

$K_4[PbSe_4] \cdot en \cdot NH_3$ – eine nicht-oxidische, Halogenid-freie anorganische Blei(IV)-Verbindung**

Günther Thiele, Thomas Krüger und Stefanie Dehnen*

Professor Walter Thiel zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die erste anorganische Pb^{IV} -Verbindung ohne Sauerstoff-, Stickstoff- oder Halogen-Liganden am Bleiatom, das Kaliumsalz des Tetraselenidoplumbat(IV)-Anions ($K_4[PbSe_4] \cdot en \cdot NH_3$), wurde synthetisiert und eindeutig charakterisiert. Die Verbindung ist unter Inertbedingungen stabil, was den Grundstein für den Transfer der Chemie von Chalkogenidogermanat(IV)- oder Chalkogenidostannat(IV)-Materialien auf die Blei-Homologen legen könnte.

Die Chemie von Blei ist einerseits sehr traditionsreich, führt sie doch zurück in die antike Metallurgie des späten 7. Jahrhunderts v. Chr.,^[1] andererseits aber hochaktuell, betrachtet man etwa die Synthese niedervalenter metallorganischer Bleiverbindungen,^[2] Bleichalkogenid- und Bleipnikogenidcluster,^[3] oder die Verwendung von Zintl-Polyanionen des Blei als Vorstufen für intermetalloide Cluster.^[4]

Die meisten akademischen oder technischen Entwicklungen gehen derzeit mit formalen Oxidationsstufen der beteiligten Bleiatome von $-I$ bis $+II$ einher. Dass sich das 6s-Atomorbital (AO) an chemischen Prozesse nur wenig beteiligt, ist Lehrbuchwissen und wird auf den relativistischen Effekt zurückgeführt, der für dessen Stabilisierung sorgt; Ausnahmen sind Salze mit extrem elektronegativen Nichtmetallen, sofern geeignete Kristallgitter existieren, deren Gitterenergie die hohe Ionisierungsenergie überkompensieren kann, und Blei(IV)-organische Verbindungen wie $PbEt_4$, das früher in Ottokraftstoff enthalten war.

Mit Ab-initio-Rechnungen an den Verbindungsreihen R_xPbX_{4-x} ($R = H, Me$; $X = F, Cl$; $x = 0-4$) und R_xPbX_{4-x} ($x = 0-2$) wurde das Konzept des stabilen „organischen Pb^{IV} “ neben dem stabilen „anorganischen Pb^{II} “ illustriert. Gemäß dieser Studien führt die Gegenwart elektronegativerer Liganden dazu, dass sich das 6p-AO schlechter an kovalenten Bindungen beteiligen kann.^[5a] Die Ergebnisse sind in Einklang mit der empirisch ermittelten Abnahme der Stabilitä-

ten entsprechender Verbindungen in der Reihenfolge $R_4Pb > R_3PbX > R_2PbX_2 \gg RPbX_3 > PbX_4$.^[5b]

Entsprechend lassen sich die einzigen bekannten anorganischen Pb^{IV} -Verbindungen in wenigen Zeilen aufzählen:^[6] PbO_2 , in Form der Mineralien Scrutinyit und Plattnerit^[7] und als prominentes Anodenmaterial in Autobatterien, zudem einige weitere gut bekannte, binäre Oxide wie Pb_2O_3 und Pb_3O_4 , verschiedene Oxoplumbate, die erstmals von Zintl und Mitarbeitern beschrieben wurden,^[8] $Pb(OAc)_4$, ein Oxidationsmittel für organische Synthesen,^[9] Pb^{IV} -Salze mit hochsymmetrischen Anionen wie $[HAsO_4]^{2-}$, $[HPO_4]^{2-}$, $[SeO_3]^{2-}$, Plumbat-Anionen mit Substituenten großer Gruppennelektronegativität, $(AsPh_4)_2[Pb(N_3)_6]$,^[10] $K_2[Pb(OH)_6]^{[11]}$ und die entsprechende Säure $Pb(OH)_4$, die mittels Infrarotspektroskopie in Argonmatrix nachgewiesen wurde.^[12] Bei den Halogenidverbindungen wurden nur PbX_4 ($X = F, Cl$)^[13] und Salze der $[PbX_6]^{2-}$ -Anionen mit $X = F, Cl$ oder IO_6 kristallographisch charakterisiert.^[14] Unbekannt waren bisher hingegen (isolierbare) Chalkogenide PbE_2 ($E = S, Se, Te$) und tetraedrische Pb^{IV}/E -Aggregate.

Es war daher einigermaßen überraschend, in dem ersten Chalkogenidoplumbat(IV), $K_4[PbSe_4] \cdot en \cdot NH_3$ (**1**, Abbildung 1; en = Ethan-1,2-diamin) ausgerechnet eine tetraedrische Baueinheit zu finden. Die Verbindung wurde durch solvothermale Extraktion einer homogenen Phase der nominellen Zusammensetzung „ K_2PbSe_2 “ in Form tiefroter Kristalle erhalten (Abbildung 2). Wir führten die Reaktion auf Basis unserer Kenntnisse bei der Behandlung von Chalkogenidotetrelaten(IV) einerseits^[15] und der Extraktion ternärer Phasen A/T/E ($A = \text{Alkalimetall}$, $T = (\text{Halb-})\text{Metall}$ der Gruppen 13–14, $E = \text{Pnikogen, Chalkogen}$) mittels basischer Solventien andererseits^[16] durch.

Die Kristallstruktur (trikline Raumgruppe $P\bar{1}$) enthält nahezu perfekt tetraedrische $[PbSe_4]^{4-}$ -Anionen, die pro Formeleinheit von vier K^+ -Gegenionen ($K \cdots Se$ 3.282–3.412 Å) und zwei Solvensmolekülen (NH_3 und en; $Se \cdots (H)N$ 3.346–3.969 Å) eingebettet werden. Das Atomverhältnis $K:Pb:Se$ in **1** wurde mittels EDX-Analysen der Kristalle bestätigt (Abbildung 2). Um die formale Oxidationsstufe von $+IV$ an den Bleiatomen zu überprüfen, wurden quantenchemische Rechnungen unter Anwendung von Methoden der Möller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung ($MP2$)^[17] innerhalb des Programmsystems TURBOMOLE^[18] durchgeführt, die für ein hypothetisches $[Pb^{II}Se_4]^{6-}$ -Anion unrealistische Verlängerungen der Pb-Se-Bindungen ergeben (Tabelle S3 in den Hintergrundinformationen).

Einkristalle der Titelverbindung überziehen sich an Luft sofort mit einem metallischen Film, sind unter Inertbedin-

[*] Dipl.-Chem. G. Thiele, T. Krüger, Prof. Dr. S. Dehnen
Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für
Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
E-Mail: dehnen@chemie.uni-marburg.de
Homepage: <http://www.uni-marburg.de/fb15/ag-dehnen>

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SPP 1415) und der Friedrich Ebert-Stiftung gefördert. Wir danken Dr. Johanna Heine, N. Mohri und Prof. Dr. W. Tremel für fruchtbare Diskussionen, sowie Dr. K. Harms und R. Riedel für ihre Hilfe bei den Kristallstrukturuntersuchungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201310455> zu finden.

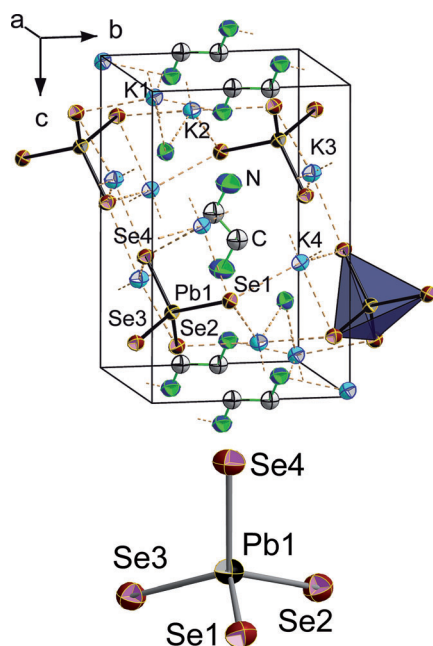


Abbildung 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur (oben) und Abbildung des $[\text{Pb}^{\text{IV}}\text{Se}_4]^{4-}$ -Anions (unten; Darstellung der thermischen Auslenkungsparameter bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) in **1**. Ausgewählte Strukturparameter: Pb–Se 2.600(2)–2.610(1) Å; Se–Pb–Se 107.71(6)–110.79(6)°.

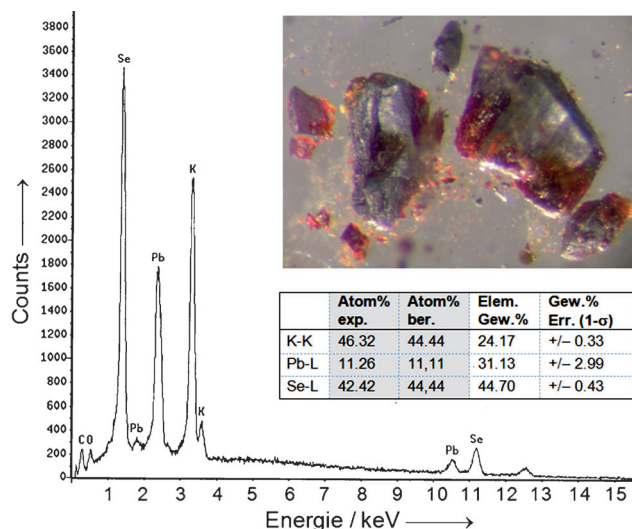


Abbildung 2. EDX-Spektrum der Titelverbindung $\text{K}_4[\text{PbSe}_4] \cdot n\text{-NH}_3$ (**1**) und entsprechende Analyseergebnisse; das Foto zeigt teilweise zerkleinerte Kristalle von **1**, wie sie für die Struktur- und Elementaranalysen verwendet wurden.

gungen jedoch monatelang unverändert haltbar. Sie sind auch stabil genug, um als Suspension in Nujol-Öl einige Stunden zu überdauern; das zeigt sich am UV/Vis-Spektrum dieser Suspension (Abbildung 3), das über 12 h hinweg keine Veränderung aufweist. Auch Raumtemperatur oder Lichteinwirkung zeigen hier keine Auswirkung; bei Kontakt mit Luft wird die Suspension jedoch augenblicklich schwarz und das

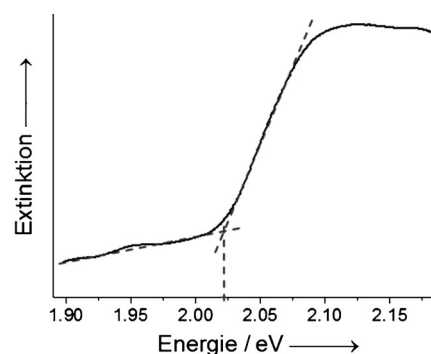


Abbildung 3. Festkörper-UV/Vis-Spektrum einer Suspension pulverisierter Kristalle von **1** in Nujol-Öl.

Absorptionssignal verschwindet, was auf Zersetzung hinweist. In Übereinstimmung mit der sichtbaren Farbe der Verbindung (Abbildung 2), beträgt die gemessene optische Absorptionsenergie (angegeben als Energie bei beginnender Absorption) $E_{\text{onset}} = 2.0$ eV.

Zum Nachvollziehen der gemessenen Anregungsenergie und zum Vergleich mit entsprechenden Werten der ganzen $[\text{TE}_4]^{4-}$ -Serie ($\text{T} = \text{Si} \dots \text{Pb}$ und $\text{E} = \text{O} \dots \text{Te}$) führten wir quantenchemische Rechnungen mittels zeitabhängiger DFT-Methoden durch (TDDFT, Singulett-Anregungen,^[19] Programmsystem TURBOMOLE;^[18] Abbildung S1). Die Rechnungen zeigen eine kontinuierliche Entwicklung von E_{onset} entlang der Tetrel-Gruppe und (für ein gegebenes Tetrel-Element) entlang der Chalkogen-Gruppe.^[20] Ihren Farben entsprechend weisen die tiefroten Kristalle von $[\text{PbSe}_4]^{4-}$ und $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ ^[20a-c] die gleiche Absorptionsenergie auf. In beiden Fällen weichen die berechneten Werte (1.9 eV) nur um 0.1 eV von den gemessenen (2.0 eV) ab.

Detailliertere Informationen über die elektronische Situation erhielten wir durch weitere MP2-Rechnungen und nachfolgende Betrachtung der Molekülorbitale (MOs) aller möglichen Permutationen $[\text{TE}_4]^{4-}$ ($\text{T} = \text{Si} \dots \text{Pb}$; $\text{E} = \text{O} \dots \text{Te}$) mittels Mulliken-Populationsanalysen.^[21] Die höchsten besetzten MOs (HOMO, HOMO–1, HOMO–2) und das Valenz-MO mit niedrigster Energie (HOMO–5) entsprechen freien Elektronenpaaren an den terminalen Chalkogenidliganden, HOMO–3 und HOMO–4 repräsentieren die T–E-Bindungen. Während sich die meisten MO-Energien entlang der T- oder E-Serien stetig entwickeln (Abbildung S2) – mit leichter Destabilisierung des HOMO entlang $\text{Pb} \rightarrow \text{Si}$, neben praktisch unveränderten Energien für HOMO–1 und HOMO–2 sowie einer leichten Stabilisierung von HOMO–3 –, spiegelt die Energie von HOMO–4 die deutliche Stabilisierung der 6s- und 6p-AOs an Pb wider. Als Beispiele sind in Abbildung 4 die MOs von $[\text{PbSe}_4]^{4-}$ und $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ einander gegenübergestellt.

In $[\text{PbSe}_4]^{4-}$ sind HOMO und HOMO–1 (t_2 , t_1) nahezu energiegleich, HOMO–2 (e) ist um 0.7 eV energieärmer. Das energetisch höherliegende der Pb–Se-bindenden MOs (HOMO–3, t_2) liegt um weitere 1.2 eV unterhalb der „freien Elektronenpaare“. Wie erwartet findet man ein sehr stabiles, Pb–Se-bindendes MO (HOMO–4, a_1) mit signifikantem Pb–6s-Beitrag bei nochmals um 5 eV niedrigerer Energie, dem-

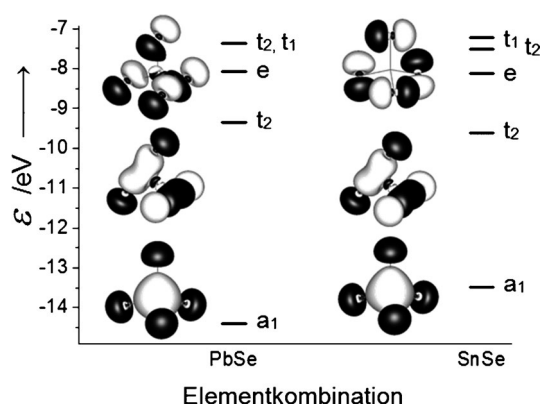
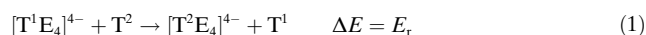


Abbildung 4. MO-Schemata und Abbildung repräsentativer besetzter MOs in $[\text{PbSe}_4]^{4-}$ (links) und $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ (rechts). Von oben nach unten: HOMO ($[\text{PbSe}_4]^{4-}$: t_2 , $[\text{SnSe}_4]^{4-}$: t_1), HOMO-3 (t_2), HOMO-4 (a_1). Amplituden sind bei ± 0.033 a.u. gezeichnet; für entartete MOs wird nur jeweils eines der Orbitale dargestellt. Die energetisch niedrigsten Valenzorbitale (HOMO-5; 5s-AOs der Se-Atome) werden nicht gezeigt.

nach 7 eV unterhalb der HOMO-Energie; gemäß der Populationsanalysen teilen sich die Beiträge zu diesem MO auf in 23.3 % Pb-6s und 23.3 % Pb-6p neben 40.8 % Se-4s und 12.6 % Se-4p (für alle vier Se-Atome zusammen). Abgesehen von der umgekehrten Abfolge der Energien der beiden energiereichsten MOs t_2 und t_1 (t_2 ist in $[\text{PbSe}_4]^{4-}$ um 0.002 eV energiereicher als t_1) sind sowohl die Energieunterschiede als auch die AO-Beiträge, die für HOMO, HOMO-1, HOMO-2 und HOMO-3 berechnet wurden, für $[\text{PbSe}_4]^{4-}$ und $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ sehr ähnlich. Dagegen ist die Situation im HOMO-4 völlig anders: Für die Sn/Se-Kombination sind nicht nur die AO-Beiträge des Zentralatoms geringer (19.0 % Sn-5s und 19.0 % Sn-5p neben 50.5 % Se-4s und 11.5 % Se-4p), sondern dieses MO ist auch nur um 4 eV energieärmer als HOMO-3 und nur um 6 eV energieärmer als das HOMO in $[\text{SnSe}_4]^{4-}$. Sowohl die Energien der T-E-bindenden MOs HOMO-3 und HOMO-4 als auch die Elektronenverteilung in HOMO-3 lassen sich für die beobachtete Stabilität verantwortlich machen: Im Falle von $[\text{PbSe}_4]^{4-}$ findet man trotz der gegenüber $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ leichten Destabilisierung des energetisch höherliegenden bindenden MO (t_2 , HOMO-3) eine nicht allzu hohe Reaktivität des Plumbat(IV)-Anions, da das energetisch niedrigere (a_1 , HOMO-4) so ausgesprochen stabil ist; in der Tat ist dies das energieärmste HOMO-4 der gesamten $[\text{TE}_4]^{4-}$ -Serie (Abbildung S2). Auch unsere bisherige Beobachtung, dass $[\text{PbTe}_4]^{4-}$ auf analogem Wege nicht herstellbar ist, lässt sich anhand der relativen Energien nachvollziehen, während die Synthese von $[\text{PbS}_4]^{4-}$ im Prinzip möglich sein sollte. Unsere Bemühungen in dieser Richtung waren bisher jedoch erfolglos, weil es nicht gelang, eine homogene Vorstufe wie „ K_2PbS_2 “ zu generieren. Neben den molekularen Effekten hat demnach die Gitterenergie einen gewichtigen Einfluss auf

die Bildung der Titelverbindung, die während der Solvothermalreaktion als Feststoff aus der Stammlösung ausfällt und sich in en nicht wieder auflöst; dies wiederum kann auf passende molekulare Abmessungen zurückgeführt werden: Die Pb-Se-Bindungslängen in **1** (2.600(2)–2.610(1) Å) liegen exakt zwischen den Sn-E-Bindungslängen von *ortho*-Selenidostannat- (2.50–2.54 Å) und *ortho*-Telluridostannat-Anionen (2.72–2.80 Å),^[15] deren Kaliumsalze (und entsprechende Hydrate) bekannt sind,^[20a,22] was die Stabilität eines entsprechenden Kristallgitters von **1** nahelegt.

Um noch mehr Informationen zur Stabilität und Reaktivität von *ortho*-Chalkogenidotetrelat-Anionen inklusive des Anions in **1** zu erhalten, haben wir Reaktionsenergien E_r für alle Elementpermutation des in Gleichung (1) gezeigten Reaktionstyps berechnet (Tabelle 1).



Für ein gegebenes Chalkogen E sind alle Reaktionen, die zu leichteren $[\text{T}^2\text{E}_4]^{4-}$ -Homologen führen, exoenergetisch;

Tabelle 1: Reaktionsenergien E_r [kJ mol^{-1}] für Reaktionen entsprechend Gleichung (1).^[a]

T^1	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb
T^2	Si	Ge	Sn	Si	Ge	Sn	Si	Ge	Sn	Si	Ge	Sn	Sn
E	O	O	O	S	S	S	Se	Se	Se	Te	Te	Te	Te
E_r	-32.8	-15.4	-10.2	-13.9	-8.8	-6.3	-11.3	-7.4	-5.2	-7.8	-5.5	-3.9	-3.9

[a] Werte für alle weiteren Permutation mit $\text{T}^1 = \text{Sn, Ge, Si}$ bzw. mit $\text{T}^1 = \text{T}^2$ für verschiedene E können gemäß entsprechender Born-Haber-Kreisprozesse^[23] aus den angegebenen Energien bestimmt werden.

für gegebene Tetrelatome T^1 und T^2 werden die Reaktionen exoenergetischer, wenn das Chalkogen E durch ein leichteres Homologes ersetzt wird; wie erwartet beobachtet man den größten Sprung für E_r beim Übergang von $\text{E} = \text{S}$ zu $\text{E} = \text{O}$, was mit der außergewöhnlichen Stabilität der Oxotetrelate im Vergleich zu ihren schweren Homologen in Einklang ist. Im Gegensatz dazu sind die Unterschiede zwischen den E_r -Werten von $[\text{TE}_4]^{4-}$ -Spezies mit Kombinationen der schwereren Elemente, etwa $[\text{PbSe}_4]^{4-}$ versus $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ (5.2 kJ mol^{-1}), vernachlässigbar klein, sodass man hier auf ähnliche Stabilitäten und Reaktivitäten der betreffenden Anionen schließen kann.

Zusammenfassend ist es gelungen, die erste nicht-oxidische, Halogenid-freie anorganische Pb^{IV} -Verbindung zu synthetisieren und eindeutig zu charakterisieren. Das Kaliumsalz des Tetraselenidoplumbat(IV)-Anions lässt sich unter Inertbedingungen (Schutzgas oder Öl) unverändert aufbewahren – zumindest für den Zeitraum, der seit dessen erster Synthese bisher verstrichen ist. Dies legt möglicherweise den Grundstein für den zuvor unerwarteten Transfer der Chemie von Chalkogenidogermanat(IV)- oder Chalkogenidostannat(IV)-Materialien, die in den letzten Jahren ausgiebig untersucht wurden, auf die Homologen mit dem schwersten Tetrel – und entsprechenden Auswirkungen auf die photophysikalischen, photochemischen und Redox Eigenschaften der daraus resultierenden Verbindungen.

Experimentelles

Allgemein: Alle Arbeiten wurden unter Ar-Atmosphäre (Schlenk-Technik oder Glovebox) und Lichtausschluss durchgeführt. Die Herstellung der ternären Phase „K₂PbSe₂“ erfolgte durch Zusammenschmelzen von Kalium und Blei im molaren Verhältnis 2:1, nachfolgende Zugabe von 2 Moläquivalenten granularem Selen und Erhitzen mit einem Sauerstoff/Methan-Brenner für 15 min. Beim Mörsern des Schmelzkuchens entsteht ein amorphes, schwarzes Pulver. Ethane-1,2-diamin (en) wurde frisch destilliert und unter Ar aufbewahrt.

Synthese von **1**: 500 mg „K₂PbSe₂“ und 2 mL en wurden in einem Rollrandglas in einem Teflon-gefütterten Autoklaven platziert, der daraufhin gut verschlossen und 7 Tage auf 150 °C erhitzt wurde. Nach Abschalten der Heizquelle kühlte die Probe innerhalb von 2 Tagen auf Raumtemperatur ab. **1** wurde in Form tieferer Kristalle neben orangefarbenen Polyseleniden erhalten.

Einkristallstrukturanalyse: Die Einkristallstrukturanalyse von **1** wurde mit einem STOE IPDSI-Diffraktometer bei 193 K unter Verwendung von Graphit-monochromatisierter MoK_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ nm) durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden, die Verfeinerung über die Methode kleinster Fehlerquadrate gegen F^2 unter Verwendung der Programme SHELXS-97, SHELXL-97 und Olex2.^[24] Kristalldaten für C₂H₁₁K₄N₃PbSe₄ (**1**, $M_w = 756.6$ g mol⁻¹): $a = 8.055(2)$, $b = 8.292(2)$, $c = 12.790(3)$ Å, $\alpha = 92.64(2)$, $\beta = 103.69(2)$, $\gamma = 92.45(2)^\circ$. CCDC 970129 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Quantenchemische Methoden: DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmsystem TURBOMOLE^[18] unter Verwendung des RIDFT-Programms^[25] und des Perdew-86-(BP86)-Funktional^[26] mit def2-TZVP-Basisätzen^[27] und entsprechenden Auxiliärbasen^[28] zur Entwicklung der Coulomb-Matrix durchgeführt. MP2-Rechnungen erfolgten mit dem Programm RIMP2^[29] mit def2-TZVP-Basisätzen^[27] und entsprechenden Auxiliärbasen.^[30] Für Sn-, Te- und Pb-Atome kamen effektive Kernpotentiale (ECP-28, ECP-28 bzw. ECP-60)^[31] zum Einsatz. Gegenionen wurden mittels COSMO unter Verwendung der Default-Parameter simuliert.^[32] Atomorbital-Beiträge zu Molekülorbitalen wurden mit Mulliken-Populationsanalysen^[21] bestimmt. MO-Bilder wurden mit gOpenMol^[33] generiert.

Eingegangen am 2. Dezember 2013

Online veröffentlicht am 20. März 2014

Stichwörter: Blei · Einkristallstrukturanalyse · MP2-Rechnungen · Plumbate · TDDFT-Rechnungen

[1] D. L. Heskell, *Curr. Anthropol.* **1983**, *24*, 362–366.

[2] Übersichtsartikel: a) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923; b) M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 39–52; c) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828–856. Neuere Arbeiten: d) A. Jana, S. P. Sarish, H. W. Roesky, D. Leusser, I. Objartel, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5434–5436; e) C. Förster, K. W. Klinkhammer, B. Tumanskii, H.-J. Krüger, H. Kelm, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1174–1177; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1156–1159; f) A. Murso, M. Straka, M. Kaupp, R. Bertermann, D. Stalke, *Organometallics* **2005**, *24*, 3576–3578; g) K. Jurkschat, K. Peveling, M. Schürmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3563–3571; h) F. Stabenow, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10172–10173; i) L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524–3525; j) S. Wingerter, H. Gornitzka, R. Bertermann, S. K. Pandey, J. Rocha, D. Stalke, *Organometallics* **2000**, *19*, 3890–3894.

[3] a) S. Traut, C. v. Hänisch, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1538–1540.
[4] a) J. B. Friauf, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 1906–1909; b) P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 903–907; c) 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.
[5] a) M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1061–1073; b) P. G. Harrison in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Bd. 2 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, Kap. 12.
[6] Der Ausdruck „anorganisch“ bezieht sich auf Pb-Verbindungen ohne Pb-C- oder Pb-H-Bindungen. Neuere Übersichtsartikel zu metallorganischen Pb^{IV}-Verbindungen sind: a) M. C. Kuchta, G. Parkin, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 323–372; b) M. G. Moloney, *Science of Syntheses*, Bd. 5 (Hrsg.: D. Bellus, G. F. Herrmann), Georg Thieme, Stuttgart, **2003**, S. 619–626. Für Pb₂H₂ siehe z. B.: c) X. Wang, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6581–6587.
[7] a) J. E. Taggart, E. E. Foord, A. Rosenzweig, T. Hanson, *Can. Mineral.* **1988**, *26*, 905–910; b) E. Kinch, *J. Chem. Soc. Abstr.* **1887**, *52*, 451–456.
[8] K₄PbO₄: a) E. Zintl, W. Morawietz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, *236*, 372–410. Beispiele für aktuelle Berichte zu Oxoplumbaten (IV): b) K. Yoshii, M. Mizumaki, K. Kato, T. Uruga, H. Abe, A. Nakamura, Y. Shimojo, Y. Ishii, Y. Morii, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 377–381; c) E. Ksepko, A. Winiarski, A. Ratuszna, *Phase Transitions* **2004**, *77*, 335–344.
[9] a) R. Criegee in *Oxidation in Organic Chemistry*, Bd. A (Hrsg.: K. B. Wiberg), Academic Press, London, **1965**, Kap. V; b) O. Dimroth, R. Schweizer, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1923**, *56B*, 1375–1385.
[10] a) E. R. Losilla, M. A. Salvado, M. A. G. Aranda, A. Cabeza, P. Perterra, S. G. Granda, S. Bruque, *J. Mol. Struct.* **1998**, *470*, 93–104; b) S. Bruque, K. A. G. Aranda, E. R. Losilla, P. Olivera-Pastor, P. Maireles-Torres, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 893–899; c) G. Steinhäuser, C. Luef, M. Wildner, G. Giester, *J. Alloys Compd.* **2006**, *419*, 45–49; d) K. Polborn, E. Leidl, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1206–1208.
[11] H. Jacobs, R. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1863–1866.
[12] X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9013–9020.
[13] a) I. J. Maley, S. Parsons, C. R. Pulham, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2002**, *E58*, i79–i81; b) R. Hoppe, W. Dähne, *Naturwissenschaften* **1962**, *49*, 254–255.
[14] a) P. Charpin, H. Marquet-Ellis, N. Nguyen, P. Plurien, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1972**, *275*, 1503–1506; b) G. Engel, *Naturwissenschaften* **1933**, *21*, 704; c) D. B. Currie, W. Levason, R. D. Oldroyd, M. T. Weller, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 447–451.
[15] a) S. Dehnen, M. Melullis, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1259–1280; b) J. Heine, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2425–2440.
[16] a) B. Weinert, A. R. Eulenstein, R. Ababei, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, DOI: 10.1002/ange.201310456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, DOI: 10.102/anie.201310456; b) R. Ababei, W. Massa, K. Harms, X. Xie, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13786; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13544; c) B. Weinert, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13589–13595; d) F. Lips, M. Holyńska, R. Clerac, U. Linne, I. Schellenberg, R. Pöttgen, F. Weigend, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1181–1191; e) R. Ababei, J. Heine, M. Holyńska, G. Thiele, B. Weinert, X. Xie, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11295–11297; f) F. Lips, R. Clérac, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14168–14171; g) F. Lips, R. Clérac, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 991–995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 960–964; h) F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 986–990; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**,

- 50, 955–959; i) F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6557–6560; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6435–6438.
- [17] C. Möller, S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [18] TURBOMOLE Version 6.4, (c) TURBOMOLE GmbH 2012. TURBOMOLE ist eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe 1989–2007, TURBOMOLE GmbH seit **2007**.
- [19] a) F. Furche, D. Rappoport, *Theoretical and Computational Chemistry*, Bd. 16 (Hrsg.: M. Olivucci), Elsevier, Amsterdam, **2005**, Kap. III; b) R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 573–578; c) R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454–464; R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9047–9052.
- [20] Die einzige Diskontinuität innerhalb der elektronischen Anregungsenergien der $[\text{TE}_4]^{4-}$ -Serie zeigt $[\text{GeO}_4]^{4-}$, was auf seine spezielle Position als „post-transition“-Element zurückzuführen ist. Experimentelle Werte für $[\text{SnE}_4]^{4-}$: a) E. Ruzin, A. Kracke, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1018–1026; b) T. Kaib, *Diploma Thesis*, Marburg **2009**; c) M. Melullis, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2159–2167.
- [21] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.
- [22] S. Dehnen, M. K. Brandmayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6618–6619.
- [23] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Bd. 3, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 81.
- [24] a) G. W. Sheldrick, SHELXTL 5.1, Bruker AXS Inc. 6300 Enterprise Lane, Madison, WI 53719-1173, USA, **1997**; b) Absorptionskorrektur mit XPREP V5.1/NT 1997 Bruker Analytical X-ray Systems c) O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [25] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660; b) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1997**, *97*, 119–124.
- [26] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3109; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1205; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8837.
- [27] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [28] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [29] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340.
- [30] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152; A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener, W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 587–597.
- [31] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569.
- [32] a) A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, 799–805; b) A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. W. Lohrenz, F. Eckert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2187–2193.
- [33] gOpenMol, Leif Laaksonen, Center for Scientific Computing, Espoo, Finland, Version 3.0, **2005**; D. L. Bergman, L. Laaksonen, A. Laaksonen, *J. Mol. Graphics Model.* **1997**, *15*, 301–306.