die durch Split-Positionen gut beschrieben werden konnte. Die Positionen der Wasserstoffatome der Chelatmittel wurden mit dem AFIX23-Befehl festgesetzt. Auf die geometrische Konstruktion der Positionen der Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurde aufgrund fehlender Metall-Ammoniak-Wechselwirkungen verzichtet.

Tabelle 8.10 – Kristallographische Daten zu $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_6[\text{Cu}@\text{Sn}_9]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{108}\text{H}_{249}\text{Cu}_2\text{N}_{23}\text{O}_{36}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.907
	$\text{Rb}_6\text{Sn}_{18}$	T / K	123(2)
Formelmasse / g mol^{-1}	5222.61	Kristallgröße	$0.14 \times 0.14 \times 0.18$
Kristallfarbe, Kristallform	dunkellila, Block	μ / mm^{-1}	4.309
Kristallsystem	triklin	gemessene Reflexe	103306
Raumgruppe	$P \bar{1}$ (Nr. 2)	unabhängige Reflexe	34425
$a / \text{Å}$	15.5123(5)	2Θ -Bereich / $^\circ$	6.428 - 51.364
$b / \text{Å}$	24.9392(11)	Absorptionskorrektur	numerisch
$c / \text{Å}$	26.4395(13)	T_{\min}, T_{\max}	0.602, 0.702
$\alpha / ^\circ$	110.960(4)	R_{int}	8.85%
$\beta / ^\circ$	97.668(3)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	12.83%, 10.73%
$\gamma / ^\circ$	102.066(3)	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	5.87%, 8.84%
$V / \text{Å}^3$	9094.6(7)	Parameter/Restraints	1673/0
Z	2	Goof	0.991
Gerät	Gemini ultra (Mo)	Vollständigkeit / %	99.75
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073	Restelektronendichte / e Å^{-3}	2.11/−1.30

Strukturbeschreibung

Zur asymmetrischen Einheit der Verbindung zählen zwei $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]$ -Einheiten, sechs Rubidiumatome, die jeweils durch ein Kryptandmolekül komplexiert sind, und elf Ammoniakmoleküle (Abbildung 8.12). Alle Atome sind auf allgemeiner Lage ($2i$) der genannten Raumgruppe lokalisiert. Als Formeleinheit wurde die Hälfte der asymmetrischen Einheit gewählt, die insgesamt zweimal in der Elementarzelle enthalten ist.

Die anionische Teil der Verbindung wird repräsentiert durch zwei $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$ -Einheiten.^[69,229] Die sechsfach negative Ladung ist zurückzuführen auf zwei $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Cluster und zwei Cu^+ -Ionen. Die Sn-Sn-Abstände beider kristallographisch unabhängiger $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]$ -Cluster, sowie die geometrischen Parameter zur Beurteilung der Cluster-Symmetrien sind in Tabelle 8.11 zusammengefasst. Beide Stannid-Cluster weisen demzufolge einen dreifach überkappten trigonal prismatischen Aufbau mit angenähert D_{3h} -Symmetrie auf. Dafür sprechen sowohl die vergleichbar langen Prismenhöhen, die Diagonalenverhältnisse mit Werten über 1, als auch die verkippten Dreiecksflächen ($\alpha = 17.36^\circ$ bzw. $\alpha = 23.74^\circ$). Die relativ großen (h/e)-Verhältnisse mit Werten über 1.2 sind aber ein Hinweis darauf, dass eine Verzerrung hin zur einfach überkappt quadratisch antiprismatischen Anordnung vorliegt. Dies konnte auch in bereits diskutierten endohedralen Nonnastannidverbindungen beobachtet werden.^[69,97] Die Sn-Sn-Bindungslängen innerhalb der beiden Stannid-Cluster sind insgesamt etwas verlängert, was die direkte Folge der Interkala-

Tabelle 8.11 – Bindungslängen innerhalb des $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zur Bestimmung der Clustersymmetrie. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 8.12 entnommen werden.

A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$
Sn1-Sn2	3.0628(10)	Sn5-Sn6	3.0802(9)	Sn12-Sn13	3.0790(10)
Sn1-Sn3	3.0170(9)	Sn5-Sn9	3.0567(9)	Sn12-Sn16	3.0355(9)
Sn1-Sn4	3.0164(10)	Sn6-Sn7	3.0590(10)	Sn12-Sn17	3.1214(10)
Sn1-Sn5	3.0315(11)	Sn6-Sn9	3.0423(10)	Sn13-Sn14	3.8917(10)
Sn2-Sn3	3.6896(9)	Sn7-Sn8	3.0491(9)	Sn13-Sn17	3.1053(9)
Sn2-Sn5	3.1632(10)	Sn8-Sn9	3.0292(10)	Sn13-Sn18	3.0256(10)
Sn2-Sn6	3.1062(11)	Sn10-Sn11	3.0666(10)	Sn14-Sn15	3.0948(9)
Sn2-Sn7	3.0521(8)	Sn10-Sn12	3.0293(8)	Sn14-Sn18	3.0748(10)
Sn3-Sn4	3.1472(11)	Sn10-Sn13	3.0503(11)	Sn15-Sn16	3.0560(9)
Sn3-Sn7	3.0416(11)	Sn10-Sn14	3.0586(10)	Sn15-Sn18	3.0425(9)
Sn3-Sn8	3.1205(11)	Sn11-Sn12	3.8468(9)	Sn16-Sn17	3.0315(9)
Sn4-Sn5	3.7763(10)	Sn11-Sn14	3.0635(10)	Sn17-Sn18	3.0206(9)
Sn4-Sn8	3.0603(9)	Sn11-Sn15	3.1200(10)		
Sn4-Sn9	3.0549(10)	Sn11-Sn16	3.0523(8)		

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Cluster 1		
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]	3.9637(9); 3.7763(10); 3.6896(9)	
h/e -Verhältnis		1.224
Diagonalenverhältnis d_1/d_2		1.153
Diederwinkel α [°]	17.36	
	→ angenähert D_{3h} -Symmetrie	

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Cluster 2		
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]	3.7649(9); 3.8917(10); 3.8468(9)	
h/e -Verhältnis		1.238
Diagonalenverhältnis d_1/d_2	1.243	
Diederwinkel α [°]	23.74	
	→ angenähert D_{3h} -Symmetrie	

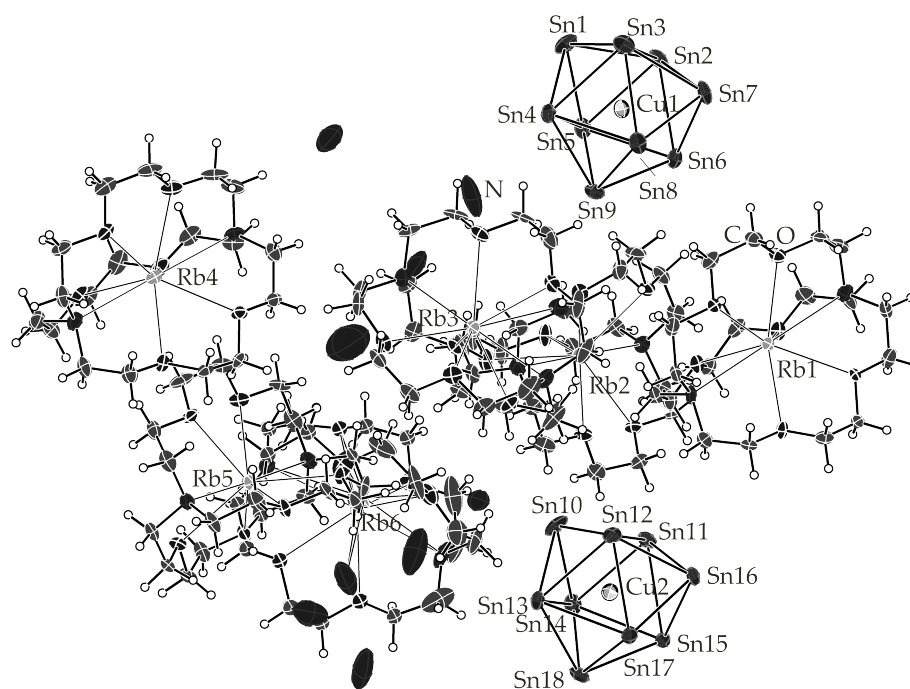


Abbildung 8.12 – Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_6[\text{Cu}@\text{Sn}_9]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

tion des Kupferatoms ist. Die Abstände zwischen den Zinnatomen, die das Prisma aufbauen, und dem Kupferatom liegen für Cluster 1 im Bereich zwischen 2.6128(13) und 2.6279(12) Å, für Cluster 2 zwischen 2.6128(13) und 2.6279(12) Å. Verglichen mit den Sn-Cu-Bindungsängen zwischen den überlappenden Zinnatomen und dem zentralen Kupferatom (Cluster 1: 2.6625(14) - 2.7179(13) Å; Cluster 2: 2.6706(13) - 2.6964(12) Å), sind diese etwas kürzer.

Die endohedrale $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$ -Spezies konnte zudem auch in Lösung mittels NMR-Spektroskopie im ^{119}Sn - und ^{63}Cu -Spektrum beobachtet werden. Trotz des großen Quadrupolmoments des $l = \frac{3}{2}$ Kupferkerns können Kopplungen vom Kupfer- zu den Zinnatomen sowie ein scharfes Singal im ^{63}Cu -NMR-Spektrum beobachtet werden. Dies ist in diesem Fall nur möglich wenn, der Kristallstruktur entsprechend, das interstitielle Kupferatom symmetrisch umgeben ist.^[97]

Die dreifach negative Ladung pro $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$ -Einheit wird kompensiert von insgesamt sechs Rubidiumkationen, die allesamt durch Kryptandmoleküle chelatisiert sind. Folglich treten keine direkten Anion-Kation-Kontakte auf, wodurch Anionen und Kationen als isoliert betrachtet werden können (Abbildung 8.13). Die Rb-O-Abstände variieren zwischen 2.799(6) und 2.918(6) Å. Die Koordinationssphäre zweier $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Komplexe wird durch jeweils ein Ammoniakmolekül abgesättigt. Die Rb-N-Abstände betragen zwischen 3.006(8) und 4.18(3) Å. In Abbildung 8.13 ist die Elementarzelle der Verbindung gezeigt.

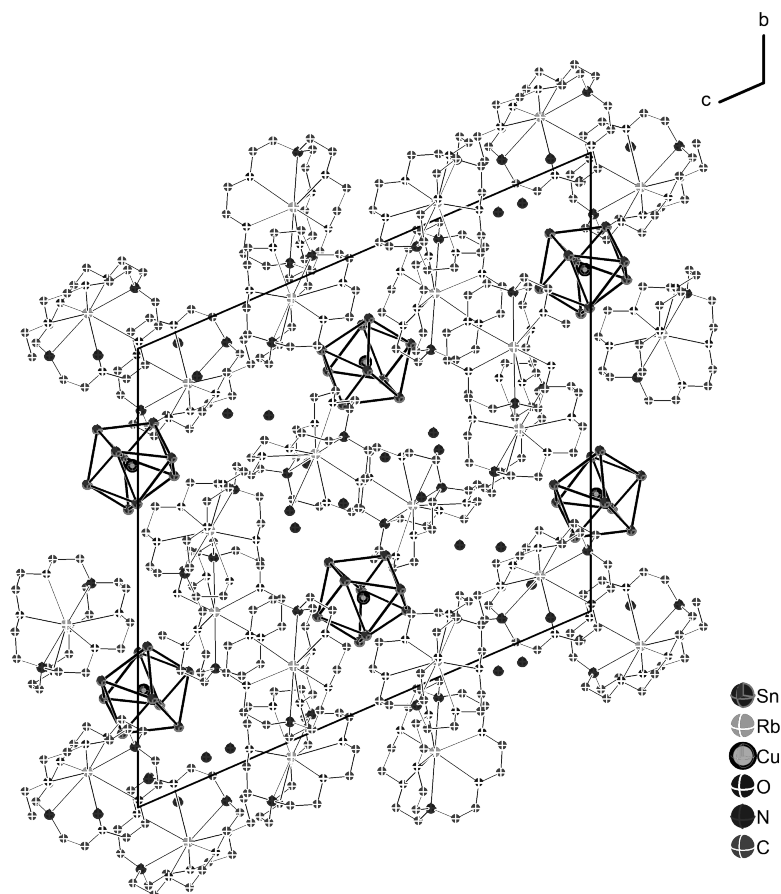


Abbildung 8.13 – Elementarzelle von $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_6[\text{Cu}@\text{Sn}_9]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

8.4 Plumbide

8.4.1 [Rb([18]Krone-6)][Rb([2.2.2]crypt)]₂Rb[(η^4 -Pb₉)Cr(CO)₃] · 9NH₃

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Darstellung der Verbindung [Rb([18]Krone-6)][Rb([2.2.2]crypt)]₂Rb[(η^4 -Pb₉)Cr(CO)₃] · 9NH₃ erfolgte aus der Solvolyse von Rb₄Pb₄ (0.050 g, 0.043 mmol), [18]Krone-6 (0.021 g, 0.108 mmol), [2.2.2]Kryptand (0.018 g, 0.065 mmol) und [η^6 -C₆H₅)Cr(CO)₃] (0.009 g, 0.043 mmol) in flüssigem Ammoniak. Informationen zur Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung können aus Tabelle 8.12 entnommen werden.

Tabelle 8.12 – Kristallographische Daten zu [Rb([18]Krone-6)][Rb([2.2.2]crypt)]₂Rb[(η^4 -Pb₉)Cr(CO)₃] · 9NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₅₁ H ₁₂₃ CrN ₁₁ O ₂₁	ρ / g cm ⁻³	2.557
	Pb ₉ Rb ₄	T / K	123(2)
Formelmasse / g mol ⁻¹	3485.19	Kristallgröße [mm]	0.05 × 0.18 × 0.26
Kristallfarbe, Kristallform	schwarz, Block	μ / mm ⁻¹	18.980
Kristallsystem	orthorhombisch	gemessene Reflexe	35291
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	unabhängige Reflexe	8741
a / Å	25.3804(8)	2Θ -Bereich / °	6.404 - 51.362
b / Å	24.2607(9)	Absorptionskorrektur	numerisch
c / Å	14.7049(4)	T_{min} , T_{max}	0.513, 0.822
α / °	90	R_{int}	9.33%
β / °	90	R_1 , wR_2 (alle Reflexe)	9.90%, 9.99%
γ / °	90	R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	4.82%, 8.28%
V / Å ³	9054.5(5)	Parameter/Restraints	457/27
Z	4	Goof	1.003
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.02
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	MoK α , 0.71073	Restelektronendichte / e Å ⁻³	2.50/−1.28

Die Positionen der Wasserstoffatome der Chelatmittel wurden mit dem AFIX23-Befehl festgesetzt. Auf die geometrische Konstruktion der Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurde aufgrund fehlender Metall-Ammoniak-Wechselwirkungen verzichtet.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung beinhaltet sechs Bleiatome, ein Chromatom, zwei Carbonyle, drei Rubidiumatome, von denen zwei durch Chelatmittel komplexiert sind, und fünf Ammoniakmoleküle. Pb1, Pb4, Pb6, Rb1, Rb2, sowie Cr, ein Carbonyl, zwei Sauerstoffatome

des Kronenethermoleküls und drei Ammoniakmoleküle (N3, N4, N8) sind auf einer speziellen Lage (4c: Spiegelebene) lokalisiert. Entsprechend der Lagesymmetrie weisen sie einen Besetzungsfaktor von 0.5 auf. Alle anderen Atome befinden sich auf allgemeiner Lage (8d). Durch Anwendung der entsprechenden Symmetrieoperationen wird die Formeleinheit $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2\text{Rb}[(\eta^4\text{-Pb}_9)\text{Cr}(\text{CO})_3] \cdot 9\text{NH}_3$ generiert.

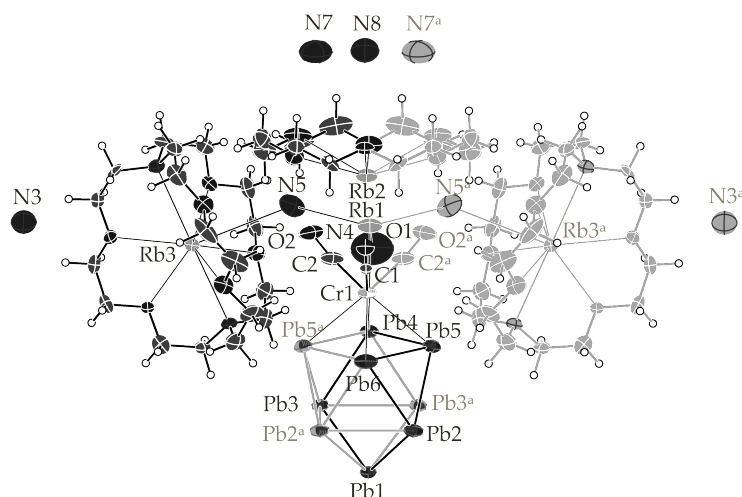


Abbildung 8.14 – Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2\text{Rb}[(\eta^4\text{-Pb}_9)\text{Cr}(\text{CO})_3] \cdot 9\text{NH}_3$; Die hellgrau markierten Atome sind symmetriegeneriert; Die Pb-Pb-Bindungsängen innerhalb des Clusters betragen für Pb1-Pb2: 3.0529(7) Å; Pb1-Pb3: 3.0497(8) Å; Pb2-Pb2^a: 3.2534(11) Å; Pb2-Pb3^a: 3.2912(8) Å; Pb2-Pb5: 3.1087(8) Å; Pb2-Pb6: 3.1607(8) Å; Pb3-Pb3^a: 3.3952(10) Å; Pb3-Pb4: 3.0803(8) Å; Pb3-Pb5^a: 3.1141(7) Å; Pb4-Pb5: 3.2012(7) Å; Pb5-Pb6: 3.1407(8) Å; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die anionische Teilstruktur der Verbindung entspricht einem zweifach überkappt quadratisch antiprismatischen $[(\eta^4\text{-Pb}_9)\text{Cr}(\text{CO})_3]^{4-}$ -Komplexanion. Das Strukturmotiv ist seit langem bekannt und wurde erstmals in der Verbindung $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_4[(\eta^4\text{-Pb}_9)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ beobachtet.^[237] Die Ladung von -4 stammt von einem $[\text{Pb}_9]$ -Cluster. Die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit ist formal ungeladen. Die Struktur des neunatomigen Clusters selbst kann am besten als einfach überkapptes quadratisches Antiprisma mit angenäherter C_{4v} -Symmetrie beschrieben werden. Aufgrund der Raumgruppensymmetrie aber besitzt der Cluster in der Solvatkristallstruktur die kristallographische Punktgruppe C_s . Die Pb-Pb-Bindungsängen betragen zwischen 3.0497(8) und 3.3952(10) Å und liegen damit im typischen Bereich.^[51,237] Der $[\text{Pb}_9]$ -Cluster koordiniert η^4 -artig an das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment. Entsprechend der Pb-Cr-Wechselwirkungen sind die Pb-Pb-Atomabstände innerhalb der quadratischen Grundfläche, im Vergleich zu nackten Plumbid-Clustern, etwas verlängert.^[51] Die Pb-Cr-Abstände variieren zwischen 2.885(3) und 2.985(3) Å. Sie entsprechen damit Werten

Tabelle 8.13 – Strukturparameter zur Bestimmung der Cluster-Symmetrie;

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]		4.4575(10) > 3.3952(10); 3.2534(11)
h/e -Verhältnis		1.167
Diagonalenverhältnis d_1/d_2		1.012
Diederwinkel α [°]		0.46
→ angenähert C_{4v} -Symmetrie		

die man für Pb-Cr-Bindungslängen dieser Verbindungsklasse in der Literatur findet.^[237] Die Pb-Cr-Pb-Bindungswinkel betragen zwischen 64.37(6) und 67.06(5)°. Die Cr-C-Abstände sind mit 1.782(15) - 1.80(2) Å, die C-O-Abstände der Carbonylgruppen mit 1.186(19) Å im typischen Bereich.^[230] In direkter Umgebung des $[Pb_9]$ -Clusters befindet sich das ligandenfreie Rubidiumkation Rb1, das in einem Abstand von 3.712(2) Å η^1 -artig an den Käfig koordiniert. Die Koordinationssphäre des Kations wird durch drei Ammoniakmoleküle abgesättigt. Rb2, das durch ein Kronenethermolekül chelatisiert ist, koordiniert an ein $Cr(CO)_3$ -Fragment und ist in Folge dessen um 1.0384(19) Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt. Das dritte Kation der asymmetrischen Einheit ist durch [2.2.2]Kryptand komplexiert. Die Rb-N-Abstände betragen zwischen 3.023(10) - 3.029(10) Å, die Rb-O-Abstände zwischen 2.849(8) - 2.920(8) Å. Ein Ausschnitt aus der Struktur ist in Abbildung 8.13 gezeigt.

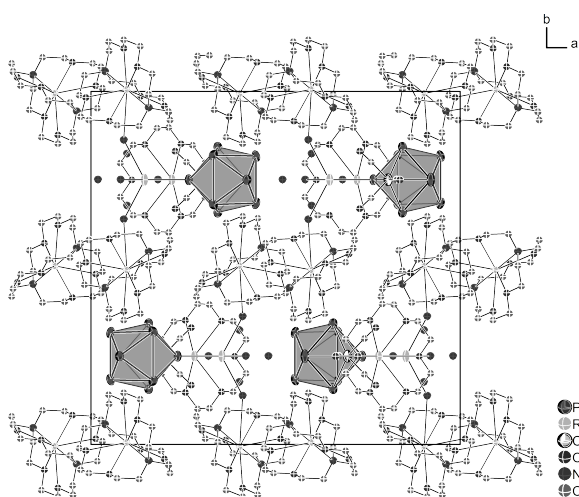


Abbildung 8.15 – Elementarzelle von $[Rb([18]Krone-6)][Rb([2.2.2]crypt)]_2Rb[(\eta^4-Pb_9)Cr(CO)_3] \cdot 9NH_3$ mit Blick entlang der kristallographischen c -Achse; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

8.4.2 [Rb([18]Krone-6)]₃[Cu@Pb₉] · 8NH₃

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Aus der Umsetzung der binären Festkörperphase Rb₄Pb₄ (0.050 g, 0.043 mmol), [18]Krone-6 (0.021 g, 0.108 mmol), [2.2.2]Kryptand (0.018 g, 0.065 mmol) und MesCu (0.031 g, 0.172 mmol) in flüssigem Ammoniak, konnte die Verbindung [Rb([18]Krone-6)]₃[Cu@Pb₉] · 8NH₃ erhalten werden. In Tabelle 8.14 sind die während der Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung gesammelten Daten zusammengefasst.

Tabelle 8.14 – Kristallographische Daten zu [Rb([18]Krone-6)]₃[Cu@Pb₉] · 8NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	C ₃₆ H ₉₆ CuN ₈ O ₁₈	ρ / g cm ⁻³	2.790
	Pb ₉ Rb ₃	T / K	123(2)
Formelmasse / g mol ⁻¹	3113.86	Kristallgröße [mm]	0.05 × 0.07 × 0.18
Kristallfarbe, Kristallform	schwarz, Nadel	μ / mm ⁻¹	22.655
Kristallsystem	triklin	gemessene Reflexe	71149
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	unabhängige Reflexe	18328
a / Å	12.9161(5)	2Θ -Bereich / °	6.57 - 58.986
b / Å	13.1789(6)	Absorptionskorrektur	numerisch
c / Å	22.6744(10)	T_{min}, T_{max}	0.293, 0.686
α / °	89.514(3)	R_{int}	7.83%
β / °	88.601(3)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	10.4%, 7.91%
γ / °	73.841(4)	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	5.34%, 6.91%
V / Å ³	3706.0(3)	Parameter/Restraints	819/84
Z	2	Goof	1.085
Gerät	Gemini ultra (Mo)	Vollständigkeit / %	99.74
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	MoK α , 0.71073	Restelektronendichte / eÅ ⁻³	1.24/−1.43

Der [Pb₉]-Cluster liegt fehlgeordnet vor. Durch das Einführen freier Variablen konnten die Besetzungsfaktoren zu 0.728(15) : 0.272(15) bestimmt werden. Die geringere Komponente konnte mit Hilfe von SIMU-Restraints verfeinert werden. Die Ammoniakmoleküle N5, N7 und N8 zeigen ebenfalls eine leichte Lagefehlordnung die durch Split-Positionen gut beschrieben werden konnte. Die Positionen der Wasserstoffatome der Chelatmittel wurden mit dem AFIX23-Befehl, die der Ammoniakmoleküle mit dem AFIX137-Befehl festgesetzt.

Strukturbeschreibung

In der asymmetrischen Einheit enthalten sind eine [Cu@Pb₉]-Einheit, drei durch Kronenethermoleküle komplexierte Rubidiumatome und acht Ammoniakmoleküle. Außer N1 und N9, die

spezielle Lagen besetzen (1a bzw. 1b: Inversionszentrum), sind alle Atome auf allgemeiner Lage lokalisiert. Die asymmetrische Einheit entspricht somit der Formeleinheit und ist in Abbildung 8.16 gezeigt. Die hier beschriebene Verbindung ist isostrukturell zu der von *Scharfe* und

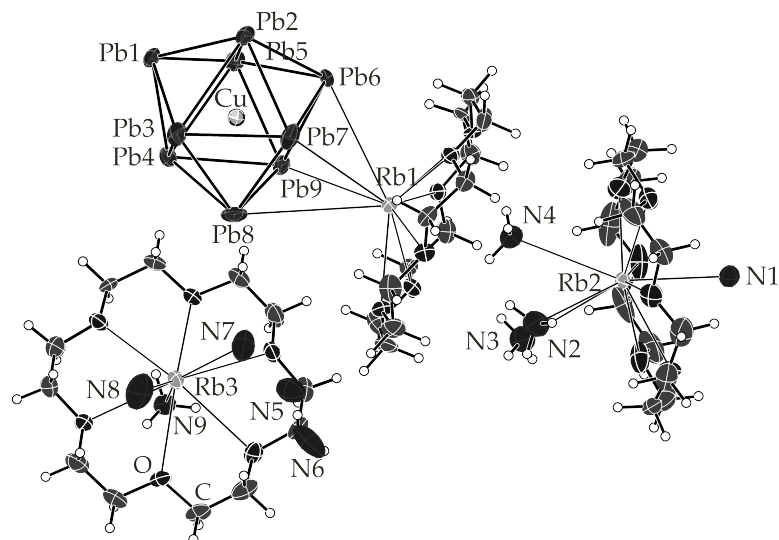


Abbildung 8.16 – Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu}@\text{Pb}_9] \cdot 8\text{NH}_3$; gesplittete Atome sind nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Fendt beschriebenen Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu}@\text{Sn}_9] \cdot 8\text{NH}_3$.^[69,229] Endohedrale Plumbidverbindungen sind eher selten. Die hier beschriebene Solvatkristallstruktur ist neben der von *Scharfe* veröffentlichten Verbindungen $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Cu}@\text{Pb}_9] \cdot 2 \text{dmf}$ und $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu}@\text{Pb}_9] \cdot 2 \text{en}$ das dritte Beispiel für ein $[\text{Pb}_9]$ -Cluster mit interstitiellem Kupferatom.^[97] Die dreifach negative Ladung der $[\text{Cu}@\text{Pb}_9]$ -Einheit ergibt sich aus einem vierfach negativ geladenen $[\text{Pb}_9]$ -Cluster und einem formal positiv geladenen Cu-Atom. Die Pb-Pb-Bindungsängen sowie die Strukturparameter zur Bestimmung der Clustersymmetrie sind in Tabelle 8.15 aufgelistet. Vergleicht man die hier aufgelisteten Pb-Pb-Atomabstände mit bereits diskutierten Pb-Pb-Bindungsängen in nackten Plumbid-Clustern, ist eine signifikante Verlängerung dieser aufgrund der Einlagerung des Kupferatoms erkennbar.^[51] In der von *Fässler et al.* beschriebenen Verbindung mit dem analogen Strukturmotiv $[\text{Cu}@\text{Pb}_9]$ wird die Struktur des Clusters als verzerrt dreifach überkappedtes trigonales Prisma mit angenähert C_{2v} -Symmetrie beschrieben.^[97] In der hier beschriebenen Verbindung ist der Cluster eher als einfach überkappedtes quadratisches Antiprisma mit angenähert C_{4v} -Symmetrie zu betrachten. Die Pb-Cu-Abstände liegen in einem Bereich von 2.691(4) - 2.894(8) Å.

Analog zur $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]$ -Spezies konnte der $[\text{Cu}@\text{Pb}_9]$ -Cluster ebenfalls NMR-spektroskopisch sowohl im ^{207}Pb -als auch im ^{63}Cu -NMR-Spektrum nachgewiesen werden.^[97,229]

Tabelle 8.15 – Bindungslängen innerhalb des $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Käfiganions und die Strukturparameter zur Bestimmung der Clustersymmetrie. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 8.16 entnommen werden.

A-A	d / Å	A-A	d / Å	A-A	d / Å
Pb1-Pb2	3.110(8)	Pb2-Pb7	3.173(8)	Pb5-Pb6	3.183(9)
Pb1-Pb3	3.165(9)	Pb3-Pb4	3.735(7)	Pb5-Pb9	3.186(9)
Pb1-Pb4	3.149(9)	Pb3-Pb7	3.163(8)	Pb6-Pb7	3.208(6)
Pb1-Pb5	3.105(8)	Pb3-Pb8	3.210(6)	Pb6-Pb9	3.213(8)
Pb2-Pb3	3.399(7)	Pb4-Pb5	3.319(8)	Pb7-Pb8	3.196(8)
Pb2-Pb5	3.717(7)	Pb4-Pb8	3.181(5)	Pb8-Pb9	3.132(6)
Pb2-Pb6	3.137(7)	Pb4-Pb9	3.205(8)		

	D_{3h} -Symmetrie	C_{4v} -Symmetrie
Cluster 2		
Prismenhöhen h_1, h_2, h_3 [Å]		4.317(7) > 3.735(7); 3.717(7)
h/e -Verhältnis		1.210
Diagonalenverhältnis d_1/d_2		1.083
Diederwinkel α [°]		9.7
	→ angenähert C_{4v} -Symmetrie	

Die Ladungskompensation erfolgt durch drei $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Komplexe. Aufgrund der unzureichenden Absättigung der Rubidiumkationen durch die Kronenethermoleküle zeigen sie zusätzlich Kontakt zu weiteren Elektronendonoren. Das Rubidiumkation Rb1 koordiniert η^4 -artig an die quadratische Grundfläche des $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Käfiganions in Abständen zwischen 3.883(4) und 4.347(4) Å. Zusätzlich wird die Koordinationssphäre durch das Ammoniakmolekül N4 abgesättigt. Dies wiederum weist Ion-Dipol-Wechselwirkungen zu einem weiteren Rubidiumkation Rb2 auf, welches an drei weitere Ammoniakmoleküle (N1, N2, N3) bindet. Die Rb-N-Abstände betragen zwischen 3.00(3) und 3.76(3) Å. Da sich N1 auf einem Inversionszentrum befindet, koordiniert es zu einem weiteren symmetrieäquivalenten Rb2, wodurch sich isolierte Struktureinheiten ausbilden, wie in Abbildung 8.17 gezeigt wird. Rb3 bindet an insgesamt drei Ammoniakmoleküle (N7, N8, N9) in Abständen zwischen 2.896(10) und 3.19(2) Å. Da das Ammoniakmolekül N9 ebenfalls ein Inversionszentrum besetzt, kommt es zur Ausbildung NH_3 -verbrückter $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Dimere. In der analogen Verbindung mit Zinn $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu}@\text{Sn}_9] \cdot 8\text{NH}_3$ wird über eine H-Brücken-Verknüpfung der dimeren Einheiten berichtet, was zur Formation eindimensionaler linearer Stränge führt. Auch wenn die Donor-H-Atome nicht eindeutig lokalisiert werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass die linearen Stränge auch in der hier beschriebenen Verbindung auftreten.^[69,229]

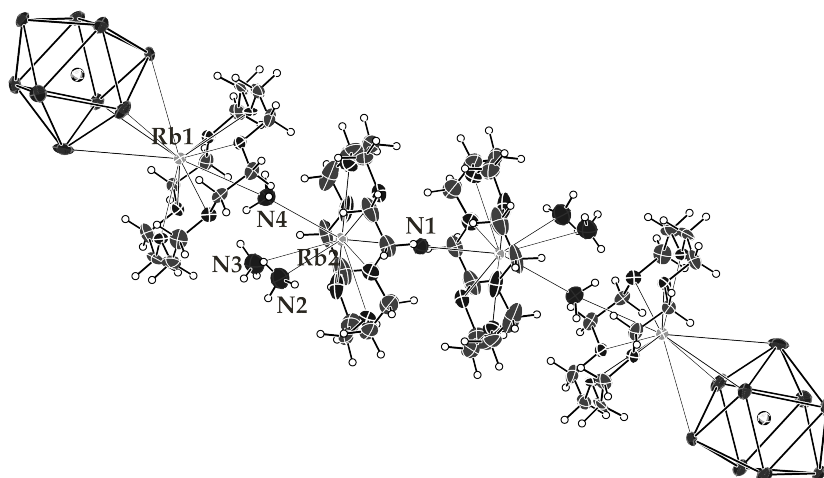


Abbildung 8.17 – $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu}@\text{Pb}_9] \cdot 8\text{NH}_3$: $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+-\text{NH}_3$ verbrückte $[\text{Cu}@\text{Pb}_9]$ -Einheiten; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

In Abbildung 8.18 ist ein Strukturausschnitt der Verbindung gezeigt. Die $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+-\text{NH}_3$ verbrückte $[\text{Cu}@\text{Pb}_9]$ -Einheiten sind eindeutig zu erkennen. Diese werden durch unendliche Stränge aus dimeren Kronenethereinheiten separiert.

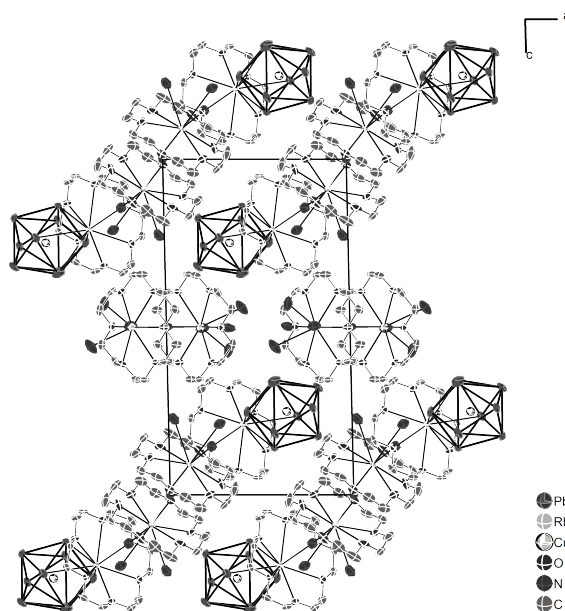


Abbildung 8.18 – Elementarzelle von $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu}@\text{Pb}_9] \cdot 8\text{NH}_3$ mit Blick entöng der kristallographischen b -Achse; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

8.5 Zusammenfassender Überblick

Im Zuge systematischer Kristallisationsexperimente mit Zintl-Phasen der Elemente Si - Pb und einer Reihe an Übergangsmetallkomplexen, die in Tabelle 5.2 zusammengefasst sind, war die Synthese und Charakterisierung von Salzverbindungen mit den bekannten anionischen Strukturmotiven $[(\eta^4\text{-E}_9)\text{MPh}]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Zn}$ für $\text{E} = \text{Ge}$, Sn ; $\text{M} = \text{Cd}$ für $\text{E} = \text{Sn}$) beziehungsweise $[(\eta^4\text{-Pb}_9)\text{Cr}(\text{CO})_3]^{4-}$, $[(\eta^3\text{-Ge}_9)\text{Cd}(\eta^3\text{-Ge}_9)]$ und $[\text{Cu@E}_9]^{3-}$ ($\text{E} = \text{Sn}$, Pb) möglich. Die Darstellung der ersten drei Verbindungen führte erst bei Anwesenheit beider Chelatmittel, [18]Krone-6 und [2.2.2]Kryptand, zum Erfolg.

Die beiden endohedralen $[\text{Cu@E}_9]$ -Spezies bilden sich bevorzugt, wenn der entsprechende Übergangsmetallkomplex im Überschuss im Reaktionsgemisch enthalten ist.^[69]

Im Fall der neunatomigen Silicid-Cluster war eine erfolgreiche Umsetzung mit Übergangsmetallkomplexen nicht möglich. Neueste Untersuchungen von *Fässler et al.* und *Tiefenthaler* zeigen, dass N-heterocyclische Carben (NHC) Komplexe des Kupfers, Silbers und Golds Potential für die Bildung neuer Silicid-Verbindungen zeigen.^[83,133] Zudem zeigen ^{29}Si -NMR-Spektren von Reaktionslösungen aus $\text{K}_6\text{Rb}_6(^{29}\text{Si})_{17}$, [2.2.2]Kryptand sowie verschiedener Übergangsmetallkomplexen wie $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})_2$, $\text{Pd}(\text{dba})_2$, $\text{Pt}(\text{dba})_3$ und CdPh_2 in flüssigem Ammoniak, die im Rahmen der Kooperation mit dem Arbeitskreis Gschwind erhalten werden konnten, neue Signale im ^{29}Si -Spektrum, die bis dato aber noch nicht interpretierbar sind.

Teil VII

Nebenverbindungen

9 Übergangsmetallverbindungen

9.1 Nickelate

9.1.1 $[K([18]\text{Krone-6})]K[(PPh_3)Ni(CO)(\mu-CO)]_2 \cdot 4NH_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung $[K([18]\text{Krone-6})]K[(PPh_3)Ni(CO)(\mu-CO)]_2 \cdot 4NH_3$ konnte aus der Umsetzung von K_4Pb_4 (0.150 g, 0.152 mmol), [18]Krone-6 (0.040 g, 0.152 mmol) und $(PPh_3)_2Ni(CO)_2$ (0.290 g, 0.457 mmol) in flüssigem Ammoniak erhalten werden. In Tabelle 9.1 sind Informationen zur Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung zusammengefasst.

Tabelle 9.1 – Kristallographische Daten zu $[K([18]\text{Krone-6})]K[(PPh_3)Ni(CO)(\mu-CO)]_2 \cdot 4NH_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{26}H_{33}KN_2NiO_5P$		
Formelmasse / $g\ mol^{-1}$	581.71	$\rho / g\ cm^{-3}$	1.410
Kristallfarbe, Kristallform	dunkelrot, Prisma	T / K	123(2)
Kristallgröße	0.063 x 0.097 x 0.126	μ / mm^{-1}	0.956
Kristallsystem	monoklin	gemessene Reflexe	28985
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	unabhängige Reflexe	6542
$a / \text{Å}$	8.8516(6)	2θ -Bereich / $^\circ$	6.562 - 57.984
$b / \text{Å}$	18.3882(9)	Absorptionskorrektur	numerisch
$c / \text{Å}$	16.8422(9)	T_{min}, T_{max}	0.763, 1.000
$\alpha / ^\circ$	90	R_{int}	10.00%
$\beta / ^\circ$	90.636(6)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	11.14%, 14.18%
$\gamma / ^\circ$	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	6.32%, 12.17%
$V / \text{Å}^3$	2741.2(3)	Parameter/Restriktionen	342/3
Z	4	GooF	1.029
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.74
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	MoK $_{\alpha}$, 0.71073	Restelektronendichte / $e\ \text{Å}^{-3}$	0.60/−0.70

Mit Hilfe des Programms TwinRotMat(Platon) konnte das Zwillingsgesetz $(-1\ 0\ 0)(0\ -1\ 0)(0\ 0\ 1)$ gefunden werden. Der BASF verfeinerte auf einen Wert von 0.0841(10). Die Positionen der Wasserstoffatome des Kronenethermoleküls, sowie der Phenyl-Reste wurden mit dem AFIX23- be-

ziehungsweise AFIX43-Befehl festgesetzt. Die Positionen der Wasserstoffatome von N2 wurden mit dem AFIX137-Befehl konstruiert, die von N1 konnte als Maxima der Differenzfourierkarte entnommen werden. Die N-H-Abstände wurden mit dem DFIX-Befehl festgesetzt.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung beinhaltet ein Nickelatom, einen Triphenyl-phosphan-Rest, zwei Carbonylliganden, zwei Kaliumatome, von denen eines durch ein Kronenethermolekül chelatisiert ist, und zwei Ammoniakmoleküle. Die beiden Kaliumatome besetzen spezielle Lagen (2c bzw. 2a: Inversionszentrum). Die restlichen Atome sind allesamt auf allgemeiner Lage (4e) lokalisiert. Die Formeleinheit $[K([18]Krone-6)]K[(PPh_3)Ni(CO)(\mu-CO)]_2 \cdot 4NH_3$ wurde durch entsprechende Symmetrieoperationen generiert (Abbildung 9.1).

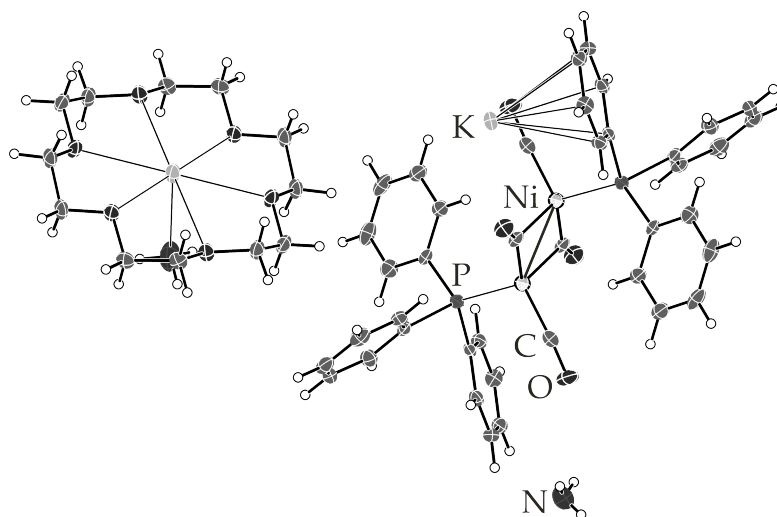


Abbildung 9.1 – Formeleinheit der Verbindung $[K([18]Krone-6)]K[(PPh_3)Ni(CO)(\mu-CO)]_2 \cdot 4NH_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Eine $[(PPh_3)_2Ni_2(CO)_2(\mu-CO)_2]^{2-}$ -Einheit repräsentiert die anionische Komponente der Verbindung. Alle wichtigen Bindungslängen innerhalb der anionischen Einheit sind in Tabelle 9.2 zusammengefasst. Der Ni-Ni-Bindungsabstand liegt mit $2.4486(11) \text{ \AA}$ im typischen Bereich bereits diskutierter Ni-Ni-Bindungslängen.^[246,247] Die Abstände vom Nickelatom zu den verbrückenden Carbonylliganden sind mit $1.732(5) \text{ \AA}$ erwartungsgemäß kürzer als die zu den terminalen Carbonyl-Resten $d(Ni-C) = 2.063(4) \text{ \AA}$. Der Ni-P-Abstand beträgt $2.1624(12) \text{ \AA}$.

Nach der 18-Valenzelektronenregel handelt es sich bei dem dargestellten Komplexanion um einen stabilen Übergangsmetallkomplex. Die Summe aus Metall(*d*)-Elektronen und aus Elektronen, die von den Liganden zur Bindung beigesteuert werden, errechnet sich zu einem Wert von 18, wie nachfolgend gezeigt ist:^[185]

Tabelle 9.2 – Bindungslängen der $[(PPh_3)_2Ni_2(CO)_2(\mu-CO)_2]^{2-}$ -Einheit. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 9.2 entnommen werden.

A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$
Ni1-Ni1 ^a	2.4486(11)	Ni1-C2	1.732(5)	C2-O2	1.175(5)
Ni1-C1	1.862(5)	Ni1-P1	2.1624(12)		
Ni1-C1 ^a	2.052(4)	C1-O1	1.202(5)		

1	(CO)	2 e ⁻
2	(μ -CO)	2 e ⁻
1	$[P(C_6H_5)_3]^-$	3 e ⁻
1	Ni ⁰	10 e ⁻
1	Ni-Ni	1 e ⁻
		Σ 18 e ⁻

Das Nickelatom liegt formal ungeladen vor. In der Literatur sind ähnliche zweikernige Nickel-Komplexe wie $[Ni_2(CO)_4(\mu-PPh_2)]^{2-}$ und $[Ni_2(CO)_4(PPh_3)_2(\mu-PPh_2(\mu-CO))]^-$ zu finden.^[246] Die Nickelatome weisen auch hier eine formale Oxidationstufe von 0 auf. Zudem sind sie ebenfalls als 18-VE-Komplexe zu betrachten. Die zweifach negative Ladung des hier beschriebenen Komplexanions $[(PPh_3)_2Ni_2(CO)_2(\mu-CO)_2]^{2-}$ lässt sich auf zwei radikalische Phenyl-Ringe der Triphenylphosphan-Reste zurückführen, worauf die *face on*-Koordination des ligandenfreien Kaliumatoms hindeutet (Abbildung 9.1).

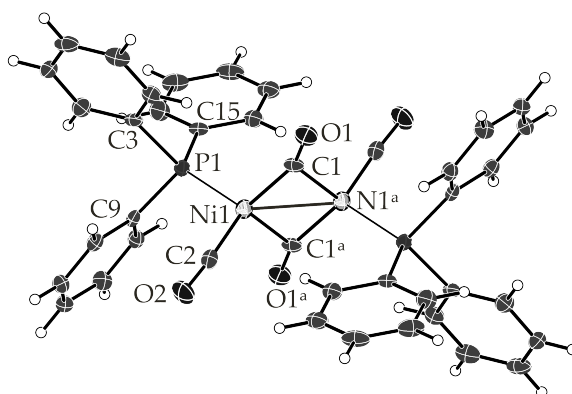


Abbildung 9.2 – Anionische Einheit $[(PPh_3)_2Ni_2(CO)_2(\mu-CO)_2]^{2-}$ der Verbindung $[K([18]Krone-6)]K[(PPh_3)Ni(CO)(\mu-CO)]_2 \cdot 4NH_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Reduktion aromatischer Ringe oder Ringsysteme durch Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak ist unter dem Begriff Birch-Reduktion bekannt.^[248] Der Mechanismus dieser Reduktion verläuft über zwei Wege: Unter Aufnahme eines oder zwei Elektronen kann der zu reduzierende Kohlenwasserstoff ein Mono- bzw. ein Dianion ausbilden. Die anschließende Protonierung des entsprechenden Anions erfolgt unter Zugabe eines Protonendonors. In den meisten Fällen wird ein Alkohol verwendet.^[185,248–252] In der hier diskutierten Verbindung hingegen wurde jeweils ein solvatisiertes Elektron auf ein Phenylring des Triphenylphosphan-Restes unter Bildung eines Radikalanions übertragen. Der Mechanismus stoppte nach der ersten Zwischenstufe. Die Verbindung $[K([18]\text{Krone-6})]K[(PPh_3)Ni(CO)(\mu-CO)]_2 \cdot 4NH_3$ ist folglich als stabilisiertes Intermediat der Birch-Reduktion zu betrachten. Ein Vergleich der P-C- und C-C-Bindungslängen des Tri-

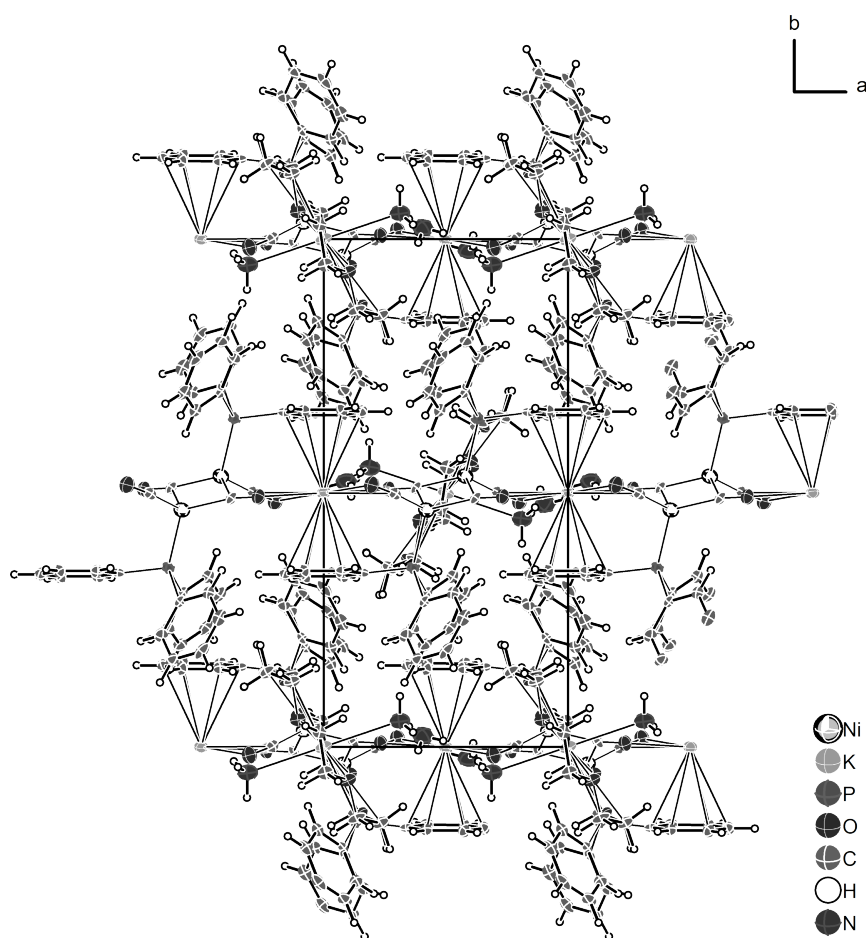


Abbildung 9.3 – Elementarzelle von $[K([18]\text{Krone-6})]K[(PPh_3)Ni(CO)_2(\mu-CO)]_2 \cdot 4NH_3$ mit Blick auf die kristallographische *c*-Achse; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

phenylphosphanliganden der Verbindung ($d(\text{P-C}) = 1.826(5) - 1.852(5) \text{ \AA}$; $d(\text{C-C}) = 1.372(8) - 1.416(7) \text{ \AA}$) mit Bindungslängen im Eduktkomplex $(PPh_3)_2Ni(CO)_2$ ($d(\text{P-C}) = 1.8292(2) -$

1.8365(1) Å ; $d(\text{C-C}) = 1.3658(3) - 1.4052(3)$ Å zeigt, dass diese, trotz der einfach negativen Ladung, strukturell unverändert vorliegen. Dies konnten auch *Protchenko et al.* in der Verbindung $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{PhMe}]$ beobachten. Dabei wurde Toluol durch elementares Kalium zum Radikal-Anion reduziert. Der Phenylring behält seine Planarität bei. Die C-C-Bindungs-abstände betragen dabei zwischen 1.327(8) und 1.537(9) Å.^[253]

Zwei Kaliumkationen sorgen für den Ladungsausgleich. K2 wird durch ein Kronenethermolekül unter Ausbildung eines $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Komplexes chelatisiert. Das Kaliumkation zeigt keine Auslenkung aus der Kronenetherebene. Freie Kontaktstellen des Kaliums werden durch zwei Ammoniakmoleküle besetzt. Das ligandenfreie Kaliumkation K1 hingegen tritt in Wechselwirkung mit π -Elektronenwolken zweier Phenylringe (Abbildung 9.3). Aufgrund der η^6 -artigen Koordination ergibt sich für Kalium eine Koordinationszahl von zwölf. Die Phenylreste werden *face on* vom Alkalimetall koordiniert. Derartige Koordinationen von Alkalimetallen finden sich auch in Verbindungen wie $\text{K}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 2 \text{NH}_3$ oder $\text{Cs}(\text{C}_5\text{H}_5) \cdot \text{NH}_3$.^[254] Neben Anion-Kation-Wechselwirkungen koordiniert K1 zu vier Carbonyl-Resten zweier $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2]$ -Einheiten. Die K-C-Abstände variieren zwischen 3.179(5) und 3.522(5) Å, die K-O-Abstände zwischen 2.964(4) und 3.196(5) Å.

Infolge der Wechselwirkungen zwischen den Kaliumkationen und der π -Elektronenwolke der Phenylreste bilden sich Stränge aus, die parallel zur kristallographischen *a*-Achse verlaufen (Abbildung 9.3). Die Stränge werden durch $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Komplexe separiert.

9.1.2 $\text{K}_{2.6}\text{Rb}_{3.4}[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H})_3(\text{CO})]_2 \cdot 3 \text{NH}_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung $\text{K}_{2.6}\text{Rb}_{3.4}[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H})_3(\text{CO})]_2 \cdot 3 \text{NH}_3$ konnte aus der Umsetzung von $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ (0.030 g, 0.047 mmol) mit elementarem Kalium (0.011 g, 0.281 mmol), elementarem Rubidium (0.024 g, 0.281 mmol) und [18]Krone-6 (0.019 g, 0.070 mmol) in flüssigem Ammoniak in Form rotbrauner Kristalle erhalten werden. Tabelle 9.3 liefert eine Übersicht über die während der Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung gesammelten Daten.

Da sowohl Kalium als auch Rubidium im Reaktionsgemisch enthalten waren, wurden alle Alkalimetalllagen auf Mischbesetzung untersucht. Vier der insgesamt sechs Alkalimetalle liegen mischbesetzt vor (K2/Rb2: 0.540(6) : 0.460(6); K3/Rb3: 0.878(5) : 0.122(5); K4/Rb4: 0.085(4) : 0.915(4); K6/Rb6: 0.063(2) : 0.937(2)). Die Positionen wurden gesplittet und mit dem SIMU-Restraint verfeinert. Die anderen beiden Alkalimetalle sowie die beiden Nickelatome weisen eine Lagefehlordnung auf, die durch Einführung von Split-Positionen gut beschrieben werden. Die Split-Positionen wurden aufgrund stark unterschiedlicher Auslenkungsparameter mit einem SIMU-Befehl restringiert. Die Positionen der Wasserstoffatome der Hydrogenacetylid-Liganden konnten eindeutig als Maxima der Differenzfourierkarte bestimmt werden.

Tabelle 9.3 – Kristallographische Daten zu $K_{2.6}Rb_{3.4}[Ni(C_2H)_3(CO)]_2 \cdot 3 NH_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{14}H_{15}K_{2.56}N_3$	$\rho / g\ cm^{-3}$	2.103
	$Ni_2O_2Rb_{3.44}$	T / K	123(2)
Formelmasse / $g\ mol^{-1}$	768.85	Kristallgröße [mm]	$0.07 \times 0.11 \times 0.13$
Kristallfarbe, Kristallform	braun, Block	μ / mm^{-1}	8.851
Kristallsystem	monoklin	gemessene Reflexe	14756
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	unabhängige Reflexe	7894
$a / \text{Å}$	14.4619(5)	2Θ -Bereich / °	6.596 - 64.866
$b / \text{Å}$	11.4435(4)	Absorptionskorrektur	analytisch
$c / \text{Å}$	14.8547(5)	T_{min}, T_{max}	0.358, 0.587
$\alpha / ^\circ$	90	R_{int}	4.44%
$\beta / ^\circ$	98.894(3)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	7.97%, 11.93%
$\gamma / ^\circ$	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	5.14%, 10.64%
$V / \text{Å}^3$	2428.82(15)	Parameter/Restraints	349/30
Z	4	Goof	1.057
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.31
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	MoK $_{\alpha}$, 0.71073	Restelektronendichte / $e\ \text{Å}^{-3}$	1.24/−1.35

Da aufgrund der nicht eindeutigen Acetylid-Quelle zuerst unklar war, ob es sich um Hydrogenacetylid-Liganden handelt, wurden aufgrund einer dreifach negativen Ladung pro Komplexanion, auch Cyanid-Liganden gemäß $[Ni(CN)_3(CO)]^{3-}$ vermutet. Die Strukturlösung und anschließende -verfeinerung führte aber zur signifikanten Verschlechterung der Gütefaktoren (R_1, wR_2 (alle Reflexe) : 8.31 %, 13.47%) sowie zu vergrößerten Auslenkungsellipsoide der entsprechenden Atome. Zudem sind die C-N-Bindungsabstände mit 1.203(7) - 1.221(7) Å signifikant länger als man sie für C-N-Bindungs-längen in Cyanid-Liganden erwarten würde (1.15 Å).^[255]

Strukturbeschreibung

Eigentliches Ziel des Solvatationsexperiments war die Erarbeitung einer Synthesevorschrift zur Darstellung von $[K_{0.74}Rb_{0.26}([18]Krone-6)][K_{0.27}Rb_{0.73}([18]Krone-6)][Ni(CO)_3] \cdot 8 NH_3$ (siehe Abschnitt 9.5).

Die asymmetrische Einheit der Verbindung beinhaltet zwei Nickelatome, zwei Carbonylliganden, acht Hydrogenacetylid-Reste, sechs Alkalimetallatome und drei Ammoniakmoleküle. Alle Atome befinden sich auf allgemeiner Lage (4e) der genannten Raumgruppe. Die Formeleinheit, die der asymmetrischen Einheit entspricht, ergibt sich zu $K_{2.6}Rb_{3.4}[Ni(C_2H)_3(CO)]_2 \cdot 3 NH_3$.

Die anionische Einheit sind zwei kristallographisch unabhängige $[Ni(C_2H)_3(CO)]^{3-}$ -Komplexe, die in Abbildung 9.4 gezeigt sind. Da weder gasförmiges Acetylen in das Reaktionsgemisch

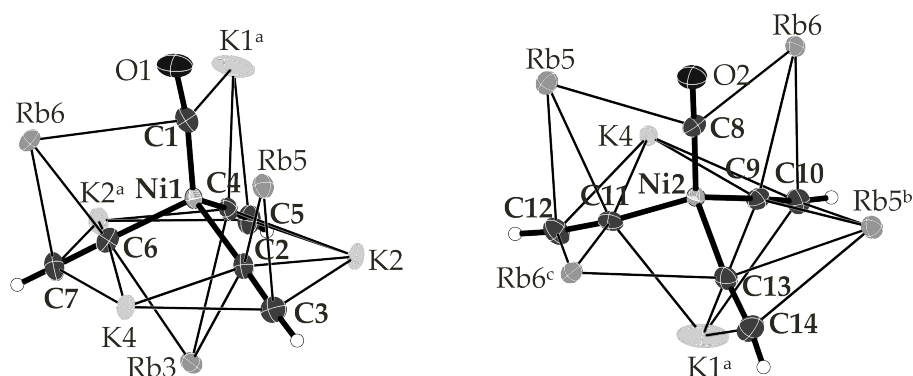


Abbildung 9.4 – Koordinationssphäre der beiden kristallographisch unabhängigen $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H})_3(\text{CO})]^{3-}$ -Einheiten; Die gesplitteten Alkalimetallkationen und Nickelatome werden nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

eingeleitet worden ist, noch ein Acetylderivat eingesetzt wurde, diente als Hydrogenacetylid-Quelle höchstwahrscheinlich der zugesetzte Kronenether. Alkalimetall-Ammoniaklösungen gelten als äußerst reduktiv, wodurch die sonst sehr stabilen Kronenethermoleküle aufgespalten werden können. In der Literatur sind dazu einige Beispiele bekannt: *Maercker et al.* berichten über die Ringöffnung von [15]Krone-5 bei der Reaktion des supramolekularen Komplexes $\text{K}^-, \text{K}^+ ([15]\text{Krone-5})_2$ mit Propylenoxid in THF unter Bildung eines Kaliumtetraethylglyoxid-Vinylethers $\text{H}_2\text{C}=\text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OK}$.^[256] *Dye et al.* konnten durch NMR-Messungen zeigen, dass supramolekulare Alkalimetall-Kronenether-Komplexe in THF bei Raumtemperatur reduktiv aufgespalten werden. In diesem Zusammenhang konnten sie Polyethylenglycol, Ethen, Ethan und Butan als Zersetzungsprodukte identifizieren.^[257] Über die Darstellung von Verbindungen mit Kronenetherfragmenten wie $\text{A}_2(\text{C}_8\text{O}_5\text{H}_{16}) \cdot \text{NH}_3$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Cs}$), $\text{A}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) \cdot 2\text{NH}_3$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$) und $\text{Rb}_3\text{Cs}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3(\text{O})][\text{C}_8\text{O}_5\text{H}_{16}] \cdot 6\text{NH}_3$, berichteten *Kraus, Kaas, Güntner* und *Härtl*.^[132,172,258,259] Diese Alkalimetallorganyle sind allesamt Reaktionsprodukte einer basischen Etherspaltung. Dabei werden die Ethermoleküle in α -Stellung metalliert. Die Eliminierung von Alkoholaten und Alkenen ist die Folge.^[185] Für die Bildung der Hydrogenacetylid-Liganden finden vermutlich zwei Etherspaltungen mit anschließender *in situ* Deprotonierung statt. Studien zum Verhalten von Acetylen in flüssigem Ammoniak zeigten, dass die Deprotonierung zum Hydrogenacetylid in Anwesenheit von Alkalimetallen begünstigt ist.^[134,260]

Die Nickelatome liegen formal ungeladen vor. Die dreifach negative Ladung pro Komplexanion lässt sich den drei Hydrogenacetylid-Liganden zuordnen. Die Nickelatome weisen mit C-Ni-C-Bindungswinkeln zwischen $101.17(18)$ und $120.3(2)^\circ$ für Komplexanion 1 und $98.5 - 117.5(2)^\circ$ für Komplexanion 2 eine verzerrt tetraedrische Koordination auf. In Tabelle 9.4 sind die wichtigsten Bindungslängen innerhalb der beiden $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H})_3(\text{CO})]^{3-}$ -Einheiten zusammengefasst. Die Abstände der Nickelatome zu den Kohlenstoffatomen der terminalen Carbonyl-Liganden betra-

Tabelle 9.4 – Bindungslängen der $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H})_3(\text{CO})]^{3-}$ -Komplexanionen. Die Zuordnung der Atome kann aus Abbildung 9.4 entnommen werden.

Komplexanion 1					
A-A	<i>d</i> / Å	A-A	<i>d</i> / Å	A-A	<i>d</i> / Å
Ni1-C1	1.718(5)	C2-C3	1.216(7)	C3-H	1.00(8)
Ni1-C2	1.971(5)	C4-C5	1.213(7)	C5-H	0.95(7)
Ni1-C4	1.965(5)	C6-C7	1.208(7)	C7-H	0.85(7)
Ni1-C6	1.951(5)	C1-O1	1.190(6)		
Komplexanion 2					
A-A	<i>d</i> / Å	A-A	<i>d</i> / Å	A-A	<i>d</i> / Å
Ni2-C8	1.719(5)	C9-C10	1.215(7)	C10-H	0.85(6)
Ni2-C9	1.964(5)	C11-C12	1.221(7)	C12-H	0.92(7)
Ni2-C11	1.952(5)	C13-C14	1.203(7)	C14-H	0.82(6)
Ni2-C13	1.961(5)	C8-O2	1.191(6)		

gen zwischen 1.718(5) - 1.719(5) Å. Vergleichbare Ni-C-Bindungslängen (1.739(7) - 1.767(9) Å) können auch in der Verbindung $[\text{K}_{0.74}\text{Rb}_{0.26}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.73}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Ni}(\text{CO})_3] \cdot 8 \text{NH}_3$ gefunden werden (siehe Abschnitt 9.1.3).^[261] Verglichen mit Ni-C-Bindungslängen in neutralen Komplexen wie $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ($d = 1.808 - 1.848$ Å) sind sie signifikant verkürzt.^[262]

Die C-O-Abstände betragen 1.190(6) Å und 1.191(6) Å. Sie sind damit etwas länger als man sie für C-O-Bindungslängen erwarten würde (1.15 ± 0.02 Å).^[262] Die Abstände vom Nickelatom zu den Kohlenstoffatomen der Hydrogenacetylid-Liganden Ni-C(\equiv C-H) variieren zwischen 1.951(5) und 1.971(5) Å. Verglichen zu Ni-C(\equiv C-H)-Bindungslängen in bereits diskutierten Verbindungen sind sie etwas verlängert ($\bar{d}(\text{Ni-C}) = 1.856$ Å).^[263] Die C-C-Bindungslängen innerhalb der Hydrogenacetylidliganden betragen zwischen 1.203(7) und 1.221(7) Å und liegen damit im Bereich einer C-C-Dreifachbindung.^[264] Die C-H-Abstände variieren zwischen 0.82(6) - 1.00(8) Å, die C-C-H-Bindungswinkel zwischen 166(4) - 179(5)°. Vergleichbare Bindungslängen und -winkel wurden auch in bereits diskutierten Hydrogenacetylid-Ammoniakaten wie $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$ und $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{C}_2\text{H} \cdot 4\text{NH}_3$ oder $\text{K}_2[\text{M}(\text{C}_2\text{H})_4] \cdot 2\text{NH}_3$ (M = Zn, Cd) gefunden.^[134,265]

Die Koordinationssphäre der Komplexanionen $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H})_3(\text{CO})]^{3-}$ wird aufgebaut aus sechs beziehungsweise sieben Alkalimetallkationen (Abbildung 9.4). Die K-C-Abstände liegen einem Bereich von 2.780(19) - 3.458(18) Å, Rb-C-Bindungslängen in einem Bereich von 2.842(17) - 4.388(5) Å.

Die Ladungskompensation erfolgt durch sechs Alkalimetallkationen. Die koordinative Umgebung von K1 und K6/Rb6 setzt sich zusammen aus vier Hydrogenacetylid-Liganden, an denen das

Kation *side on* koordiniert. Die Koordinationssphäre wird durch zwei bzw. ein Ammoniakmolekül abgesättigt. K2/Rb2 und K4/Rb4 koordinieren jeweils η^2 -artig an drei beziehungsweise vier C₂H-Reste und η^1 -artig an Kohlenstoffatome von einem beziehungsweise zwei Carbonyl-Liganden. Außerdem weisen sie Kontakte zu einem beziehungsweise zwei Ammoniakmolekülen auf. Rb5 und K6/Rb6 zeigen eine *side on*-Koordination zu drei beziehungsweise einem C₂H-Rest und eine *end on*-Koordination an einem beziehungsweise zwei Hydrogenacetylenen. Rb5 koordiniert zusätzlich an jeweils ein Kohlenstoffatom von zwei Carbonyl-Liganden. Freie Koordinationsstellen der Alkalimetallkationen werden durch ein beziehungsweise zwei Ammoniakmolekülen besetzt. Die K-N-Abstände liegen mit 2.737(10) - 3.986(17) Å, die Rb-N-Abstände mit 3.164(6) - 4.009(5) Å im charakteristischen Bereich derartiger Wechselwirkungen.^[69,134,265]

Die Anion-Kation-Wechselwirkungen führen zur Ausbildung einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur, die in Abbildung 9.5 gezeigt ist.

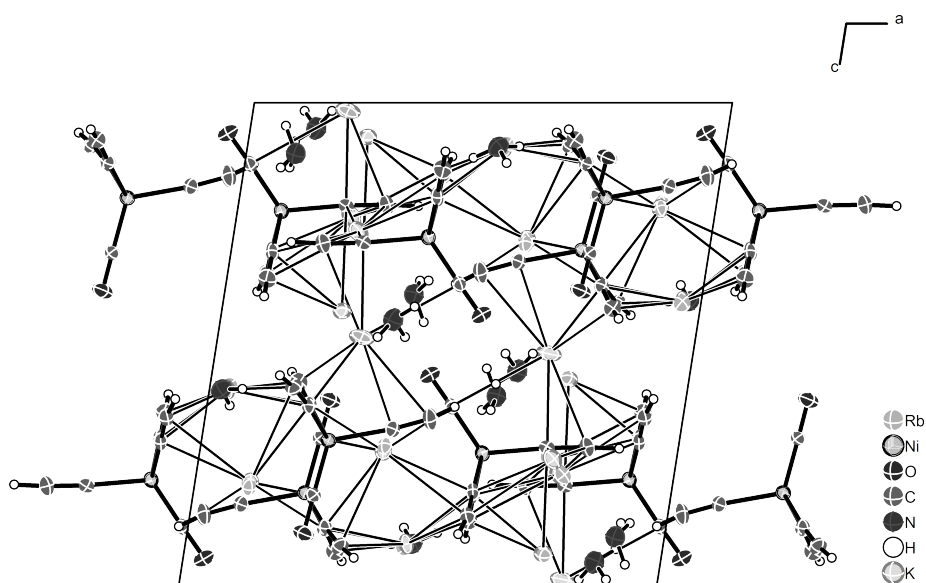


Abbildung 9.5 – Elementarzelle von $K_{2,6}Rb_{3,4}[Ni(C_2H)_3(CO)]_2 \cdot 3 NH_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Eliptioide beträgt 50 %.

9.1.3 $[K_{0,74}Rb_{0,26}([18]Krone-6)][K_{0,27}Rb_{0,73}([18]Krone-6)][Ni(CO)_3] \cdot 8 NH_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Darstellung der Verbindung $[K_{0,26}Rb_{0,74}([18]Krone-6)][K_{0,27}Rb_{0,73}([18]Krone-6)][Ni(CO)_3] \cdot 8 NH_3$ erfolgte aus der Umsetzung von $K_6Rb_6Ge_{17}$ (0.050 g, 0.025 mmol), [18]Krone-6 (0.010 g, 0.038 mmol), [2.2]Kryptand (0.024 g, 0.025 mmol) und $(PPh_3)_2Ni(CO)_2$ (0.016 g, 0.025 mmol) in flüssigem Ammoniak. Tabelle 9.5 zeigt eine Übersicht über die während der Strukturmessung,

-lösung und -verfeinerung erhaltenen Daten. Die Verbindung wurde in der *Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie* veröffentlicht und ist beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) mit der Nummer 1526303 hinterlegt.^[261]

Tabelle 9.5 – Kristallographische Daten zu $[\text{K}_{0.74}\text{Rb}_{0.26}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.73}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Ni}(\text{CO})_3] \cdot 8 \text{NH}_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{72}\text{K}_{0.987}\text{N}_8$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.360
	$\text{NiO}_{15}\text{Rb}_{1.013}$	T / K	123(2)
Formelmasse / g mol^{-1}	932.78	Kristallgröße [mm]	0.04 × 0.8 × 0.18
Kristallfarbe, Kristallform	dunkelrot, Block	μ / mm^{-1}	3.288
Kristallsystem	monoklin	gemessene Reflexe	15008
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	unabhängige Reflexe	8699
$a / \text{Å}$	13.9198(12)	2θ -Bereich / °	6.898 - 147
$b / \text{Å}$	8.8040(5)	Absorptionskorrektur	semi-empirisch
$c / \text{Å}$	37.222(3)	T_{\min}, T_{\max}	0.900, 1.000
$\alpha / ^\circ$	90	R_{int}	7.17%
$\beta / ^\circ$	92.856(7)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	13.36%, 21.35%
$\gamma / ^\circ$	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	7.96%, 17.61%
$V / \text{Å}^3$	4555.8(6)	Parameter/Restraints	509/6
Z	4	Goof	1.052
Gerät	SuperNova (Cu)	Vollständigkeit / %	98.63
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	CuK_α , 1.54184	Restelektronendichte / e Å^{-3}	0.60/−0.73

Als Edukt wurde ein gemischt kationischer Festkörperverbindung verwendet, weshalb die Alkalimetallpositionen auf Mischbesetzung untersucht wurden. Beide mischbesetzten Alkalikationen wurden gesplittet und mit einem SIMU-Restraint (nur für K/Rb1) verfeinert. Die Ammoniakmoleküle N7 und N8 liegen unterbesetzt vor (40 % bzw. 61 %). Die Positionen der Wasserstoffatome der Chelatmittel sowie von vier Ammoniakmolekülen (N1-N4) wurden mit dem AFIX23-beziehungsweise AFIX137-Befehl festgesetzt. Die Positionen der Wasserstoffatome der restlichen Ammoniakmoleküle wurden in geometrisch sinnvollen Positionen konstruiert und isotrop verfeinert. Ihre Auslenkungsparameter und Koordinaten wurden festgehalten.

Strukturbeschreibung

$(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ stellt einen vielversprechenden Eduktkomplex zur Synthese neuer Übergangsmetall-Tetrelid-Komplexen dar. Im Fall der Silicide war in diesem Zusammenhang die Darstellung zweier Verbindung mit dem Komplexanion $[(\text{Ni}(\text{CO})_2)_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$ möglich.^[239,244] Da Zintl-Phasen der Elemente Silicium und Germanium ähnliches Verhalten zeigen, war das primäre Ziel

der Umsetzung von $K_6Rb_6Ge_{17}$ und $(PPh_3)_2Ni(CO)_2$ die Darstellung einer analogen Verbindung mit Germanium.

Die asymmetrische Einheit der Verbindung setzt sich zusammen aus einer $[Ni(CO)_3]^{2-}$ -Einheit, zwei Alkalimetallkationen, die jeweils durch Kronenethermoleküle komplexiert sind, und acht Ammoniakmolekülen. Alle Atome der asymmetrischen Einheit sind auf allgemeiner Lage (4e) lokalisiert.

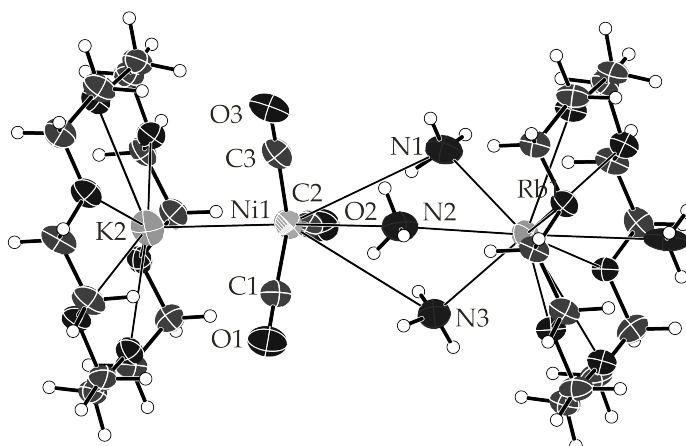


Abbildung 9.6 – Koordinative Umgebung des $[Ni(CO)_3]^{2-}$ -Komplexanions; Die gesplitteten Alkalimetallkationen Rb1 und K2 wurden übersichtshalber nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Ein zweifach negativ geladener $[Ni(CO)_3]^{2-}$ -Komplex repräsentiert das Anion der Verbindung. Das Carbonyl-Nickelat stellt einen thermodynamisch stabilen 18-VE-Komplex dar, wie nachfolgend gezeigt ist:

3	(CO)	6 e ⁻
1	Ni ²⁻	12 e ⁻
Σ		18 e ⁻

Das Erreichen der Edelgaskonfiguration ist dabei ursächlich für die Bildung anionischer Carbonyl-Komplexe.^[266,267] $[Ni(CO)_3]^{2-}$ ist die bis dato erste kristallographisch charakterisierte homoleptische Tricarbonyl-Verbindung. In der 103^{ten} Edition des Lehrbuchs der *Anorganischen Chemie* von *Holleman, Wiberg* von 2017 wird das Tricarbonyl-Nickelat $[Ni(CO)_3]^{2-}$ als erwartete aber noch fehlende Spezies gelistet.^[105] Versuche von *Behrens* und *Lohöfer*, die $[Ni(CO)_3]^{2-}$ -Spezies durch Reduktion des Nickel-tetracarbonyl-Komplexes mit Alkalimetall in flüssigem Ammoniak zu erhalten, scheiterten. Stattdessen konnten sie ausschließlich die zweikernigen Spezies $[Ni_2(CO)_6]^{2-}$ und $H_2[Ni_2(CO)_6]$ beobachten.^[268] In Matrixisoliations-Experimenten konnte gezeigt werden, dass ein Carbonyl-Ligand des Nickel-tetracarbonyl-Komplexes in Folge von

UV-Bestrahlung abgespalten wird. Anschließende IR-spektroskopische Messungen belegten das Vorliegen einer planaren $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Einheit.^[269,270] Zudem konnte ein einfach negativ geladenes $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^-$ -Anion zum einen durch Elektronenbeschuss des Nickeltriacarbonyl-Komplexes in einer Inertgas-Matrix, zum anderen durch Co-Kondensation mit Alkalimetallen und anschließender Photolyse, erhalten werden.^[271] Auch dabei wies $\text{Ni}(\text{CO})_3$ eine trigonal planare Struktur auf. Ältere INDO MO-LCAO-Rechnungen hingegen implizierten für das $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$ -Anion eine nicht-planare Molekülstruktur mit C_{3v} -Symmetrie.^[272]

Das Nickelatom der hier beschriebenen Verbindung wird trigonal planar von drei Carbonylliganden mit Bindungswinkeln zwischen $119.557(3) - 120.658(5)^\circ$ umgeben. Ein Carbonyl-Ligand ist um etwa 3° aus der $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Ebene ausgelenkt, weshalb das Tricarbonyl-Nickelat keine ideale Planarität aufweist. Infolgedessen kann für das Komplexanion angenähert D_{3h} -Symmetrie angenommen werden. Die Ni-C-Bindungslängen liegen in einem Bereich zwischen $1.739(7)$ und $1.767(9)$ Å. Sie sind kürzer als im neutralen Nickeltriacarbonyl-Komplex ($1.808 - 1.848$ Å).^[262] Die Abspaltung eines Carbonyl-Liganden hat die Verkürzung der Ni-C-Bindungslängen zur Folge. Die Verkürzung des Bindungsabstandes spricht zum einen für eine Verstärkung der σ -Donor-Wechselwirkungen (Hinbindung) der Liganden zum Metallatom sowie eine Verstärkung der π -Akzeptor-Wechselwirkungen (Rückbindung) der d -Orbitale des Nickelatoms zu den Carbonyl-Liganden. Die C-O-Atomabstände liegen mit $1.139(9) - 1.166(9)$ Å im typischen Bereich (1.15 ± 0.02 Å).^[262]

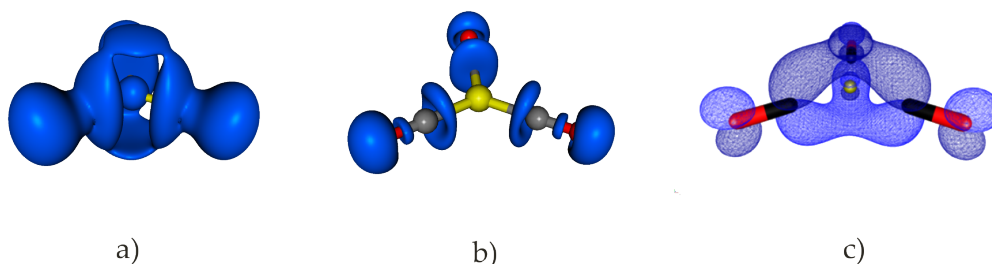


Abbildung 9.7 – Elektronenlokalisierungsfunktion von $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$ mit a) $\eta = 0.50$ und b) $\eta = 0.80$; c) Darstellung des HOMO des Tricarbonyl-Nickelats.

Das Vorliegen von π -Bindungen oberhalb und unterhalb der trigonal planaren Ebene wird durch die Elektronenlokalisierungsfunktion bestätigt (Abbildung 9.7 a) und b)). Bei einem geringeren Isoflächenwert von $\eta = 0.50$ können flache Bassins oberhalb und unterhalb der trigonal planaren Ebene beobachtet werden. Bei einem Isoflächenwert von $\eta = 0.80$ zeigen sich die der Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen zugehörigen monosynaptischen Bassins, sowie die disynaptischen Bassins der C-O-Bindung. Das HOMO der anionischen Einheit indiziert, dass die zusätzlichen Elektronen gleichmäßig in den Bereichen oberhalb und unterhalb der $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Einheit verteilt sind.

Tabelle 9.6 – Mulliken Populationsanalyse des $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$ -Komplexanion

Atom	Ladung	Atom	Ladung
Ni	-0.12145	O	-0.31996
C	-0.30610	O	-0.31984
C	-0.30614	O	-0.31983
C	-0.30668		

Die Mulliken Populationsanalyse ermittelt die größten negativen Ladungen an den Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen (Tabelle 9.6). Das Nickelatom weist dabei die geringste Ladung auf.

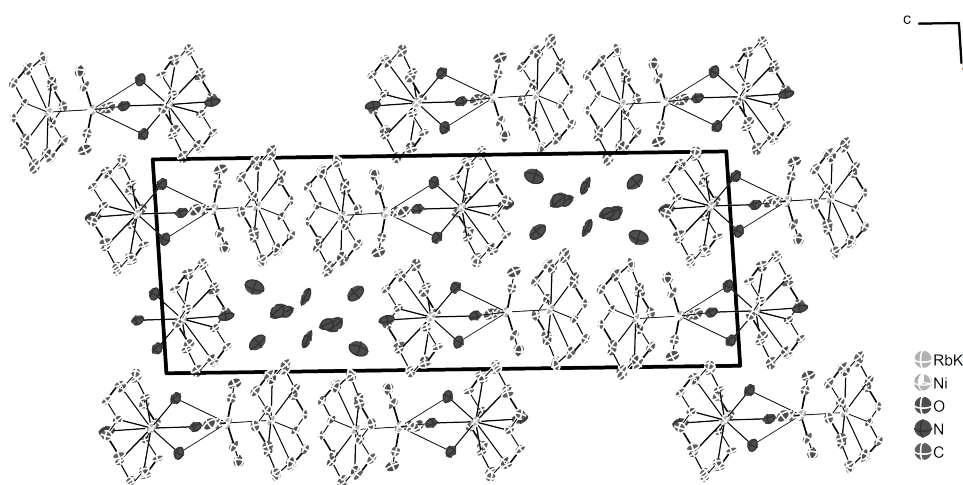


Abbildung 9.8 – Elementarzelle von $[\text{K}_{0.74}\text{Rb}_{0.26}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.73}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Ni}(\text{CO})_3 \cdot 8 \text{NH}_3]$ mit Blick auf die kristallographische b -Achse; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Das Tricarbonyl-Nickelat wird vom $[\text{K}_{0.74}\text{Rb}_{0.26}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Komplex in einem Abstand von $3.1839(2) \text{ \AA}$ koordiniert. Zusätzlich weist die $[\text{Ni}(\text{CO})_3]$ -Einheit Kontakt zu drei Ammoniakmolekülen auf. Die Ni-C-Abstände liegen in einem Bereich zwischen $3.694(6) - 3.727(6) \text{ \AA}$. Diese Ammoniakmoleküle wiederum besetzen freie Koordinationstellen des zweiten K/Rb-Kations, das ebenfalls von einem Kronenethermolekül komplexiert ist (siehe Abbildung 9.6). Die Koordinationssphäre des Kations wird durch ein weiteres Ammoniakmolekül vervollständigt. Die Alkalimetall-N-Abstände liegen zwischen $2.842(3)$ und $3.288(4) \text{ \AA}$. Die Kationen sind aufgrund der Anion-Kation- bzw. Ion-Dipol-Wechselwirkungen um 0.78 \AA für K1/ 0.67 \AA für Rb1 beziehungsweise um 1.049 \AA für K2/ 1.357 \AA für Rb2 aus der Kronenetherebene ausgelenkt. Die Einheiten aus $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$ -Anionen und Kronenetherkomplexen, die über Anion-Kation bzw.

Ion-Dipol-Wechselwirkungen verbrückt sind, bilden Hohlräume aus, in denen das Kristallammoniak lokalisiert ist (Abbildung 9.8).

M. Kaas führte die Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion und der Mulliken-Populationsanalyse durch. Zudem fertigte sie die Abbildung 9.4 an.

9.2 Zink-Amido-Komplexe

9.2.1 $[K_{0.85}Cs_{0.15}([2.2.2]crypt)]_2[(PhZn)_4(\mu-NH_2)_6] \cdot 4NH_3$

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung $[K_{0.85}Cs_{0.15}([2.2.2]crypt)]_2[(PhZn)_4(\mu-NH_2)_6] \cdot 4NH_3$ konnte aus der Umsetzung von $(K/Cs)_{12}Si_{17}$ (0.030 g, 0.032 mmol), $[2.2.2]$ Kryptand (0.018 g, 0.048 mmol) und $ZnPh_2$ (0.007 g, 0.032 mmol) in Form orange farbener Kristalle erhalten werden. Tabelle 9.7 liefert eine Übersicht über die während der Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung gesammelten Daten.

Tabelle 9.7 – Kristallographische Daten zu $[K_{0.85}Cs_{0.15}([2.2.2]crypt)]_2[(PhZn)_4(\mu-NH_2)_6] \cdot 4NH_3$

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{60}H_{104}Cs_{0.3}K_{1.7}$	$\rho / g\ cm^{-3}$	1.371
	$N_{13.25}O_{12}Zn_4$	T / K	123(2)
Formelmasse / $g\ mol^{-1}$	1573.36	Kristallgröße [mm]	0.06 × 0.08 × 0.12
Kristallfarbe, Kristallform	orange, Block	μ / mm^{-1}	1.543
Kristallsystem	triklin	gemessene Reflexe	81803
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	unabhängige Reflexe	15702
$a / \text{Å}$	13.3792(4)	2θ -Bereich / °	5.998 - 55.606
$b / \text{Å}$	14.7677(5)	Absorptionskorrektur	numerisch
$c / \text{Å}$	20.9859(5)	T_{min}, T_{max}	0.847, 1.000
$\alpha / ^\circ$	81.308(2)	R_{int}	8.84%
$\beta / ^\circ$	86.164(2)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	9.36%, 7.25%
$\gamma / ^\circ$	68.190(3)	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	3.93%, 6.77%
$V / \text{Å}^3$	3805.1(2)	Parameter/Restraints	857/1
Z	2	Goof	0.807
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	98.00
Röntgenquelle, $\bar{\lambda} / \text{Å}$	MoK $_{\alpha}$, 0.71073	Restelektronendichte / $e\ \text{Å}^{-3}$	0.77/−0.49

Im reziproken Raum zeigten sich Hinweise auf zwei Zwillingskomponenten. Aufgrund der geringen Anzahl an überlappenden Reflexen wurde nur die Hauptzwillingskomponente für die Strukturlösung in Betracht gezogen. N14 zeigt eine leichte Lagefehlordnung, die durch das Einführen von Split-Positionen gut beschrieben werden konnte. Als Ausgangsphase wurde eine gemischt kationische Festkörperverbindung verwendet. Beide Alkalimetalllagen zeigen eine Mischbesetzung durch Kalium und Cäsium. Diese konnte unter Verwendung des EXYZ-Constraint verfeinert werden. Das Stickstoffatom N15 ist nur zu einem Viertel besetzt. Die Positionen der Wasserstoffatome der Chelatmittel sowie der Amide wurden mit dem AFIX23-Befehl, die der beiden Ammoniakmoleküle N11 und N15 mit dem AFIX137-Befehl festgesetzt.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung setzt sich zusammen aus vier $ZnPh$ -Einheiten, sechs Amid-Liganden, zwei Kaliumatomen, die durch [2.2.2]Kryptand komplexiert sind, und vier Ammoniakmolekülen. Mit Ausnahme von N12, das eine spezielle Lage (1e: Inversionszentrum) besetzt, sind alle Atome auf der allgemeinen Lage (2i) der genannten Raumgruppe lokalisiert. Die Formeleinheit $[K_{0.85}Cs_{0.15}([2.2.2]crypt)]_2[(PhZn)_4(\mu-NH_2)_6] \cdot 4NH_3$, die gleichzeitig der asymmetrischen Einheit entspricht, ist in Abbildung 9.9 gezeigt.

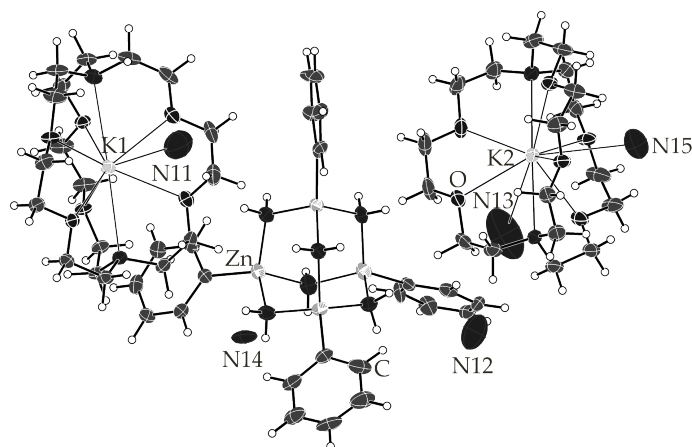


Abbildung 9.9 – Formeleinheit der Verbindung $[K_{0.85}Cs_{0.15}([2.2.2]crypt)]_2[(PhZn)_4(\mu-NH_2)_6] \cdot 4NH_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Das Komplexanion wird von einem vierkernigen Zinkkomplex aufgebaut (Abbildung 9.10). Im Vergleich zum Eduktkomplex $ZnPh_2$ wurde von den Zinkatomen jeweils ein Phenylligand abgespalten. Daraus resultiert eine einfach positive Ladung pro Zinkatom. Diese werden wiederum jeweils durch zwei Amid-Liganden $[NH_2]^-$ verbrückt. Daraus resultiert eine Ladung von -2 für die gesamte $[(PhZn)_4(\mu-NH_2)_6]$ -Einheit. Die Struktur der anionischen Einheit lässt sich von der Kohlenwasserstoffverbindung Adamantan oder von Urotropin ableiten.^[273,274] Das Komplexanion stellt das erste Beispiel für eine molekulare Zink-Amido-Spezies mit adamantanartiger Struktur da. In der Literatur sind ähnliche Struktur motive wie $[(\mu-SePh_6)Zn(SePh)_4]^{2-}$ zu finden.^[275] Die gleiche Anordnung von Zinkatomen und Amid-Liganden kann in der Verbindung $Zn(NH_2)_2$, das im $Mg(NH_2)_2$ -Typ kristallisiert, beobachtet werden. Die Struktur baut sich aus Zn_4N_{10} -Einheiten auf, die adamantanartig aufgebaut und zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind.^[276] Grassl konnte zudem die Verbindung $[K([18]Krone-6)]_2[Zn_3(NH_2)_4(Ph)_4] \cdot 3.5 NH_3$ isolieren und charakterisieren, die als anionische Einheit einen dreikernigen Zinkkomplex enthält, der ebenfalls über Amidliganden verbrückt ist.^[277] Hierbei weist ein Zinkatom,

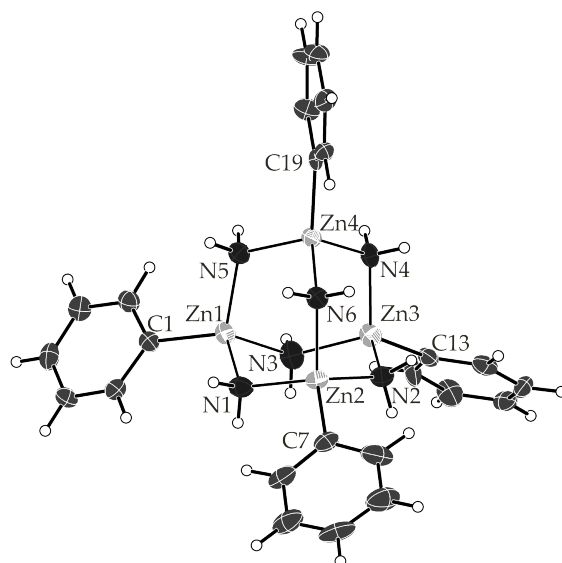


Abbildung 9.10 – Anionische Einheit der Verbindung $[K_{0.85}Cs_{0.15}([2.2.2]crypt)]_2[(PhZn)_4(\mu-NH_2)_6] \cdot 4NH_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

entsprechend dem Eduktkomplex, noch beide Phenylreste auf. Diese Solvatkristallstruktur kann als eine Art Vorstufe zu der hier beschriebenen Verbindung betrachtet werden.

Die Bindungslängen innerhalb des Komplexanions sind in Tabelle 9.8 zusammengefasst. Die

Tabelle 9.8 – Bindungslängen der $[(\mu-SePh_6)Zn(SePh)_4]^{2-}$ -Einheit. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 9.10 entnommen werden.

A-A	d / Å	A-A	d / Å	A-A	d / Å
Zn1-N1	2.038(2)	Zn3-N2	2.041(3)	Zn1-C1	2.049(3)
Zn1-N3	2.048(3)	Zn3-N3	2.036(2)	Zn2-C7	2.042(3)
Zn1-N5	2.038(2)	Zn3-N4	2.058(2)	Zn3-C13	2.053(3)
Zn2-N1	2.051(2)	Zn4-N4	2.045(2)	Zn4-C19	2.047(3)
Zn2-N2	2.026(3)	Zn4-N5	2.033(2)		
Zn2-N6	2.041(2)	Zn4-N6	2.057(2)		

Zn-N-Abstände liegen mit 2.026(3) - 2.058(2) Å, die Zn-C-Bindungsabstände mit 2.042(3) - 2.053(3) Å im typischen Bereich.^[277,278] Mit N-Zn-N-Bindungswinkeln zwischen 97.66(11)° und 112.99(10)°, und N-Zn-Ph-Bindungswinkel zwischen 112.98(12)° und 119.91(11)° liegen die Zinkatome verzerrt tetraedrisch koordiniert vor.

Die Ladungskompensation erfolgt durch zwei mischbesetzte Kationen, die chelatisiert als Kryptand-Komplexe $[K/Cs([2.2.2]crypt)]^+$ vorliegen. Die Koordinationssphäre von $K/Cs1$ wird durch jeweils zwei Ammoniakmoleküle (N13, N15) an jeweils gegenüberliegenden Seiten abgesättigt. N15 besetzt ein Inversionszentrum und koordiniert zusätzlich an ein weiteres symmetrieäquivalentes $K/Cs2$, wodurch dimere, durch NH_3 -verbrückte $[K/Cs([2.2.2]crypt)]^+$ -Einheiten ausgebildet werden. In Abbildung 9.11 ist die Elementarzelle der Verbindung gezeigt. Auf-

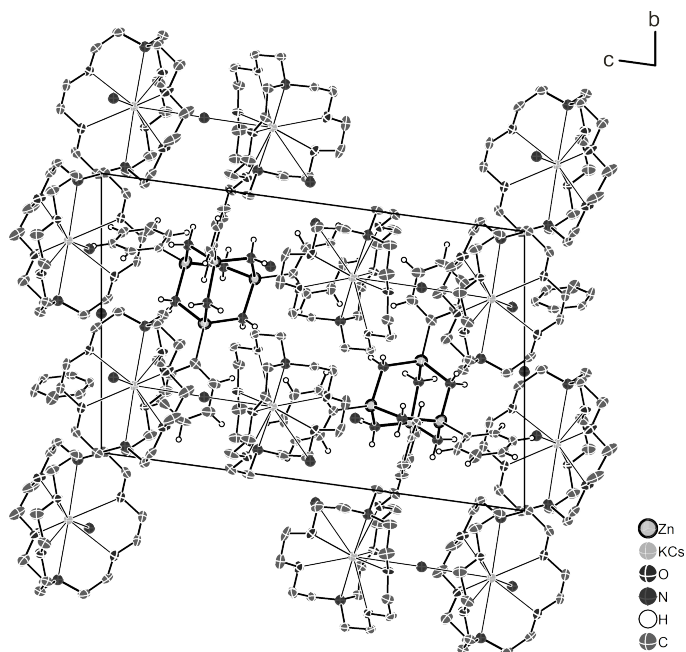


Abbildung 9.11 – Elementarzelle von $[K_{0.85}Cs_{0.15}([2.2.2]crypt)]_2[(PhZn)_4(\mu-NH_2)_6] \cdot 4NH_3$ mit Blick entlang der kristallographischen b -Achse; Die Stickstoffatome sind isotrop dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

grund der sterisch anspruchsvollen Phenylreste und der relativ sphärischen Molekülstruktur der $[K/Cs([2.2.2]crypt)]^+$ -Komplexe sind die Anionen und Kationen als relativ isoliert voneinander zu betrachten.

10 Alkalimetall-Pnictido-Silikate

10.0.2 Cs₃[Si(NH₂)(PH)₃] · NH₃ / Cs₃[Si(NH)(PH)₂(PH₂)] · NH₃

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung Cs₃[Si(NH₂)(PH)₃] · NH₃ / Cs₃[Si(NH)(PH)₂(PH₂)] · NH₃ konnte aus der Solvolyse von Cs₅SiP₃ (0.125 g, 0.159 mmol) in flüssigem Ammoniak in Anwesenheit von [18]Krone-6 (0.084 g, 0.318 mmol) erhalten werden. In Tabelle 10.1 sind Informationen zur Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung aufgelistet. Die Wasserstoffatome konnten als Maxima der

Tabelle 10.1 – Kristallographische Daten zu Cs₃[Si(NH₂)(PH)₃] · NH₃ / Cs₃[Si(NH)(PH)₂(PH₂)] · NH₃

Kristallographische Daten			
Summenformel	Cs ₃ H ₈ N ₂ P ₃ Si		
Formelmasse / g mol ⁻¹	555.81	ρ / g cm ⁻³	2.928
Kristallfarbe, Kristallform	orange, Block	T / K	123(2)
Kristallgröße [mm]	0.05 × 0.07 × 0.09	μ / mm ⁻¹	9.049
Kristallsystem	monoklin	gemessene Reflexe	16437
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)	unabhängige Reflexe	15702
a / Å	7.4913(2)	2Θ -Bereich / °	6.608 - 70.272
b / Å	10.3454(3)	Absorptionskorrektur	numerisch
c / Å	8.3482(2)	T_{min}, T_{max}	0.346, 0.588
α / °	90	R_{int}	3.75%
β / °	102.996(3)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	3.38%, 5.22%
γ / °	90	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	2.50%, 4.92%
V / Å ³	630.42(3)	Parameter/Restraints	68/2
Z	2	Goof	1.036
Gerät	SuperNova (Mo)	Vollständigkeit / %	99.85
Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	MoK $_{\alpha}$, 0.71073	Restelektronendichte / e Å ⁻³	1.92/−0.73

Differenzfourierkarte entnommen werden.

Strukturbeschreibung

Als Eduktphase wurde die ternäre Festkörperverbindung Cs_5SiP_3 verwendet. In dieser Verbindung liegen Carbonat-isostere $[\text{SiP}_3]^{5-}$ -Einheiten vor. Werden Alkalimetalle beziehungsweise Erdalkalimetalle mit Elementen der vierten und fünften Hauptgruppe kombiniert, bilden sich zwischen den Elektronenakzeptoren gemeinsame Anionenteilstrukturen aus. Der Elektronenübertrag findet dabei auf das elektronegativeren Pnictogen statt, wohingegen das Tetrel durch kovalente Bindungen abgesättigt wird.^[130,279] Diese anionischen Strukturen sind mit der $(8 - N)$ -Regel interpretierbar.^[280] Wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, erfolgt die Darstellung der Festkörperphasen vorwiegend in Tantal- oder Korundtiegeln bei hohen Temperaturen.^[130,279] Fässler *et al.* konnten mit $\text{K}_5[\text{SnBi}_3] \cdot 9\text{NH}_3$ und $\text{K}_9[\text{K}([18]\text{Krone-6})][\text{SnBi}_3]_2 \cdot 15\text{NH}_3$ zeigen, dass die carbonatanalogen Verbindungen auch durch Extraktion der binären Festkörperverbindung K_3Bi_2 und K_4Sn_9 beziehungsweise K_12Sn_7 in Anwesenheit von Chelatmitteln in flüssigem Ammoniak erhalten werden können.^[281]

Die asymmetrische Einheit der hier beschriebenen Verbindung enthält ein Silicium-, zwei Phosphor-, zwei Cäsium- und ein Stickstoffatom sowie ein Ammoniakmolekül. N1, N2, Si1, P2 und Cs2 befinden sich auf einer speziellen Lage (2e: Spiegelebene). Die restlichen Atome sind auf allgemeiner Lage (4f) lokalisiert. Durch Anwendung entsprechender Symmetrieoperationen wird die Formeleinheit $\text{Cs}_3[\text{Si}(\text{NH}_2)(\text{PH})_3] \cdot \text{NH}_3$ bzw. $\text{Cs}_3[\text{Si}(\text{NH})(\text{PH})_2(\text{PH}_2)] \cdot \text{NH}_3$ generiert.

Trotz der sehr guten Kristallstrukturdaten konnte aufgrund der Spiegelebene, die durch die anionische Einheit verläuft (Abbildung 10.1), keine eindeutige Aussage getroffen werden, ob es sich bei der synthetisierten Verbindung um eine Amido- ($\text{Cs}_3[\text{Si}(\text{NH}_2)(\text{PH})_3] \cdot \text{NH}_3$) oder Imido-Spezies ($\text{Cs}_3[\text{Si}(\text{NH})(\text{PH})_2(\text{PH}_2)] \cdot \text{NH}_3$) handelt. In Abbildung 10.1 sind die beiden Spezies gezeigt. ^{31}P -, ^{29}Si -NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen brachten ebenfalls keine Klarheit. Im ^{31}P -NMR-Spektrum konnten ein Triplettssignal bei einer chemischen Verschiebung von -268.4 ppm und ein Singulett bei -342.8 ppm gefunden werden. Ersteres stammt vom Dihydrogenphosphid $[\text{PH}_2]^-$, letzteres vom aromatischen Cyclotetraphosphid $[\text{P}_4]^{2-}$.^[258,282] Im ^{29}Si -NMR-Spektrum konnten keine Signale beobachtet werden. Dies lässt sich zum einen mit der extrem schlechten Löslichkeit der hochgeladenen Eduktphase Cs_5SiP_3 und zum anderen der schnellen Kristallisation der gefundenen Verbindung begründen. Im IR-Spektrum konnten keine Banden beobachtet werden.

Insgesamt ist die Bildung der Amid-Spezies wahrscheinlicher, was nachfolgend erläutert wird: Ammoniak ist mit einem pK_B -Wert von 4.75 basischer als Monophosphan ($pK_B = 26$).^[283,284] Folglich ist Imid $[\text{NH}]^{2-}$ ebenfalls basischer als Monohydrogenphosphid $[\text{PH}]^{2-}$, weshalb die Protonierung des Imids wahrscheinlicher ist, als eine Protonierung des Monohydrogenphosphids. Das heißt, die Bildung der Imid-Spezies, sprich eine Deprotonierung von Amid zum Imid in Kombination mit einer Protonierung des Monohydrogenphosphids zum Dihydrogenphosphid ist

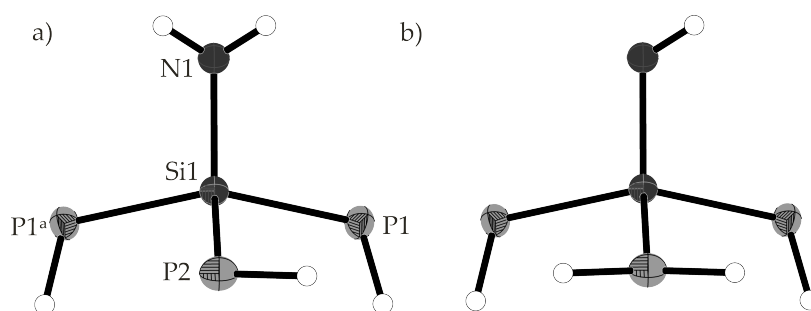


Abbildung 10.1 – Darstellung der Amid- $[\text{Si}(\text{NH})(\text{PH})_2(\text{PH}_2)]^{3-}$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

weniger begünstigt. Zudem können Amido-Spezies öfter beobachtet werden als Imido-Spezies. Empirische Befunde sprechen ebenfalls für die Bildung einer Amid-Spezies.^[258,285] Die nachfolgende Strukturdiskussion bezieht sich deshalb ausschließlich auf die Amido-Spezies.

Die anionische Einheit wird durch eine $[\text{Si}(\text{NH}_2)(\text{PH})_3]^{3-}$ -Einheit repräsentiert. Die wichtigsten Bindungslängen sind in Tabelle 10.2 zusammengefasst. Das Siliciumatom ist mit Bin-

Tabelle 10.2 – Bindungslängen der $[\text{Si}(\text{NH}_2)(\text{PH})_3]^{3-}$ -Einheit. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 10.1 entnommen werden.

A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$	A-A	$d / \text{Å}$
Si1-N1	1.781(3)	Si1-P2	2.2282(13)	P1-H	1.33(4)
Si1-P1	2.2560(8)	N1-H	0.88(4)	P2-H	1.30(8)

dungswinkeln zwischen $100.17(6)$ und $123.22(5)^\circ$ verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Si-P-Bindungslängen betragen zwischen $2.2560(8) \text{ Å}$ und $2.2282(13) \text{ Å}$. Verglichen mit den Si-P-Bindungslängen, die in der Eduktphase $\text{Cs}_5[\text{SiP}_3]$ beobachtet werden können ($\bar{d}(\text{Si-P}) = 2.19 \text{ Å}$),^[130] sind sie etwas verlängert. Dies lässt sich auf die Protonierung der Phosphoratome zurückführen. Der Si-N-Abstand beträgt $1.781(3) \text{ Å}$.^[286]

Der N-H-Abstand beträgt $0.88(4) \text{ Å}$ und liegt im zu erwartenden Bereich für N-H-Bindungslängen in Amid-Verbindungen.^[219,258] Der H-N-H-Bindungswinkel liegt bei $104(5)^\circ$. Die P-H-Bindungslängen variiieren zwischen $1.33(4) \text{ Å}$ und $1.30(8) \text{ Å}$. Sie liegen damit im typischen Bereich.^[258] Die Si-P-H-Bindungswinkel ergeben sich zu $97.0(17)^\circ$ beziehungsweise $113(3)^\circ$.

Die Koordinationssphäre der $[\text{Si}(\text{NH}_2)(\text{PH})_3]^{3-}$ -Einheit wird aufgebaut von 13 Cäsiumkationen, die das Anion in Abständen zwischen $d(\text{Cs-P})$ $3.5573(7)$ und $3.8923(7) \text{ Å}$ beziehungsweise $d(\text{Cs-N}) = 3.413(2) \text{ Å}$ koordinieren. Im Vergleich dazu, finden sich in der Eduktphase Cs_5SiP_3

16 Cäsiumkationen in direkter Umgebung des Anions. Durch die Einlagerung des Lösungsmittels Ammoniak wird die Anzahl koordinierender Kationen reduziert.

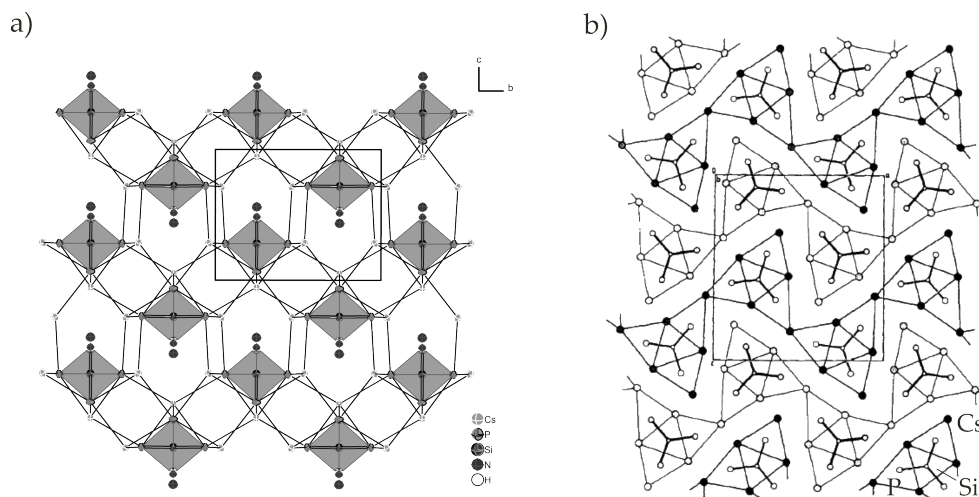


Abbildung 10.2 – Elementarzelle von a) $\text{Cs}_3[\text{Si}(\text{NH}_2)(\text{PH})_3] \cdot \text{NH}_3$ und b) Cs_5SiP_3 , Abbildung entnommen aus Referenz^[130]; Die Wasserstoffatome werden nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Die Ladung wird durch zwei Cäsiumkationen kompensiert. Cs1 koordiniert an vier, Cs2 an fünf $[\text{Si}(\text{NH}_2)(\text{PH})_3]^{3-}$ -Einheiten. Die freien Koordinationsstellen der Kationen werden durch Ammoniakmoleküle besetzt. Für Cs1 ergibt sich daraus eine Koordinationszahl von neun, für Cs2 eine von acht.

Abbildung 10.2 zeigt einen Strukturausschnitt der Verbindung $\text{Cs}_3[\text{Si}(\text{NH}_2)(\text{PH})_3] \cdot \text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse sowie der Festkörperstruktur Cs_5SiP_3 . In Cs_5SiP_3 werden die Anionen von den Kationen in Form verzerrt trigonaler Prismen umschlossen. An den Kanten dieser Prismen sind weitere Cäsiumatome lokalisiert, die größere Prismen ausbilden, die über zwei Ecken zu gewellten Schichten verbunden sind.^[130] In der hier beschriebenen Verbindung bilden sich infolge von Anion-Kation-Wechselwirkungen zweidimensionale wellenförmige Schichten aus, die parallel zur kristallographischen *b*-Achse verlaufen. In den Zwischenräumen sind die Ammoniakmoleküle lokalisiert.

Teil VIII

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnten wichtige Erkenntnisse im Bereich homoatomarer Polyanionen der Elemente Silicium, Germanium, Zinn und Blei erhalten werden, die zum chemischen Verständnis dieser Verbindungsklasse beitragen. Vor allem das Lösungsverhalten nackter Silicid-Cluster konnte durch optimierte Synthese der Edukte und systematische NMR-Untersuchungen näher analysiert werden.

Im Bereich der Tetratetrelid-Cluster $[E_4]$ gelang durch Extraktion der gemischt kationischen Festkörperverbindungen $K_6Rb_6E_{17}$ ($E = Si, Ge$) in flüssigem Ammoniak erstmals die Synthese und Charakterisierung von Ammoniakaten, die als anionische Einheit die hochgeladenen Spezies $[E_4]^{4-}$ der Elemente Silicium und Germanium enthielten. Für die Darstellung der Verbindungen war in beiden Fällen der Zusatz sowohl von [2.2.2]Kryptand als auch [18]Krone-6 notwendig, wengleich die Chelatmittel nicht in den Solvatkristallstrukturen enthalten sind. Frühere NMR-Studien belegten die löslichkeitssteigernde und stabilisierende Wirkung von [2.2.2]Kryptand.^[69,70] [18]Krone-6 hingegen scheint das Auskristallisieren der Verbindungen zu begünstigen. Für Germanium konnte zudem ein zweifach protoniertes Tetragermanidtetraanion $[H_2Ge_4]^{2-}$ in der Verbindung $[Na[(2.2.2)crypt]_2[H_2Ge_4] \cdot 3NH_3$ charakterisiert werden.

Im Rahmen NMR-spektroskopischer Untersuchungen an Reaktionslösungen aus $K_6Rb_6(^{29}Si)_{17}$ und [2.2.2]Kryptand in flüssigem Ammoniak konnte erstmals ein protonierter $[Si_4]^{4-}$ -Käfig nachgewiesen werden. Diverse 1D- 1H -, 1D- ^{29}Si - als auch 2D-1D- $^1H^{29}Si$ -NMR-Spektren belegen eindeutig das Vorliegen eines $[HSi_4]^{3-}$ -Clusters in Lösung. Sowohl die Kopplungsmuster als auch Rechnungen zeigen, dass das Wasserstoffatom zwei Siliciumatome des Clusters unter Ausbildung einer Dreizentrenbindung verbrückt.

Im Zuge systematischer Kristallisationsexperimente mit dem Übergangsmetallkomplex Kupfermesityl und den gemischt kationischen Festkörperverbindungen $K_6Rb_6E_{17}$ ($E = Si, Ge$) in flüssigem Ammoniak war die Synthese neuer Verbindungen mit den Komplexanionen $[E_4(MesCu)_x]^{4-}$ ($x = 1$ für $E = Si$; $x = 2-4$ für $E = Ge$) möglich. In diesem Zusammenhang konnte eine Synthesevorschrift, basierend auf den Beobachtungen über Kristallisationsexperimente, erarbeitet werden.

Im Bereich der Pentatetrelid-Cluster gelang mittels NMR-Spektroskopie der vollständige Nachweis einer $[E_5]^{2-}$ -Spezies ($E = Si$) in Lösung. Dem trigonal bipyramidalen *closo*-Cluster $[Si_5]^{2-}$ konnten gemäß der beiden chemisch nicht äquivalenten Positionen (axial vs. äquatorial) zwei Singale, eines äußerst hochfeld-, das andere tieffeldverschoben, zugeordnet werden. Die Tatsache, dass zwei separierte Si_5 -Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum identifiziert werden konnten, ist ein Hinweis dafür, dass der Käfig in Lösung im Gegensatz zu den $[E_9]^{4-}$ -Clustern als starr betrachtet werden muss.

Aus der Umsetzung der binären Festkörperverbindung Rb_4Sn_4 mit $[PPh_3]_2Ni(CO)_2$ in Anwesenheit von [2.2.2]Kryptand in flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur gelang die Synthese eines neuartigen intermetallischen Clusters $[Sn_5Ni_6]^{4-}$. Der elfatomige Polyeder entspricht einem *su-*

perhypercloso-Cluster, dessen Struktur sich von einem fünffach überkappten trigonalem Prisma mit angenähert D_{3h} -Symmetrie ableiten lässt. Die Darstellung bei Raumtemperatur scheint in diesem Zusammenhang ausschlaggebend für die Bildung größerer und komplexerer Clusterspezies zu sein.

Der Zusatz von Alkalimetallhalogenidsalzen bei Solvatationsexperimenten mit Siliciden führte zur schnelleren Kristallisation neuer, reiner Silicid-Ammoniakate. Dieser Aussalz- oder Ionen effekt konnte bereits bei früheren Kristallisationsstudien, auch in Anwesenheit von tert-Butanolaten, beobachtet werden.^[14,69]

Das Vorliegen eines protonierten $[\text{HSi}_9]^{3-}$ -Clusters konnte sowohl im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse als auch in Lösung mithilfe diverser ^{29}Si - und ^1H -NMR-Experimente nachgewiesen werden. Charakteristische Multiplett-Aufspaltungen der Signale in den ^{29}Si - als auch ^1H -Spektren lassen eine äußerst flexible Si_8 -Teilstruktur sowie eine Si-H-Einheit mit einem langsamen Protonenaustausch (Protonen-Hopping) vermuten. Dies konnte zusätzlich durch Rechnungen bestätigt werden. Fluktuierendes Verhalten ist seit langem für $[\text{E}_9]$ -Cluster der schwereren Homologen der 14. Gruppe Zinn und Blei bekannt,^[213] weshalb die hohe Flexibilität als eine intrinsische Eigenschaft der $[\text{E}_9]$ -Cluster betrachtet werden kann. Zusätzlich war die Isolierung und Charakterisierung zweier Verbindungen mit einem $[\text{HSi}_9]^{3-}$ -Käfiganion möglich. Das Wasserstoffatom, das an ein Eckatom der quadratischen Grundfläche des $[\text{Si}_9]$ -Clusters gebunden ist, konnte jeweils eindeutig als ein Maximum der Differenzfourierkarte entnommen werden. In diesem Zusammenhang konnten zudem Verbindungen erstmals mit einem protonierten Germanid-Cluster $[\text{HGe}_9]^{3-}$ als Anion erhalten werden. In Folge der Protonierung weisen die Käfiganionen eine verzerrte quadratische Grundfläche auf, wohingegen die elektronische Struktur der Cluster unverändert bleibt. Mit insgesamt 22 Gerüstelektronen weisen sie eine *nido*-Struktur auf. Diese Struktur scheint für neunatomige Cluster besonders günstig zu sein. Die Protonierung führt allein zur Reduzierung der Ladung, wodurch die Cluster in einen stabileren Zustand übergehen. Im Rahmen von Kristallisationsexperimenten von Zintl-Phasen der Elemente Si - Pb und einer Reihe an Übergangsmetallkomplexen konnte gezeigt werden, dass die Synthese von Verbindungen mit den bekannten Strukturmotiven $[(\eta^4\text{-E}_9)\text{MPh}]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Zn}$ für $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{M} = \text{Cd}$ für $\text{E} = \text{Sn}$) beziehungsweise $[(\eta^4\text{-Pb}_9)\text{Cr}(\text{CO})_3]^{4-}$, $[(\eta^3\text{-Ge}_9)\text{Cd}(\eta^3\text{-Ge}_9)]$ und $[\text{Cu}@\text{E}_9]^{3-}$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) auch in flüssigem Ammoniak möglich ist. Voraussetzung für die Kristallisation der Verbindungen war auch hier die Anwesenheit beider Chelatmittel [2.2.2]Kryptand und [18]Krone-6 im Reaktionsgemisch.

Aus den Umsetzungen der Zintl-Anionen mit Übergangsmetallkomplexen in flüssigem Ammoniak konnten zudem neue Übergangsmetallverbindungen erhalten werden. Hierbei ist vor allem die Synthese und kristallographische Charakterisierung des ersten homoleptischen Tricarbonylnickelats $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$ zu erwähnen. Das Komplexanion weist annähernd ideale Planarität auf, weshalb angenähert eine D_{3h} -Symmetrie angenommen werden kann. Rechnungen zeigen zu-

dem, dass die Elektronen der zweifach negativen Ladung gleichmäßig oberhalb und unterhalb der $[\text{Ni}(\text{CO})_3]$ -Ebene verteilt sind.

Daneben war die Synthese eines Alkalimetall-Monocarbonyltrihydrogenacetylidnickelats möglich. Als Quelle für die Hydrogenacetylidliganden diente [18]Krone-6, der durch die äußerst reduktive Alkalimetall-Ammoniaklösung aufgespalten wurde.

Die Solvataion der Cäsium-Phosphido-Silikat-Spezies Cs_5SiP_3 resultierte in der Bildung einer Amido- ($\text{Cs}_3[\text{Si}(\text{NH}_2)(\text{PH})_3] \cdot \text{NH}_3$) / Imido-Spezies ($\text{Cs}_3[\text{Si}(\text{NH})(\text{PH})_2(\text{PH}_2)] \cdot \text{NH}_3$). Erstaunlicher Weise blieb die anionische Einheit $[\text{SiP}_3]$ trotz einer Ladung von -5 während des Lösungsprozesses vollständig erhalten. Die hohe Ladung wurde durch die Protonierung der Phosphoratome reduziert.

Teil IX

Ausblick

- Neuste Untersuchungen von *Fässler et al.* und *Tiefenthaler* zeigen, dass N-heterozyklische Carbenkomplexe von Cu, Ag und Au vielversprechende Eduktkomplexe zur Darstellung neuer Übergangsmetall-Tetrelid-Komplexe darstellen.^[82,83,133,287] Folglich sollten auf diesem Gebiet weitere Kristallisationsexperimente mit Zintl-Phasen der Elemente der 14. Gruppe in flüssigem Ammoniak durchgeführt werden.
- Erfolgreiche Umsetzungen mit Silicid-Clustern in flüssigem Ammoniak waren bisher nur mit folgenden Übergangsmetallkomplexen möglich: $(PPh_3)_2Ni(CO)_2$, $MesCu$, $NHC^{Dipp}CuCl$ und $NHC^{tBu}AuCl$ möglich.^[14,83,133,217,239,244] Zur Darstellung neuer Übergangsmetall-Silicid-Komplexe wurde eine Vielzahl weiterer Übergangsmetallkomplexen versucht. Da in diesem Zusammenhang auch der Zusatz beider Chelatmittel [18]Krone-6 und [2.2.2]Kryptand und auch das Einreduzieren der Lösungen, um die in Lösung vorhandenen Spezies zur Kristallisation zu zwingen, erfolglos blieb, sollte ein anderer Temperaturbereich gewählt werden. Dadurch könnte sich das Gleichgewicht der in Lösung vorhandenen Spezies verschieben und zur Bildung neuer Verbindungen führen. Die bekannten Solvatationsexperimente sollten daher in Duranampullen bei Temperaturen zwischen 243- 263 K wiederholt werden. Höhere Temperaturen könnten in diesem Zusammenhang auch die Darstellung der noch fehlenden endohedralen Silicid-Spezies begünstigen. Eine Temperatur von über 263 K sollte dabei nicht überschritten werden, da dies die Zersetzung der Silicid-Käfige zur Folge hat.^[70]
- Neue Silicid-Derivate mit Übergangsmetallkomplexen, insbesondere endohedrale Silicid-Spezies, könnten auch durch Extraktion und/ oder Rekristallisation vorgeformter Übergangsmetall-Silicid-Komplexanionen in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Hierzu konnten *Fässler et al.* mit $A_{14}ZnGe_{16}$ ($A = K, Rb$) oder $Na_{12}Ni_{1-x}Sn_{17}$ zwei Festkörperverbindungen synthetisieren, die eine gute Löslichkeit in flüssigem Ammoniak zeigen.^[163,288] Erstere Verbindung enthält neben nackten $[Ge_4]^{4-}$ -Cluster vorgeformte $[(\eta^2-Ge_4)Zn(\eta^2-Ge_4)]^{6-}$ -Einheiten, letztere neben nackten $[Sn_4]^{4-}$ -Käfigen, $[Sn_9]$ -Cluster mit interstitiellem Nickelatom. Es könnte versucht werden analoge Festkörperverbindungen mit Silicium zu synthetisieren und diese in flüssigem Ammoniak zu extrahieren.
- Zudem sollten bekannte Solvatationsexperimente mit Zintl-Phasen der Elemente Ge- Pb und Übergangsmetallkomplexen in flüssigem Ammoniak in Duranampullen bei Raumtemperatur wiederholt werden. Die Synthese bei höheren Temperaturen könnte zur Bildung neuartiger, komplexer Clusterspezies, wie mit $[Sn_5Ni_6]^{4-}$ gezeigt werden konnte, führen.
- Im Rahmen NMR-spektroskopischer Untersuchungen konnte unter anderem der Nachweis für das Vorliegen einer einfach protonierten $[HSi_4]^{3-}$ -Spezies erbracht werden. Der Nachweis einer solchen Spezies im Festkörper steht noch aus. *Härtl* berichtet über die Synthese

eines dreifach negativ geladenen $[\text{Si}_4]$ -Clusters.^[132] In diesem Zusammenhang kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich dabei nicht um die oxidierte sondern eventuell um eine protonierte Spezies handeln könnte. Es sollte daher das von *Härtl* durchgeführte Solvatationsexperiment wiederholt werden um eventuell die Isolierung und Charakterisierung einer protonierten $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Spezies zu erreichen.

- Die trigonal bipyramidale $[\text{Si}_5]^{2-}$ -Spezies konnte mit Hilfe diverser NMR-spektroskopischer Messungen in Lösung vollständig nachgewiesen werden. Dafür konnten zwei $[\text{Si}_5]$ -Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum identifiziert werden. Für die analoge Spezies mit Blei wurde über unvollständige Daten berichtet.^[180] Folglich sollten weitere ^{207}Pb -NMR-Messungen in flüssigem Ammoniak zum Nachweis des $[\text{Pb}_5]$ -Clusters angestellt werden.
- Zudem war bis dato die Detektion der hochgeladenen $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Spezies in Lösung nicht möglich. Das tetraedrische Käfiganion ist bisher nur aus Festkörperverbindungen und Solvatkristallstrukturen bekannt.^[118] Vor kurzem konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von [2.2.2]Kryptand in Lösungen mit hochgeladenen $[\text{E}_4]^{4-}$ -Clustern ($\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}$) eine löslichkeitssteigende und stabilisierende Wirkung hat.^[69] Zudem zeigt die binäre Festkörperverbindung Rb_4Pb_4 eine relativ gute Löslichkeit in flüssigem Ammoniak. Reaktionslösungen aus Rb_4Pb_4 und [2.2.2]Kryptand sollten daher weiter NMR-spektroskopisch untersucht werden.
- Es sollten weitere NMR-spektroskopische Studien zu Lösungs-, Umwandlungs- und Zersetzungsprozessen von Siliciden in flüssigem Ammoniak angestellt werden. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, führt der Zusatz diverser Übergangsmetallkomplexe zu Reaktionslösungen aus $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ und [2.2.2]Kryptand zu neuen Signalen im ^{29}Si -NMR-Spektrum, die bis dato aber nicht identifiziert werden konnten. Es besteht die Möglichkeit, dass diese Signale von Übergangsmetall-Silicid-Spezies stammen könnten. Das Vorliegen diverser Zersetzungsprodukte wäre ebenfalls denkbar. In diesem Forschungsgebiet steckt noch sehr viel Potenzial. Das langfristige Ziel wäre eine gut etablierte Lösungsschemie homoatomare Polyanionen des Siliciums vergleichbar mit der der homoatomaren Polyanionen des Phosphors.^[289]

Anhang

siehe beiliegende CD

Literatur

- [1] A. C. Joannis, *CR Hebd. Sceances Acad. Sci* **1891**, 113, 795–798.
- [2] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, 29, 1557–1571.
- [3] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, 1216–1239.
- [4] F. H. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1299–1312.
- [5] E. Zintl, J. Goubean, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem.* **1931**, 154, 1–46.
- [6] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem.* **1932**, 16, 183–194.
- [7] E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem.* **1931**, 154, 47–91.
- [8] H. Kohlschütter, *Naturwissenschaften* **1941**, 29, 241–244.
- [9] F. Laves in *Naturwissenschaften*, Springer, **1941**, S. 244–256.
- [10] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, 9, 895–895.
- [11] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *Chem. Commun.* **1975**, 984–985.
- [12] C. H. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7163–7169.
- [13] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. Faessler, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3712–3754.
- [14] S. Joseph, Diss., Universität Regensburg, **2010**.
- [15] B. Eisenmann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1764–1767.
- [16] W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, 247, 1–21.
- [17] C. Lorenz, S. Gärtner, N. Korber, *Crystals* **2018**, 8, 276.
- [18] M. Reil, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1599–1602.
- [19] C. B. Benda, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 40–45.
- [20] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 313, 90–106.
- [21] H. von Schnering, M. Schwarz, J.-H. Chang, K. Peters, E.-M. Peters, R. Nesper, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struktur* **2005**, 220, 525–527.
- [22] T. Goebel, Y. Prots, F. Haarmann, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struktur* **2008**, 223, 187–188.

- [23] J. Witte, H. v. Schnering, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 327, 260–273.
- [24] M. Baitinger, Y. Grin, R. Kniep, H. Von Schnering, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struktur* **1999**, 214, 457–458.
- [25] M. Baitinger, K. Peters, M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, Y. Grin, R. Kniep, H. Von Schnering, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struktur* **1999**, 214, 455–456.
- [26] R. Schäfer, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 312, 214–220.
- [27] E. Hohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, 257, 113–126.
- [28] H. Schäfer, K. Janzon, A. Weiß, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 451–452.
- [29] T. Goebel, A. Ormeci, O. Pecher, F. Haarmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1437–1445.
- [30] T. Goebel, Y. Prots, A. Ormeci, O. Pecher, F. Haarmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1982–1991.
- [31] L. M. Scherf, O. Pecher, K. J. Griffith, F. Haarmann, C. P. Grey, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 4674–4682.
- [32] O. Pecher, M. Esters, A. Goerne, B. Mausolf, A. Ormeci, F. Haarmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 2169–2176.
- [33] H. G. von Schnering, M. Schwarz, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 558–559.
- [34] M. Waibel, O. Pecher, B. Mausolf, F. Haarmann, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 5541–5546.
- [35] C. Lorenz, S. Gärtner, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 141–145.
- [36] S. Joseph, C. Suchentrunk, N. Korber, *Z. Naturforsch. B Chem. Sci* **2010**, 65, 1059–1065.
- [37] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, PMID: 15174843, 6860–6861.
- [38] C. Suchentrunk, N. Korber, *New. J. Chem* **2006**, 30, 1737–1739.
- [39] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 903–907.
- [40] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E.-M. Peters, K. Peters, M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 37–42.
- [41] C. Liu, Z.-M. Sun, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 382, 32–56.
- [42] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *Journal of alloys and compounds* **2003**, 361, 206–221.
- [43] C. Hoch, M. Wendorff, C. Roehr, *Acta Crystallogr. C* **2002**, 58, i45–i46.

- [44] S. Ponou, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 393–397.
- [45] V. Queneau, S. Sevov, *ChemInform* **1997**, *28*, no–no.
- [46] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9245–9246.
- [47] R. Hauptmann, T. F. Faessler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2266–2273.
- [48] R. Hauptmann, T. Fässler, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struktur* **2003**, *218*, 493–495.
- [49] C. Downie, J.-G. Mao, A. M. Guloy, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4721–4725.
- [50] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3404–3418.
- [51] N. Korber, A. Fleischmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 383–385.
- [52] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1500–1504.
- [53] T. F. Faessler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5380–5381.
- [54] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3339–3340.
- [55] J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg.* **1995**, *34*, 5798–5809.
- [56] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, PMID: 15819550, 2654–2658.
- [57] T. Henneberger, W. Klein, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1018–1027.
- [58] S. Joseph, C. Suchentrunk, F. Kraus, N. Korber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4641–4647.
- [59] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 1878–1882.
- [60] V. Angilella, C. Belin, *J. Chem. Soc.* **1991**, *87*, 203–204.
- [61] S. Gärtner, C. Suchentrunk, N. Korber, *Acta Crystallogr. C* **2014**, *70*, 1036–1039.
- [62] C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 337–340.
- [63] J. Åkerstedt, S. Ponou, L. Kloo, S. Lidin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 3999–4005.
- [64] C. Downie, J.-G. Mao, H. Parmar, A. M. Guloy, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1992–1997.
- [65] C. Belin, H. Mercier, V. Angilella, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 931–938.
- [66] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3459–3462.
- [67] L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8390–8391.
- [68] L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, J. Li, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10169–10172.
- [69] F. Fendt, Diss., Universität Regensburg, **2017**.

- [70] M. Neumeier, F. Fendt, S. Gaertner, C. Koch, T. Gaertner, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4579–4582.
- [71] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5789–5791.
- [72] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Faessler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1977–1981.
- [73] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10990–10991.
- [74] A. Nienhaus, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1752–1758.
- [75] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3727–3733.
- [76] D. Rios, M. M. Gillett-Kunnath, J. D. Taylor, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2373–2377.
- [77] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2442–2443.
- [78] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14059–14064.
- [79] B. Kesanli, J. Fettingner, B. Eichhorn, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5277–5285.
- [80] B. Kesanli, J. Fettingner, D. R. Gardner, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4779–4786.
- [81] J. Campbell, H. P. Mercier, H. Franke, D. P. Santry, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 86–107.
- [82] F. Geitner, W. Klein, T. Fässler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2017**, *46*, 5796–5800.
- [83] F. S. Geitner, T. F. Fässler, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12974–12977.
- [84] M. Waibel, F. Kraus, S. Scharfe, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *122*, 6761–6765.
- [85] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 3663–3669.
- [86] E. N. Esenturk, J. Fettingner, B. Eichhorn, *Polyhedron* **2006**, *25*, 521–529.
- [87] D. O. Downing, P. Zavalij, B. W. Eichhorn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 890–894.
- [88] M. M. Gillett-Kunnath, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6560–6562.
- [89] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, F. Kraus, T. F. Faessler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1638–1640.
- [90] M. W. Hull, A. Ugrinov, I. Petrov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2704–2708.
- [91] M. W. Hull, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6695–6698.
- [92] D. J. Chapman, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6009–6013.

- [93] M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9026–9037.
- [94] M. M. Gillett-Kunnath, I. Petrov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2009**, *49*, 721–729.
- [95] L. J. Schiegerl, A. J. Karttunen, W. Klein, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 19171–19174.
- [96] F. S. Geitner, W. Klein, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14509–14513.
- [97] S. Scharfe, T. F. Faessler, S. Stegmaier, S. D. Hoffmann, K. Ruhland, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4479–4483.
- [98] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl, T. F. Faessler, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1793–1798.
- [99] L.-L. Wang Yi, Wang, H.-P. Ruan, B.-L. Luo, R.-L. Sang, L. Xu, *Chin. J. Struct. Chem.* **2015**, *34*.
- [100] L.-J. Li, F.-X. Pan, F.-Y. Li, Z.-F. Chen, Z.-M. Sun, *Inorg. Chem. Front* **2017**, *4*, 1393–1396.
- [101] N. Korber, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3262–3264.
- [102] A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, *443*, 320.
- [103] D. R. Stull, *Ind. Eng. Chem. Res* **1947**, *39*, 517–540.
- [104] R. Pottgen, T. Gulden, A. Simon, *GIT* **1999**, *43*, 133–136.
- [105] E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, **2019**.
- [106] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **Aug. 1993**, *26*, 615–619.
- [107] U. Agilent Technologies UK Ltd., Oxford, CrysAlisPro Software Version 1.171.39.46, **2014**.
- [108] G. Sheldrick, SHELXS, Crystal structure solution, Version 2015, Universitaet Goettingen, **2015**.
- [109] G. Sheldrick, SHELXL, Crystal structure refinement, Version 2016/6, Universitaet Goettingen, **2016**.
- [110] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [111] A. L. Speck, PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, NL, **2005**.
- [112] **Oktober 2018**, checkcif.iucr.org.
- [113] K. Brandenburg, DIAMOND, Version 3.2i, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2012**.

- [114] S. Č. GmbH, WINXPOW, Version 3.05, **2011**.
- [115] Bruker, TOPSPIN, Version 3.1, **2012**.
- [116] N. Lokesh, A. Seegerer, J. Hioe, R. M. Gschwind, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1855–1862.
- [117] V. Quéneau, E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3263–3264.
- [118] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 508–512.
- [119] S. Scharfe, T. F. Fässler, *Philos. Trans. Royal Soc. A* **2010**, *368*, 1265–1284.
- [120] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383–397.
- [121] T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 347–377.
- [122] H. G. von Schnering, M. Somer, M. Kaupp, W. Carrillo-Cabrera, M. Baitinger, A. Schmeding, Y. Grin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2359–2361.
- [123] L. J. Schiegerl, A. J. Karttunen, J. Tillmann, S. Geier, G. Raudaschl-Sieber, M. Waibel, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12950–12955.
- [124] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, D. Klimm, *Einführung in die Kristallographie*, Oldenbourg Verlag, **2010**.
- [125] A. R. West, *Basic solid state chemistry*, Wiley New York, **2007**.
- [126] H. J. Roesler, *Lehrbuch der Mineralogie*, Dt. Verlag für Grundstoffind., **1991**.
- [127] H. Von Schnering, M. Baitinger, U. Bolle, W. Carrillo-Cabrera, J. Curda, Y. Grin, F. Heinemann, J. Llanos, K. Peters, A. Schmeding u. a., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1037–1039.
- [128] I. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *328*, 283–293.
- [129] B. Eisenmann, J. Klein, *J. Less-Common Met.* **1991**, *175*, 109–117.
- [130] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 92–93.
- [131] L. Hackspill, *Helv. Chim. Acta* **1928**, *11*, 1003.
- [132] O. Härtl, Diss., Universität Regensburg, **2012**.
- [133] S. Tiefenthaler, Magisterarb., Universität Regensburg, **2018**.
- [134] M. Hamberger, Diss., Universität Regensburg, **2013**.
- [135] A. Fleischmann, Diss., Universität Regensburg, **2002**.
- [136] M. Waibel, T. F. Fässler, *Z. Naturforsch. B Chem. Sci* **2013**, *68*, 732–734.
- [137] R. Marsh, D. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 197–205.

- [138] Y. Grin, M. Baitinger, R. Kniep, H. Von Schnering, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struktur* **1999**, *214*, 453–454.
- [139] K. Brandl, Diss., Universität Regensburg, **2010**.
- [140] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 236–237.
- [141] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, R. C. Taylor, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 2480–2481.
- [142] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3286–3290.
- [143] O. Scherer, G. Schwarz, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 951–957.
- [144] S.-D. Li, Q.-L. Guo, X.-F. Zhao, H.-S. Wu, Z.-H. Jin, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 606–614.
- [145] T. Henneberger, W. Klein, J. Dums, T. F. Fässler, *Chem. Commun.* **2018**.
- [146] K. Wiesler, Diss., Universität Regensburg, **2008**.
- [147] R. G. Pearson, *Inorganica Chim. Acta* **1995**, *240*, 93–98.
- [148] W. Lu, C. Lieber, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 841–850.
- [149] M. L. Snedaker, Y. Zhang, C. S. Birkel, H. Wang, T. Day, Y. Shi, X. Ji, S. Kraemer, C. E. Mills, A. Moosazadeh u. a., *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4867–4873.
- [150] B. K. Teo, X. H. Sun, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1454–1532.
- [151] F. Hastreiter, C. Lorenz, J. Hioe, S. Gärtner, L. Nanjundappa, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem.* **2019**.
- [152] N. Wiberg, W. Hochmuth, H. Nöth, A. Appel, M. Schmidt-Amelunxen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1333–1334.
- [153] C. Suchentrunk, J. Daniels, M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, N. Korber, *Z. Naturforsch. B Chem. Sci* **2005**, *60*, 277–283.
- [154] C. Suchentrunk, N. Korber, *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359*, 267–272.
- [155] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 632–635.
- [156] C. H. Belin, M. M. Charbonnel, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2504–2506.
- [157] J. D. Corbett, *Progr. Inorg. Chem.* **1976**, *21*, 129–158.
- [158] R. C. Burns, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2627–2632.
- [159] C. Suchentrunk, Diss., Universität Regensburg, **2007**.
- [160] C. Lorenz, F. Hastreiter, J. Hioe, N. Lokesh, S. Gärtner, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12956–12960.

- [161] M. Waibel, G. Raudaschl-Sieber, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13391–13394.
- [162] M. Waibel, T. Henneberger, L.-A. Jantke, T. F. Faessler, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8676–8678.
- [163] S. Stegmaier, M. Waibel, A. Henze, L.-A. Jantke, A. J. Karttunen, T. F. Faessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14450–14460.
- [164] F. Fendt, C. Koch, S. Gärtner, N. Korber, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15548–15550.
- [165] C. B. Benda, M. Waibel, T. Köchner, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16738–16746.
- [166] V. Queneau, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8109–8110.
- [167] U. Zachwieja, J. Müller, J. Wlodarski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 853–858.
- [168] E. Todorov, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1775–1777.
- [169] K. W. Klinkhammer, J. Klett, Y. Xiong, S. Yao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3417–3424.
- [170] P. Granger, *Handbook of high resolution multinuclear NMR*, Wiley, **1981**.
- [171] J. Campbell, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4078–4081.
- [172] M. Kaas, Diss., (unveröffentlichte Dissertation) , Universität Regensburg.
- [173] C. Liu, L.-J. Li, Q.-J. Pan, Z.-M. Sun, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6315–6318.
- [174] K. Wade in *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry*, Bd. 18, Elsevier, **1976**, S. 1–66.
- [175] D. Mingos, *Nature (London) Phys. Sci.* **1972**, *236*, 99.
- [176] R. E. Williams, *Chem. Rev.* **1992**, *92*.
- [177] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3107–3112.
- [178] Z. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3429–3435.
- [179] S. Ulvenlund, K. Ståhl, L. Bengtsson-Kloo, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 223–230.
- [180] B. E. F. S. Kocak, *Structure and Bonding*, (Hrsg.: T. F. Fässler), Springer-Verlag, **2011**.
- [181] N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 229–230.
- [182] C. N. Smit, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1987**, *6*, 1156–1163.
- [183] M. Driess, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Organometallics* **1996**, *15*, 1845–1855.
- [184] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1334–1336.
- [185] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Springer-Verlag, **2013**.

- [186] T. Hanauer, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1135–1140.
- [187] T. Hanauer, Diss., Universität Regensburg, **2008**.
- [188] F. Mutzbauer, Diss., Universität Regensburg, **2013**.
- [189] W. Blase, G. Cordier, V. Müller, U. Häußermann, R. Nesper, M. Somer, *Z. Naturforsch. B Chem. Sci* **1993**, *48*, 754–760.
- [190] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Clust. Sci.* **1995**, *6*, 187–201.
- [191] C. Liu, L.-J. Li, X. Jin, J. E. McGrady, Z.-M. Sun, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3025–3034.
- [192] L. G. Perla, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *128*, 6833–6836.
- [193] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7676–7677.
- [194] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1149–1153.
- [195] T. F. Fässler, U. Schütz, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1866–1870.
- [196] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E. M. Peters, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1915–1921.
- [197] W. Carrillo-Cabrera, U. Aydemir, M. Somer, A. Kircali, T. F. Faessler, S. D. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1575–1580.
- [198] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5715–5716.
- [199] T. Fässler, R. Hoffmann, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struktur* **2000**, *215*, 139–142.
- [200] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 837–844.
- [201] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3313–3317.
- [202] F. S. Kocak, D. O. Downing, P. Zavalij, Y.-F. Lam, A. N. Vedernikov, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9733–9740.
- [203] R. C. Burns, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1489–1492.
- [204] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Angew. Chem* **1999**, *111*, 526–529.
- [205] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 543–546.
- [206] U. S. Friedrich, Diss., Universität Regensburg, **2016**.
- [207] S. Gaertner, N. Korber, *Acta Crystallogr. E* **2011**, *67*, m613–m614.
- [208] R. Hauptmann, R. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2220–2224.
- [209] U. Friedrich, N. Korber, *Acta Crystallogr. E* **2014**, *70*, i29–i29.
- [210] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359*, 4774–4778.

- [211] A. C. Joannis, *C. R. Acad. Sci.* **1892**, *114*, 587.
- [212] R. Rudolph, W. Wilson, F. Parker, R. C. Taylor, D. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4629–4630.
- [213] W. L. Wilson, R. W. Rudolph, L. L. Lohr, R. C. Taylor, P. Pyykko, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1535–1541.
- [214] L. Guggenberger, E. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7221–7225.
- [215] T. Fässler, M. Hunziker, M. Spahr, H. Lueken, H. Schilder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 692–700.
- [216] S. C. Sevov, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2006**, *25*, 5678–5692.
- [217] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Organometallics* **2006**, *25*, 4530–4536.
- [218] T. Hanauer, F. Kraus, M. Reil, N. Korber, *Monatsh. Chem.* **2006**, *137*, 147–156.
- [219] F. Kraus, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1032–1034.
- [220] C. Guentner, N. Korber, *Acta Crystallogr. E* **2012**, *68*, i84–i85.
- [221] T. Hanauer, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6723–6727.
- [222] S. Chtchian, R. Kempe, C. Krempner, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 208–219.
- [223] V. Guivel-Scharen, T. Sinnwell, S. Wolff, R. Balaban, *J. Magn. Reson* **1998**, *133*, 36–45.
- [224] F. Fendt, C. Koch, M. Neumeier, S. Gärtner, R. M. Gschwind, N. Korber, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14539–14544.
- [225] J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799–3810.
- [226] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung, Bd. 6*, Springer, **2007**.
- [227] C. Lorenz, N. Korber, *Crystals* **2018**, *8*, 374.
- [228] C. R. Samanamu, M. L. Amadoruge, C. H. Yoder, J. A. Golen, C. E. Moore, A. L. Rheingold, N. F. Materer, C. S. Weinert, *Organometallics* **2011**, *30*, 1046–1058.
- [229] S. Scharfe, Diss., Technische Universität München, **2010**.
- [230] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8704–8706.
- [231] F. Teixidor, M. L. Luetkens Jr, R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 149–150.
- [232] B. Zhou, M. S. Denning, T. A. Chapman, J. M. Goicoechea, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2899–2907.
- [233] S. Scharfe, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1207–1213.

- [234] K. Mayer, L.-A. Jantke, S. Schulz, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2350–2355.
- [235] B. Zhou, M. S. Denning, T. A. Chapman, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Chem. Commun.* **2009**, 7221–7223.
- [236] A. Nienhaus, R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3213–3215.
- [237] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 937–938.
- [238] B. Zhou, M. S. Denning, C. Jones, J. M. Goicoechea, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2009**, 1571–1578.
- [239] S. Joseph, M. Hamberger, F. Mutzbauer, O. Haertl, M. Meier, N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8770–8772.
- [240] E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. Eichhorn, *Chem. Commun.* **2005**, 247–249.
- [241] B. Zhou, M. S. Denning, D. L. Kays, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2802–2803.
- [242] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1998–2002.
- [243] E. N. Esenturk, J. Fettinger, Y.-F. Lam, B. Eichhorn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2132–2134.
- [244] S. Gärtner, M. Hamberger, N. Korber, *Crystals* **2015**, *5*, 275–282.
- [245] F. Henke, C. Schenk, A. Schnepf, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2009**, 9141–9145.
- [246] B. Keşanlı, D. R. Gardner, B. Scott, B. W. Eichhorn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1291–1296.
- [247] A. M. Arif, R. A. Jones, S. T. Schwab, *J. Coord. Chem.* **1987**, *16*, 51–57.
- [248] A. J. Birch, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 430–436.
- [249] C. B. Wooster, K. L. Godfrey, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 596–597.
- [250] U. S. Friedrich, Magisterarb., Universität Regensburg, **2011**.
- [251] W. Hückel, B. Graf, D. Münkner, *Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *614*, 47–65.
- [252] W. Hückel, S. Gupté, M. Wartini, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1388–1392.
- [253] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 189–190.
- [254] K. Pfisterer, Diss., Universität Regensburg, **2002**.
- [255] S. Basson, L. Bok, J. Leipoldt, *Acta Crystallogr. B* **1969**, *25*, 579–583.
- [256] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Czaja, W. Demuth, A. Maercker, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8990–8994.

- [257] P. Cauliez, J. Jackson, J. Dye, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5039–5042.
- [258] F. Kraus, Diss., Universität Regensburg, **2007**.
- [259] C. Güntner, Diss., Universität Regensburg, **2013**.
- [260] M. Hamberger, S. Liebig, U. Friedrich, N. Korber, U. Ruschewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 13006–13010.
- [261] C. Lorenz, M. Kaas, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644, 1678–1680.
- [262] L. Brockway, P. C. Cross, *J. Phys. Chem.* **1935**, 3, 828–833.
- [263] Y. Zhou, A. M. Arif, J. S. Miller, *Chem. Commun.* **1996**, 1881–1882.
- [264] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond... Bd. 260*, Cornell university press Ithaca, NY, **1960**.
- [265] U. Cremer, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7716–7718.
- [266] W. Hieber, R. Nast, J. Sedlmeier, *Angew. Chem.* **1952**, 64–465.
- [267] W. Hieber, J. Sedlmeier, W. Abeck, *Chem. Ber.* **1953**, 86, 700–710.
- [268] H. Behrens, F. Lohöfer, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1391–1402.
- [269] A. Rest, J. Turner, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 375–376.
- [270] R. DeKock, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1205–1211.
- [271] P. A. Breeze, J. K. Burdett, J. J. Turner, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3369–3378.
- [272] V. Pacchioni, Fanzucci, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 224.
- [273] W. Nowacki, *Helv. Chim. Acta* **1945**, 28, 1233–1242.
- [274] L. t. Becka, D. W. J. Cruickshank, *Proc. Royal Soc. A* **1963**, 273, 435–454.
- [275] J. J. Vittal, P. A. Dean, N. C. Payne, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 792–801.
- [276] R. Juza, K. Fasold, W. Kuhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, 234, 86–96.
- [277] T. Graßl, Diss., Universität Regensburg, **2017**.
- [278] B. Fröhling, G. Kreiner, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 211–216.
- [279] U. Rößler, Diss., Technische Universität, **2000**.
- [280] J. Reedijk, K. Poeppelmeier in *V1 Main-Group Elem., Incl. Noble Gases V2 Transition Elem., Lanthanides and Actinides V3 Bioinorganic Fundam. and Appl.: Metals in Nat. Living Syst. and Metals in Toxicology and Med. V4 Solid-State Mater., Incl. Ceramics and Minerals V5 Porous Mater. and Nanomaterials V6 Homogeneous Catal. Appl. V7 Surf. Inorganic Chem. and Heterog. Catal. V8 Coord. and Organometallic Chem. V9 Theory and Methods*, Elsevier Ltd., **2013**, S. 1–7196.

- [281] K. Mayer, J. V. Dums, W. Klein, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15159–15163.
- [282] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4030–4033.
- [283] R. Minkwitz, C. Hirsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1674–1682.
- [284] K. Oldörp, H. Miertzsch, *Holz als Roh-und Werkstoff* **1997**, *55*, 97–102.
- [285] R. Juza, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 290–300.
- [286] G. Bergerhoff, K. Brandenburg, Interatomic distances: inorganic compounds. Pp. 683–684 in: *International Tables for Crystallography, Volume C* (AJC Wilson, editor), **1995**.
- [287] F. S. Geitner, J. V. Dums, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11933–11940.
- [288] V. Hlukhyy, S. Stegmaier, L. van Wüllen, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12157–12164.
- [289] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623–1667.

Abbildungsverzeichnis

0.1	Nachempfundenenes Experiment zur Darstellung von Zintl-Anionen nach <i>Joanninis</i> ^[1] ; v.l.n.r: elementares Natrium (silbrig) und Blei (gräulich); tiefblaue Färbung der Lösung nach Kondensation von flüssigem Ammoniak; Farbänderung zu einem intensiven Grün aufgrund der Umsetzung des Alkalimetalls mit Blei. . . .	2
0.2	Übersicht über die am häufigsten zu beobachtenden Tetrelid-Cluster; v.l.n.r: $[E_4]^{4-}$, $[E_5]^{2-}$, $[E_9]^{x-}$ ($x = 4 - 2$), $[E_{10}]^{2-}$ und $[E_{12}]^{2-}$	3
0.3	a) $[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{AgNHC}^{Dipp}]^{3-}$ ^[82] ; b) $[(\eta^3\text{-Si}_4)\text{CuMes}]^{4-}$ ^[84] ; c) $[^t\text{Bu-Ge-Ge-}^t\text{Bu}]^{4-}$ ^[90]	4
1.1	Schematische Darstellung der kombinierten Vakuum- und Schutzgasanlage mit Trockenstrecke.	6
1.2	Schematische Darstellung der Apparatur zur Kondensation von Ammoniak.	7
1.3	Schematische Darstellung der Wolfram-Inertgas-Schweißanlage.	8
2.1	Schematische Darstellung der Apparatur für die Einkristallpräparation.	10
2.2	Grafische Darstellung einer CEST-Puls-Sequenz.	13
3.1	Grafische Darstellung einer in Quarzglas abgeschmolzenen Tantalampulle.	16
3.2	Temperaturprofil I.	18
3.3	Pulverdiffraktogramm der binären Festkörperphase $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$: Vergleich des experimentell erhaltenen und des theoretisch berechneten (ICSD: 97395) Reflexmusters.	19
3.4	²⁹ Si-MAS-NMR-Spektrum von $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$; Chemische Verschiebungen [ppm] mit Zuordnung der Cluster von links nach rechts: -315.6 $[\text{Si}_4]^{4-}$; -317.7 $[\text{Si}_4]^{4-}$; -321.0 $[\text{Si}_9]^{4-}$; -322.6 $[\text{Si}_9]^{4-}$; -326.2 $[\text{Si}_4]^{4-}$; -332.3 $[\text{Si}_9]^{4-}$; -344.6 $[\text{Si}_9]^{4-}$	20
3.5	Temperaturprofil II.	21
3.6	Pulverdiffraktogramm der ternären Festkörperphase $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$: Vergleich des experimentell erhaltenen und der theoretisch berechneten Reflexmuster von $\text{Rb}_{12}\text{Si}_{17}$ (ICSD: 85813) und $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ (ICSD: 97395).	22
3.7	Pulverdiffraktogramm der ternären Festkörperphase $\text{K}_6\text{Rb}_6(^{29}\text{Si})_{17}$: Vergleich des Reflexmusters von $\text{K}_6\text{Rb}_6(^{29}\text{Si})_{17}$ mit dem der unangereicherten Festkörperphase $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$	23

3.8	Vergleich des Reflexmusters von Cs_4Si_9 (oben) mit den theoretisch berechneten Reflexmuster von Cs_4Si_4 (grau, unten) und $\text{Rb}_{12}\text{Si}_{17}$ (unten).	25
3.9	Pulverdiffraktogramm der binären Festkörperphase mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Cs}_{12}\text{Si}_{17}$: Vergleich des experimentell erhaltenen Reflexmusters von $\text{Cs}_{12}\text{Si}_{17}$ mit dem theoretisch berechneten von Cs_4Si_4	27
3.10	Pulverdiffraktogramm der binären Festkörperphase mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$: Vergleich des experimentell erhaltenen Reflexmusters von $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$ mit den theoretisch berechneten von Na_4Ge_4 und $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$ (grau).	28
3.11	Pulverdiffraktogramm der ternären Festkörperphase $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Ge}_{17}$: Vergleich des experimentell erhaltenen Reflexmusters von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Ge}_{17}$ mit dem theoretisch berechneten von $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$	30
3.12	Pulverdiffraktogramm der binären Festkörperphase Rb_4Ge_9 : Vergleich des Reflexmusters der dargestellten Festkörperphase Rb_4Ge_9 mit dem berechneten von Rb_4Ge_9	32
3.13	Pulverdiffraktogramm der binären Festkörperphase Rb_4Pb_4 : Vergleich des Reflexmusters der dargestellten Festkörperphase Rb_4Pb_4 mit dem theoretisch berechneten von Rb_4Pb_4	33
3.14	Temperaturprofil III.	34
3.15	Pulverdiffraktogramm der ternären Festkörperphase Cs_2SiP_2 : Vergleich des Reflexmusters der dargestellten Festkörperphase Cs_2SiP_2 mit dem in der ICDD-Datenbank (International Centre of Diffraction Data) hinterlegten Peak-File von Cs_2SiP_2	35
3.16	Temperaturprofil IV.	36
3.17	Pulverdiffraktogramm der ternären Festkörperphase Cs_5SiP_3 : Vergleich des Reflexmusters der dargestellten Festkörperphase Cs_5SiP_3 mit dem in der ICDD (International Centre of Diffraction Data) hinterlegten Peak-File von Cs_5SiP_3	36
4.1	Kationenkoordinationssphäre der $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Cluster in a) der Ammoniakatverbindung $\text{K}_{2,8}\text{Rb}_{1,2}\text{Si}_4 \cdot 7 \text{NH}_3$ und in b) der Festkörperstruktur KSi ; Die Si-Si-Abstände in $[\text{Si}_4]^{4-}$ betragen für $\text{Si1-Si2} = 2.4032(11) \text{ \AA}$; $\text{Si1-Si3} = 2.4255(11) \text{ \AA}$; $\text{Si1-Si4} = 2.4295(11) \text{ \AA}$; $\text{Si2-Si3} = 2.4074(11) \text{ \AA}$; $\text{Si2-Si4} = 2.4329(12) \text{ \AA}$; $\text{Si3-Si4} = 2.4129(11) \text{ \AA}$; die gebrochenen A-Si-Bindungen sind gestrichelt dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50%.	44

- 4.2 $K_{2,8}Rb_{1,2}Si_4 \cdot 7NH_3$: Koordinationssphären der fünf Kationen. Kalium und Rubidium teilen sich in a)-d) die gleiche Alkalimetallposition im Verhältnis 0.849(2):0.151 und in e) im Verhältnis 0.204:0.796(3). Für die Kationen in c) und d) wurden Splitpositionen eingeführt. Die gesplitteten Rubidiumkationen werden übersichtshalber nicht dargestellt; die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 45
- 4.3 $K_{2,8}Rb_{1,2}Si_4 \cdot 7NH_3$: kanalartige Hohlräume gebildet durch Kation-Anion-Wechselwirkungen: a) die Ammoniakmoleküle und homoleptischen Amminkomplexe sind nicht abgebildet; die Kationen sind isotrop dargestellt; b) Kanalgerüst mit Ammoniakmolekülen und homoleptischen Amminkomplexen in der Mitte (Ausschnitt); Kationen und N-Atome sind isotrop dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 46
- 4.4 Vergleich der koordinativen Umgebung der zwei kristallographisch unabhängigen $[Si_4]^{4-}$ -Cluster (1+2) (a, c; dunkelgraue Cs^+ -Atome koordinieren an beide Cluster) und des $[Si_4]^{4-}$ -Käfiganions der Festkörperstruktur $CsSi$ (b); Die gebrochenen Kation-Anion-Bindungen werden durch gestrichelte Linien dargestellt (schwarze Linien: Bindungsbruch im Vergleich zu $[Si_4]^{4-}$ (1; a); graue Linien: Bindungsbrüche beider $[Si_4]^{4-}$ -Cluster (1+2); dicke, schwarze Linien: Bindungsbruch im Vergleich zu $[Si_4]^{4-}$ (2, c); Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 48
- 4.5 Kationenkoordination von a) $Cs1$, als Repräsentant für $Cs5$, $Cs7$ und $Cs8$; b) $Cs4$ als Repräsentant für $Cs2$, $Cs3$ und $Cs6$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 49
- 4.6 $Cs_4Si_4 \cdot 7NH_3$: Wellenförmige Cs^+ - $[Si_4]^{4-}$ -Stränge, die parallel zur kristallographischen c -Achse verlaufen; a) Ausschnitt ohne Ammoniakmoleküle b) Ausschnitt mit Ammoniakmoleküle; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 49
- 4.7 ^{29}Si -NMR-Spektrum: Übersicht über die erhaltenen Signale und die bisher zugeordneten Käfige. 50
- 4.8 ^{29}Si -Spektrum von $K_6Rb_6(^{29}Si)_{17}$ bei 233 K; a) ^{29}Si -Signale der beiden protonierten (blau) und der unprotonierten (grün) Siliciumatome; Beide Signale zeigen eine Triplett-Feinaufspaltung mit einer $^1J_{^{29}Si,^{29}Si}$ -Kopplungskonstanten von 45 Hz. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung $\delta = -327.8$ ppm zeigt zusätzlich eine skalare Kopplung mit $^1J_{^{29}Si,^1H} = 12$ Hz zum 1H -Signal bei -10.61 ppm (b); c) Übersicht über die experimentel erhaltenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Die theoretisch berechneten Werte sind zum Vergleich in Klammern dargestellt; Abbildung entnommen aus Ref.^[151]. 51

- 4.9 ^1H - ^{29}Si -HMQC-Spektrum von $\text{K}_6\text{Rb}_6(^{29}\text{Si})_{17}$ bei 203 K mit einer Kopplungskonstanten $^1J_{29\text{Si},1\text{H}}$ von 13 und 3 Hz. Abbildung entnommen aus Ref.^[151]. 52
- 4.10 Reaktionsgleichung zur Bildung von $[\text{HSi}_4]^{3-}$ 53
- 4.11 Protonierungsenergien vom $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Anion und strukturelle Präferenzen der protonierten Cluster; Der experimentell nachgewiesene $[\mu\text{-HSi}_4]^{3-}$ -Cluster (blau hervorgehoben) entspricht der bevorzugten Struktur unter Berücksichtigung der Delokalisierung. Die zu erwartende terminale Protonierung $[\text{HSi}_4]^{3-}$ hingegen ist energetisch ungünstig ($+59.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Im theoretischen Konstrukt, in dem die Delokalisierung ausgeschaltet wird, ist die Situation invers: hier ist das terminal protonierte Anion $[\text{HSi}_4]^{3-}$ um $+53.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler als das verbrückte $[\mu\text{-HSi}_4]^{3-}$ (links, rot). Darüber hinaus begünstigt die Delokalisierung die exergonische Protonierung. Abbildung entnommen aus Ref.^[151]. 53
- 4.12 Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{H}_2\text{Ge}_4] \cdot 3\text{NH}_3$; Ge-Ge-Bindungsabstände [\AA] betragen für Ge1-Ge2: 2.540(2); Ge3-Ge4: 2.5856(12); Ge1-Ge4: 2.5150(17); Ge2-Ge3: 2.517(3); Ge1-Ge3: 2.766(4); Ge2-Ge4: 2.745(4); Gegenüberliegende Kanten sind aufgrund vergleichbarer Atomabstände farblich gekennzeichnet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 55
- 4.13 Elementarzelle der Verbindung $[\text{Na}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{H}_2\text{Ge}_4] \cdot 3\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse Eine der 2_1 -Schraubenachse ist als fettgedruckte schwarze Linie in Mitte der Elementarzelle dargestellt; Wasserstoffatome wurden übersichtshalber nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 57
- 4.14 Kationkoordinationssphäre der $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Cluster der Ammoniakatverbindung $\text{Cs}_4\text{Ge}_4 \cdot 9\text{NH}_3$ (links) und der Festkörperstruktur CsGe (rechts); Die Ge-Ge-Atomabstände innerhalb des Clusters betragen für: Ge1-Ge1^a = 2.5900(2) \AA ; Ge1-Ge1^b = 2.5247(3) \AA ; Ge1-Ge1^c = 2.5653(3) \AA ; Ge1^a-Ge1^b = 2.5653(3) \AA ; Ge1^a-Ge1^c = 2.5247(3) \AA ; Ge1^b-Ge1^c = 2.5900(2) \AA ; die infolge der Einlagerung von Ammoniakmolekülen gebrochenen Cs-Ge-Bindungen sind gestrichelt dargestellt; Symmetrieäquivalente werden durch Buchstaben gekennzeichnet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 59
- 4.15 $\text{Cs}_4\text{Ge}_4 \cdot 9\text{NH}_3$: zweidimensionale Kation-Anion-Stränge bilden Kanäle aus, die entlang der kristallographischen *c*-Achse verlaufen. In den Kanälen sind Ammoniakmoleküle lokalisiert; Die Atome sind isotrop dargestellt. 60
- 4.16 Asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{K}_{0.8}\text{Rb}_{3.2}\text{Pb}_4 \cdot 6.2\text{NH}_3$; Symmetriegenerierte Moleküle sind hellgrau dargestellt. Symmetrieäquivalente sind mit Buchstaben gekennzeichnet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 62

- 4.17 Vergleich der koordinativen Umgebungen der $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Cluster in der Verbindung $\text{K}_{0.8}\text{Rb}_{3.2}\text{Pb}_4 \cdot 6.2\text{NH}_3$ (a, c) und im Festkörper NaPb (b); die gebrochenen Kation-Anion-Kontakte sind durch gestrichelte Linien dargestellt: grau: gebrochene K/Rb-Pb-Kontakte im Vergleich zu Cluster 1; grau und schwarz: gebrochene K/Rb-Pb-Kontakte im Vergleich zu Cluster 2; Die gesplitteten Rubidiumkationen Rb_4 wurden übersichtshalber nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 63
- 4.18 $\text{K}_{0.8}\text{Rb}_{3.2}\text{Pb}_4 \cdot 6.2\text{NH}_3$: Koordinationssphären von K/Rb3, Rb5 und K/Rb6 (0.740 : 0.260). K/Rb3 (0.480 : 0.520) repräsentiert K/Rb2 (0.06 : 0.940); Rb5 fungiert als Repräsentant für K/Rb1 (0.126 : 0.874), K4/Rb4 (0.682 : 0.318) und K/Rb7 (0.126 : 0.874). In den Klammern ist jeweils das Verhältnis der Mischbesetzung K zu Rb angegeben; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 63
- 4.19 Strukturausschnitt von $\text{K}_{0.8}\text{Rb}_{3.2}\text{Pb}_4 \cdot 6.2\text{NH}_3$: K- $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -/ Rb- $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Netzwerk (links) und K/Rb- $[\text{Pb}_4]^{4-}$ -Netzwerk (rechts); Die Atome sind isotrop dargestellt. 64
- 4.20 Asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{Cs}_4\text{Pb}_4 \cdot 5\text{NH}_3$; Symmetriegenerierte Moleküle sind hellgrau dargestellt. Die Pb-Pb-Bindungsabstände betragen für Pb1-Pb1^a: 3.0944(7) Å; Pb1-Pb2: 3.0662(6) Å; Pb1-Pb3: 3.0522(7) Å; Pb1^a-Pb2: 3.0662(6) Å; Pb1^a-Pb3: 3.0522(7) Å; Pb2-Pb3: 3.0909(9) Å; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 66
- 4.21 $\text{Cs}_4\text{Pb}_4 \cdot 5\text{NH}_3$: Koordinationssphären der Cäsiumkationen Cs1 (a), Cs2 repräsentativ für Cs4 (b) und Cs3 (c). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 66
- 4.22 Elementarzelle der Verbindung $\text{Cs}_4\text{Pb}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse: Aufgrund von Kation-Anion-Wechselwirkungen bilden sich wellenförmige Stränge aus, die entlang der kristallographischen *b*-Achse verlaufen; Wasserstoffatome wurden übersichtshalber weggelassen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 67
- 5.1 Übersicht über die Struktur motive, die häufig bei Reaktionen von $[\text{E}_4]$ -Clustern und Übergangsmetallkomplexen beobachtet werden können; a) $[\text{E}_4(\text{CuMes})_2]^{4-}$ (E = Si - Sn)^[69,84,161,163] und b) $[(\text{E}_4)\text{Zn}(\text{E}_4)]^{6-}$ (E = Sn).^[69,164] 70
- 5.2 Asymmetrische Einheit der Verbindung $\text{K}_2\text{Rb}_2[(\eta^3\text{-Si}_4)\text{CuMes}] \cdot 5\text{NH}_3$; Ausgewählte Atomabstände betragen für Si1-Si2: 2.3858(8) Å; Si1-Si3: 2.3804(8) Å; Si1-Si4: 2.3815(8) Å; Si2^a-Si3: 2.4586(8) Å; Si2-Si4: 2.4635(8) Å; Si3-Si4: 2.4680(9) Å; Si2-Cu: 2.4348(6) Å; Si3-Cu: 2.3769(6) Å; Si4-Cu: 2.4149(7) Å; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 74

- 5.3 Inhalt der Elementarzelle von $K_2Rb_2[(\eta^3-Si_4)CuMes] \cdot 5NH_3$; Ausbildung eines zweidimensionalen Netzwerkes durch Anion-Kation-Kontakte; Die Wasserstoffatome und die gesplitteten Alkalimetallkationen sind nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 75
- 5.4 ^{29}Si -NMR-Spektrum: Solvataion von $K_6Rb_6(^{29}Si)_{17}$, [2.2.2]Kryptand und Mes-Cu in flüssigem Ammoniak (233 K). 76
- 5.5 Asymmetrische Einheit der Verbindung $[Rb([18]Krone-6)]_2K_{0.4}Rb_{1.6}[(\eta^3-, \eta^3-Ge_4)(CuMes)_2] \cdot 7NH_3$; Ausgewählte Atomabstände betragen für Ge1-Ge2: 2.5949(8) Å; Ge1-Ge3: 2.7677(8) Å; Ge1-Ge4: 2.5965(8) Å; Ge2-Ge3: 2.5834(8) Å; Ge2-Ge4: 2.5425(9) Å; Ge3-Ge4: 2.5965(8) Å; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 79
- 5.6 Anionische Einheit der Verbindung $[Rb([18]Krone-6)]_2K_{0.4}Rb_{1.6}[(\eta^3-, \eta^3-Ge_4)(CuMes)_2] \cdot 7NH_3$; a+b) ohne und mit chelatisierten Rb-Kationen. 80
- 5.7 Elementarzelle von $[Rb([18]Krone-6)]_2K_{0.4}Rb_{1.6}[(\eta^3, \eta^3-Ge_4)(CuMes)_2] \cdot 7NH_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse; Wasserstoffatome werden nicht abgebildet. 81
- 5.8 Anionische Einheit der Verbindung $[K/Rb([18]Krone-6)][Rb([18]Krone-6)]Rb_2[(\eta^3-, \eta^3-, \eta^3-Ge_4)(CuMes)_3] \cdot 10NH_3$; Ausgewählte Atomabstände betragen für Ge1-Ge2^a: 2.711(5) Å; Ge1-Ge3: 2.571(5) Å; Ge1-Ge4: 2.570(5) Å; Ge2-Ge3: 2.723(5) Å; Ge2-Ge4: 2.714(5) Å; Ge3-Ge4: 2.557(5) Å; Kupfer- und Germaniumatome sind anisotrop, die Kohlenstoffatome isotrop dargestellt; die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 83
- 5.9 Anionische Einheit der Verbindung $[K/Rb([18]Krone-6)]_2K/Rb_2[(\eta^3-, \eta^3-, \eta^3-, \eta^3-Ge_4)(CuMes)_4] \cdot 10NH_3$; Kupfer und Germanium sind anisotrop, die Kohlenstoffatome isotrop dargestellt; die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 85
- 5.10 Zwei unterschiedliche Ansichten der anionischen Einheit von $[Rb([2.2.2]Krypt)]_4[(\eta^2-, \eta^2-, \eta^2-Sn_4)_2Cd(CdPh)_2] \cdot 12NH_3$ (rechts: um 90° gedreht); Ausgewählte Atomabstände betragen für Sn1-Sn2: 3.0661(6) Å; Sn1-Sn3: 3.1175 Å; Sn1-Sn4: 2.8822(8) Å, Sn2-Sn3: 3.0378(6) Å, Sn2-Sn4: 2.8733(8) Å, Sn3-Sn4: 2.8779(7) Å, Sn1-Cd1: 2.9077(5) Å, Sn3-Cd1: 2.8709(5) Å, Sn1-Cd2: 3.0754(7) Å, Sn2-Cd2: 3.0301(7) Å; Symmetriegenerierte Moleküle sind hellgrau dargestellt; die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 87

- 5.11 Ausschnitt aus $[\text{Rb}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[(\eta^2\text{-}, \eta^2\text{-}, \eta^2\text{-}\text{Sn}_4)_2\text{Cd}(\text{CdPh})_2] \cdot 12\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen b -Achse; die anionischen Einheiten sind parallel zur a -Achse angeordnet; die $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ -Komplexe sind um das Anion herum angeordnet; In den Zwischenräumen ist das Kristallammoniak lokalisiert. 88
- 5.12 Synthesevorschrift zur Darstellung von $[\text{E}_4]^{4-}$ -Derivaten mit Kupfermesityl: $[(\text{MesCu})_x\text{E}_4]^{4-}$ ($x = 1 - 4$) 89
- 6.1 ^{29}Si -NMR-Spektrum (600 MHz, 233 K) von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ (100%-ige Anreicherung mit ^{29}Si) und $[2.2.2]\text{Kryptand}$ in flüssigem Ammoniak; Das Quartett-Signal bei $\delta = +348.7$ ppm kann den axialen, das Triplett-Signal bei $\delta = -347.8$ ppm den äquatorialen Si-Atomen des trigonal bipyramidalen $[\text{Si}_5]$ -Clusters zugeordnet werden. Beide Signale zeigen eine skalare Si-Si-Kopplung mit $^1J_{29\text{Si}29\text{Si}} = 41.8$ Hz; Die experimentell gefunden Werte stimmen annähernd mit den theoretisch berechneten Werten (in Klammern angegeben) überein. Abbildung entnommen aus Ref.^[151]. 95
- 6.2 Steady State NOE-Experiment: Kontrollexperiment (**unten**) und Experiment mit Sättigung des Signals bei $\delta = +348.7$ ppm (*Mitte*); Der Intensitätsunterschied beider Spektren (**oben**) errechnet sich für das Signal bei $\delta = -347.8$ ppm zu einem Wert größer Null, die anderen Signale hingegen heben sich auf; Dies suggeriert, dass die Signale bei $\delta = +348.7$ ppm und $\delta = -347.8$ ppm zusammengehören. 96
- 6.3 Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})][\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Sn}_5\text{Ni}_6(\text{CO})_9] \cdot 1.65 \text{NH}_3$, die insgesamt zweimal pro asymmetrischer Einheit vorhanden ist; Die Atome der $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]^+$ - bzw. der $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]^+$ -Komplexe sind übersichtshalber isotrop dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 99
- 6.4 Anionische Einheit $[\text{Sn}_5\text{Ni}_6(\text{CO})_9]^{4-}$ v. l. n. r.: mit Blick entlang der C_3 -Achse; um 90° gedreht; $[\text{Ti}_{11}]^{7-}$ -Cluster zum Vergleich; das von den sechs Nickelatomen aufgebaute trigonale Prisma ist zu Verdeutlichung grau markiert; die Carbonylgruppen wurden übersichtshalber nicht abgebildet; $[\text{Ti}_{11}]^{7-}$ ist isotrop dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 100
- 6.5 Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Pb}_5$; Die symmetriegenerierten Moleküle sind hellgrau dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 103

- 6.6 a) Analoge Packung von CaIn_2 zu den isostrukturellen Verbindungen $[\text{A}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{E}_5$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}; \text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$); Die Abbildung wurde entnommen aus Referenz^[40];
 b) Elementarzelle von $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2\text{Pb}_5$ zum Vergleich dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 104
- 6.7 Anionische Einheiten der Verbindungen (v. l. n. r.) $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_4[(\text{Pd-Pd})\text{@Ge}_{18}] \cdot 2\text{tol}$,^[193] $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_4[\text{Ni}_6\text{Ge}_{13}(\text{CO})_5] \cdot 1.5\text{en}$,^[86] und $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_4[\text{Sn}_{14}\text{Ni}(\text{CO})] \cdot \text{DMF}$;^[192] Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 70 %. 105
- 7.1 Geometrische Parameter zur Strukturbestimmung der neunatomigen Cluster: a) dreifach überkapptes trigonales Prisma mit D_{3h} -Symmetrie; b) einfach-überkapptes quadratisches Antiprisma mit C_{4v} -Symmetrie; Zeichnungen in Anlehnung an Ref.^[54,121,205,206,208]. 112
- 7.2 Formeleinheit der Verbindung $\text{Na}_{3.5}\text{K}_{0.5}\text{Si}_9 \cdot 14\text{NH}_3$; Die Si-Si-Atomabstände innerhalb des Clusters betragen für Si1-Si2: 2.4422(18) Å; Si1-Si1^a: 2.499(3) Å; Si1-Si3^b: 2.886(3) Å; Si2-Si3: 2.4279(16) Å; Si3-Si3^a: 2.4753(12) Å; Die symmetriegenerierten Moleküle sind hellgrau dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 116
- 7.3 $\text{Na}_{3.5}\text{K}_{0.5}\text{Si}_9 \cdot 14\text{NH}_3$: Koordinationssphäre der Kationen K1 (a) als Repräsentant für Na1; Für Na2 (b) wurden Splitpositionen eingeführt. Das gesplittete Natriumatom und die Wasserstoffatome sind übersichtshalber nicht dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 117
- 7.4 Elementarzelle von $\text{Na}_{3.5}\text{K}_{0.5}\text{Si}_9 \cdot 14\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse: Kationen-Anionenwechselwirkungen führen zur Ausbildung eindimensionaler Stränge, die parallel zur kristallographischen *c*-Achse verlaufen. a) Ammoniakmoleküle und homoleptische Amminkomplexe sind nicht abgebildet; b) Elementarzelle mit Ammoniakmolekülen und homoleptischen Amminkomplexen; Wasserstoffatome wurden nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 119
- 7.5 Formeleinheit der Verbindung $\text{NaK}_3\text{Si}_9 \cdot 11\text{NH}_3$; Die Si-Si-Atomabstände innerhalb des Clusters betragen für Si1-Si2: 2.409(14) Å; Si1-Si3: 2.4316(10) Å; Si1-Si4: 2.4108(15) Å; Si2-Si3: 2.6674(11) Å; Si2-Si6: 2.4193(11) Å; Si3-Si4: 2.6057(11) Å; Si3-Si5: 2.4287(11) Å; Si3-Si6: 2.4261(12) Å; Si4-Si5: 2.4274(12) Å; Si5-Si5^a: 2.4599(16) Å; Si5-Si6: 2.4391(11) Å; Si6-Si6^a: 2.462(2) Å; Die symmetriegenerierten Moleküle sind hellgrau dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 121

- 7.6 Elementarzelle von $\text{NaK}_3\text{Si}_9 \cdot 11\text{NH}_3$ mit ungefähren Blick entlang der kristallographischen b -Achse: $[\text{Si}_9]^{4-}$ - K^+ -Wechselwirkungen führen zur Ausbildung von Kanälen, die entlang der kristallographischen b -Achse verlaufen; Innerhalb der Kanäle sind neben Ammoniakmoleküle auch die $[\text{Na}(\text{NH}_3)_6]^+$ -Komplexe lokalisiert; Wasserstoffatome werden übersichtshalber nicht mit abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 122
- 7.7 Formeleinheit der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_{2.25}\text{Li}_{0.45}\text{K}_{1.8}\text{Si}_9(\text{Cl})_{0.5} \cdot 4.8\text{NH}_3$; Das gesplittete Kaliumkation K^{3a} ist übersichtshalber nicht abgebildet; Die symmetriegenerten Moleküle sind hellgrau dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 124
- 7.8 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_{2.25}\text{Li}_{0.45}\text{K}_{1.8}\text{Si}_9(\text{Cl})_{0.5} \cdot 4.8\text{NH}_3$: Koordinationssphäre von a) Cl1; b) K4 als Repräsentant für K1, K2 und K3; c) Li1 als Repräsentant für Li3 und Li4 und d) K5; Die gesplitteten Kationen werden übersichtshalber nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 126
- 7.9 Elementarzelle von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_{2.25}\text{Li}_{0.45}\text{K}_{1.8}\text{Si}_9(\text{Cl})_{0.5} \cdot 4.8\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen b -Achse: $[\text{Si}_9]^{4-}$ - K^+ -Wechselwirkungen bilden dimere Einheiten, die von Lithiumtetraminkomplexen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ umgeben sind; In den Zwischenräumen sind die Chloratome und Kristallammoniak lokalisiert; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %, die der Chloratome aus Gründen der Übersicht 70%. 127
- 7.10 Die Position des Wasserstoffatoms der anionischen Einheit $[\text{HSi}_9]^{3-}$ kann eindeutig als Maximum der Differenzfourierkarte bestimmt werden (links). Das Bild auf der rechten Seite zeigt die Optimierung der Karte nachdem die Position des Max-Peaks mit einem Wasserstoff verfeinert wurde. 129
- 7.11 Zwei unterschiedliche Ansichten der anionischen Einheit der Verbindung $[\text{K}(\text{DB}[18]\text{Krone-6})][\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_2[\text{HSi}_9] \cdot 8.5\text{NH}_3$ (rechts: um 90° gedreht); die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 130
- 7.12 Elementarzelle von $[\text{K}(\text{DB}[18]\text{Krone-6})][\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_2[\text{HSi}_9] \cdot 8.5\text{NH}_3$ mit Blick auf die kristallographische a -Achse; Die Wasserstoffatome sowohl der Chelatmittel als auch der Ammoniakmoleküle werden aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 131

- 7.13 NMR-spektroskopischer Beweis für eine flexible Si_8 Einheit in $[\text{HSi}_9]^{3-}$ in flüssigem Ammoniak ($T = 203 \text{ K}$; 400 MHz (a, c) bzw. 600 MHz (b, d) Spektrometer); a) ^1H -Spektrum; b) $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ -DEPT-Experiment; c) ^{29}Si -Spektrum mit skalaren Kopplungsmustern; d) Nachweis der Nonettstruktur durch den Vergleich des Column-Slice bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -2.85 \text{ ppm}$ des $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ -HMQC-Experiments, der Simulation des Nonetts und des protonenkoppelten $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ -DEPT-Experiments (von oben nach unten); e) Schematische Darstellung des $[\text{HSi}_9]^{3-}$ -Clusters mit einer Si-H- (blau und magenta) und einer flexiblen Si_8 -Einheit (grün). Sowohl die experimentellen als auch die theoretisch berechneten Werte für die chemischen Verschiebungen als auch die Kopplungskonstanten sind mit angegeben (gemittelte Werte in $\langle \rangle$); Abbildung entnommen aus Ref.^[160]. 132
- 7.14 Simulation der dynamischen Prozesse in Lösung mit den Austauschmatrices über die drei niederenergetischsten berechneten Pfade (karierte Si-Atome tauschen gegenseitig aus, die Färbung entspricht der Anfangs- und Endposition). Über konzertierte Bindungsbrüche und -bildungen, bei der entweder zwei Bindungen (Pfad A) oder vier Bindungen (Pfad B) beteiligt sind, erfolgt die Reorganisation des $[\text{HSi}_9]^{3-}$ -Clusters. Für die im NMR-Spektrum beobachtete Mittelung der chemischen Verschiebungen muss entweder ausschließlich Pfad B oder Pfad A und Pfad B ablaufen, was zu einem vollständigen Austausch aller acht Si-Atome führt. Die Schwingungsbewegung des H-Atoms und die Exzentrizität der Si5-Si2-Bindung kann dazu führen, dass das H-Atom an ein benachbartes Si-Atom der quadratischen Grundfläche des Clusters bindet und dadurch eine partielle Entkopplung der Si-H-Kopplung (H-Hopping, Pfad C) stattfindet. Dies steht im Einklang mit der Abweichung der experimentell erhaltenen von den berechneten Werten. Sowohl die über die Pfade A, B und C resultierenden Cluster als auch der Grundzustand (GS) sind entartet. Sie unterscheiden sich lediglich in der relativen Position der Si-Atome; Die Abbildung wurde entnommen aus Ref.^[160] 134
- 7.15 Die Position des Wasserstoffatoms der anionischen Einheit $[\text{HSi}_9]^{3-}$ der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_3[\text{HSi}_9][\text{PPh}_3] \cdot 5\text{NH}_3$ kann eindeutig als Maximum der Differenzfourierkarte bestimmt werden (links). Das Bild auf der rechten Seite zeigt die Optimierung der Karte nachdem die Position des Max-Peaks mit einem Wasserstoff verfeinert wurde. 137
- 7.16 $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})_3[\text{HSi}_9][\text{PPh}_3] \cdot 5\text{NH}_3$: Zwei unterschiedliche Ansichten der anionischen Einheit der Verbindung (rechts: um 90° gedreht); die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 137

- 7.17 Elementarzelle von $[K([2.2.2]crypt)_3[HSi_9][PPh_3] \cdot 5NH_3$ mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse; alle Atome sind isotrop dargestellt. 139
- 7.18 Vergleich der kationischen Umgebungen der $[Si_4]^{4-}$ Cluster in a) K_4Si_4 , b) $K_{3.1}Rb_{4.9}(Si_4)(Si_9) \cdot 15 NH_3$ und c) $K_{12}Si_{17}$ und der $[Si_9]^{4-}$ Cluster in d) $K_{3.1}Rb_{4.9}(Si_4)(Si_9) \cdot 15 NH_3$ und e) $K_{12}Si_{17}$; gestrichelte Linien deuten die Kation-Anion-Bindungsbrüche durch die Einlagerung von Ammoniakmolekülen an; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 141
- 7.19 Darstellung der Fehlordnung des $[Si_9]^{4-}$ -Käfigs; v.l.n.r: Hauptkomponente; Lagefehlordnung des Si_9 -Clusters; Nebenkomponekte; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 141
- 7.20 Koordinationssphäre der Kationen; K/Rb6 (b) als Repräsentant für K/Rb1, K2/Rb2, K/Rb3 und K/Rb5; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 143
- 7.21 Strukturausschnitt von a) $M_{12}E_{17}$ (A= Na - Cs; E = Si - Sn) mit direkten Vergleich zur Laves-Phase $MgZn_2$; Abbildung entnommen aus Ref.^[42]; b) $K_{3.1}Rb_{4.9}(Si_4)(Si_9) \cdot 15 NH_3$ mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse; alle Atome sind isotrop dargestellt. 144
- 7.22 a) $[E_4]^-$ (E = Si, Ge) und b) $[E_9]^-$ -Cluster besetzen annähernd die gleichen Positionen; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 146
- 7.23 Darstellung der meroedrischen Verzwilligung von $Cs_4Si_9 \cdot 5NH_3$ an einer zweizähligen Drehachse C_2 entlang $[1 -1 0]$ 150
- 7.24 Koordinationssphäre von a) dem Käfiganion $[Si_9]^{4-}$ und b) Cs_4 als Repräsentant für Cs_1 - Cs_3 ; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 152
- 7.25 Elementarzelle von $Cs_4Si_9 \cdot 5NH_3$ mit Blick entlang der kristallographischen b -Achse; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %; Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle sind übersichtshalber nicht abgebildet. 152
- 7.26 Formeleinheit von $[Rb([18]Krone-6)]_2[Rb([2.2.2]crypt)]RbGe_9 \cdot 4NH_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 156
- 7.27 Elementarzelle von $[Rb([18]Krone-6)]_2[Rb([2.2.2]crypt)]RbGe_9 \cdot 4NH_3$ mit Blick entlang der kristallographischen a) a -Achse und b) b -Achse ; die C-, N- und O-Atome sind isotrop dargestellt; H-Atome werden nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 % 156
- 7.28 Die Position des Wasserstoffatoms der anionischen Einheit $[HGe_9]^{3-}$ kann als ein Maximum der Differenzfourierkarte bestimmt werden (links). Das Bild auf der rechten Seite zeigt die Optimierung der Karte, nachdem die Position des Max-Peaks mit einem Wasserstoff verfeinert wurde. 158

- 7.29 Zwei unterschiedliche Ansichten der anionischen Einheit der Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[\text{HGe}_9] \cdot 4\text{NH}_3$ (rechts: um 90° gedreht); die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 159
- 7.30 Elementarzelle von $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[\text{HGe}_9] \cdot 4\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse; Die C- und O-Atome sind isotrop dargestellt; Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle und der Chelatmittel sind nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 160
- 7.31 Formeleinheit von $[\text{K}_{0.59}\text{Cs}_{0.41}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2\text{Rb}_{0.14}\text{Cs}_{0.86}\text{Ge}_9 \cdot 5\text{NH}_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 162
- 7.32 Elementarzelle von $[\text{K}_{0.59}\text{Cs}_{0.41}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2\text{Rb}_{0.14}\text{Cs}_{0.86}\text{Ge}_9 \cdot 5\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen a) c -Achse und b) a -Achse; Die C- und O-Atome sind isotrop dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %; Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle und der Chelatmittel sowie das gesplittete Rubidiumkation sind nicht abgebildet. 163
- 7.33 Die Position des Wasserstoffatoms der anionischen Einheit $[\text{HGe}_9]^{3-}$ kann als Maximum der Differenzfourierkarte bestimmt werden (links). Das Bild auf der rechten Seite zeigt die Optimierung der Karte, nachdem die Position des Max-Peaks mit einem Wasserstoff verfeinert wurde. 165
- 7.34 Zwei unterschiedliche Ansichten der anionischen Einheit der Verbindung $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{HGe}_9] \cdot 5.3\text{NH}_3$ (rechts: um 90° gedreht); die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 166
- 7.35 Elementarzelle von $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{HGe}_9] \cdot 5.3\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse; Die C- und O-Atome sind isotrop dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 167
- 7.36 Vergleich der kationischen Umgebungen der $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Cluster in a) $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 5 \text{NH}_3$ und b) Cs_4Pb_9 (ICSD: 240028); gestrichelte Linien zeigen die Kation-Anion-Bindungsbrüche durch die Einlagerung von Ammoniakmoleküle an; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 170
- 7.37 Elementarzelle von $\text{Cs}_4\text{Pb}_9 \cdot 5 \text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse; Anion-Kation-Wechselwirkungen führen zur Ausbildung von Schichten; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 170
- 7.38 Vergleich der unterschiedlichen Germanidcluster-Spezies (stellvertretend) mit Blick auf die quadratische Grundfläche und um 90° gedreht^[227]: (a, e) $[\text{Ge}_9]^{4-}$ in $[\text{K}-(\text{2,2})\text{diaza-}[\text{18}]\text{Krone-6}]\text{K}_3\text{Ge}_9 \cdot 2\text{en}$;^[49] (b, f) $[\text{HGe}_9]^{3-}$ in $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[\text{HGe}_9] \cdot 4\text{NH}_3$; (d, g) $[(\text{Ge}_9-\text{Ge}_9)]^{6-}$ in $\text{Cs}_4[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[(\text{Ge}_9-\text{Ge}_9)] \cdot 6\text{en}$;^[46] (d, h) $[\text{Ph}_2\text{Bi}-(\text{Ge}_9)-\text{BiPh}_2]^{2-}$ in $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[\text{Ge}_9(\text{BiPh}_2)_2] \cdot \text{en}$.^[77] 171

- 7.39 Die Position des Wasserstoffatoms der anionischen Einheit $[\text{HSi}_9]^{3-}$ der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3\text{Si}_9 \cdot 8\text{NH}_3$ kann eindeutig als Maximum der Differenzfourierkarte bestimmt werden (links). Das Bild auf der rechten Seite zeigt die Optimierung der Karte, nachdem die Position des Max-Peaks mit einem Wasserstoff verfeinert wurde. 173
- 8.1 Übersicht über die Struktur motive, die häufig bei Reaktionen von $[\text{E}_9]$ -Clustern und Übergangsmetallkomplexen ($M\text{-R}$) beobachtet werden können. 174
- 8.2 ^{29}Si -NMR-Spektren von $\text{K}_6\text{Rb}_6(^{29}\text{Si})_{17}$, $[2.2.2]$ Kryptand und dem entsprechenden Übergangsmetallkomplex in flüssigem Ammoniak. 177
- 8.3 ^{29}Si -NMR-Spektren von $\text{K}_6\text{Rb}_6(^{29}\text{Si})_{17}$, $[2.2.2]$ Kryptand und CdPh_2 in flüssigem Ammoniak. 178
- 8.4 Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_3[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{ZnPh}] \cdot 10\text{NH}_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 180
- 8.5 Elementarzelle von $[\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_3[(\eta^4\text{-Ge}_9)\text{ZnPh}] \cdot 10\text{NH}_3$ mit Blick auf die kristallographische a -Achse; Die C-, O- und N-Atome sind isotrop dargestellt; Die Wasserstoffatome sind übersichtshalber nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 182
- 8.6 Formeleinheit von $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_4\text{K}_{1.54}\text{Rb}_{0.46}[(\eta^3\text{-Ge}_9)\text{Cd}(\eta^3\text{-Ge}_9)] \cdot 18\text{NH}_3$ (a); Die hellgrau-markierten Moleküle/Atome sind symmetriegeneriert; gesplittete Ge-Atome sind übersichtshalber nicht gezeigt; b) Anion-Kation-Wechselwirkungen führen zur Ausbildung eindimensionaler Ketten; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 185
- 8.7 Elementarzelle von $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_4\text{K}_{1.54}\text{Rb}_{0.46}[(\eta^3\text{-Ge}_9)\text{Cd}(\eta^3\text{-Ge}_9)] \cdot 18\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen a) a -Achse und b) b -Achse; Die Wasserstoffatome sind übersichtshalber nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 186
- 8.8 Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})][\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{ZnPh}] \cdot 12\text{NH}_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 188
- 8.9 Elementarzelle von $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})][\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{ZnPh}] \cdot 12\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen b -Achse; Die C-, O- und N-Atome sind übersichtshalber isotrop dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 190
- 8.10 Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})][\text{Rb}([2.2.2]\text{crypt})]_2[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{CdPh}] \cdot 3\text{NH}_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 192

- 8.11 Elementarzelle von $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{CdPh}] \cdot 3 \text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 193
- 8.12 Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_6[\text{Cu@Sn}_9]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 196
- 8.13 Elementarzelle von $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_6[\text{Cu@Sn}_9]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 197
- 8.14 Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2\text{Rb}[(\eta^4\text{-Pb}_9)\text{Cr}(\text{CO})_3] \cdot 9\text{NH}_3$; Die hellgrau markierten Atome sind symmetriegeneriert; Die Pb-Pb-Bindungslängen innerhalb des Clusters betragen für Pb1-Pb2: 3.0529(7) Å; Pb1-Pb3: 3.0497(8) Å; Pb2-Pb2^a: 3.2534(11) Å; Pb2-Pb3^a: 3.2912(8) Å; Pb2-Pb5: 3.1087(8) Å; Pb2-Pb6: 3.1607(8) Å; Pb3-Pb3^a: 3.3952(10) Å; Pb3-Pb4: 3.0803(8) Å; Pb3-Pb5^a: 3.1141(7) Å; Pb4-Pb5: 3.2012(7) Å; Pb5-Pb6: 3.1407(8) Å; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 199
- 8.15 Elementarzelle von $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2\text{Rb}[(\eta^4\text{-Pb}_9)\text{Cr}(\text{CO})_3] \cdot 9\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 200
- 8.16 Formeleinheit der Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu@Pb}_9] \cdot 8\text{NH}_3$; gesplittete Atome sind nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 202
- 8.17 $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu@Pb}_9] \cdot 8\text{NH}_3$; $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+\text{-NH}_3$ verbrückte $[\text{Cu@Pb}_9]$ -Einheiten; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 204
- 8.18 Elementarzelle von $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu@Pb}_9] \cdot 8\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 204
- 9.1 Formeleinheit der Verbindung $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{K}[(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\text{CO})(\mu\text{-CO})]_2 \cdot 4\text{NH}_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 208
- 9.2 Anionische Einheit $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2]^{2-}$ der Verbindung $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{K}[(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\text{CO})(\mu\text{-CO})]_2 \cdot 4\text{NH}_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 209
- 9.3 Elementarzelle von $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{K}[(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})]_2 \cdot 4\text{NH}_3$ mit Blick auf die kristallographische *c*-Achse; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 210

- 9.4 Koordinationssphäre der beiden kristallographisch unabhängigen $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H})_3(\text{CO})]^{3-}$ -Einheiten; Die gesplitteten Alkalimetallkationen und Nickelatome werden nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 213
- 9.5 Elementarzelle von $\text{K}_{2.6}\text{Rb}_{3.4}[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H})_3(\text{CO})]_2 \cdot 3 \text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 215
- 9.6 Koordinative Umgebung des $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$ -Komplexanions; Die gesplitteten Alkalimetallkationen Rb1 und K2 wurden übersichtshalber nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 217
- 9.7 Elektronenlokalisierungsfunktion von $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$ mit a) $\eta = 0.50$ und b) $\eta = 0.80$; c) Darstellung des HOMO des Tricarbonyl-Nickelats. 218
- 9.8 Elementarzelle von $[\text{K}_{0.74}\text{Rb}_{0.26}([18]\text{Krone-6})][\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.73}([18]\text{Krone-6})][\text{Ni}(\text{CO})_3] \cdot 8 \text{NH}_3$ mit Blick auf die kristallographische *b*-Achse; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 219
- 9.9 Formeleinheit der Verbindung $[\text{K}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}([2.2.2]\text{crypt})]_2[(\text{PhZn})_4(\mu\text{-NH}_2)_6] \cdot 4\text{NH}_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 222
- 9.10 Anionische Einheit der Verbindung $[\text{K}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}([2.2.2]\text{crypt})]_2[(\text{PhZn})_4(\mu\text{-NH}_2)_6] \cdot 4\text{NH}_3$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 223
- 9.11 Elementarzelle von $[\text{K}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}([2.2.2]\text{crypt})]_2[(\text{PhZn})_4(\mu\text{-NH}_2)_6] \cdot 4\text{NH}_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse; Die Stickstoffatome sind isotrop dargestellt; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 224
- 10.1 Darstellung der Amido- $[\text{Si}(\text{NH}_2)(\text{PH})_3]^{3-}$ bzw. Imido-Spezies $[\text{Si}(\text{NH})(\text{PH})_2(\text{PH}_2)]^{3-}$; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 227
- 10.2 Elementarzelle von a) $\text{Cs}_3[\text{Si}(\text{NH}_2)(\text{PH})_3] \cdot \text{NH}_3$ und b) Cs_5SiP_3 , Abbildung entnommen aus Referenz^[130]; Die Wasserstoffatome werden nicht abgebildet; Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. 228

Tabellenverzeichnis

2.1	Technische Spezifikation der verwendeten Einkristalldiffraktometer.	11
3.1	Makroskopische Beurteilung der Farbintensität der Lösungen nach Solvation der dargestellten Festkörperverbindungen in flüssigem Ammoniak	18
3.2	Übersicht über die Zellparameter der dargestellten Festkörperverbindung $K_{12}Si_{17}$ und der in der ICSD hinterlegten Kristallstruktur von $K_{12}Si_{17}$	19
3.3	Übersicht über die Zellparameter der dargestellten Festkörperverbindung $K_6Rb_6Si_{17}$ und der in der ICSD hinterlegten Kristallstrukturen von $K_{12}Si_{17}$ und $Rb_{12}Si_{17}$	24
3.4	Übersicht über die Zellparameter von $K_6Rb_6Ge_{17}$, $Na_{12}Ge_{17}$, $K_{12}Ge_{17}$ und $Rb_{12}Ge_{17}$	29
3.5	Übersicht über die Zellparameter von Rb_4Ge_9 (Literaturwerte und experimentell erhaltene Werte).	31
3.6	Übersicht über die Zellparameter von Cs_2SiP_2 (Literaturwerte und experimentell erhaltene Werte).	35
3.7	Übersicht über die Zellparameter von Cs_5SiP_3 (Literatur und experimentell).	37
3.8	Verwendete Chemikalien	38
4.1	Übersicht über bislang bekannter, charakterisierter Tetratetrelid-Ammoniakate; die hervorgehobenen Verbindungen werden in dieser Arbeit vorgestellt.	40
4.2	Kristallographische Daten zu $K_{2,8}Rb_{1,2}Si_4 \cdot 7 NH_3$	43
4.3	Kristallographische Daten zu $Cs_4Si_4 \cdot 7 NH_3$	47
4.4	Kristallographische Daten zu $[Na([2.2.2]crypt)]_2[H_2]Ge_4 \cdot 3NH_3$	54
4.5	Kristallographische Daten zu $Cs_4Ge_4 \cdot 9NH_3$	58
4.6	Kristallographische Daten zu $K_{0,8}Rb_{3,2}Pb_4 \cdot 6.2NH_3$	61
4.7	Kristallographische Daten zu $Cs_4Pb_4 \cdot 5NH_3$	65
5.1	Übersicht über bislang bekannter funktionalisierter Tetratetrelid-Verbindungen; Die hervorgehobenen Verbindungen werden in dieser Arbeit diskutiert.	69
5.2	Verwendete Übergangsmetallkomplexe; Umsetzung mit Zintl-Phasen der Elemente Si - Pb (schwarz); Si - Sn (hellblau); Si, Ge, Pb (violett); Si, Sn, Pb (blau); Si und Ge (rot); Si und Pb (rot); Si (grau).	72
5.3	Kristallographische Daten zu $K_2Rb_2[(\eta^3-Si_4)CuMes] \cdot 5NH_3$	73

5.4	Kristallographische Daten zu $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{1.6}[(\eta^3, \eta^3\text{-Ge}_4)(\text{CuMes})_2] \cdot 7\text{NH}_3$	78
5.5	Kristallographische Daten zu $[\text{K}/\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{Rb}_2[(\eta^3)_3\text{-Ge}_4)(\text{CuMes})_3] \cdot 10\text{NH}_3$	82
5.6	Kristallographische Daten zu $[\text{K}/\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2\text{K}/\text{Rb}_2[(\eta^3, \eta^3, \eta^3, \eta^3\text{-Ge}_4)(\text{CuMes})_4] \cdot 10\text{NH}_3$	84
5.7	Kristallographische Daten zu $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{Krypt})]_4[(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Sn}_4)_2\text{Cd}(\text{CdPh})_2] \cdot 12\text{NH}_3$	86
5.8	Sn-Cd-Sn-Bindungswinkel in der anionischen Einheit $[(\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-Sn}_4)_2\text{Cd}(\text{CdPh})_2]^{4-}$	87
6.1	Übersicht über bislang bekannter, kristallographisch charakterisierter Pentatetrelide; Die hervorgehobenen Verbindungen werden in dieser Arbeit beschrieben.	93
6.2	Kristallographische Daten zu $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_3[\text{Sn}_5\text{Ni}_6(\text{CO})_9] \cdot 1.65 \text{NH}_3$	98
6.3	Kristallographische Daten zu $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2\text{Pb}_5$	102
7.1	Übersicht über bislang bekannter, charakterisierter Nonatetrelid-Ammoniakate; die hervorgehobenen Verbindungen werden in dieser Arbeit vorgestellt.	107
7.2	Kristallographische Daten zu $\text{Na}_{3.5}\text{K}_{0.5}\text{Si}_9 \cdot 14\text{NH}_3$	115
7.3	Strukturparameter zur Bestimmung der Cluster-Symmetrie	118
7.4	Kristallographische Daten zu $\text{NaK}_3\text{Si}_9 \cdot 11\text{NH}_3$	120
7.5	Strukturparameter zur Bestimmung der Cluster-Symmetrie	121
7.6	Kristallographische Daten zu $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_{2.25}\text{Li}_{0.45}\text{K}_{1.8}\text{Si}_9(\text{Cl})_{0.5} \cdot 4.8\text{NH}_3$	123
7.7	Bindungslängen innerhalb des $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zur Bestimmung der Clustersymmetrie; Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.7 entnommen werden.	125
7.8	Kristallographische Daten zu $[\text{K}(\text{DB}[\text{18}]\text{Krone-6})][\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_2[\text{HSi}_9] \cdot 8.5\text{NH}_3$	128
7.9	Si-Si-Bindungslängen innerhalb des $[\text{HSi}_9]^{3-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zur Bestimmung der Clustersymmetrie. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.11 entnommen werden.	129
7.10	Kristallographische Daten zu $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_3[\text{HSi}_9][\text{PPh}_3] \cdot 5\text{NH}_3$	136
7.11	Si-Si-Bindungslängen innerhalb des $[\text{HSi}_9]^{3-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zur Bestimmung der Clustersymmetrie. Die Zuordnung der Atome kann aus Abbildung 7.16 entnommen werden.	138
7.12	Kristallographische Daten zu $\text{K}_{3.1}\text{Rb}_{4.9}(\text{Si}_4)(\text{Si}_9) \cdot 15 \text{NH}_3$	140
7.13	Bindungslängen innerhalb des $[\text{Si}_4]^{4-}$ - und des $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Käfiganions; Auflistung der Strukturparameter zur Bestimmung der Clustersymmetrie des neunatomigen Käfigs; Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.18 entnommen werden.	142

7.14	Kristallographische Daten zu $K_{3.4}Rb_{4.6}[Si_{0.82}Ge_{0.18}]_4[Si_{0.33}Ge_{0.67}]_9 \cdot 15 NH_3$. .	145
7.15	Bindungslängen innerhalb des $[Si_4]^{4-}$ - und des $[Si_9]^{4-}$ -Käfiganions; Zusätzlich sind die Strukturparameter zur Beurteilung der Clustersymmetrie der neunatomigen Spezies mit angegeben; Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.22 entnommen werden.	147
7.16	Bindungslängen innerhalb des $[Ge_4]^{4-}$ - und des $[Ge_9]^{4-}$ -Käfiganions; Zusätzlich sind die Strukturparameter zur Beurteilung der Clustersymmetrie der neunatomigen Spezies mit angegeben; Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.22 entnommen werden.	148
7.17	Kristallographische Daten zu $Cs_4Si_9 \cdot 5NH_3$	149
7.18	Bindungslängen innerhalb des $[Si_9]^{4-}$ -Käfiganions; Zusätzlich sind die Strukturparameter zur Beurteilung der Clustersymmetrie mit angegeben; Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.24 entnommen werden.	151
7.19	Kristallographische Daten zu $[Rb([18]Krone-6)]_2[Rb([2.2.2]crypt)]RbGe_9 \cdot 4NH_3$	154
7.20	Bindungslängen des $[Ge_9]^{4-}$ -Käfiganions. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.26 entnommen werden.	155
7.21	Kristallographische Daten zu $[Rb([18]Krone-6)][Rb([2.2.2]crypt)]_2[HGe_9] \cdot 4NH_3$	157
7.22	Bindungslängen innerhalb des $[Ge_9]^{4-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zu Bestimmung der Clustersymmetrie; Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.29 entnommen werden.	159
7.23	Kristallographische Daten zu $[K_{0.59}Cs_{0.41}([18]Krone-6)][K([2.2.2]crypt)]_2Rb_{0.14}Cs_{0.86}Ge_9 \cdot 5NH_3$	161
7.24	Bindungslängen innerhalb des $[Ge_9]^{4-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zu Bestimmung der Clustersymmetrie; Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.31 entnommen werden.	163
7.25	Kristallographische Daten zu $[Cs([18]Krone-6)]_3[HGe_9] \cdot 5.3NH_3$	164
7.26	Bindungslängen innerhalb des $[HGe_9]^{3-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zu Bestimmung der Clustersymmetrie; Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.34 entnommen werden.	166
7.27	Kristallographische Daten zu $Cs_4Pb_9 \cdot 5 NH_3$	168
7.28	Bindungslängen innerhalb des $[Pb_9]^{3-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zu Bestimmung der Clustersymmetrie; Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 7.36 entnommen werden.	169
8.1	Auflistung ausgewählter Übergangsmetall-Tetrelid-Komplexe	175
8.2	Kristallographische Daten zu $[Rb([2.2.2]crypt)]_3[(\eta_4-Ge_9)ZnPh] \cdot 10 NH_3$. . .	179

8.3	Bindungslängen innerhalb des $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zur Bestimmung der Clustersymmetrie. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 8.4 entnommen werden.	181
8.4	Kristallographische Daten zu $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_4\text{K}_{1.54}\text{Rb}_{0.46}[(\eta^3\text{-Ge}_9)\text{Cd}(\eta^3\text{-Ge}_9)] \cdot 18 \text{NH}_3$	183
8.5	Bindungslängen innerhalb des $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zur Beurteilung der Clustersymmetrie. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 8.6 entnommen werden.	186
8.6	Kristallographische Daten zu $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{ZnPh}] \cdot 12 \text{NH}_3$	187
8.7	Bindungslängen innerhalb des $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zur Beurteilung der Clustersymmetrie. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 8.8 entnommen werden.	189
8.8	Kristallographische Daten zu $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2[(\eta^4\text{-Sn}_9)\text{CdPh}] \cdot 3 \text{NH}_3$	191
8.9	Bindungslängen innerhalb des $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zur Beurteilung der Clustersymmetrie. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 8.10 entnommen werden.	192
8.10	Kristallographische Daten zu $[\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_6[\text{Cu@Sn}_9]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$	194
8.11	Bindungslängen innerhalb des $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Käfiganions und Strukturparameter zur Bestimmung der Clustersymmetrie. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 8.12 entnommen werden.	195
8.12	Kristallographische Daten zu $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Rb}([\text{2.2.2}]\text{crypt})]_2\text{Rb}[(\eta^4\text{-Pb}_9)\text{Cr}(\text{CO})_3] \cdot 9\text{NH}_3$	198
8.13	Strukturparameter zur Bestimmung der Cluster-Symmetrie;	200
8.14	Kristallographische Daten zu $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3[\text{Cu@Pb}_9] \cdot 8\text{NH}_3$	201
8.15	Bindungslängen innerhalb des $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Käfiganions und die Strukturparameter zur Bestimmung der Clustersymmetrie. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 8.16 entnommen werden.	203
9.1	Kristallographische Daten zu $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{K}[(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\text{CO})(\mu\text{-CO})]_2 \cdot 4\text{NH}_3$	207
9.2	Bindungslängen der $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2]^{2-}$ -Einheit. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 9.2 entnommen werden.	209
9.3	Kristallographische Daten zu $\text{K}_{2.6}\text{Rb}_{3.4}[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H})_3(\text{CO})]_2 \cdot 3 \text{NH}_3$	212
9.4	Bindungslängen der $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H})_3(\text{CO})]^{3-}$ -Komplexanionen. Die Zuordnung der Atome kann aus Abbildung 9.4 entnommen werden.	214

9.5	Kristallographische Daten zu $[K_{0.74}Rb_{0.26}([18]Krone-6)][K_{0.27}Rb_{0.73}([18]Krone-6)][Ni(CO)_3] \cdot 8 NH_3$	216
9.6	Mulliken Populationsanalyse des $[Ni(CO)_3]^{2-}$ -Komplexanion	219
9.7	Kristallographische Daten zu $[K_{0.85}Cs_{0.15}([2.2.2]crypt)]_2[(PhZn)_4(\mu-NH_2)_6] \cdot 4NH_3$	221
9.8	Bindungslängen der $[(\mu-SePh_6)Zn(SePh)_4]^{2-}$ -Einheit. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 9.10 entnommen werden.	223
10.1	Kristallographische Daten zu $Cs_3[Si(NH_2)(PH)_3] \cdot NH_3 / Cs_3[Si(NH)(PH)_2(PH_2)] \cdot NH_3$	225
10.2	Bindungslängen der $[Si(NH_2)(PH)_3]^{3-}$ -Einheit. Die Zuordnung der Atome kann der Abbildung 10.1 entnommen werden.	227

Eidesstattliche Erklärung

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.

Wulkersdorf, im Juli 2019

Corinna Lorenz