

Verbindungen mit Alkalimetall-Anionen

Von James L. Dye^[*]

Anionen der Alkalimetalle Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium sind in geeigneten Lösungsmitteln stabil und bilden mit komplexierten Kationen beständige kristalline Feststoffe, die sich durch Abkühlen gesättigter Lösungen sowie durch rasches Eindampfen von Lösungen erhalten lassen. Wie thermodynamische Daten zeigen, können Alkalimetall-Anionen wahrscheinlich in allen gesättigten Alkalimetall-Lösungen existieren; in verdünnten Lösungen polarer Solventien wie Ammoniak ist dagegen die Dissoziation in das Kation und solvatisierte Elektronen begünstigt. Der Schlüssel zur Bildung lösungsmittelfreier Salze mit Alkalimetall-Anionen dürfte die Stabilisierung des Kations durch Komplexbildung mit Kronenethern oder Cryptanden sein. Möglicherweise können dadurch auch „Elektrid“-Salze erzeugt werden, in denen die Ladung des komplexierten Kations durch ein eingefangenes Elektron ausgeglichen wird. Die chemischen, elektrischen und optischen Eigenschaften von Elektrid-Salzen und Salzen mit Alkalimetall-Anionen könnten nützliche Anwendungen ermöglichen.

1. Einführung

Die Alkalimetalle sind außerordentlich gute Elektronendonoren; sie bilden unter Abgabe eines Elektrons an ein Acceptoratom oder -molekül einfach positiv geladene Ionen, die nun mit gefüllter p-Schale Edelgaskonfiguration erreicht haben. Diese Eigenschaft hat dazu geführt, daß die Geschichte der Alkalimetall-Verbindungen immer die Geschichte der Alkalimetall-Kationen war, da man außer in Metallen und Legierungen ausschließlich die Oxidationsstufe +1 als existent annahm. Das Vorkommen von Alkalimetall-Anionen *in der Gasphase* wurde jedoch schon vor 30 Jahren^[1,2] erkannt. Diese Anionen wurden 1965^[3,4] als Hauptbestandteile der Lösungen von Alkalimetallen in Ammoniak und in Aminen (1969)^[5] vorgeschlagen. Die Isolierung und Charakterisierung eines kristallinen Na⁻-Salzes^[6,7] bewiesen 1974 die Existenz der Oxidationsstufe -1 von Alkalimetallen in kondensierten Phasen. Mit der Erforschung der Eigenschaften dieser sowohl in Lösung als auch als Feststoffe äußerst stark reduzierend wirkenden Spezies hatte man ein neues Gebiet betreten. In diesem Aufsatz wird über den Stand der Forschung sowie über zukünftige Entwicklungsmöglichkeiten berichtet.

2. Eigenschaften von Alkalimetallen in Lösung

Die Darstellung von Salzen mit Alkalimetall-Anionen geht auf die Untersuchung ammoniakalischer Metall-Lösungen und solvatisierter Elektronen zurück^[8-11]. Die Entdeckung der Alkalimetall-Anionen könnte dadurch verzögert worden sein, daß Ammoniak ein „zu gutes“ Lösungsmittel ist, denn in verdünnten Lösungen liegt das Gleichgewicht



weit auf der rechten Seite, und die meisten Eigenschaften werden nur geringfügig durch das Kation beeinflusst. Dies bedeutet aber nicht, daß Lösungen von Metallen in Ammoniak einfach sind; im Gegenteil: Beim Einengen werden Ionenpaarbildung, Elektronenspinpaarung und das Auftreten metallischen Charakters beobachtet^[8]. Wegen dieser Kom-

plicationen war es bisher nicht möglich, Alkalimetall-Anionen in konzentrierten ammoniakalischen Lösungen nachzuweisen. Sie könnten aber durchaus dort existieren.

2.1. Lösungen in Aminen und Ethern

Beim Auflösen von Alkalimetallen – mit Ausnahme von Lithium – in aliphatischen Aminen, Polyethern oder Hexamethylphosphorsäuretriamid können zwei charakteristische Absorptionsbanden beobachtet werden. Die eine im IR-Bereich bei 1200–2000 nm ist die relativ wenig vom Metall abhängige Bande des solvatisierten Elektrons. Die andere, deren Lage von Metall, Lösungsmittel und Temperatur abhängt, kann dem Metall-Anion^[5] zugeordnet werden. Der Beweis dieser Zuordnung wurde bereits eingehend diskutiert^[6,7,12-17] und soll hier nur soweit geführt werden, wie es für die Beschreibung besonderer Systeme und Eigenschaften erforderlich ist.

Fortschritte bei der Untersuchung von Metall-Lösungen in Aminen und Ethern wurden durch geringe Löslichkeiten, rasche Zersetzung und merkliche Extraktion von Natrium aus Borosilicatgläsern erschwert^[18]. Das Löslichkeitsproblem konnte durch Anwendung von Kronenethern^[19] und Cryptanden^[20] bewältigt werden, und die Extraktion von Natrium aus Glas, die ohnehin nur bei kleinen Konzentrationen gravierend ist, läßt sich durch Verwendung von Quarzglasapparaturen vermeiden. Die Zersetzung der Lösung und die daraus folgenden Probleme konnten wir zwar leider noch nicht befriedigend ausschalten, jedoch durch Arbeiten in äußerst reinen Reaktionsgefäßen^[21] und bei tiefen Temperaturen in Grenzen halten.

2.2. Optische Spektren

Jedes Alkalimetall-Anion ist durch eine breite, intensive, strukturlose Absorptionsbande charakterisiert, die vom Metall, vom Lösungsmittel und von der Temperatur abhängt und zu höheren Energien hin stark asymmetrisch ist. Dies sind wesentliche Merkmale^[5] der „charge-transfer-to-solvent“ (lösungsmittelbedingten Charge-Transfer)-Banden (ctts)^[22,23], die auch bei anderen Anionen wie Halogeniden, Hydroxiden und Amiden auftreten. Die Spektren gleichen in der Form sowie in Lösungsmittel-^[12] und Temperaturabhän-

[*] Prof. Dr. J. L. Dye
Department of Chemistry, Michigan State University
East Lansing, Michigan 48824 (USA)

gigkeit denen der solvatisierten Elektronen in mehreren Lösungsmitteln^[12], doch liegen die Absorptionsmaxima bei höheren Energien. Abbildung 1 zeigt die Spektren von Na^- , K^- , Rb^- , Cs^- und e_{solv}^- in Ethylendiamin^[24]. Das Spektrum der durch Impulsradiolyse^[25] erzeugten solvatisierten Elektronen e_{solv}^- (Punkte) ähnelt sehr dem Spektrum einer Lösung von Lithium in Ethylendiamin (durchgezogene Linie).

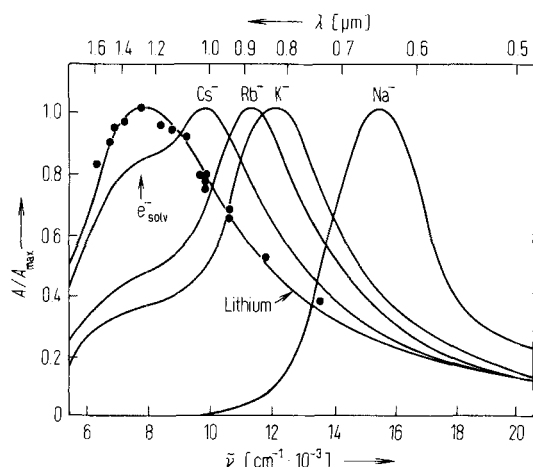


Abb. 1. Optische Spektren von Li, Na, K, Rb und Cs in Ethylendiamin [24] mit Zuordnung der Absorptionsbanden für Na^- , K^- , Rb^- , Cs^- und e_{solv}^- . Die Punkte beziehen sich auf durch Impulsradiolyse erzeugte Elektronen e_{solv}^- [25].

Die Spektren der K^- , Rb^- und Cs^- -Lösungen zeigen im IR-Bereich Schultern, die dem solvatisierten Elektron zugeordnet werden; das Verhältnis der Absorptionen von e_{solv}^- und von M^- ist stark konzentrationsabhängig [siehe Gl. (1)]. Abbildung 2 zeigt die lösungsmittelabhängigen Lagen der Absorptionsmaxima von Na^- , K^- und e_{solv}^- in mehreren Solventien. Die Lösungsmittelabhängigkeit des e_{solv}^- -Maximums korreliert mit der des Iodid-Ions^[23].

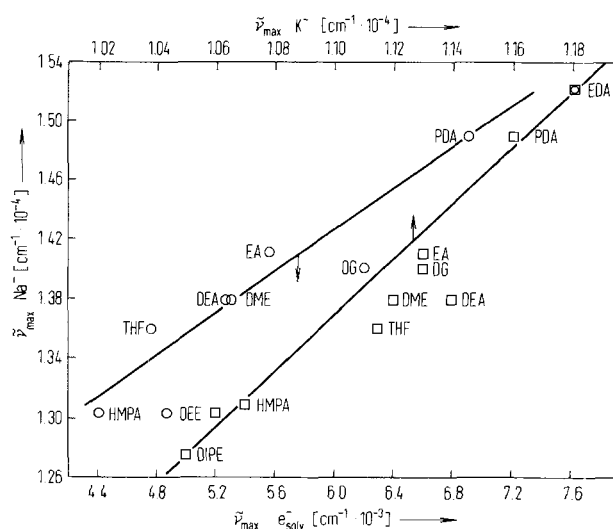


Abb. 2. Wellenzahlen der Absorptionsmaxima von Na^- , K^- und solvatisierten Elektronen in mehreren Solventien bei 25 °C. Quadrate kennzeichnen K^- , offene Kreise solvatisierte Elektronen. DEA: Diethylamin, DEE: Diethylether, DG: Diglyme, DIPE: Diisopropylether, DME: Dimethoxyethan, EA: Ethylamin, EDA: Ethylendiamin, HMPA: Hexamethylphosphorsäuretriamid, PDA: 1,2-Propandiamin, THF: Tetrahydrofuran.

Matalon, Golden und Ottolenghi^[15] bewiesen, daß bei Alkalimetall-Anionen im Einklang mit der Vorhersage durch die cttS-Theorie ein reziproker Zusammenhang zwischen der Wellenzahl des Absorptionsmaximums und dem geschätzten Anionen-Radius besteht. Auch die Temperaturabhängigkeit

der Bandenlage entspricht den Voraussagen der genannten Theorie^[5, 12]. Wir leiten daraus ab, daß die Absorptionsspektren der gelösten Metall-Anionen mit denen anderer Anionen vergleichbar sind.

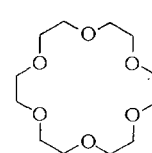
Aus der cttS-Theorie kann, wenn auch nicht zwingend, geschlossen werden, daß die angeregten Zustände in Lösung und in der Gasphase (isolierte Anionen) sich stark voneinander unterscheiden. Sie sollten in der Gasphase oberhalb der Ionisationsgrenze liegen, sich aber in Lösung oder im Kristall beobachten lassen, und zwar entweder aufgrund einer starken Störung des Kontinuumsniveaus oder aufgrund der geringen Wahrscheinlichkeit für die direkte Anregung bis zum Kontinuumsniveau des Solvens. In der Tat findet die Selbstionisation anscheinend ausgehend vom angeregten Zustand der Alkalimetall-Anionen (und anderer Anionen) in Lösung statt^[26-28], was die Deutung zuläßt, daß das Kontinuumsniveau bei tieferer Energie als der erste angeregte Zustand liegt. Die starke Absorptionsbande des Metall-Anions in Lösung und im Kristall beruht wahrscheinlich auf einem u. a. durch Solvensmoleküle oder Nachbarionen beeinflussten s-p-Übergang.

2.3. Leitfähigkeit

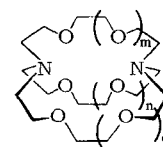
Abbildung 3 zeigt die Leitfähigkeiten ($\Lambda \eta$) von Natrium- und Cäsium-Lösungen in Ethylendiamin^[29] und Methylamin^[30]. Wie aus den optischen Spektren hervorgeht, enthalten Natrium-Lösungen in diesen beiden Solventien in erster Linie Na^+ und Na^- , verdünnte Cäsium-Lösungen hingegen hauptsächlich Cs^+ und solvatisierte Elektronen. Die starke Leitfähigkeitsabnahme mit zunehmender Konzentration der Amine an Cs^+ und solvatisierten Elektronen entspricht den Verhältnissen in Ammoniak und kann mit Ionenpaarbildung zwischen Cs^+ und e^- erklärt werden. Der hohe Grenzleitwert der solvatisierten Elektronen in Ethylendiamin und Methylamin wird in Ammoniak ebenfalls beobachtet, besonders dann, wenn die Viskosität wie in Abbildung 3 berücksichtigt wird. Die Ähnlichkeit sowohl der Leitfähigkeiten als auch der optischen Spektren ist somit ein starker Hinweis, daß Lösungen von Metallen in Methylamin und Ethylendiamin, in denen keine Alkalimetall-Anionen vorhanden sind, den Lösungen von Metallen in Ammoniak ähneln. Im Gegensatz dazu zeigen die Leitfähigkeiten von Natrium-Lösungen in Methylamin und Ethylendiamin, daß die Beweglichkeit der Natrium-Anionen (und -Kationen) normal ist und daß wie für große Kontakt-Abstände zwischen den Ionen zu erwarten das Ausmaß der Ionenpaarbildung zwischen Na^+ und Na^- klein bleibt.

2.4. Kronenether- und Cryptand-Einfluß

Eines der wesentlichsten Hindernisse für experimentelle Untersuchungen von Alkalimetall-Lösungen in Aminen und Ethern war die geringe Löslichkeit, die zusammen mit der

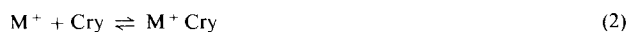


[18] Krone-6



Cryptanden
C222, $m = n = o = 1$

stets vorhandenen Zersetzungstendenz reproduzierbare Messungen sehr erschwert hat. Die Löslichkeit der Metalle konnten wir nun durch Anwendung von Kronenethern und Cryptanden wie [18]Krone-6 bzw. C222 in einer Vielzahl von Lösungsmitteln drastisch steigern^[12, 19, 20, 31], denn durch Komplexierung des Kations M^+ nach Gleichung (2) (Cry = Cryptand) verschiebt sich das Gleichgewicht (3) zur rechten Seite, so daß die M^- -Konzentration in gesättigten Lösungen ansteigt. (Dies gilt auch für Kronenether als Komplexbildner.) Wenn überschüssiges Metall vorliegt, bestimmt das Gleichgewicht (4)



– ohne Metallüberschuß allerdings das Gleichgewicht (1) – die relativen M^- - und e_{solv}^- -Konzentrationen. Zugesezte Kation-komplexierende Agentien vermindern die Kationkonzentration und verschieben dadurch die Reaktion zur rechten Seite. Das Gleichgewicht (3) fordert, daß das Produkt aus den Aktivitäten der Metall-Anionen und der freien Kationen nicht die Grenze überschreitet, die durch die Metall-Löslichkeit gesetzt ist.

Mit diesen Reaktionen läßt sich die Zusammensetzung der Lösung einstellen. Wenn das Verhältnis $[M^-]/[e_{\text{solv}}^-]$, dessen maximaler Wert [siehe Gl. (4)] für ein bestimmtes Metall vom Lösungsmittel und von der Temperatur abhängt, groß ist, können Lösungen, die vor allem M^- und komplexiertes M^+ enthalten, durch Aufrechterhalten eines Metallüberschusses im Reaktionsraum hergestellt werden. Bei großem K_2 ^[1] und nicht zu kleinem K_1 führt dagegen die Zugabe äquimolarer Mengen an Komplexbildner und Metall zu Lösungen, die vorwiegend komplexiertes M^+ und solvatisierte Elektronen enthalten. In Abschnitt 3 wird die Thermodynamik dieser Reaktionen eingehend besprochen.

2.5. Magnetische Kernresonanz

Seit Kronenether und Cryptanden die Herstellung konzentrierter Metall-Lösungen in Aminen ermöglichten (über 0.2 M), können Alkalimetall-Anionen NMR-spektroskopisch untersucht werden^[32, 33].

Aus früheren NMR-Studien an Salzen war bekannt^[34, 35], daß die Freisetzung von Na^+ aus einem Na^+ -C222-Komplex im Vergleich zum NMR-Experiment langsam verläuft. Die erwarteten getrennten ^{23}Na -NMR-Signale für Na^+ Cry und Na^- wurden auch gefunden. Abbildung 4 zeigt die in drei Lösungsmitteln aufgenommenen Spektren^[33]. Die berechnete diamagnetische Verschiebung von $\delta = -2.6$ für Na^- (Standard: $Na_{(g)}$)^[33, 36] unterscheidet sich sehr wenig von der in Methylamin, Ethylamin und Tetrahydrofuran gemessenen Verschiebung^[33]: $\delta = -1.4$, -1.6 bzw. -2.3 . Für Na^+ wurden dagegen in Wasser, in Methylamin und im Cryptand-Komplex paramagnetische Verschiebungen von 60.5, 72.2 bzw. 50.4 gefunden. Daraus geht hervor, daß bei Na^- die äußeren 2s-Elektronen eine nennenswerte Wechselwirkung des Lösungsmittels mit den 2p-Elektronen verhindern. Demnach liegt das Na^- -Ion in Lösung nicht als solvatisiertes Kation mit zwei benachbarten solvatisierten Elektronen

oder als solvatisiertes Kation mit anhaftendem solvatisiertem Elektronenpaar vor, sondern ist ein echtes Alkalimetall-Anion.

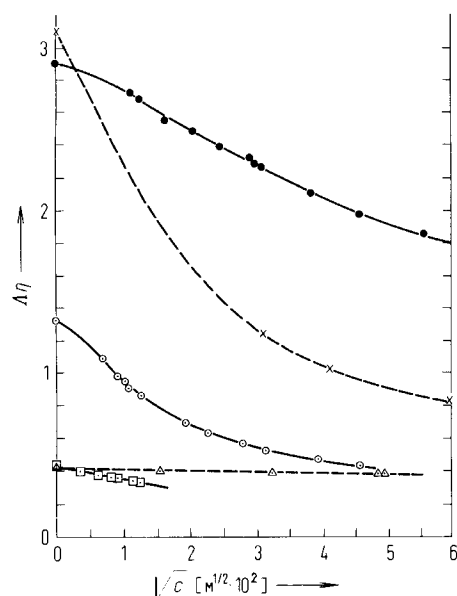


Abb. 3. Produkt aus Äquivalentleitfähigkeit und Lösungsmittelviskosität für Lösungen von Na in Methylamin \square [30] und Ethylendiamin \triangle [29] sowie von Cs in Methylamin \circ [30], Ethylendiamin \times [29] und Ammoniak \bullet [83].

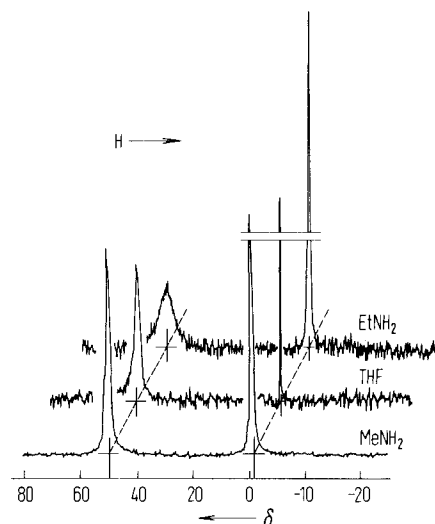


Abb. 4. ^{23}Na -NMR-Spektren von Na^+ -C222- Na^- -Lösungen (≈ 0.1 M) in drei Lösungsmitteln. Alle Verschiebungen sind auf $Na_{(g)}$ bezogen, positive Verschiebungen sind paramagnetisch. Die Signale von Na^+ -C222 (links) liegen bei $\delta = +49.5$, die von Na^- (rechts) bei $\delta = -2$.

Im NMR-Spektrum^[33] von Rb^- in Ethylamin und in Tetrahydrofuran (THF) treten einfache Signale bei $\delta = 26.2$ bzw. 14.4 auf (Standard: $Rb(g)$), während für Cs^- in THF ein Signal bei $\delta = 52.3$ erscheint (Standard: $Cs(g)$). Signale für Rb^+ und Cs^+ in wäßriger Lösung treten bei $\delta = 213$ bzw. 348 auf.

Austausch-Vorgänge^[17] verhindern manchmal die Beobachtung von M^- -Signalen im NMR-Spektrum. Dies mag der Grund sein, daß wir bisher kein K^- -Signal erhalten konnten, auch nicht in Lösungen, in denen hohe K^- -Konzentrationen durch optische Spektroskopie nachgewiesen wurden.

[*] K_3 ist die Gleichgewichtskonstante für Reaktion (2).

2.6. Weitere Eigenschaften der Alkalimetall-Anionen in Lösung

Na[−] reagiert in Ethylendiamin bedeutend langsamer als solvatisierte Elektronen mit Wasser; außerdem unterscheiden sich beide Umsetzungen auch in der Reaktionsordnung^[21,37]. Die Bildungsgeschwindigkeit der Na[−]-Ionen aus solvatisierten Elektronen und Na⁺ wurde durch Impulsradiolyse^[14,38] untersucht; die Reaktion ist 2. Ordnung bezogen auf e_{solv}[−]. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Na⁺-Konzentration ist komplex und läßt vermuten, daß die Elektronenpaarbildung vor der Na⁺-Bildung stattfindet^[14]. Durch Photolyse von M[−] im Wellenlängenbereich des Absorptionsmaximums entstehen solvatisierte Elektronen^[39–47] mit manchmal spinpolarisierten Zuständen^[40,46,47] (CIDEP). Photoelektron-Emission von e_{solv}[−] und Na[−] in Hexamethylphosphorsäuretriamid konnte gleichfalls beobachtet werden^[28]. Diese Befunde stützen die Annahme, daß Alkalimetall-Anionen eine neue Spezies sind und nicht nur eine Kombination des solvatisierten Kations mit zwei solvatisierten Elektronen.

2.7. Ionenpaare und „Monomere“ in Lösung

Solvatisierte Elektronen zeigen ein Einlinien-ESR-Spektrum mit einem ähnlichen g-Wert wie freie Elektronen. Treten Elektronen mit Alkalimetall-Kationen so intensiv in Wechselwirkung, daß eine merkliche Elektronendichte am Metallkern mit dem Spin I existiert, und besitzt dieses Elektronen-Kation-Paar eine ausreichend lange Lebensdauer (im allgemeinen Mikrosekunden oder länger), dann ergibt sich eine Hyperfeinstruktur mit 2I+1 etwa äquidistanten Linien^[48–51].

Impulsradiolytische^[38,52,53] und photolytische Untersuchungen^[43] in Gegenwart von Alkalimetall-Kationen zeigen, daß die Blauverschiebung im optischen Spektrum von e_{solv}[−] auf der Bildung von Ionenpaaren beruht (auch als Alkalimetall-„Monomere“ bezeichnet). Das Ausmaß der Blauverschiebung nimmt mit abnehmender Lösungsmittelpolarität zu und korreliert nach ESR-Messungen^[53] gut mit der Elek-

tronen-Kontaktdichte an den Alkalimetallatomen. Veränderungen der Kation-Elektron-Kontaktdichte und der Spektren durch Lösungsmittel und Temperatur sind auf die Bildung von lösungsmittelgetrennten Ionenpaaren und von Kontaktionenpaaren zurückgeführt worden^[51]. Zwar können mit der empfindlichen ESR-Technik leicht Monomere M nachgewiesen werden, doch ist im allgemeinen deren Gleichgewichtskonzentration in Aminen und Ethern klein im Vergleich zur M[−]- und e_{solv}[−]-Konzentration. Kronenether oder Cryptanden verschieben das Gleichgewicht



in Abwesenheit eines Metallüberschusses zur rechten Seite. Trotz ihrer niedrigen Konzentration spielen Monomere bei kinetischen Austauschprozessen von komplexiertem M⁺ und von M[−] sowie bei der Zerfallsgeschwindigkeit von Metall-Lösungen möglicherweise eine wichtige Rolle.

3. Thermodynamische Betrachtungen

Die postulierte Existenz von Alkalimetall-Anionen in Ammoniak^[3,4] stützte sich auf thermodynamische Argumente. Ebenso gingen wir bei unserer Suche nach Salzen mit Alkalimetall-Anionen (die wir als „Alkalide“ bezeichnen) von thermodynamischen Voraussagen der Stabilität aus, und wir lassen uns weiterhin durch Abschätzungen von Stabilitätskonstanten bei der Suche nach geeigneten Metallen, Lösungsmitteln und Komplexliganden leiten.

In diesem Zusammenhang interessiert auch die mögliche Existenz von Anionen anderer Metalle, z. B. der Erdalkalimetalle. Während thermodynamische Betrachtungen die Existenz von Anionen wie Ca[−] in Lösung ausschließen, könnte das Gold-Anion, Au[−], thermodynamisch durchaus stabil sein. In diesem Abschnitt werden einige der thermodynamischen Aspekte diskutiert. Ein Teil der Voraussagen ist einigermaßen genau, ein anderer Teil ist weit weniger sicher, da beweisende Messungen noch nicht ausgeführt wurden oder die Theorien der Freien Solvatations- sowie der Gitter-

Tabelle 1. Geschätzte thermodynamische Daten [a] zur Beurteilung der Stabilität von Metall-Anionen in Ammoniak gegenüber der Dissoziation in Metall und solvatisierte Elektronen (bei 298 K, sofern nichts anderes angegeben ist).

Metall	Geschätzte Anionen-Radien r [Å]	Elektronen-affinität	ΔH _g ⁰	ΔG _g ⁰	ΔH _s ⁰	298 K	ΔG _s ⁰	238 K
Li	2.35	59.8	96.7	67.7	− 65.8	1.8	− 11.8	
Na	2.72	52.9	53.4	30.6	− 78.1	− 5.6	− 20.2	
K	3.27	48.4	39.1	18.2	− 59.3	13.5	− 1.1	
Rb	3.39	46.9	36.4	14.4	− 56.3	15.2	0.8	
Cs	3.55	45.5	30.7	10.9	− 54.9	18.5	3.8	
Au	2.00	222.7	140.9	109.0	− 61.5	5.1	− 8.3	
Ag	2.00	125.7	156.4	125.4	− 46.0	21.4	7.9	
Cu	1.93	118.3	217.5	185.7	5.5	72.5	59.0	
Ba	3.5	− 52.1	225.4	202.3	137.7	207.9	193.7	
Pt	3.55	205.3	357.5	320.6	271.9	328.2	316.9	
Te	2.3	183.3	11.0	− 20.8	− 156.5	− 91.4	− 104.5	
Pb	2.2	101.3	91.2	66.0	− 86.8	− 14.7	− 29.2	
Bi	2.2	101.3	103.3	72.3	− 74.7	− 8.4	− 21.8	
Tl	2.1	48.2	131.5	104.6	− 58.1	12.8	− 1.4	
Sb	2.2	101.3	158.6	126.3	− 19.5	45.6	32.5	
Sn	2.2	120.6	179.0	152.2	1.0	71.4	57.3	

[a] Alle Werte in kJ mol^{−1}; die Beziehungen ΔH_g⁰ = 247–535(1/r) und ΔG_g⁰ = 334–511(1/r) wurden unter Berücksichtigung von Daten der Halogenid-Ionen aufgestellt (siehe Text).

energien ihre Grenzen haben. In beiden Fällen ist es aber oft möglich, einigermaßen genaue *relative* Werte zu berechnen, die wenigstens Vergleiche zwischen den Alkalimetallen ermöglichen.

3.1. Stabilität von Metall-Anionen in Ammoniak als Lösungsmittel

Die Berechnung genauer ΔH^0 - und ΔG^0 -Werte für die Reaktion



ist über Elektronen-Affinitäten^[2,54], Eigenschaften der festen und gasförmigen Elemente^[55] sowie Entropie-Berechnungen mit der statistischen Thermodynamik^[56] möglich. Die ΔH^0 - und ΔG^0 -Werte für Alkalimetalle und einige andere Metalle bei 25 °C sind in Tabelle 1 aufgeführt^[*].

Ist die Freie Solvationsenergie von $M_{(g)}^-$ stärker negativ als diejenige von $e_{(g)}^-$, und zwar um den in Tabelle 1 angegebenen Betrag oder mehr, dann ist die Reaktion



durchführbar, und M^- kann als stabil gegenüber der Dissoziation in (festes) Metall und solvatisierte Elektronen angenommen werden.

Nach der Born-Beziehung^[57] verhalten sich sowohl die Gibbssche Freie Solvationsenergie als auch die Solvationsenthalpie eines Ions umgekehrt proportional zum Ionenradius. Die Born-Gleichung kann jedoch nicht direkt angewendet werden, da sie auf einem Kontinuum-Modell basiert und eine spezifische Solvation der Ionen nicht berücksichtigt.

Es ist besser, die bekannten Freien Energien und Enthalpien der Cl^- , Br^- und I^- -Bildung in Ammoniak^[58] und die thermodynamischen Bildungsparameter der gasförmigen Anionen zu verwenden, um die Abhängigkeit der Solvationsenthalpie und der Gibbsschen Freien Energie vom Radius zu kalibrieren. Insbesondere die ΔG^0 - und ΔH^0 -Werte für die Reaktion



sind lineare Funktionen des reziproken Anionen-Radius von Cl^- , Br^- und I^- . Diese thermodynamischen Parameter wurden unter Kombination der Reaktionen (9)–(11) erhalten.



Die von *Latimer* und *Jolly*^[58] zusammengestellten ΔG^0 - und ΔH^0 -Werte stützen sich auf die Bedingungen $\Delta G^0_f = 0$ und $\Delta H^0_f = 0$ für H^+ in Ammoniak. Die Energien und Enthalpien der Reaktionen (10) und (11) wurden schließlich aus den bekannten Freien Energien und Enthalpien der Halogendissoziation in die Atome und den entsprechenden Elektronenaffinitäten ermittelt^[54].

[*] Viele der in diesem Abschnitt beschriebenen thermodynamischen Abschätzungen sind noch nicht publiziert; Einzelheiten der Berechnungen sind vom Autor erhältlich.

Unter der Annahme, daß die Freien Solvationsenergien und -enthalpien anderer Anionen in gleicher Weise wie bei Cl^- , Br^- und I^- vom Anionen-Radius abhängen, können ΔG^0 und ΔH^0 bei bekanntem Radius für beliebige Anionen berechnet werden. Nach einem Vorschlag von *Matalon*, *Golden* und *Ottolenghi*^[51] kann der Radius eines Alkalimetall-Anions durch Subtraktion des Kationen-Radius vom Atomabstand im Metall abgeschätzt werden. Der Radius des Gold-Anions (2.0 Å) wurde aus dem Cs^+ -Radius und dem Cäsium-Gold-Abstand im ionisch gebauten CsAu ermittelt^[59]. Die Werte^[58] $\Delta G^0_f = -182 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^0_f = -159 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Na^+ in NH_3 bei 25 °C und $\Delta H^0_f = -182 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $e_{(NH_3)}^-$ ergeben mit $\Delta G^0_{12} \approx 0.0$ bei 25 °C^[60] $\Delta H^0_{13} = -\Delta G^0_{13} = -182 \text{ kJ mol}^{-1}$ (25 °C). Dabei wird vorausgesetzt, daß die Freie Bildungsenergie und -enthalpie von $\text{H}^+_{(NH_3)}$ Null ist.



Die Vereinigung der Reaktionen (6), (8) und (13) führt zu Reaktion (7). Die ΔH^0 -, ΔG^0 - (25 °C) und ΔG^0 -Werte (–35 °C) für mehrere Metalle sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Diese Werte lassen erkennen, daß die Bildung von Metall-Anionen mit gefüllten äußeren s-Orbitalen durch die Reaktion solvatisierter Elektronen mit Metallen thermodynamisch für alle Alkalimetalle sowie für Gold^[†] und Silber erlaubt ist. Cu^- scheint gegenüber der Dissoziation in $\text{Cu}_{(s)}$ und e_{solv}^- instabil zu sein.

Te^- , Pb^- , Bi^- und Tl^- , die das zusätzliche Elektron nicht in ein s-Orbital aufnehmen, sind nach den Berechnungen stabil. Die ersten drei dieser Elemente bilden in der Tat in Ammoniak Anionen^[61,62], die kürzlich auch als kristalline Salze^[63–68] isoliert wurden; allerdings sind die Anionen polymer statt monomer. Ebenso konnten Salze mit polymeren Antimon- und Zinn-Anionen isoliert werden^[63,65,67]. Nach unseren Berechnungen sind *monomere* Sb- und Sn-Anionen in Ammoniak instabil, während polymere Anionen durch die zusätzlichen Metall-Metall-Bindungen stabilisiert werden.

Vom thermodynamischen Standpunkt ist die Existenz von Ba^- und Pt^- in nachweisbaren Konzentrationen in Ammoniak unmöglich. Die negative Elektronenaffinität von Barium zeigt, daß Barium-Anionen noch nicht einmal in der Gasphase lebensfähig sind. Platin hat zwar eine hohe Elektronenaffinität, doch ist die Umwandlung von $\text{Pt}_{(s)}$ mit e^- in Pt^- wegen der großen Gitterenergie thermodynamisch verboten.

3.2. Dissoziation von M^- zu M^+ und solvatisierten Elektronen in Lösung

Die oben beschriebenen Berechnungen wurden für ammoniakalische Lösungen durchgeführt, da wir nur für Ammoniak, nicht aber für Amine und Ether über ausreichende Daten zur Bestimmung der Freien Energien und Enthalpien der Ionenbildung verfügen. Jedoch könnten ähnliche Berechnungen auch für Amine oder Ether als Lösungsmittel ausgeführt werden, wenn genügend Löslichkeits- und/oder EMK-Daten vorhanden wären. Bis jetzt haben wir seltsamerweise kei-

[†] *W. J. Peer* und *J. J. Lagowski* (*J. Am. Chem. Soc.* 100, 6260 (1978)) haben kürzlich gezeigt, daß Au^- in flüssigem Ammoniak entstehen kann.

ne spezifischen Beweise für die Existenz von Alkalimetall-Anionen in Ammoniak. Deshalb wollen wir nun die vorausgesagten Konzentrationen für den günstigsten Fall – das Natrium-Anion – überprüfen.

Mit den Daten aus Tabelle 1 berechnen wir für die Reaktion



K_{14} bei -35°C zu $\approx 3 \cdot 10^4 \text{ M}^2$. In verdünnten Lösungen muß jedoch auch das Gleichgewicht



mit $K_{15} \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ M}^2$ berücksichtigt werden, wodurch bei einer Natrium-Konzentration von 10^{-3} M (wenn der Einfluß der Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt wird) der Quotient $[\text{Na}^-]/[e^-]$ mehr als 0.15 betragen sollte. Falls sich die optischen Spektren von Na^- und Elektronen in Ammoniak ebenso wie in Aminen und Ethern genügend unterscheiden, sollte sich Na^- in dieser Konzentration leicht nachweisen lassen. Natürlich sollten Na^- -Ionen bei Zugabe von Natriumsalzen zu beobachten sein. Jedoch treten weder mit noch ohne Natriumsalz Absorptionen von Na^- im visuellen Bereich auf. Daraus müssen wir schließen, daß entweder die für Na^- in Tabelle 1 gegebene Berechnung um 15 kJ mol^{-1} oder sogar mehr abweicht, oder die Na^- -Bande in Ammoniak wie ursprünglich von Golden et al.^[3] vermutet in den IR-Bereich verschoben ist. Solche Berechnungen können also nicht zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden, zeigen aber doch, daß die Existenz von Alkalimetall-Anionen in Ammoniak, Aminen und Ethern aus thermodynamischen Gründen nicht verboten ist.

3.3. Stabilität von Metall-Anionen in Aminen und Ethern als Lösungsmittel

Löslichkeiten^[29] und Spektren^[24, 69] von Alkalimetallen in Ethylendiamin sind bei 25°C gemessen worden. Die Extinktionskoeffizienten von Na^- und e_{solv}^- wurden zu $8.2 \cdot 10^4$ bzw. $2.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt^[13, 14]. Diese Meßwerte erlauben die Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten K_1 , K_3 und K_7 für Ethylendiamin als Lösungsmittel (siehe Tabelle 2).

Obwohl (abgesehen von Li^-) Na^- relativ zum solvatisierten Elektron bei Metallüberschuß am stabilsten und K^- am wenigsten stabil ist, steigt die M^- -Konzentration in den gesättigten Lösungen gleichmäßig von Na^- bis zu Cs^- an. Die

Dissoziation von M^- in M^+ und $2e_{\text{solv}}^-$ ist bei Na^- am unwahrscheinlichsten und bei K^- am wahrscheinlichsten. Diese offensichtlich anomale Stellung von Kalium-Lösungen scheint eine zusätzliche Stabilisierung der solvatisierten Elektronen in Gegenwart von K^+ widerzuspiegeln, vielleicht durch Bildung von Ionenpaaren. Ein solcher Effekt ist sowohl bei Zugabe von Kaliumsalzen zu Natriumlösungen in Ethylendiamin^[13] als auch bei impulsradiolytischen Untersuchungen^[14] beobachtet worden. Nur unter diesen Bedingungen erscheint das spektrale Signal der solvatisierten Elektronen, nicht aber, wenn Rb- oder Cs-Kationen zugefügt werden.

Wegen der spärlichen Löslichkeits- und Spektraldaten können für andere Solventien keine Gleichgewichtskonstanten berechnet werden. Es steht jedoch fest, daß K_1 mit abnehmender Lösungsmittelpolarität zunimmt, K_2 und K_3 aber kleiner werden. Alle Metalle außer Lithium zeigen beim Lösen in Ethylamin die Spektralbanden für M^- mit kleinen Beiträgen von e_{solv}^- .

Aufgrund der Wirkung des Cryptanden C222 auf das optische Spektrum^[70] schätzen wir für Natrium in Tetrahydrofuran $K_{15} < 10^{-20}$; demnach bestehen Lösungen von Natrium in diesem Solvens, sogar in Gegenwart eines Cryptand-Überschusses, im wesentlichen aus $\text{Na}^+\text{C222 Na}^-$, und e_{solv}^- ist nicht nachweisbar. Im Gegensatz dazu enthalten Kalium-Cryptand-Lösungen in Tetrahydrofuran überwiegend $\text{K}^+\text{C222 K}^-$, wenn Kalium im Überschuß vorliegt, bei äquivalentem Cryptandzusatz jedoch hauptsächlich $\text{K}^+\text{C222 } e_{\text{solv}}^-$ ^[70].

3.4. Stabilität von Metall-Anionen in Kristallen

Sowohl die Stabilität von Alkalimetall-Anionen in Lösung als auch die Stabilisierung des Kations durch Einschluß in einem Cryptand-Hohlraum – ein Vorgang, der die spontane Rekombination von M^+ und M^- zum Metall verhindert – regten zur Züchtung von Kristallen an, die diese Anionen enthalten. Der Befund, daß Alkalimetall-Kationen von geeigneten Cryptanden sogar in sehr guten Lösungsmitteln wie Wasser stark komplexiert werden, bedeutet, daß Reaktion (16) in der Gasphase stark exotherm und dadurch sehr begünstigt ist:



Direkt erhaltene Daten über diese Reaktion sind nicht bekannt, doch können indirekte Methoden zur Ermittlung von

Tabelle 2. Geschätzte Gleichgewichtskonstanten K_1 , K_3 und K_7 für Reaktionen von Alkalimetall-Anionen in Ethylendiamin bei 25°C (Auswertung von Löslichkeitsdaten und optischen Spektren).

Metall	Löslichkeit [M]	Absorptionsdaten Weglänge [cm]	A_e	A_M	Lit.	K_1 [M ²]	K_3 [a] [M ²]	K_7
Li	0.29	0.1	2	<0.05 [b]	[24]	$>4 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-2}$	<7
Na	$2.39 \cdot 10^{-3}$	1.0	0.09	0.91	[69]	$3 \cdot 10^{-11}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	220
K	$1.04 \cdot 10^{-2}$	1.0	2.0	0.46 [c]	[69]	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	4.1
		0.01	0.2	0.65	[24]	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	3.4
Rb	$1.31 \cdot 10^{-2}$	1.0	0.84	0.40	[69]	$1.7 \cdot 10^{-8}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$	50
		0.1	0.36	0.68	[24]	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$	20
Cs	$5.4 \cdot 10^{-2}$	0.01	0.6	0.9	[24]	$4 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$	5

[a] $K_3 = K_1 K_5$. [b] Geschätzte Li^+ -Konzentration $= 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. [c] In Gegenwart von $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ zugesetzter K^+ -Ionen.

ΔH_{17}^0 und ΔG_{17}^0 für die Reaktion



in der M_x und M_y gleich oder verschieden sein können, herangezogen werden. Das Addukt $\text{M}_x^+ \text{Cry} \text{M}_y^-$ ist bei negativem ΔG_{17}^0 gegenüber dem Zerfall in die Ausgangskomponenten Cry , M_x und M_y stabil; ΔH_{17}^0 und ΔG_{17}^0 erhält man durch Verknüpfung aller in Tabelle 3 zusammengestellten ΔH^0 - und ΔG^0 -Werte. Wenn auch die absoluten ΔH_{17}^0 - und ΔG_{17}^0 -Werte in Tabelle 3 als Folge von Meßfehlern und Näherungen mit Fehlern bis zu $\pm 50 \text{ kJ}$ behaftet sein können, sollten doch die relativen Werte wesentlich zuverlässiger sein. Offensichtlich ist das Salz $\text{Na}^+ \text{C222 Na}^-$ thermodynamisch stabil, da wir es sogar in Gegenwart eines Natrium- und Cryptand-Überschusses kristallin darstellen konnten. Der für dieses Salz berechnete ΔG_{17}^0 -Wert von $+32 \text{ kJ mol}^{-1}$ liegt innerhalb der absoluten Fehlergrenze ($\pm 50 \text{ kJ mol}^{-1}$) des für thermodynamische Stabilität erforderlichen Wertes $\Delta G_{17}^0 \leq 0$. Man kann beliebige Salze mit gleichen oder kleineren ΔG_{17}^0 -Werten als das Vergleichssalz $\text{Na}^+ \text{C222 Na}^-$ relativ sicher als thermodynamisch stabil betrachten. Natürlich schließen diese Berechnungen nicht die Zersetzung unter Zerstörung der Cryptand-Komponente aus; solche Prozesse haben wir sehr häufig beobachtet.

Der Abstand zwischen den Ionen im kristallinen Salz ist eine kritische Größe in diesen Berechnungen. So ist die Summe der berechneten Radien $r_{\text{Na}^+ \text{Cry}}$ und r_{Na^-} um 14% größer als der in $\text{Na}^+ \text{C222 Na}^-$ gemessene Abstand. Als Grund dafür könnten mangelnde räumliche Ausdehnung des komplexierten Kations, Ungenauigkeiten bei der Bestimmung seiner Größe oder der des Anions und/oder eine Kompression dieser relativ „weichen“ Ionen im Kristall angesehen werden.

Die Kation-Anion-Abstände in $\text{Na}^+ \text{C222 I}^-$ [76] und $\text{K}^+ \text{C222 I}^-$ [77] stimmen bis auf wenige Prozent mit den Kation-Anion-Abständen überein, welche aus dem Ionenradius von I^- und den mit Hilfe des Ligand-Durchmessers [73] ermittelten Radien von $\text{Na}^+ \text{C222}$ und $\text{K}^+ \text{C222}$ berechnet wurden. Die wahrscheinlichste Fehlerquelle bei der Bestimmung des Abstandes zwischen den Ionen in $\text{Na}^+ \text{C222 Na}^-$ ist wohl eine falsche Abschätzung des Na^- -Radius oder die Vernachlässigung der Kompression. Um diese Fehler auszu-

gleichen, wurden zur Berechnung der Gitterenergie und -enthalpie von Reaktion (h) in Tabelle 3 die Abstände um 14% verringert.

Berechnete ΔH^0 - und ΔG^0 -Werte für die Reaktionsschritte (f), (h) und (i) in Tabelle 3 sind in Tabelle 4 für einige ausgewählte Salze aufgeführt. Die Berechnungen für komplexierte Erdalkalimetall-Kationen wurden unter Berücksichtigung der notwendigen Valenzkorrekturen durchgeführt, sind aber wahrscheinlich unsicherer als für Alkalimetalle. Trotzdem ergibt sich, daß Salze wie $\text{Ba}^{2+} \text{C222}(\text{Na}^-)_2$ thermodynamisch stabil sein sollten.

Außerdem läßt sich auf diese Weise die thermodynamische Stabilität von „Elektriden“ [28] abschätzen. Zur Ermittlung von ΔH_{18}^0 und ΔG_{18}^0 der Reaktion



nehmen wir an, daß das Elektron die Oktaederlücken in einem dichtest gepackten Gitter komplexierter Kationen besetzt. Daraus folgt der effektive „Radius“ des eingefangenen Elektrons zu $0,414 r_{\text{M}^+ \text{Cry}}$; die Gitterenergie ist vermutlich so groß wie in einem Salz, in dem ein hartes, monovalentes Anion gerade die Oktaederlücke ausfüllt. Komprimieren der dichtgepackten Kationen oder Delokalisation der Elektronen sollten die Stabilität sogar steigern. Die in Tabelle 4 aufgeführten vorsichtigen Voraussagen legen nahe, daß „Elektride“ stabil sein sollten. In Tabelle 5 sind die ΔH_{16}^0 -, ΔG_{16}^0 -, ΔH_{18}^0 - und ΔG_{18}^0 -Werte einer Vielzahl weiterer möglicher Verbindungen zusammengestellt.

Schließlich lassen die Ergebnisse in Tabelle 4 und 5 erwarten, daß zahlreiche kristalline „Alkalid“- und „Elektrid“-Salze synthetisiert werden können. Die vorausgesagte thermodynamische Stabilität von Erdalkalimetall-Cryptand-Komplexen ist besonders eindrucksvoll.

In den folgenden Abschnitten beschreiben wir unsere Fortschritte bei der Herstellung von „Alkalid“- und „Elektrid“-Salzen und diskutieren mögliche zukünftige Entwicklungen.

4. Feste Verbindungen mit Alkalimetall-Anionen

Spätestens seit 1973 häuften sich die Hinweise auf die Existenz von Alkalimetall-Anionen in Lösung, und thermodynamische Betrachtungen zeigten, daß kristalline ionische

Tabelle 3. Zusammenstellung der zur Bestimmung von ΔH_{17}^0 und ΔS_{17}^0 verwendeten Reaktionsschritte im thermodynamischen Kreisprozeß.

Reaktionsschritt	Herkunft der Daten oder Abschätzungen	Typisches Lit.-Zitat
a) $\text{M}_{(aq)}^+ + \text{Cry}_{(aq)} \rightarrow \text{M}^+ \text{Cry}_{(aq)}$	Komplexierungsenthalpien und Gleichgewichtskonstanten	[71]
b) $\text{Cry}_{(s)} \rightarrow \text{Cry}_{(aq)}$	Löslichkeit des Cryptanden als Funktion der Temperatur; Enthalpien der Auflösung des reinen Cryptanden in Wasser	[b]
c) $\text{M}_{(s)} \rightarrow \text{M}_{(g)}^+ + \text{e}_{(g)}^-$	ΔH^0 und ΔG^0 der Dissoziation in Atome und Ionisationspotentiale von $\text{M}_{(g)}$; Sackur-Tetrode-Gleichung zur Berechnung der Entropie gasförmiger Teilchen	[55, 56]
d) $\text{M}_{(g)}^+ \rightarrow \text{M}_{(aq)}^+$	Tabellierte Hydratationsenthalpien und Freie Energien	[72]
e) $\text{M}^+ \text{Cry}_{(aq)} \rightarrow \text{M}^+ \text{Cry}_{(g)}$	Born-Gleichung und Abschätzung der $\text{M}^+ \text{Cry}$ -Größe aus dem Liganddurchmesser	[57, 73, 74]
f) $\text{M}_{(s)} + \text{Cry}_{(s)} \rightarrow \text{M}^+ \text{Cry}_{(g)} + \text{e}_{(g)}^-$	Summe von a)–e)	
g) $\text{M}_{y(s)} + \text{e}_{(g)}^- \rightarrow \text{M}_y^-$	ΔH^0 - und ΔG^0 -Werte der Dissoziation in Atome und Elektronenaffinität von $\text{M}_{y(g)}$ sowie Entropieberechnung wie in c)	[54, 55]
h) $\text{M}_x^+ \text{Cry}_{(g)} + \text{M}_y^- \rightarrow \text{M}_x^+ \text{Cry} \text{M}_y^-$	Kapustinskii-Gleichung für die Gitterenergie; ΔS^0 aus der Größe und durch Vergleich mit Alkalimetallhalogeniden [a]	[74, 75]
i) $\text{Cry}_{(s)} + \text{M}_{x(s)} + \text{M}_{y(s)} \rightarrow \text{M}_x^+ \text{Cry} \text{M}_y^-$	Summe von f), g) und h)	

[a] Eine Auftragung von ΔS_{17}^0 für die Bildung der Alkalimetallhalogenidgitter aus den gasförmigen Ionen gegen $(r_{\text{M}^+} + r_{\text{X}^-})^{-1}$ ist linear und folgt der Gleichung $\Delta S_{17}^0 = -47,8 - 29,2 (r_{\text{M}^+} + r_{\text{X}^-})^{-1}$; für die Erdalkalimetallhalogenide gilt $\Delta S_{17}^0 = -72,2 - 53,6 (r_{\text{M}^{2+}} + r_{\text{X}^-})^{-1}$ (S in $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, r in \AA). [b] $\Delta H_{16}^0 = -24,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; M. H. Abraham, University of Surrey (England), persönliche Mitteilung 1979.

Tabelle 4. Geschätzte thermodynamische Daten [a] zur Beurteilung der Stabilität einiger kristalliner Salze vom Typ $M^+_{\text{Cry}} M^-_{\text{Cry}}$ ($M_x = M_y$, $M_x \neq M_y$) und $M^+_{\text{Cry}} e^-$ bei 25 °C. Die Indices f, h und i beziehen sich auf die entsprechenden Reaktionen in Tabelle 3.

$M^+_{\text{Cry}} M^-_{\text{Cry}}$ $M^+_{\text{Cry}} e^-$	ΔH^0_f	ΔG^0_f	ΔH^0_h	ΔG^0_h	ΔH^0_i	ΔG^0_i
$\text{Na}^+ \text{C222 Na}^-$	259	255	-323	-258	-10	28
$\text{Li}^+ \text{C211 Li}^-$	245	226	-356	-291	-14	2
$\text{K}^+ \text{C222 K}^-$	231	227	-303	-238	-33	6
$\text{K}^+ \text{C222 Na}^-$	231	227	-322	-257	-38	0
$\text{Ba}^{2+} \text{C222 (Na}^-)_2$	715	721	-966	-866	-197	-114
$\text{K}^+ \text{C222 e}^-$	231	227	-294	-229	-63	-3
$\text{Li}^+ \text{C211 Au}^-$	245	226	-373	-307	13	27
$\text{Ba}^{2+} \text{C222(e}^-)_2$	715	721	-880	-782	-165	-61

[a] Alle Werte in kJ mol^{-1} . ΔH^0_h und ΔG^0_h sind nicht berücksichtigt (siehe aber Fußnote [b] zu Tabelle 3).

Tabelle 5. Ausgewählte geschätzte Werte der Enthalpie und der Freien Energie (in kJ mol^{-1}) bei 25 °C für die Bildung kristalliner Salze vom Typ $M^+_{\text{Cry}} M^-_{\text{Cry}}$ oder $M^+_{\text{Cry}} e^-$ aus Metall und Cryptand [a].

$M^+_{\text{Cry}} M^-_{\text{Cry}}$ $M^+_{\text{Cry}} e^-$	ΔH^0 [b]	ΔG^0 [b]
$\text{Li}^+ \text{C211 Na}^-$	-41	-19
$\text{Li}^+ \text{C211 K}^-$	-35	-10
$\text{Li}^+ \text{C211 Cs}^-$	-33	-8
$\text{Li}^+ \text{C211 e}^-$	-74	-29
$\text{Li}^+ \text{C211 H}^-$	19	58
$\text{Li}^+ \text{C211 Ag}^-$	26	41
$\text{Li}^+ \text{C211 Cu}^-$	85	99
$\text{Na}^+ \text{C222 Li}^-$	19	51
$\text{Na}^+ \text{C222 e}^-$	-35	26
$\text{Na}^+ \text{C221 Na}^-$	-5	17
$\text{Na}^+ \text{C221 e}^-$	-33	11
$\text{Ba}^{2+} \text{C222 (Li}^-)_2$	-197	-120
$\text{Ba}^{2+} \text{C222 (Cs}^-)_2$	-136	-51
$\text{Ba}^{2+} \text{C222 (Au}^-)_2$	-197	-123
$\text{Ba}^{2+} \text{C222 (Ag}^-)_2$	-188	-113
$\text{Ba}^{2+} \text{C222 (Cu}^-)_2$	-134	-59
$\text{Ca}^{2+} \text{C221 (Na}^-)_2$	-177	-115
$\text{Ca}^{2+} \text{C221 (e}^-)_2$	-154	-70
$\text{Cs}^+ \text{C322 Cs}^-$	-2	30
$\text{Rb}^+ \text{C222 Rb}^-$	-28	12

[a] ΔH^0_f und ΔG^0_f sind nicht berücksichtigt (siehe aber Fußnote [b] in Tabelle 3).
[b] Reaktion: $\text{Cry}_{(s)} + \text{M}_{(s)} + \text{M}_{(s)} \rightarrow \text{M}^+_{\text{Cry}} \text{M}^-_{\text{Cry}}$ oder $\text{Cry}_{(s)} + \text{M}_{(s)} \rightarrow \text{M}^+_{\text{Cry}} e^-$.

Salze vom Typ $M^+_{\text{Cry}} M^-_{\text{Cry}}$ stabil sein könnten. Beim raschen Eindampfen konzentrierter Natrium- oder Kalium-Lösungen in Methylamin oder Ethylamin in Gegenwart des Cryptanden C222 bleibt ein goldglänzender Film zurück. Beim Abkühlen einer Lösung von $\text{Na}^+ \text{C222 Na}^-$ in Ethylamin ($\approx 0.1 \text{ M}$) von +5 °C auf Trockeneis-Temperaturen fällt aus der Lösung ein goldfarbenes Pulver aus, wogegen vorsichtiges Abkühlen das Wachstum der hexagonalen $\text{Na}^+ \text{C222 Na}^-$ -Kristalle fördert. Analyse^[6] und Kristallstrukturuntersuchung^[7] bestätigten die Existenz der ersten festen Verbindung, die Alkalimetall-Anionen enthält. Unge-nügende Stabilität und der Mangel an geeigneten Lösungsmitteln für die Kristallisation verhinderten bisher die Isolierung und Charakterisierung weiterer derartiger Salze.

4.1. Darstellung und Charakterisierung von $\text{Na}^+ \text{C222 Na}^-$

4.1.1. Darstellung in Pulver- und Kristallform

Die Darstellung dieses Salzes ist relativ einfach, vorausgesetzt, man verwendet hochgereinigte Lösungsmittel und peinlich saubere Glasgeräte. Abbildung 5 zeigt die Apparatur. Das Natrium wird unter Vakuum in eine kleine, mit einem Glasschneider eingekerbte Ampulle gefüllt und diese in

das Glasrohr A gebracht, das über einen heiß aufgeschumpften Teflonschlauch B mit dem seitlichen Ansatz C verbunden wird. Der Cryptand wird in das Gefäß G gefüllt und die gesamte Apparatur evakuiert. Dann schüttelt man die mit Natrium gefüllte Glasampulle in den Schlauch B, zerbricht sie dort unter Vakuum und bringt das Natrium bis zur Verengung. Hinter der Natriumprobe wird ein Vakuumverschluß angebracht, anschließend destilliert man das Natrium nach und nach bei etwa 10^{-5} Torr durch zwei oder drei Verengungen in das Reaktionsgefäß E. (Beim Arbeiten mit flüchtigen Cryptanden muß der Kolben G während dieser Destillation gekühlt werden.) In G wird nun soviel Lösungsmittel kondensiert, daß eine ca. 0.05 M Cryptand-Lösung entsteht. Die anschließend nach E übergeführte Cryptand-Lösung läßt man mit dem Natriumspiegel einige Stunden bei 0 °C reagieren. Aus der dann durch eine Fritte F filtrierten und in G auf -78 °C gekühlten Lösung fallen feinverteilte $\text{Na}^+ \text{C222 Na}^-$ -Kristalle aus. Zur Erhöhung der Ausbeute dekantiert man die überstehende blaue Lösung bei -78 °C von den Kristallen ab und leitet sie über die Fritte F zurück nach E, damit sie weiter auf das Metall einwirken kann (bei 0 °C). Nach der letzten Wiederholung dieses Vorgangs wird die überstehende blaue Flüssigkeit in einen (nicht abgebildeten) Kolben abdestilliert. Nun kondensiert man Diethylether oder n-Pentan auf dem Salz, um unumgesetzten Cryptanden und andere in organischen Solventien lösliche Verunreinigungen abzutrennen. Üblicherweise ist der Kolben G mit einer Vorrichtung versehen, mit der sich das gewaschene Salz in eine Anzahl von Glasröhrchen füllen läßt, welche einzeln unter Vakuum abgeschmolzen werden können. Durch vorsichtiges Abkühlen einer Lösung in Ethylamin lassen sich $\text{Na}^+ \text{C222 Na}^-$ -Kristalle mit einem Durchmesser bis zu $\approx 1 \text{ mm}$ züchten.

4.1.2. Kristallstruktur von $\text{Na}^+ \text{C222 Na}^-$

Die Kristallstruktur^[7] dieses Komplexes (Abb. 6) kann grob als hexagonal-dichteste Packung der großen komple-

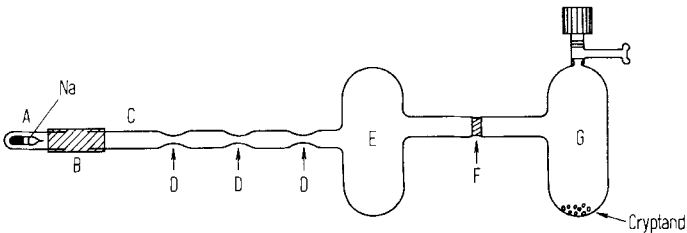


Abb. 5. Apparatur zur Darstellung des kristallinen Salzes $\text{Na}^+ \text{C222 Na}^-$ [74]. A bis G siehe Text.

xierten Kationen angesehen werden, in der die kleinen Na^+ -Ionen die Oktaederlücken besetzen. Der Cryptand bildet einen Käfig mit dreizähliger Symmetrie und antiprismatischer Anordnung der Ethersauerstoffatome um das Natrium-Kation.

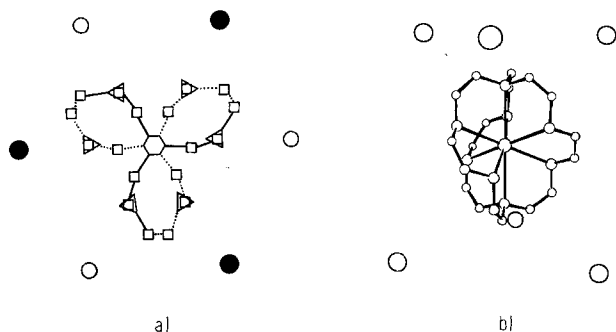


Abb. 6. Struktur von $\text{Na}^+\text{C222Na}^-$ [7]. a) Blick auf die C_3 -Achse. ●: obere Na^+ -Ionen, ○: untere Na^+ -Ionen, △: Sauerstoffatome, □: CH_2 -Gruppen. Das Sechseck symbolisiert die beiden Stickstoffatome und Na^+ . Durchgezogene Linien verbinden Atome oberhalb, gestrichelte Linien unterhalb des Zentrums. b) Perspektivische Seitenansicht.

Die Gestalt des Cryptanden und die relative Lage der Na^+ - und Na^- -Ionen ähneln den Verhältnissen in $\text{Na}^+\text{C222I}^-$ [76]. Die kürzesten Na^+-Na^- -Abstände in einer Packungsebene rechtwinklig zur dreizähligen Symmetrieachse betragen 8.83 \AA , in unterschiedlichen Ebenen 11.0 \AA . Dieser Befund läßt eine beträchtliche Anisotropie der Eigenschaften erwarten, die wie die elektrische Leitfähigkeit von den Abständen der Anionen abhängen.

4.1.3. Eigenschaften von $\text{Na}^+\text{C222Na}^-$

Dieses Salz kristallisiert häufig als dünne hexagonale Plättchen mit metallisch glänzender Oberfläche. Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs sind sie hell-goldgelb, beim Erwärmen auf Raumtemperatur dunkeln sie reversibel bis zu bronzegelb. Die Kristalle schmelzen bei 83°C unter Zersetzung; dabei entsteht eine klare Flüssigkeit mit suspendierten grauen Partikeln. Die Analyse der abgekühlten Schmelze zeigt, daß der größte Teil des Cryptanden intakt bleibt und anscheinend beim Schmelzen Natriummetall freigesetzt wird. Im Gegensatz dazu dunkeln in evakuierten Ampullen bei Raumtemperatur im Tageslicht aufbewahrte Kristalle irreversibel, anscheinend unter Zersetzung des Cryptanden. Nach drei Wochen bei Raumtemperatur im Dunkeln war keine sichtbare Zersetzung festzustellen. Die Photosensibilität wurde bis jetzt nicht weiter untersucht.

Eine Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, wie man sie für Halbleiter erwartet, findet man bei gepreßtem pulverförmigem $\text{Na}^+\text{C222Na}^-$. Trägt man $\lg \rho$ gegen $1/T$ auf (Abb. 7), so resultiert eine Gerade über sechs Größenordnungen des Widerstandes (ρ ist der spezifische Widerstand). Die Größe des Widerstandes hängt von der Packungsdichte ab und sinkt mit der Zeit, da die Probe sich verändert. Betrachtet man das Salz als Halbleiter, so hat es einen Bandabstand von 2.4 eV . Das Salz ist sowohl nach ESR-Studien als auch nach statischen Suszeptibilitäts-Messungen diamagnetisch. Zwischen 300 und 4.2 K wurden keine magnetischen Anomalien gefunden. Das ESR-Spektrum zeigt lediglich ein äußerst schwaches Signal, das möglicherweise durch eingefangene Elektronen hervorgerufen wird.

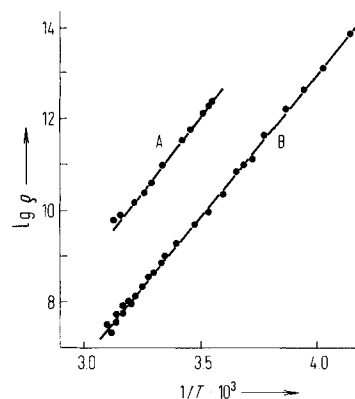


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ρ von $\text{Na}^+\text{C222Na}^-$ -Pulver. Probe A war relativ lose gepackt. Der Widerstand der dichtgepackten Probe B wurde mit zunehmender sowie mit abnehmender Temperatur gemessen [82].

4.1.4. Optische Spektren dünner $\text{Na}^+\text{C222Na}^-$ -Filme

Kristalline oder pulverförmige Proben dieser Verbindung lösen sich in vielen Aminen und Ethern mit tiefblauer Farbe. Beim Abkühlen dieser Lösungen (außer in Methylamin und Ammoniak) fällt das Salz wieder aus. Wenn man Lösungen von $\text{Na}^+\text{C222Na}^-$ in Methylamin, Ethylamin oder THF rasch eindampft, dann überziehen sich die Kolbenwände mit einem dünnen Film, der im reflektierten Licht golden und im durchfallenden Licht blau erscheint. Abbildung 8 zeigt das Absorptionsspektrum eines solchen Films. Die hier zu erkennenden drei charakteristischen Eigenschaften treten in allen Spektren von $\text{Na}^+\text{C222Na}^-$ auf [78]. Das Absorptionsmaximum bei 15400 cm^{-1} (650 nm) ist für Na^- in Lösung charakteristisch [12]; es beruht wahrscheinlich auf einem $3s-3p$ -Übergang, der durch Kristallfeld-Effekte beeinflusst wird. Die Zuordnung der ausgeprägten Schulter bei 18900 cm^{-1} und der schwachen, aber charakteristischen Absorption bei 24500 cm^{-1} ist noch nicht gelungen. Die schwache Bande könnte auf einen bindungsfreien Übergang zurückzuführen sein, welcher dem durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Bandabstand von 2.4 eV entspricht.

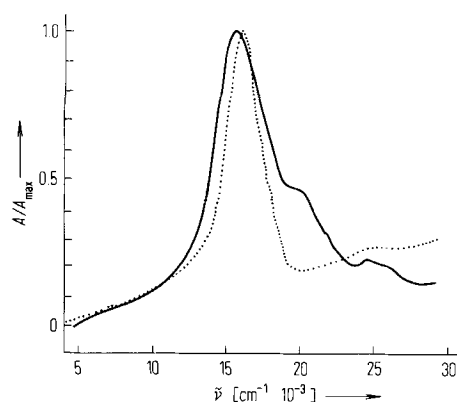


Abb. 8. Absorptionsspektrum eines lösungsmittelfreien dünnen $\text{Na}^+\text{C222Na}^-$ -Films (—) [78] und eines $[\text{18}]\text{Krone-6Na}^-$ -Films (mit etwas Methylamin) (····) [81].

Abbildung 8 zeigt auch, daß das Absorptionsmaximum des goldfarbenen Films, der mit $[\text{18}]\text{Krone-6}$ unter Methylaminampf erhalten wurde, bei 16000 cm^{-1} liegt; die zusätzliche Bande bei 24500 cm^{-1} und die Schulter bei 18900 cm^{-1} fehlen aber.

Aus dem Spektrum geht auch hervor, weshalb $\text{Na}^+\text{C222Na}^-$ -Kristalle im reflektierten Licht metallisch aussehen: Die starke Absorption im nahen IR und der steile Abfall im Sichtbaren ahmen die Plasma-Absorption von Metallen nach^[79].

4.1.5. Zusammenfassung der Eigenschaften von $\text{Na}^+\text{C222Na}^-$

Struktur und Eigenschaften von Kristallen und Lösungen des Salzes $\text{Na}^+\text{C222Na}^-$ bestätigen, daß Na^- ein „echtes“ Anion mit zwei Elektronen im 3s-Orbital ist. Hätte Na^- nicht die Tendenz, seine Elektronen jedem erreichbaren Acceptor abzugeben, ließen sich zahllose Salze mit diesem Anion synthetisieren. Unter den gegebenen Umständen müssen jedoch Gegenionen gewählt werden, deren Aufnahmebereitschaft für Elektronen extrem gering ist. Jedes „nackte“ Metall-Kation wird wahrscheinlich durch das Natrium-Anion reduziert; wir werden wohl gezwungen sein, weiterhin komplexierte Metall-Kationen oder vielleicht Kationen wie Tetraalkylammonium zu verwenden. Während Tetraalkylammonium-Ionen das Elektron von Na^- wahrscheinlich nicht direkt aufnehmen werden, reagieren kleine Tetraalkylammonium-Ionen bekanntlich mit solvatisierten Elektronen unter C–N-Bindungsbruch. Deshalb werden Salze wie $\text{R}_4\text{N}^+\text{Na}^-$ wohl nicht stabil sein.

4.2. Weitere Salze mit Alkalimetall-Anionen

$\text{Na}^+\text{C222Na}^-$ läßt sich durch Kristallisation aus einer Lösung, die überwiegend $\text{Na}^+\text{C222-}$ und Na^- -Ionen enthält, oder durch rasches Einengen solcher Lösungen synthetisieren. Durch geschickte Auswahl von Komplexbildenden Liganden sowie von Metallen und Lösungsmitteln kann man eine Fülle verschieden konzentrierter Lösungen mit M_x^+Cry (oder $\text{M}^+\text{Kronenether}$), M_y^- und/oder e_{solv}^- erhalten. Die Metalle M_x und M_y können gleich oder verschieden sein. In diesem Abschnitt beschreiben wir einige (noch nicht vollständig charakterisierte) Feststoffe, die aus solchen Lösungen durch Kristallisation oder rasches Einengen dargestellt wurden.

4.2.1. Darstellung von Feststoffen durch Kristallisation

Die einzigen kristallinen Feststoffe dieser Art, die wir bisher dargestellt haben, enthalten den Cryptanden C222 mit verschiedenen Alkalimetallen – weder mit anderen Cryptanden noch mit Kronenethern konnten kristalline Verbindungen erhalten werden, ebenso wenig kristallisierten irgendwelche „Elektride“. Jedoch scheint die Darstellung solcher Verbindungen grundsätzlich möglich zu sein, sofern man geeignete Lösungsmittel und Bedingungen für die Kristallisation findet.

Außer $\text{Na}^+\text{C222Na}^-$ synthetisierten wir weitere kristalline Verbindungen, die anscheinend folgende Zusammensetzung haben: $\text{K}^+\text{C222K}^-$, $\text{K}^+\text{C222Na}^-$, $\text{Rb}^+\text{C222Rb}^-$ und $\text{Cs}^+\text{C222Cs}^-$. Es wurden die gleichen Methoden wie bei $\text{Na}^+\text{C222Na}_{(\text{s})}^-$ angewendet; für K^- , Rb^- und Cs^- -Salze ist Isopropylamin aber besser geeignet als Ethylamin. Alle diese Kristalle sehen metallisch aus; die Farben gehen von hell-golden ($\text{Na}^+\text{C222Na}^-$) über grünlich-golden ($\text{K}^+\text{C222Na}^-$) bis dunkel-kupferbronze ($\text{Cs}^+\text{C222Cs}^-$). Lösungen, die K^- , Rb^- , Cs^- und e_{solv}^- enthalten, zersetzen

sich viel eher irreversibel als Na^- -Lösungen. Kristalline Salze dieser Anionen sind also nur schwer zu erhalten, da mit den Lösungen bei niedrigen Temperaturen gearbeitet werden muß. Ist allerdings das Lösungsmittel einmal entfernt, sind alle bis jetzt dargestellten kristallinen Salze offenbar recht stabil; wahrscheinlich lassen sie sich wie $\text{Na}^+\text{C222Na}^-$ handhaben und charakterisieren.

4.2.2. Darstellung dünner Filme durch Eindampfen der Lösungen

Durch Entspannungsverdampfung von Lösungen, die Metall und Cryptand im stöchiometrischen Verhältnis enthalten (nur mit hochflüchtigen Solventien durchführbar), können relativ leicht lösungsmittelfreie transparente Filme oder Pulver hergestellt werden, deren spektroskopische Eigenschaften^[78] die Existenz von M^- und/oder e^- beweisen. Solche Filme wurden aus Lösungen aller Alkalimetalle in Methylamin durch Zusatz von Kronenethern oder Cryptanden erhalten. Filme, die Metall-Anionen enthalten (Absorptionsbanden von M^- im visuellen Bereich), erscheinen im durchfallenden Licht blau und im reflektierten Licht je nach Metall golden bis dunkel-bronze; Filme, die nur eine IR-Bande aufweisen – vermutlich die Absorptionsbande eingefangener Elektronen – erscheinen dagegen blau bzw. tiefblau-schwarz.

Versuche zur Herstellung kristalliner oder pulverförmiger Verbindungen durch langsames Eindampfen der Lösungen bleiben im allgemeinen wegen irreversibler Zersetzung erfolglos. Lösungen und Feststoffe mit [18]Krone-6 neigen allerdings weniger zur irreversiblen Zersetzung als solche mit dem Cryptanden C222. Filme von $\text{Na}^+[18]\text{K-6Na}^-$ dürfen aber nicht völlig lösungsmittelfrei sein, da sie sonst in festes Natrium und [18]Krone-6 (anscheinend ohne Zersetzung des Kronenethers) zerfallen^[74]. Offenbar ist die Besetzung der axialen Position(en) im Salz $\text{Na}^+[18]\text{K-6Na}^-$ durch Lösungsmittelmoleküle für die Stabilität unerlässlich. Interessant ist noch, daß durch Eindampfen von Lösungen, die [18]Krone-6 und K, Rb oder Cs enthalten, „Filme“ erhalten werden, deren Spektren sich auch dann *nicht* verändern, wenn das Lösungsmittel völlig entfernt wird.

4.2.3. Absorptionsspektren von Filmen

Lösungen mit stöchiometrischen Mengen M^+ , C222 und M^- ($\text{M}^+\text{C222M}^-$) in Methylamin ergeben beim Eindampfen Filme, deren Absorptionsbanden charakteristisch für das Anion sind. Die beim $\text{Na}^+\text{C222Na}^-$ -Film gefundene Schulter und die zusätzliche Bande (siehe Abb. 8) werden bei den anderen Filmen nicht beobachtet. $\text{K}^+\text{C222Na}^-$ -Filme zeigen die Na^- -Absorption als einzelne schmale Bande. Die Ursache für die unterschiedlichen Na^- -Absorptionen in $\text{Na}^+\text{C222Na}^-$, $\text{K}^+\text{C222Na}^-$ und $\text{Na}^+[18]\text{K-6Na}^-$ (siehe Abb. 8) bleibt vorerst ein Rätsel, obwohl wir erwarten, daß diese drei Salze verschiedene Kristallstrukturen haben. Da wir aber nun kristallines $\text{K}^+\text{C222Na}^-$ herstellen können, sind wir der Aufdeckung dieser Phänomene einen Schritt näher gekommen.

Bereits vor der Isolierung und Charakterisierung von $\text{Na}^+\text{C222Na}^-$ erhielten wir dunkelblaue Pulver und Filme durch Eindampfen von Lösungen, welche vorwiegend $\text{M}^+\text{Cryptand}$ (oder $\text{M}^+\text{Kronenether}$) und solvatisierte Elektronen^[7] enthielten. Die ESR-Spektren der Pulver bestanden

aus einem sehr schmalen Signal beim g-Wert für freie Elektronen, was die Anwesenheit eingefangener Elektronen sowie bewegungsbedingte Verschmälerung („motional narrowing“) des ESR-Signals vermuten läßt. Kürzlich beobachteten Harris und Lagowski^[80] schmale ESR-Linien von festen Verbindungen, die durch Einfrieren ammoniakalischer Lösungen von Metallen und [18]Krone-6 dargestellt worden waren. Diese Autoren führen das Signal auf ein solvatisiertes Elektron in der Nähe des komplexierten Kations zurück. Wir erhielten hingegen lösungsmittelfreie blaue Feststoffe, in denen die Elektronen nicht solvatisiert sein können, sondern im Kristallgitter möglicherweise einfach den Platz der Anionen einnehmen. Wir rechnen diese Feststoffe zu den „Elektriden“, obwohl die Anordnung der Elektronen bezüglich der komplexierten Kationen noch unbekannt ist.

Von „Elektrid“-Filmen mit dem Cryptanden C222 sowie [18]Krone-6 als Komplexligand haben wir Absorptionsspektren aufgenommen (vgl. Abb. 9)^[81]. Die IR-Banden, die wir den eingefangenen Elektronen zuordnen, werden oft von einer M^- -Absorption begleitet. Läßt man die Lösung auf überschüssiges Metall einwirken^[78], dann wird in einigen Fällen die M^- -Bande intensiver (vgl. Abb. 10). Zusätzlich zur „Elektrid“-Bande bei 7400 cm^{-1} und zur M^- -Bande werden oft intermediäre Banden unbekannter Herkunft beobachtet (siehe Abb. 9).

5. Theoretische Betrachtung über Eigenschaften und mögliche Zukunftsperspektiven

In Ermangelung ausführlicher Informationen über Struktur und Eigenschaften von Salzen mit Metall-Anionen sowie mit Elektronen als Anionen („Elektride“) kann man schwerlich mögliche Anwendungen dieser Substanzen voraussagen. Natürlich sind Alkalimetall-Anionen als Beispiele für eine neue Oxidationsstufe einer ganzen Gruppe von Elementen von grundlegender Bedeutung. Die stark reduzierend wirkenden Verbindungen könnten sich bei Synthesen als nützlich erweisen, die Festkörper-Eigenschaften könnten zu Anwendungen auf dem Gebiet der Halbleitertechnik, Photoelektronenemission, Photoleitfähigkeit etc. führen. In diesem Abschnitt werden wir über die Natur dieser Verbindungen spekulieren und auf einige potentielle Anwendungsgebiete hinweisen.

5.1. Eigenschaften der Lösungen

Die Verwendung von Kronenethern und Cryptanden als Komplexbildner ermöglicht es, konzentrierte Lösungen von M^- oder e_{solv}^- in vielen Aminen und Ethern herzustellen, z. B. eine 0.1 M Natrium-Lösung in Tetrahydrofuran mit dem Cryptanden C222. Da diese Lösung vorwiegend $\text{Na}^+\text{C222}$ und Na^- , aber nur wenig e_{solv}^- enthält, scheint sie für Zweielektronen-Reduktionen geeignet. Falls in diesem aprotonischen Lösungsmittel ein Einelektronen-Reduktionsmittel gewünscht wird, wäre eine Lösung von Kalium und der äquivalenten Menge des Cryptanden C222 zu empfehlen. Es bilden sich $\text{K}^+\text{C222}$ und e_{solv}^- , aber kaum K^- .

5.2. Mögliche neue „Alkalid“- und „Elektrid“-Verbindungen

Die thermodynamischen Betrachtungen in Abschnitt 3 legen nahe, daß Verbindungen wie $\text{Ba}^{2+}\text{C222}(\text{Na}^-)_2$ thermo-

dynamisch stabil sein sollten. Wir postulieren gleichfalls die Stabilität fester Verbindungen mit Lithium-Anionen und betrachten die Suche nach neuen Synthesewegen als aktuelle Herausforderung. In Lösung neigt Li^- zur Dissoziation in Li^+ und e_{solv}^- . Das Auflösen der Reaktionspartner in polaren Solventien ließe sich vielleicht durch Reaktion in der Gasphase oder in einer inerten Matrix umgehen. Ein weiteres experimentelles Problem rührt daher, daß Lithium und Erdalkalimetalle nicht durch Destillation in Glas- oder Quarzapparaturen gereinigt werden können. Als Folge davon neigen die Lösungen zur Instabilität. Möglicherweise entfallen diese Schwierigkeiten, wenn man die Metalle aus Vorratsbehältnissen direkt in die Apparaturen destilliert.

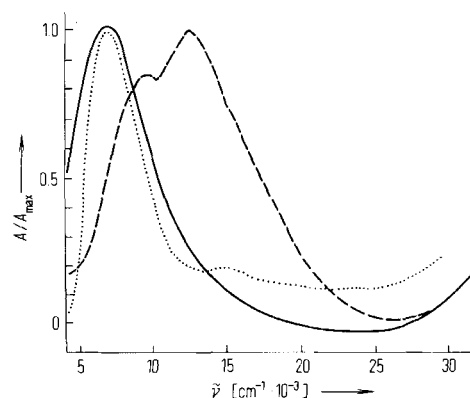


Abb. 9. Spektren lösungsmittelfreier dünner „Elektrid“-Filme, die durch rasches Eindampfen von Lösungen hergestellt wurden, die $\text{K}^+\text{C222}e_{\text{solv}}$ (—), $\text{Cs}^+[18]\text{Krone-6}e_{\text{solv}}$ (---) oder $\text{K}^+[18]\text{Krone-6K}$ (mit e_{solv} ?) (---) in Methylamin enthielten.

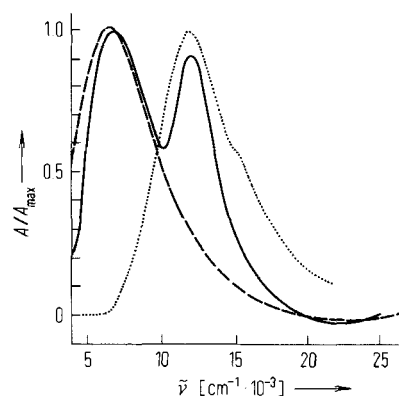
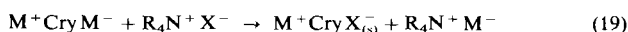


Abb. 10. Spektren lösungsmittelfreier dünner Filme, die durch Eindampfen von Lösungen hergestellt wurden, die den Cryptanden C222 und Kalium in verschiedenen relativen Konzentrationen enthielten [78]. Spektren mit zunehmend höherer Kalium-Konzentration: (---): „Elektrid“, (—): Mischung, (---): K^- .

Es sollte auch möglich sein, die cryptand-komplexierten Kationen durch freie Kationen zu ersetzen, sofern diese nicht reduzierbar sind. In diesem Zusammenhang scheinen langkettige Tetraalkylammonium-Ionen reizvoll, da sie gegen Na^- in Lösung stabil sind. Zur Zeit suchen wir geeignete Bedingungen für Austausch-Reaktionen in Lösung wie



Falls sich Tetraalkylammonium-alkalide herstellen lassen, könnten sie ein Haupthindernis für die Nutzbarmachung der Alkalimetall-Anionen beseitigen – die Kompliziertheit und den hohen Preis von Cryptanden.

Sollten sich die festen „Elektride“ als stöchiometrische Verbindungen erweisen, in der pro Kation ein Elektron ein-

gefangen ist, dann dürfte die Darstellung von vielerlei „Elektriden“, z. B. $\text{Ba}^{2+}\text{C222}(\text{e}^-)_2$, möglich sein. Das Ausmaß der Elektronendichte-Zunahme in diesen Verbindungen im Vergleich zu $\text{M}^+\text{C222e}^-$ reicht aus, um ihnen eine Art metallische Eigenschaften zu verleihen, wie sie vom „metallischen“ $\text{Ba}(\text{NH}_3)_6$ ^[8] bekannt sind. Die optischen sowie die ESR-Eigenschaften einwertiger „Elektride“ wie $\text{K}^+\text{C222e}^-$ lassen erkennen, daß die Elektronen weitgehend in den Oktaederrücken zwischen den dichtest gepackten komplexierten Kationen lokalisiert sind. Der metallische Charakter ergibt sich, wenn die Elektronendichte zur Überlappung ausreicht.

5.3. Mögliche Anwendungen der festen Verbindungen

Ob sich die Halbleiter-Eigenschaften von $\text{Na}^+\text{C222Na}^-$ und anderen Salzen mit Alkalimetall-Anionen in der Praxis verwenden lassen, hängt in erster Linie von der Stabilität der Proben ab. Die Stammverbindung ist bei Raumtemperatur im Vakuum und im Dunkeln stabil. Sogar ihre Empfindlichkeit gegenüber Luft ist nicht so gravierend wie wir anfangs vermuteten. Zum Beispiel behält ein Preßling aus pulverförmigem $\text{Na}^+\text{C222Na}^-$ in Luft bis zur Oberflächenreaktion mit der Luftfeuchtigkeit seinen goldenen Glanz. Die weitere Oberflächenreaktion an Wassertropfchen hat keine oder nur geringe Oberflächenkorrosion zur Folge; sie wurde unter dem Mikroskop beobachtet.

Die Lichtabsorption von Na^- im Feststoff ist sehr stark und überstreicht den sichtbaren Spektralbereich bis zum nahen IR (vgl. Abb. 8). Natrium-Anionen könnten in der Tat dann wirksam zur photoelektrischen Energieumwandlung eingesetzt werden, wenn Feststoffe gefunden werden, die zusätzlich zwei Bedingungen erfüllen: In Lösung folgt der Absorption eine Selbstionisation^[26, 28], und die Lebensdauer des auf diese Weise gebildeten „Leitelektrons“ ist hinreichend lang. Da Elektronen an Anionen wie Cs^- nur schwach und in „Elektrid“-Salzen möglicherweise noch schwächer gebunden sind, interessieren die photoelektrischen Eigenschaften dieser Substanzen sehr. Solche Verbindungen sind wenigstens im Prinzip imstande, die Wellenlänge der Photoelektronen-Emission weiter nach rot zu verschieben, als dies mit den derzeitigen photoemissions-aktiven Oberflächen möglich ist.

Natürlich stützen sich die Spekulationen über potentielle Anwendungen der „Alkalide“ und „Elektride“ nur auf sehr spärliche Informationen. Ehe weitere Anwendungsmöglichkeiten erschlossen werden können, müssen die Eigenschaften dieser Verbindungen eingehend untersucht werden. Messungen an derart reaktiven Stoffen sind nicht einfach, selbst wenn sie in reiner Form hergestellt werden können. Wir hoffen jedoch, daß die Synthese stabiler Verbindungen der Alkalimetalle mit der Oxidationsstufe -1 auch andere Arbeitsgruppen anregen wird, solche Systeme zu erforschen und Anwendungsgebiete für sie zu finden.

Der Autor dankt der National Science Foundation (Grant DMR 77-22975) für laufende finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen sowie dem U. S. Department of Energy für frühere Unterstützung (Contract No. EY-76-S-02-0958). Dank gebührt außerdem vielen Mitarbeitern, von denen die meisten als Coautoren in den Publikationen aus unserem Arbeitskreis genannt sind. Die in diesem Aufsatz besprochenen unveröffentlichten Ergebnisse wurden von M. DaGue, H. Lewis, P. Smith, B. VanEck und M. Yemen erhalten.

Eingegangen am 9. August 1978 [A 282]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Heinz Sieger und M. Herzhoff, Bonn

- [1] V. M. Dukel'skii, E. Ya. Zandberg, N. I. Ionov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 62, 232 (1948).
- [2] Genauere Werte der Elektronenaffinität der Alkalimetallatome siehe T. A. Patterson, H. Hotop, A. Kasdan, D. W. Norcross, W. C. Lineberger, Phys. Rev. Lett. 32, 189 (1974).
- [3] S. Golden, C. Guttman, T. R. Tuttle, Jr., J. Am. Chem. Soc. 87, 135 (1965).
- [4] S. Golden, C. Guttman, T. R. Tuttle, Jr., J. Chem. Phys. 44, 3791 (1966).
- [5] S. Matalon, S. Golden, M. Ottolenghi, J. Phys. Chem. 73, 3098 (1969).
- [6] J. L. Dye, J. M. Ceraso, M. T. Lok, B. L. Burnett, F. J. Tehan, J. Am. Chem. Soc. 96, 608 (1974).
- [7] F. J. Tehan, B. L. Burnett, J. L. Dye, J. Am. Chem. Soc. 96, 7203 (1974).
- [8] Detaillierte Diskussion der Eigenschaften ammoniakalischer Metall-Lösungen siehe J. C. Thompson: Electrons in Liquid Ammonia. Oxford University Press, Oxford 1976.
- [9] Übersichten über Lösungen von Metallen in Ammoniak siehe z. B. a) C. A. Kraus, J. Chem. Educ. 30, 83 (1953); b) W. L. Jolly, Prog. Inorg. Chem. 1, 235 (1959); c) M. C. R. Symons, Q. Rev. Chem. Soc. 13, 99 (1959); d) U. Schindewolf, Angew. Chem. 80, 165 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 190 (1968); e) T. P. Das, Adv. Chem. Phys. 4, 303 (1962); f) J. L. Dye, Sci. Am. 216, 77 (Febr. 1967); g) M. H. Cohen, J. C. Thompson, Adv. Phys. 17, 857 (1968).
- [10] Richtungsweisende Arbeiten auf dem Metall-Ammoniak-Gebiet sind enthalten in W. L. Jolly: Metal-Ammonia Solutions. Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, Pennsylvania 1972.
- [11] Konferenzberichte über ammoniakalische Metall-Lösungen und über Elektronen in fluiden Medien siehe a) G. Lepoutre, M. J. Sienko: Metal-Ammonia Solutions. Colloque Weyl I. Benjamin, New York 1964; b) R. F. Gould, Adv. Chem. Ser. 50 (1965); c) J. J. Lagowski, M. J. Sienko: Metal-Ammonia Solutions. Colloque Weyl II. IUPAC, Butterworths, London 1970; d) U. Schindewolf, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75 (1971); e) J. Jortner, N. R. Kestner: Electrons in Fluids. Colloque Weyl III. Springer, Berlin 1973; f) Colloque Weyl IV. Electrons in Fluids – The Nature of Metal-Ammonia Solutions, J. Phys. Chem. 79, Nr. 26 (1975); g) International Conference on Electrons in Fluids. Banff, Alberta, Canada, Sept. 1976; Can. J. Chem. 55, Nr. 11: 1796–2277 (1977).
- [12] M. T. Lok, F. J. Tehan, J. L. Dye, J. Phys. Chem. 76, 2975 (1972).
- [13] M. G. DeBacker, J. L. Dye, J. Phys. Chem. 75, 3092 (1971).
- [14] J. L. Dye, M. G. DeBacker, J. A. Eyre, L. M. Dorfman, J. Phys. Chem. 76, 839 (1972).
- [15] J. L. Dye, J. Chem. Educ. 54, 332 (1977).
- [16] J. L. Dye, Sci. Am. 237, 92 (Juli 1977).
- [17] J. L. Dye in J. J. Christensen, R. M. Izatt: Progress in Macrocyclic Chemistry. Vol. 1. Wiley-Interscience, New York 1979, S. 63ff.
- [18] I. Hurley, T. Tuttle, Jr., S. Golden, J. Chem. Phys. 48, 2818 (1968).
- [19] J. L. Dye, M. G. DeBacker, V. A. Nicely, J. Am. Chem. Soc. 92, 5226 (1970).
- [20] J. L. Dye, M. T. Lok, F. J. Tehan, R. B. Coolen, N. Papadakis, J. M. Ceraso, M. DeBacker in [11d], dort S. 659.
- [21] L. H. Feldman, R. R. Dewald, J. L. Dye in [11b], dort S. 163.
- [22] G. Stein, A. Treinin, Trans. Faraday Soc. 55, 1086, 1091 (1959).
- [23] M. F. Fox, E. Hayon, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 72, 1990 (1976).
- [24] R. R. Dewald, J. L. Dye, J. Phys. Chem. 68, 121 (1964).
- [25] J. L. Dye, M. G. DeBacker, L. M. Dorfman, J. Chem. Phys. 52, 6251 (1970).
- [26] H. Aulich, B. Baron, P. Delahay, J. Chem. Phys. 58, 603 (1973).
- [27] H. Aulich, P. Delahay, L. Nemec, J. Chem. Phys. 59, 2354 (1973).
- [28] H. Aulich, L. Nemec, P. Delahay, J. Chem. Phys. 61, 4235 (1974).
- [29] R. R. Dewald, J. L. Dye, J. Phys. Chem. 68, 128 (1964).
- [30] R. R. Dewald, K. W. Browall, J. Phys. Chem. 74, 129 (1970).
- [31] J. L. Dye in [11e], dort S. 77.
- [32] J. M. Ceraso, J. L. Dye, J. Chem. Phys. 61, 1585 (1974).
- [33] J. L. Dye, C. W. Andrews, J. M. Ceraso, J. Phys. Chem. 79, 3076 (1975).
- [34] J. P. Kintzinger, J.-M. Lehn, J. Am. Chem. Soc. 96, 3313 (1974).
- [35] J. M. Ceraso, J. L. Dye, J. Am. Chem. Soc. 95, 4432 (1973).
- [36] G. Malli, S. Fraga, Theor. Chim. Acta 5, 275 (1966).
- [37] J. L. Dye, Acc. Chem. Res. 1, 306 (1968).
- [38] J. W. Fletcher, W. A. Seddon, J. Phys. Chem. 79, 3055 (1975).
- [39] H. Linschitz, J. Eloranta, J. Chem. Phys. 38, 2214 (1963).
- [40] S. H. Glarum, J. H. Marshall, J. Chem. Phys. 52, 5555 (1970).
- [41] A. Gaathon, M. Ottolenghi, Isr. J. Chem. 8, 165 (1970).
- [42] D. Huppert, K. H. Bar-Eli, J. Phys. Chem. 74, 3285 (1970).
- [43] L. J. Gilling, J. G. Kloosterboer, R. P. H. Rettschnick, J. D. W. van Voorst, Chem. Phys. Lett. 8, 457, 462 (1971).
- [44] G. Gabor, K. H. Bar-Eli, J. Phys. Chem. 75, 286 (1971).
- [45] M. Fisher, G. Ramme, S. Claesson, M. Szwarc, Chem. Phys. Lett. 9, 309 (1971).
- [46] A. Friedenbergh, H. Levanon, Chem. Phys. Lett. 41, 84 (1976).
- [47] A. Friedenbergh, H. Levanon, J. Phys. Chem. 81, 766 (1977).
- [48] K. D. Vos, J. L. Dye, J. Chem. Phys. 38, 2033 (1963).
- [49] K. Bar-Eli, T. R. Tuttle, Jr., J. Chem. Phys. 40, 2508 (1964).
- [50] V. A. Nicely, J. L. Dye, J. Chem. Phys. 53, 119 (1970).

- [51] Übersicht über Monomere und Ionenpaare: *J. L. Dye*, *Pure Appl. Chem.* **49**, 3 (1977); siehe auch [17].
- [52] *B. Bockrath, L. M. Dorfman*, *J. Phys. Chem.* **77**, 1002 (1973).
- [53] *W. A. Seddon, J. W. Fletcher, R. Catterall*, *Can. J. Chem.* **55**, 2017 (1977), zit. Lit.
- [54] *E. C. M. Chen, W. E. Wentworth*, *J. Chem. Educ.* **52**, 486 (1975); *H. Hotop, W. C. Lineberger*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **4**, 539 (1975).
- [55] *J. A. Dean*: *Lange's Handbook of Chemistry*. 11. Aufl. McGraw-Hill, New York 1973.
- [56] *S. Glasstone*: *Textbook of Physical Chemistry*. 2. Aufl. Van Nostrand, New York 1946, S. 874.
- [57] *E. A. Moelwyn-Hughes*: *Physical Chemistry*. 2. Aufl. Pergamon Press, New York 1961, S. 882.
- [58] *W. M. Latimer, W. L. Jolly*, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4147 (1953).
- [59] *W. E. Spicer, A. H. Sommer, J. G. White*, *Phys. Rev.* **115**, 57 (1959).
- [60] *J. L. Dye, G. Lepoutre, P. R. Marshall, P. Pajot* in [11a], dort S. 92.
- [61] *E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf*, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **154**, 1 (1931).
- [62] *E. Zintl, A. Harder*, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **154**, 47 (1931).
- [63] *J. D. Corbett, D. G. Adolphson, D. J. Merryman, P. A. Edwards, F. J. Armatas*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6267 (1975).
- [64] *J. D. Corbett, P. A. Edwards*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 984.
- [65] *D. G. Adolphson, J. D. Corbett, D. J. Merryman*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7234 (1976).
- [66] *A. Cisar, J. D. Corbett*, *Inorg. Chem.* **16**, 632 (1977).
- [67] *J. D. Corbett, P. A. Edwards*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3313 (1977).
- [68] *P. A. Edwards, J. D. Corbett*, *Inorg. Chem.* **16**, 903 (1977).
- [69] *I. Hurley, T. R. Tuttle, Jr., S. Golden* in [11c], dort S. 449.
- [70] *M. Lacoste*, Dissertation, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier 1976.
- [71] *E. Kauffmann, J.-M. Lehn, J. P. Sauvage*, *Helv. Chim. Acta* **59**, 1099 (1976).
- [72] *S. Goldman, R. G. Bates*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1476 (1972).
- [73] *J.-M. Lehn*, *Struct. Bonding* **16**, 1 (1973).
- [74] *J. L. Dye, C. W. Andrews, S. E. Mathews*, *J. Phys. Chem.* **79**, 3065 (1975).
- [75] *A. F. Kapustinskii*, *Q. Rev. Chem. Soc.* **10**, 283 (1956).
- [76] *D. Moras, B. Metz, R. Weiss*, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 388 (1973).
- [77] *D. Moras, B. Metz, R. Weiss*, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 383 (1973).
- [78] *J. L. Dye, M. R. Yemen, M. G. DaGue, J.-M. Lehn*, *J. Chem. Phys.* **68**, 1665 (1978).
- [79] *H. J. Hesse, W. Fuhs, G. Weiser, L. Von Szentpaly*, *Chem. Phys. Lett.* **41**, 104 (1976).
- [80] *R. L. Harris, J. J. Lagowski*, *J. Phys. Chem.* **82**, 729 (1978).
- [81] *M. R. Yemen, M. G. DaGue, J. L. Dye*, noch unveröffentlicht.
- [82] *M. R. Yemen, J. L. Dye*, noch unveröffentlicht.
- [83] *R. R. Dewald*, *J. Phys. Chem.* **73**, 2615 (1969).

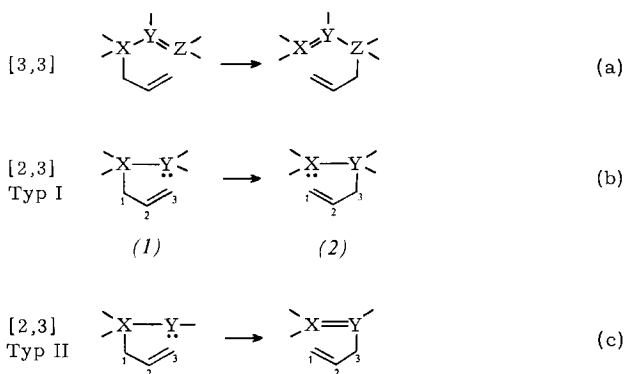
Stereochemie [2,3]sigmatroper Umlagerungen

Von Reinhard W. Hoffmann^[*]

Die stereoselektive Synthese rückt in jüngster Zeit immer mehr in den Mittelpunkt des Interesses. Für stereoselektive Synthesen benötigt man Reaktionen, deren stereochemischer Verlauf bekannt ist und die die erwünschten Produkte in möglichst quantitativen Ausbeuten ergeben. Dies gilt in hohem Maße für Reaktionen über cyclische Übergangszustände. Die Stereochemie der [3,3]sigmatropen Prozesse ist schon lange gesichert; hier wird über die Gesetzmäßigkeiten berichtet, die die Stereoselektivität [2,3]sigmatroper Umlagerungen bestimmen.

1. Einleitung

Die [3,3]sigmatropen Umlagerungen (a) (Schema 1; Claisen-, Cope-, Oxy-Cope-, Hetero-Cope-Umlagerung)^[1-4] sind hinsichtlich ihres stereochemischen Ablaufs gut untersucht^[5,6] und gehören zum gesicherten Repertoire stereoselektiver Synthesen von Olefinen^[3,7] oder chiralen Zentren^[8-11]. Neuere herausragende Anwendungsbeispiele finden sich bei einer Synthese des Juvenilhormons^[12], der Umwandlung von Zuckern in Prostaglandine^[13] oder der Synthese des Tokopherols^[14].



Schema 1. Übersicht über [3,3]- und [2,3]sigmatrope Umlagerungen. Die ange-deuteten Valenzen können Bindungen zu anderen Atomen oder freie Elektro-nenpaare sein. Formalladungen ergeben sich aus der Natur und dem Bindungs-zustand der Atome X, Y, Z.

[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

Bei den [2,3]sigmatropen Umlagerungen gibt es eine große Vielfalt von Reaktionen der Typen I und II [Schema 1, Gl. (b) bzw. (c)]^[15-21], die häufig bei tieferen Temperaturen als die [3,3]sigmatropen Umlagerungen eintreten. Der Fünfring-Übergangszustand der [2,3]sigmatropen Umlagerungen ist konformativ „flexibler“ als der sechsgliedrige Übergangszustand der [3,3]sigmatropen Umlagerungen und sollte sich deswegen durch stereochemisch steuernde Substituenten viel stärker beeinflussen lassen^[22]. Angesichts dieses syntheti-schen Potentials war es sehr sinnvoll, daß fast gleichzeitig mit der Untersuchung der [2,3]sigmatropen Umlagerungen eine gründliche Prüfung der Stereochemie^[23] begann. Um so mehr verwundert es, daß für die präparative Untersuchung [2,3]sigmatroper Umlagerungen oft die Ausgangsmaterialien (bewußt?) so gewählt wurden, daß keine stereochemischen Probleme auftraten. Damit wurde aber auch auf Informatio-nen über die Stereochemie verzichtet.

Im folgenden sind ausgewählte Ergebnisse zusamme-ge-stellt, die Einblick in die Stereochemie der [2,3]sigmatropen Umlagerungen geben.

1.1. Die stereochemischen Observablen

Bei den Umlagerungen (b) und (c) entsteht zwischen C-1 und C-2 eine Doppelbindung. Bei zwei verschiedenen Sub-stituenten an C-1 kann diese Doppelbindung *E*- oder *Z*-kon-figuriert sein. Es interessieren also die Faktoren, von denen die Konfiguration der neuen Doppelbindung abhängt.

In den Edukten der Umlagerungen (b) und (c) sind die Zentren X und C-1 chiral, sofern sie jeweils zwei verschiede-