

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Zielsetzung	3
3	Ergebnisse.....	5
3.1	Synthese und Charakterisierung der Festkörperphasen $A_{12}E_{17}$ (A = K, K/Rb, Rb; E = Si, Si/Ge, Ge).....	5
3.1.1	Kenntnisstand	5
3.1.2	Vermischung von Silicium und Germanium in der Kugelmühle	8
3.1.3	Röntgenbeugungsmessungen am Pulver der Festkörperphasen $A_{12}E_{17}$ (A = K, K/Rb, Rb; E = Si, Si/Ge, Ge).....	13
3.1.4	Ramanmessungen der Festkörperphasen $A_{12}Si_{17-x}Ge_x$ (A = K, Rb; x = 0, 5, 9, 12, 17).....	21
3.1.5	Einkristallstrukturen von $K_{6.1}Rb_{5.9}Si_{17}$ und $Rb_{12}Si_{7.8}Ge_{9.2}$	24
3.2	Kristallisation von Fragmenten und neuen Verbindungen aus metallorganischen Komplexen	35
3.2.1	Kristallisierte Verbindungen mit Cp- und Cp*-Anionen.....	36
3.2.1.1	Strukturbeschreibung von $[K_{0.3}Rb_{0.7}(18\text{-Krone-6})](Cp^+) \cdot (NH_3)_2$	36
3.2.1.2	Strukturbeschreibung von $[Rb([2.2]Krypt)](Cp^+) \cdot (NH_3)_2$	38
3.2.1.3	Strukturbeschreibung von $[K([2.2.2]Krypt)](Cp^+) \cdot (NH_3)_2$ und $[Rb([2.2.2]Krypt)](Cp^+) \cdot (NH_3)_2$	40
3.2.2	Kristallisierte Verbindungen mit Zn-Komplexen	42
3.2.2.1	Strukturbeschreibung von $[K(18\text{-Krone-6})][(NH_2)(ZnPh_2)] \cdot (NH_3)_4$	42
3.2.2.2	Strukturbeschreibung von $[K_{0.8}Rb_{0.2}(18\text{-Krone-6})][ZnPh_3]$	43
3.2.2.3	Strukturbeschreibung von $[K(18\text{-Krone-6})][ZnMes_3] \cdot (NH_3) \cdot (thf)_2$	45
3.2.2.4	Diskussion der Anionen	46
3.3	Synthese und Charakterisierung neuer Verbindungen mit E_9 - Polyanionen von Si, Si/Ge und Ge mit flüssigem NH_3	49
3.3.1	Kenntnisstand	49
3.3.1.1	Isolierte E_9 -Cluster (E = Si, Si/Ge, Ge) aus flüssigem Ammoniak	49
3.3.1.2	Kristallisierte Reaktionsprodukte der E_9 -Cluster (E = Si, Si/Ge, Ge) in flüssigem Ammoniak	52

3.3.2	Kristallisation neuer Si ₉ -Solvatverbindungen aus flüssigem Ammoniak..	55
3.3.2.1	Strukturbeschreibung von K ₄ [Si ₉]·(NH ₃) ₉	55
3.3.2.2	Strukturbeschreibung von [K ₅ (OH)][Si ₉]·(NH ₃) ₈	57
3.3.2.3	Strukturbeschreibung von K _{6,5} [Si ₉][H _{0,5} N ₃ (Si(NH ₂) ₂) ₃]·(NH ₃) _{4,5}	59
3.3.2.4	Strukturbeschreibung von K _{0,8} Rb _{3,2} [Si ₉]·(NH ₃) ₅	63
3.3.2.5	Strukturbeschreibung von [K(18-Krone-6)] ₃ [HSi ₉]·(NH ₃) ₂ ·(thf) ₂	65
3.3.2.6	Strukturbeschreibung von [Rb([2.2.2]Krypt)] ₃ [Si ₉]·(NH ₃).....	67
3.3.3	Kristallisation neuer (Si/Ge) ₉ -Solvatverbindungen aus flüssigem Ammoniak	69
3.3.3.1	Strukturbeschreibung von K ₄ [Si _{5,6} Ge _{3,4}]·(NH ₃) ₉	69
3.3.3.2	Strukturbeschreibung von [K([2.2.2]Krypt)] ₃ [Si _{4,9} Ge _{4,1}]·(NH ₃) ₆	71
3.3.4	Kristallisation neuer Ge ₉ -Solvatverbindungen aus flüssigem Ammoniak	73
3.3.4.1	Strukturbeschreibung von K _{0,3} Rb _{3,7} [Ge ₉]·(NH ₃) ₅	73
3.3.4.2	Strukturbeschreibung von K _{1,5} Rb _{2,5} [Ge ₉]·(NH ₃) ₁₀	75
3.3.4.3	Strukturbeschreibung von [K _{0,3} Rb _{0,7} (18-Krone-6)]K _{0,2} Rb _{2,8} [Ge ₉]·(NH ₃) _{4,5} ...	77
3.3.5	Transfer der (Si/Ge) ₉ -Cluster von NH ₃ in Pyridin	79
3.3.5.1	Entwicklung der Methode	79
3.3.5.2	Einkristallstruktur von [K(18-Krone-6)] ₂ [H ₂ Si _{4,9} Ge _{4,1}]·py	84
3.3.5.3	Einkristallstruktur von [K([2.2.2]Krypt)] ₃ [Si _{4,5} Ge _{4,5}]·(py) _{1,5}	86
3.3.5.4	Massenspektrum von [K([2.2.2]Krypt)] ₃ [Si _{4,5} Ge _{4,5}]·(py) _{1,5}	88
3.3.5.5	Diskussion	90
3.3.6	Vergleich isolierter E ₉ -Cluster mit E = Si, Si/Ge, Ge	92
3.4	Synthese und Charakterisierung neuer E ₅ -Solvatverbindungen	105
3.4.1	Kenntnisstand	105
3.4.2	Strukturbeschreibung von [Rb([2.2.2]Krypt)] ₂ [Ge ₅]·(NH ₃) ₄ und [Rb([2.2.2]Krypt)] ₂ [Si _{1,4} Ge _{3,6}]·(NH ₃) ₄	109
3.4.3	Strukturbeschreibung von [Rb(18-Krone-6)] ₂ [Ge ₅]·(NH ₃) ₇	111
3.4.4	Strukturbeschreibung von [Rb(18-Krone-6)] ₂ [Si _{0,4} Ge _{4,6}]·(py) ₂	113
3.4.5	Diskussion	115

3.5	Synthese und Charakterisierung neuer E ₄ -Solvatverbindungen	123
3.5.1	Kenntnisstand	123
3.5.2	Synthese und Charakterisierung von K ₈ [Si ₄][Si ₉](NH ₃) _{14,6} und K _{4,3} Rb _{3,7} [Si ₄][Si ₉](NH ₃) _{14,5}	127
3.5.2.1	Strukturbeschreibung von K ₈ [Si ₄][Si ₉](NH ₃) _{14,6} und K _{4,3} Rb _{3,7} [Si ₄][Si ₉](NH ₃) _{14,5}	127
3.5.2.2	Diskussion der Verbindungen K ₈ [Si ₄][Si ₉](NH ₃) _{14,6} und K _{4,3} Rb _{3,7} [Si ₄][Si ₉](NH ₃) _{14,5}	132
3.5.3	Synthese und Charakterisierung von K ₆ [(Si ₄)Zn(Si ₄)](NH ₃) ₁₁ und [K(18-Krone-6)][Rb(18-Krone-6)] ₂ [(HGe ₄)ZnPh ₂](NH ₃) ₈	136
3.5.3.1	Strukturbeschreibung von K ₆ [(Si ₄)Zn(Si ₄)](NH ₃) ₁₁	136
3.5.3.2	Strukturbeschreibung von [K(18-Krone-6)][Rb(18-Krone-6)] ₂ [(HGe ₄)ZnPh ₂](NH ₃) ₈	137
3.5.4	Diskussion der Anionen	140
4	Zusammenfassung	149
5	Experimenteller Teil	155
5.1	Verwendete Chemikalien	155
5.2	Verwendete Arbeitstechniken	157
5.2.1	Arbeiten unter Inertgasbedingungen	157
5.2.2	Vermischen von Si und Ge in der Kugelmühle	157
5.2.3	Synthese der Festkörperphasen	158
5.2.4	Arbeiten mit flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel	159
5.3	Verwendete analytische Methoden	161
5.3.1	Röntgenbeugung am Einkristall	161
5.3.2	Röntgenbeugung am Pulver	162
5.3.3	Ramanspektroskopie	162
5.3.4	EDX Messungen	162
5.3.5	Massenspektrometrie	163
5.3.6	NMR-Spektroskopie	163
5.3.7	Elementaranalyse	163
5.3.8	EPR-Spektroskopie	163

5.4	Synthesevorschriften der Festkörperphasen	165
5.4.1	Synthese und Charakterisierung der Mischungen $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0.29, 0.47, 0.5$ und 0.71) in der Kugelmühle	166
5.4.2	Synthese und Charakterisierung der Festkörperphasen $\text{A}_{12}\text{E}_{17}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{K/Rb}, \text{Rb}; \text{E} = \text{Si}, \text{Si/Ge}, \text{Ge}$).....	172
5.4.3	Synthese und Charakterisierung der Festkörperphasen $\text{Rb}_7\text{NaSi}_8-x\text{Ge}_x$ ($x = 0, 4, 8$).....	186
5.5	Synthese von metallorganischen Komplexen	189
5.5.1	Synthese und Charakterisierung von Diphenylzink.....	189
5.5.2	Synthese und Charakterisierung von Dimesitylzink	190
5.6	Synthesevorschriften kristallisierter Produkte	191
5.6.1	Synthese von $\text{K}_{6.1}\text{Rb}_{5.9}\text{Si}_{17}$ (1)	191
5.6.2	Synthese von $\text{Rb}_{12}\text{Si}_{7.8}\text{Ge}_{9.2}$ (2).....	191
5.6.3	Synthese von $[\text{K}_{0.3}\text{Rb}_{0.7}(18\text{-Krone-6})](\text{Cp}^*)\cdot(\text{NH}_3)_2$ (3)	192
5.6.4	Synthese von $[\text{Rb}([2.2]\text{Krypt})](\text{Cp}^*)$ (4)	192
5.6.5	Synthese von $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})](\text{Cp})\cdot(\text{NH}_3)_2$ (5)	192
5.6.6	Synthese von $[\text{Rb}([2.2.2]\text{Krypt})](\text{Cp})\cdot(\text{NH}_3)_2$ (6)	193
5.6.7	Synthese von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][(\text{NH}_2)(\text{ZnPh}_2)]\cdot(\text{NH}_3)_4$ (7).....	193
5.6.8	Synthese von $[\text{K}_{0.8}\text{Rb}_{0.2}(18\text{-Krone-6})][\text{ZnPh}_3]$ (8)	194
5.6.9	Synthese von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{ZnMes}_3]\cdot(\text{NH}_3)\cdot(\text{thf})_2$ (9).....	194
5.6.10	Synthese von $\text{K}_4[\text{Si}_9]\cdot(\text{NH}_3)_9$ (10)	194
5.6.11	Synthese von $[\text{K}_5(\text{OH})][\text{Si}_9]\cdot(\text{NH}_3)_8$ (11)	196
5.6.12	Synthese von $\text{K}_{6.5}[\text{Si}_9][\text{H}_{0.5}\text{N}_3(\text{Si}(\text{NH}_2)_2)_3]\cdot(\text{NH}_3)_{4.5}$ (12)	196
5.6.13	Synthese von $\text{K}_{0.8}\text{Rb}_{3.2}[\text{Si}_9]\cdot(\text{NH}_3)_5$ (13)	196
5.6.14	Synthese von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3[\text{HSi}_9]\cdot(\text{NH}_3)_2\cdot(\text{thf})_2$ (14).....	196
5.6.15	Synthese von $[\text{Rb}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Si}_9]\cdot(\text{NH}_3)$ (15).....	197
5.6.16	Synthese von $\text{K}_4[\text{Si}_{5.6}\text{Ge}_{3.4}]\cdot(\text{NH}_3)_9$ (16)	197
5.6.17	Synthese von $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Si}_{4.9}\text{Ge}_{4.1}]\cdot(\text{NH}_3)_6$ (17).....	197
5.6.18	Synthese von $\text{K}_{0.3}\text{Rb}_{3.7}[\text{Ge}_9]\cdot(\text{NH}_3)_5$ (18).....	198
5.6.19	Synthese von $\text{K}_{1.5}\text{Rb}_{2.5}[\text{Ge}_9]\cdot(\text{NH}_3)_{10}$ (19)	198
5.6.20	Synthese von $[\text{K}_{0.3}\text{Rb}_{0.7}(18\text{-Krone-6})]\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{2.8}[\text{Ge}_9]\cdot(\text{NH}_3)_{4.5}$ (20)	198

5.6.21 Synthese von $[K(18\text{-Krone-6})]_2[H_2Si_{4.9}Ge_{4.1}] \cdot py$ (21)	199
5.6.22 Synthese von $[K([2.2.2]\text{Krypt})]_3[Si_{4.5}Ge_{4.5}] \cdot (py)_{1.5}$ (22)	200
5.6.23 Synthese von $[Rb([2.2.2]\text{Krypt})]_2[Ge_5] \cdot (NH_3)_4$ (23)	200
5.6.24 Synthese von $[Rb([2.2.2]\text{Krypt})]_2[Si_{1.4}Ge_{3.6}] \cdot (NH_3)_4$ (24)	201
5.6.25 Synthese von $[Rb(18\text{-Krone-6})]_2[Ge_5] \cdot (NH_3)_7$ (25)	201
5.6.26 Synthese von $[Rb(18\text{-Krone-6})]_2[Si_{0.4}Ge_{4.6}] \cdot (py)_2$ (26)	202
5.6.27 Synthese von $K_8[Si_4][Si_9] \cdot (NH_3)_{14.6}$ (27)	203
5.6.28 Synthese von $K_{4.3}Rb_{3.7}[Si_4][Si_9] \cdot (NH_3)_{14.5}$ (28)	203
5.6.29 Synthese von $K_8[(Si_4)Zn(Si_4)] \cdot (NH_3)_{11}$ (29)	204
5.6.30 Synthese von $[K(18\text{-Krone-6})][Rb(18\text{-Krone-6})]_2[(HGe_4)ZnPh_2] \cdot (NH_3)_8$ (30)	204

6 Anhang 205

6.1 Kristallographische Daten der Einkristallstrukturen	205
6.1.1 $K_{6.1}Rb_{5.9}Si_{17}$ (1)	205
6.1.2 $Rb_{12}Si_{7.8}Ge_{9.2}$ (2)	206
6.1.3 $[K_{0.3}Rb_{0.7}(18\text{-Krone-6})](Cp^*) \cdot (NH_3)_2$ (3)	207
6.1.4 $[Rb([2.2]\text{Krypt})](Cp^*)$ (4)	208
6.1.5 $[K([2.2.2]\text{Krypt})](Cp) \cdot (NH_3)_2$ (5)	209
6.1.6 $[Rb([2.2.2]\text{Krypt})](Cp) \cdot (NH_3)_2$ (6)	210
6.1.7 $[K(18\text{-Krone-6})][(NH_2)(ZnPh_2)] \cdot (NH_3)_4$ (7)	211
6.1.8 $[K_{0.8}Rb_{0.2}(18\text{-Krone-6})][ZnPh_3]$ (8)	212
6.1.9 $[K(18\text{-Krone-6})][ZnMes_3] \cdot (NH_3) \cdot (thf)_2$ (9)	213
6.1.10 $K_4[Si_9] \cdot (NH_3)_9$ (10)	214
6.1.11 $[K_5(OH)][Si_9] \cdot (NH_3)_8$ (11)	215
6.1.12 $K_{6.5}[Si_9][H_{0.5}N_3(Si(NH_2)_2)_3] \cdot (NH_3)_{4.5}$ (12)	216
6.1.13 $K_{0.8}Rb_{3.2}[Si_9] \cdot (NH_3)_5$ (13)	217
6.1.14 $[K(18\text{-Krone-6})]_3[HSi_9] \cdot (NH_3)_2 \cdot (thf)_2$ (14)	218
6.1.15 $[Rb([2.2.2]\text{Krypt})]_3[Si_9] \cdot (NH_3)$ (15)	219
6.1.16 $K_4[Si_{5.6}Ge_{3.4}] \cdot (NH_3)_9$ (16)	220
6.1.17 $[K([2.2.2]\text{Krypt})]_3[Si_{4.9}Ge_{4.1}] \cdot (NH_3)_6$ (17)	221

6.1.18 $K_{0.3}Rb_{3.7}[Ge_9] \cdot (NH_3)_5$ (18)	222
6.1.19 $K_{1.5}Rb_{2.5}[Ge_9] \cdot (NH_3)_{10}$ (19)	223
6.1.20 $[K_{0.3}Rb_{0.7}(18\text{-Krone-6})]K_{0.2}Rb_{2.8}[Ge_9] \cdot (NH_3)_{4.5}$ (20)	224
6.1.21 $[K(18\text{-Krone-6})]_2[H_2Si_{4.9}Ge_{4.1}] \cdot py$ (21)	225
6.1.22 $[K([2.2.2]\text{Krypt})]_3[Si_{4.5}Ge_{4.5}] \cdot (py)_{1.5}$ (22)	226
6.1.23 $[Rb([2.2.2]\text{Krypt})]_2[Ge_5] \cdot (NH_3)_4$ (23)	227
6.1.24 $[Rb([2.2.2]\text{Krypt})]_2[Si_{1.4}Ge_{3.6}] \cdot (NH_3)_4$ (24)	228
6.1.25 $[Rb(18\text{-Krone-6})]_2[Ge_5] \cdot (NH_3)_7$ (25)	229
6.1.26 $[Rb(18\text{-Krone-6})]_2[Si_{0.4}Ge_{4.6}] \cdot (py)_2$ (26)	230
6.1.27 $K_8[Si_4][Si_9] \cdot (NH_3)_{14.6}$ (27)	231
6.1.28 $K_{4.3}Rb_{3.7}[Si_4][Si_9] \cdot (NH_3)_{14.5}$ (28)	232
6.1.29 $K_6[(Si_4)Zn(Si_4)] \cdot (NH_3)_{11}$ (29)	233
6.1.30 $[K(18\text{-Krone-6})][Rb(18\text{-Krone-6})]_2[(HGe_4)ZnPh_2] \cdot (NH_3)_8$ (30)	234
7 Literaturverzeichnis	235