



NMR-spektroskopische Detektion der schwer zu fassenden hochgeladenen Zintl-Ionen Si_4^{4-} und Sn_4^{4-} in flüssigem Ammoniak

Maria Neumeier, Franziska Fendt, Stefanie Gärtner, Carina Koch, Tobias Gärtner, Nikolaus Korber* und Ruth M. Gschwind*

Der Reiz der Zintl-Anionen ergibt sich durch die Tatsache, dass sie molekulare Bausteine der Hauptgruppenelemente darstellen, die in Lösung manipuliert werden können. Zusätzlich zu ihrer intrinsischen Bedeutung für das Verständnis der Chemie der Elemente stellen sie vielversprechende Ausgangsmaterialien für die Entwicklung neuer Hybridmaterialien aus Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen dar.^[1] Die Lösungsschemie der „nackten“ Cluster eröffnet auch die Möglichkeit, neue Elementmodifikationen durch oxidative Kupplung zu erzeugen, wie bereits für Germanium gezeigt werden konnte, oder potenziell halbleitende amorphe oder kristalline Filme durch anodische Abscheidung zu erhalten.^[2,3] Die vorherrschende Charakterisierungsmethode für nahezu alle Verbindungen und Materialien, über die bisher berichtet wurde, ist die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen. Im Gegensatz dazu ist viel weniger über die tatsächlich in Lösung vorliegenden Spezies bekannt. Um die komplexen Prozesse besser verstehen zu können, die bei der Umsetzung von Zintl-Anionen mit Reaktionspartnern ablaufen, ist es zunächst unumgänglich, das Verhalten der „nackten“ Anionen in reinen Lösungen zu studieren. Das langfristige Ziel dieser Untersuchungen ist ein besseres Verständnis von Zintl-Anionen in Lösung, um ihre rationale Verwendung in chemischen Transformationen zu erleichtern.


Lösungen von Polyanionen der Gruppe 15 wurden bereits von Baudler et al. umfassend untersucht,^[4] dagegen fehlt immer noch eine systematische Untersuchung der ligandenfreien Anionen der Gruppe 14 in Lösung. Ferner wurden hochreduzierte Cluster wie Sn_4^{4-} und Pb_4^{4-} noch nie in Lösung detektiert, und der direkte Nachweis für Silicide in Lösung fehlt gänzlich. Der Fokus unserer Arbeit lag daher auf der Charakterisierung hochgeladener homoatomarer Anionen der Gruppe 14 in Lösung mithilfe von NMR-Spektroskopie. In früheren ^{119}Sn -NMR-Untersuchungen berichteten Rudolph et al. über die Detektion des Sn_9^{4-} -Clusters. Sie dokumentierten ein zusätzliches hochfeldverschobenes Signal, das sie dem Sn_4^{2-} -Ion zuordneten.^[5–7] Weiterhin konnten kürzlich Eichhorn et al. mithilfe von ^{119}Sn -NMR-

Experimenten den großen Einfluss von [2.2.2]-Kryptand auf Sn_9^{4-} in Lösung zeigen. Demzufolge führt ein stöchiometrischer Überschuss (4.5 Äquivalente) an [2.2.2]-Kryptand offensichtlich zur Bildung von HSn_9^{3-} und mehreren unterschiedlich K^+ -koordinierten Spezies $\text{K}_x\text{Sn}_9^{(4-x)-}$ ($x=0–3$).^[8] Für die höher reduzierten Cluster wie Sn_4^{4-} und Pb_4^{4-} konnten bisher in Lösung nur indirekte Indizienbeweise erhalten werden, indem Solvat-Kristallstrukturen aus direkten Reduktionsexperimenten in flüssigem Ammoniak erhalten wurden.^[9] Der einzige bekannte analoge Vertreter der leichteren Homologen Si und Ge ist ein funktionalisiertes tetraedrisches Silicid.^[10] Die Solvation der Phasen A_4E_4 ($\text{A} = \text{Alkalimetall}$) könnte als alternative Syntheseroute für E_4^{4-} -Cluster ($\text{E} = \text{Element der Gruppe 14}$) in Lösung dienen, allerdings wird davon ausgegangen, dass diese für die leichten Homologen ($\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$) vollkommen unlöslich sind.^[11] Tatsächlich konnte bisher noch kein NMR Signal eines nackten homoatomaren Polyanions des Siliciums in Lösung beobachtet werden. Das einzige bekannte ^{29}Si -NMR-Signal eines negativ geladenen Clusters in Lösung stammt von R_3Si_4^- ($\text{R} = \text{SiMe}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$), das von Sekiguchi et al. in Toluol untersucht wurde.^[11] Sevov et al. konnten allerdings zeigen, dass sich die binären $\text{A}_{12}\text{Si}_{17}$ -Phasen mit einem Si_9^{4-} und zwei Si_4^{4-} -Anionen pro Formeleinheit ($\text{A} = \text{K, Rb}$) offensichtlich in flüssigem Ammoniak lösen und oxidierte Si_9^{3-} , Si_9^{2-} - und Si_5^{2-} -Cluster in Kryptand-haltigen Solvatverbindungen rekristallisiert werden können.^[12,13] In vorangegangenen eigenen Rekristallisationsexperimenten mit einem Ausgangsmaterial der nominellen Zusammensetzung $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ konnten wir zusätzlich auch indirekt die Existenz von nichtoxidierten Si_9^{4-} -Clustern in Lösung^[14,15] nachweisen und durch Umsetzung dieses ternären Materials den anionischen Komplex $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$ herstellen.^[16] Auch Fässler et al. gelang es, durch Auflösen einer ähnlichen Festkörperphase in Gegenwart von MesCu das funktionalisierte Silicid $[(\text{MesCu})_2(\eta^3\text{-Si}_4)]^{4-}$ zu synthetisieren ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$), das an Kupfer gebundene Si_4 -Tetraeder enthält.^[10] In Anbetracht dieser Ergebnisse stellte sich immer dringender die Frage, ob und welche Silicid-Spezies in Lösung detektiert werden könnten.

Als Antwort präsentieren wir hier erstmalig ein NMR-Signal eines „nackten“ Silicids in Lösung. Unseres Wissens ist das detektierte Si_4^{4-} -Signal das am weitesten hochfeldverschobene ^{29}Si -Signal eines dreifach koordinierten Si-Atoms in molekularer Umgebung ohne Beteiligung eines Übergangsmetallkomplexes, über das bisher berichtet worden ist. Infolge dessen wird die Grenze der Hochfeldverschiebung auf der NMR-Skala für alle bekannten ^{29}Si -Signale von $-274.2 \text{ ppm}^{[17]}$ zu -323.0 ppm verschoben. Zusätzlich er-

[*] Dr. M. Neumeier, C. Koch, Dr. T. Gärtner, Prof. Dr. R. M. Gschwind
Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: ruth.gschwind@ur.de

F. Fendt, Dr. S. Gärtner, Prof. Dr. N. Korber
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: nikolaus.korber@ur.de

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209578> zu finden.

bringen wir den ersten experimentellen Beweis, dass Rb_4Sn_4 in flüssigem Ammoniak löslich ist und dass Sn_4^{4-} in Gegenwart von [2.2.2]-Kryptand in Lösung stabilisiert werden kann. Zudem konnten wir die Oxidation von Sn_4^{4-} zu Sn_9^{4-} in diesen Lösungen beobachten und, basierend auf der Detektion von NH_2^- , eindeutig Protonen als Oxidationsmittel identifizieren. Diese neuen Erkenntnisse zu den Lösungsprozessen der Gruppe-14-Zintl-Anionen könnten nun rationale Synthesen funktionalisierter Zintl-Cluster ermöglichen und generell einen Zugang zum Materialdesign eröffnen.

Als Ausgangspunkt für die systematischen Untersuchungen zu hochgeladenen Sn_4^{4-} - und Si_4^{4-} -Clustern in Lösung haben wir das Stannid-System gewählt. In Bezug auf die Detektion von Stanniden ist bereits ein vorteilhaftes NMR-spektroskopisches Vorgehen etabliert, bei dem ^{119}Sn beobachtet wird und das charakteristische ^{117}Sn -Isotopenmuster zur eindeutigen Zuordnung der unterschiedlichen Clustergrößen Sn_x verwendet wird (siehe die Hintergrundinformationen).^[5–8] Außerdem sind Stannide besser löslich und stabiler gegenüber Feuchtigkeitsspuren und Oxidationsprozessen als die äußerst empfindlichen Silicide. Als Syntheseroute haben wir zunächst die direkte Reduktion von Zinn mit elementarem Rubidium (1:1) in flüssigem Ammoniak ohne Zusatz weiterer Additive gewählt. In früheren Untersuchungen konnte durch Kristallisation der Verbindungen $\text{A}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) gezeigt werden, dass externe Einflüsse auf die Eigenschaften und die bevorzugten Clustergrößen mit dieser Methode minimiert werden.^[9]

Obwohl für Sn_4^{4-} nur eine geringe Löslichkeit zu erwarten ist, konnte mit diesem Vorgehen ein kleines ^{119}Sn -Signal bei -1727 ppm mit einer Kopplungskonstante von 1466 Hz und einem ^{117}Sn -Isotopenmuster von $0.13:1.00:0.12$ beobachtet werden (Abbildung 1 a). In Kristallstrukturen ohne Zusatz von chelatisierenden Reagentien sind bisher ausschließlich Sn_9^{4-} und Sn_4^{4-} nachgewiesen worden.^[1] In Ethylendiamin (en) sind für Sn_9^{4-} -Cluster sowohl die chemischen Verschiebungsbereiche als auch die skalaren Kopplungskonstanten wohl bekannt (-1115 bis -1241 ppm; 256 – 293 Hz).^[7] Die Hochfeldverschiebung des detektierten ^{119}Sn -Signals bei -1727 ppm weist im Vergleich zu Sn_9^{4-} auf eine höhere negative Ladung pro Sn Atom hin, wobei die große Kopplungskonstante (1466 Hz) auf eine kleinere Clustergröße schließen lässt. Diese beiden Parameter zusammen mit dem ^{117}Sn -Isotopenmuster ermöglichen es, das Signal Sn_4^{4-} zuzuordnen. Allerdings können aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses (S/N) geringfügig kleinere oder größere Cluster mit drei oder fünf Atomen nicht eindeutig ausgeschlossen werden. Deshalb wurde für nachfolgende Lösungsexperimente von Rb_4Sn_4 in flüssigem Ammoniak der stabilisierende und löslichkeitssteigernde Effekt von [2.2.2]-Kryptand ausgenutzt.^[18,19] Vor der Auflösung wurde das feste Rb_4Sn_4 Raman-spektroskopisch und pulverdiffraktometrisch charakterisiert (siehe die Hintergrundinformationen), wodurch bestätigt wurde, dass ausschließlich Sn_4^{4-} (siehe Abbildung 1 b) als anionische Einheit vorliegt. Obwohl bislang angenommen wurde, dass Rb_4Sn_4 unlöslich ist,^[1] konnte schon 7.5 Stunden nach Auflösung des Festkörpers und nach weiteren 7.5 Stunden Messzeit ein breites ^{119}Sn -Signal beobachtet werden, das sich über einen Bereich von $21\,000$ Hz erstreckte.

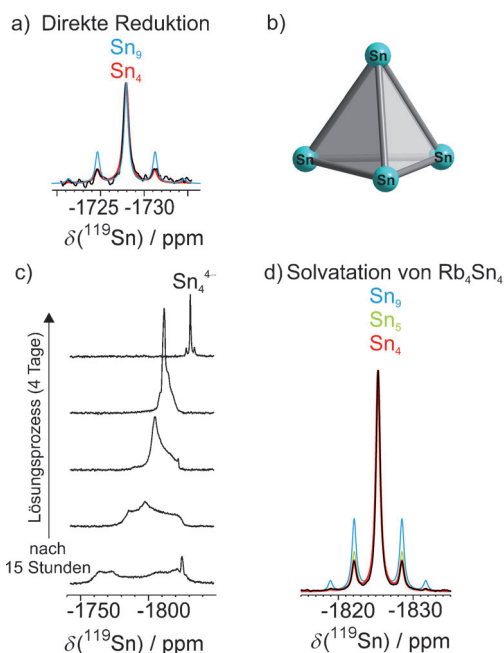


Abbildung 1. Sn_4^{4-} in flüssigem Ammoniak: a) experimentelles (schwarz) und simuliertes (farbig) ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Sn_4^{4-} (195 K, 224 MHz) resultierend aus der direkten Reduktion; b) Sn_4^{4-} -Cluster in Rb_4Sn_4 ; c) ^{119}Sn -Spektren des Lösungsprozesses von Rb_4Sn_4 in Gegenwart von [2.2.2]-Kryptand (233 K, 224 MHz); d) Zuordnung zu Sn_4^{4-} , basierend auf simulierten ^{117}Sn -Isotopenmustern.

Innerhalb von 4 Tagen entstand daraus ein schmales Signal bei -1825 ppm mit definierter Linienform und einem überraschend großen S/N-Verhältnis von 196 (Abbildung 1 c). Dieses Signal konnte durch Simulation des experimentellen ^{117}Sn -Isotopenmusters eindeutig Sn_4^{4-} zugeordnet werden ($0.133:1.000:0.132$; Abbildung 1 d). Es zeigt mit 1423 Hz eine ähnliche Kopplungskonstante wie das Signal, das bei der direkten Reduktion beobachtet wurde. Im Vergleich zur Additiv-freien Lösung aus der direkten Reduktion tritt das Sn_4^{4-} -Signal in Gegenwart von [2.2.2]-Kryptand signifikant hochfeldverschoben ($\Delta\delta = -98$ ppm) auf. Dies stimmt mit bereits veröffentlichten Ergebnissen bezüglich des Einflusses von unterschiedlichen Gegenionen oder komplexierenden Reagentien wie [2.2.2]-Kryptand auf die chemische Verschiebung von Sn_9^{4-} überein, wobei die Hochfeldverschiebung des Signals mit zunehmender Ionentrennung oder Abschirmung der Kationen durch Komplexbildner korreliert.^[7,8] Die größere absolute Hochfeldverschiebung von Sn_4^{4-} im Vergleich zu Sn_9^{4-} ist dabei im Einklang mit der höheren Ladungsdichte pro Sn-Atom. Im Unterschied zum bisher Berichteten konnte in Additiv-freien Solvationsexperimenten mit Rb_4Sn_4 ausschließlich Sn_9^{4-} detektiert werden (-1248 ppm, $J = 263$ Hz). Interessanterweise nahm die Intensität des Signals mit der Zeit zu, wobei gleichzeitig NH_2^- im Protonenspektrum beobachtet werden konnte (siehe die Hintergrundinformationen). Unseres Wissens ist dies der erste experimentelle Beweis für die lange gehegte Vermutung, dass die Protonen des Ammoniaks oder anderer Lösungsmittel für die Oxidation von Sn_4^{4-} zu Sn_9^{4-} verantwortlich sind. Zusammenfassend konnten durch die direkte Reduktion von elementarem

Zinn mit elementarem Rubidium (1:1) in Kombination mit Solvationsexperimenten an Rb_4Sn_4 mit und ohne Additiven nicht nur der hochgeladene Sn_4^{4-} -Cluster erstmalig detektiert und eindeutig zugeordnet werden, sondern es wurde auch Ammoniak als potenzielles Oxidationsmittel identifiziert.

Als Nächstes konzentrierten wir uns auf die Detektion von „nackten“ Siliciden in Lösung. Bisher gab es lediglich indirekte Indizienbeweise für gelöste Silicid-Cluster, eine direkte Beobachtung durch ^{29}Si -NMR-Spektroskopie blieb verwehrt. Die einzigen bekannten NMR-Signale von Siliciden stammen aus Festkörper-NMR-Untersuchungen der binären Phasen ASi (A = Alkalimetall). Dort konnte im Verlauf von Cs zu Na ein Trend zur Hochfeldverschiebung beobachtet werden, der auf einen verminderten Elektronentransfer zwischen dem Clusteranion und dem Gegenion zurückzuführen ist.^[20,21] Für Rb und K konnten sogar die beiden unterschiedlichen kristallographischen Positionen aufgelöst werden, welche zu separaten NMR-Signalen aufspalten (Rb: –290 ppm, –305 ppm; K: –320 ppm, –340 ppm). Angesichts der enormen Signalverstärkung für Sn_4^{4-} bei der Verwendung von [2.2.2]-Kryptand in Solvationsexperimenten der Stannide im Vergleich zur direkten Reduktion, wurde die Kryptand-unterstützte Auflösung auch für die Detektion von Siliciden gewählt. Bei den Siliciden ist eine Löslichkeit nur für $\text{A}_{12}\text{Si}_{17}$ -Phasen (A = Alkalimetall) bekannt. Basierend auf unseren Erfahrungen mit Rekristallisationsexperimenten^[14,15] und Umsetzungen^[16] von Siliciden verwendeten wir ein Material der nominellen Zusammensetzung $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$. Um die NMR-Detektion in Lösung zu erleichtern, wurde Isotopenmarkierung mit ^{29}Si angewendet. $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ wurde mit 20 % ^{29}Si angereichert, als Kompromiss zwischen der absoluten Signalverstärkung und dem Intensitätsverlust durch skalare ^{29}Si - ^{29}Si -Kopplung, der z.B. für Si_9^{4-} erwartet wird. Vor den Auflösungsexperimenten bestätigte die Raman-spektroskopische Charakterisierung der gemischtkationigen Ausgangsverbindung $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$, dass im Festkörper sowohl Si_4^{4-} als auch Si_9^{4-} vorgebildet vorliegen (siehe Abbildung 2a und die Hintergrundinformationen). Abweichend davon ergaben pulverdiffraktometrische Untersuchungen nur die Anwesenheit der binären Si_4^{4-} enthaltenden Phase Rb_4Si_4 (siehe die Hintergrundinformationen), was der geringen Kristallinität und der Mehrphasigkeit des Startmaterials zugeschrieben wird. Festkörper-MAS-NMR-Spektren von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ zeigten neben elementarem Silicium nur ein weiteres breites Signal bei –311 ppm (Abbildung 2b), welches genau zwischen den bekannten chemischen Verschiebungen von K_4Si_4 und Rb_4Si_4 liegt.^[20,21] Abermals konnte kein Si_9^{4-} -Signal beobachtet werden, was wahrscheinlich auf Linienverbreiterungseffekte aufgrund der skalaren Kopplung und der geringen Kristallinität des Materials zurückzuführen ist, die bereits eine Charakterisierung im Rahmen der Pulverdiffraktometrie verhinderte. Im Folgenden wurde $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ in Gegenwart von Kryptand in flüssigem Ammoniak gelöst, die ersten ^{29}Si -NMR-Spektren der Probe wurden nach 19 h aufgenommen. Unerwarteterweise konnte bereits nach 4.5 Stunden Messzeit und ohne weitere Optimierung der Messparameter ein extrem breites Signal beobachtet werden, welches sich über 180 Hz erstreckte. Innerhalb von 11 Tagen verschmälerte sich dies zu einem scharfen Signal bei –323 ppm mit einem

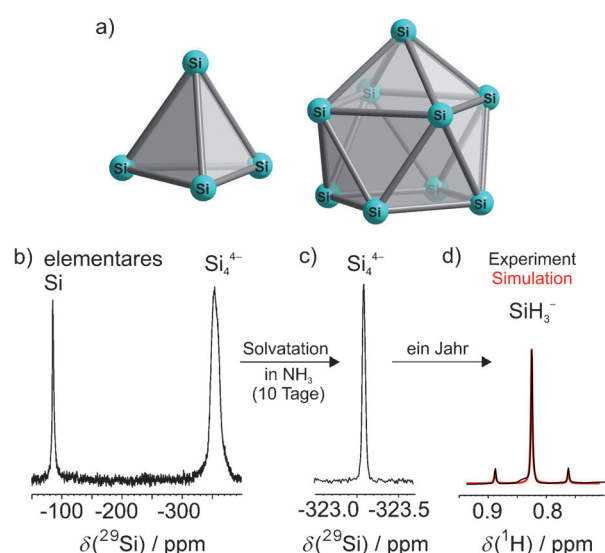


Abbildung 2. NMR-Detektion von Si_4^{4-} im Festkörper und in Lösung sowie Identifizierung des Zersetzungsprodukts SiH_3^- : a) Si_4^{4-} - und Si_9^{4-} -Cluster in $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$; b) ^{29}Si -Festkörper-MAS-NMR-Spektrum von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ mit 20 % ^{29}Si -Anreicherung bei RT; c) ^{29}Si -NMR-Spektrum nach Lösen von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ (20 % ^{29}Si) in Gegenwart von [2.2.2]-Kryptand in flüssigem Ammoniak (195 K, 119 MHz); d) ^1H -NMR-Spektrum (195 K, 600 MHz) nach Lösen von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ (20 % ^{29}Si) ohne Zusatz von [2.2.2]-Kryptand in flüssigem NH_3 und nach einjähriger Lagerung bei 195 K einschließlich des simulierten SiH_3^- -Signals (rot).

enormen Signal/Rausch-Verhältnis von 80 (siehe Abbildung 2c und die Hintergrundinformationen). In der Folge wurde dieses Signal einem Silicidcluster zugeordnet. ^{29}Si ist das einzige NMR-aktive Isotop, deshalb kann ausschließlich die chemische Verschiebung zur Unterscheidung zwischen Si_4^{4-} und Si_9^{4-} herangezogen werden, die beide im festen Ausgangsmaterial vorgelegen haben. Das ^{29}Si -Signal in Lösung bei –323 ppm unterscheidet sich nur geringfügig vom Festkörper-MAS-NMR-Signal für Si_4^{4-} in $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ bei –311 ppm. Ein Festkörper-NMR-Signal für Si_9^{4-} ist bisher noch nicht berichtet worden, deshalb ist der mögliche Bereich der chemischen Verschiebung unbekannt. Allerdings haben zeigen die für Stannid-Lösungen beobachteten Trends, dass mit abnehmender Ladung pro Atom eine deutliche Tieffeldverschiebung resultiert (Sn_4^{4-} : –1727 ppm; Sn_9^{4-} : –1248 ppm). Demnach würde man ein Si_9^{4-} -Signal zwischen dem Festkörper-Signal von Si_4^{4-} und dem von elementarem Si erwarten. Der literaturbekannte Wert der chemischen Verschiebung von R_3Si_4^- in Lösung ($\delta = -153.6$ ppm; $\text{R} = \text{SiMe}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$) bestätigt diesen Trend.^[11] Darüber hinaus weisen theoretische Rechnungen auf eine höhere Starrheit des Si_9^{4-} im Vergleich zum Sn_9^{4-} hin,^[15] was drei separate Signale für Si_9^{4-} zur Folge hätte (Abbildung 2a).

Diese Tatsache und alle bisher berichteten chemischen Verschiebungen von Siliciden und Stanniden bekräftigen die Zuordnung des Signals zu Si_4^{4-} . Wie lässt sich nun die leichte Hochfeldverschiebung des Si_4^{4-} -Signals in Lösung im Vergleich zum Festkörper-NMR-Spektrum erklären? Wie bereits erwähnt, führt eine zunehmende Kationenabstraktion in unmittelbarer Umgebung der Zintl-Anionen zu einer Hochfeldverschiebung. Demnach betrug der Unterschied der

chemischen Verschiebungen für das hochgeladene Sn_4^{4-} mit und ohne Zusatz von Kryptand $\Delta\delta = -98$ ppm. Der absolute chemische Verschiebungsbereich für ^{29}Si ist signifikant kleiner. Demnach passt die Hochfeldverschiebung des Si_4^{4-} -Signals in Lösung um lediglich 12 ppm relativ zum Festkörper-MAS-NMR-Signal gut zu einer Ionenabstraktion und -sequestrierung während des Lösungsprozesses. Darüber hinaus erwies sich Si_4^{4-} in Anwesenheit von [2.2.2]-Kryptand als überraschend stabil. Selbst eine Probe, die einen Monat bei 195 K gelagert und bei einer erhöhten Temperatur von 233 K gemessen wurde, zeigte noch 87 % der Intensität des ursprünglichen Si_4^{4-} -Signals nach 11 Tagen bei 195 K (siehe die Hintergrundinformationen). Nach einjähriger Lagerung von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ in flüssigem Ammoniak ohne [2.2.2]-Kryptand konnte eine Vielzahl von Zersetzungsprodukten im Protonenspektrum beobachtet werden (siehe die Hintergrundinformationen). Dazu zählte auch ein Signal bei 0.83 ppm mit $^1J_{\text{H,Si}} = 75$ Hz, das als Signal von SiH_3^- identifiziert werden konnte. Das simulierte, die Anreicherung mit 20 % ^{29}Si berücksichtigende Spektrum von SiH_3^- und die literaturbekannte Kopplungskonstante von KSiH_3 in Benzol^[22] bestätigen diese Zuordnung. Kürzlich berichteten Eichhorn et al. von einem protonierten Stannid HSn_9^{3-} welches in Ethylen-diamin in Gegenwart von [2.2.2]-Kryptand im reversiblen Gleichgewicht mit Sn_9^{4-} steht.^[8] Für die weniger stabilen Silicide kann man erwarten, dass ohne den stabilisierenden Einfluss von [2.2.2]-Kryptand eine Protonierung irreversibel ist und der Zersetzungsprozess letztlich zur Bildung von SiH_3^- führt.

Zusammenfassend konnte die lange Zeit vergeblich versuchte Detektion eines Silicids in Lösung am Beispiel von Si_4^{4-} vorgestellt werden. Des Weiteren konnte über die NMR-Untersuchung des ähnlich schwer zu beobachtenden hochgeladenen Stannids Sn_9^{4-} berichtet werden. Erstaunlich hohe Signalintensitäten und Lösungsstabilitäten wurden für beide der hochgeladenen Zintl-Anionen festgestellt, was zum durch den stabilisierenden Zusatz von [2.2.2]-Kryptand und im Fall von Si_4^{4-} zusätzlich durch die Verwendung des besser löslichen gemischtkationigen Ausgangsmaterials $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ gelang. Zusätzlich konnte die lange gehegte Vermutung erstmals experimentell bestätigt werden, dass Lösungsmittelprotonen Zintl-Anionen oxidieren können, indem die Bildung von NH_2^- beobachtet wurde. Im Fall der Silicide wurde außerdem SiH_3^- als Zersetzungsprodukt nachgewiesen.

Eingegangen am 29. November 2012
Online veröffentlicht am 20. März 2013

Stichwörter: Lösungsprozesse · NMR-Spektroskopie · Silicium · Zinn · Zintl-Ionen

- [1] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3712–3754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3630–3670.
- [2] A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, 443, 320–323.
- [3] N. Chandrasekharan, S. C. Sevov, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, C140–C145.
- [4] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1623–1667.
- [5] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, R. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2480–2481.
- [6] W. L. Wilson, R. W. Rudolph, L. L. Lohr, R. C. Taylor, P. Pyykko, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1535–1541.
- [7] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, F. Parker, R. C. Taylor, D. C. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4629–4630.
- [8] F. S. Kocak, D. O. Downing, P. Zavalij, Y.-F. Lam, A. N. Veder-nikov, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9733–9740.
- [9] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 508–512.
- [10] M. Waibel, F. Kraus, S. Scharfe, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6761–6765; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6611–6615.
- [11] M. Ichinohe, M. Toyoshima, R. Kinjo, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13328–13329.
- [12] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2654–2658.
- [13] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6860–6861.
- [14] S. Joseph, C. Suchentrunk, N. Korber, *Z. Naturforsch. B* **2010**, 65, 1059–1065.
- [15] S. Joseph, C. Suchentrunk, F. Kraus, N. Korber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4641–4647.
- [16] S. Joseph, M. Hamberger, F. Mutzbauer, O. Härtl, M. Meier, N. Korber, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8926–8929.
- [17] K. Abersfelder, A. J. P. White, R. J. F. Berger, H. S. Rzepa, D. Scheschke-witz, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8082–8086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7936–7939; D. Nied, R. Köppe, W. Kloppe, H. Schnöckel, F. Breher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10264–10265.
- [18] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 984–985.
- [19] F. Teixidor, M. L. Luetkens, R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 149–150.
- [20] L. A. Stearns, J. Gryko, J. Diefenbacher, G. K. Ramachandran, P. F. McMillan, *J. Solid State Chem.* **2003**, 173, 251–258.
- [21] T. Goebel, A. Ormeci, O. Pecher, F. Haarmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1437–1445.
- [22] F. Fehér, M. Krancher, M. Fehér, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 606, 7–16.