

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Anorganische Chemie mit Schwerpunkt neue Materialien

Untersuchungen zu Reaktionen von Metall- und Nichtmetallhalogeniden im Lösungsmittel flüssiges Ammoniak

Sebastian A. Baer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Tom Nilges

Prüfer der Dissertation:

1. Priv.-Doz. Dr. Florian Kraus
2. Univ.-Prof. Dr. Thomas Brück

Die Dissertation wurde am 15.01.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 04.03.2013 angenommen.

Wer nichts als Chemie versteht, versteht auch die nicht recht.

- *Georg Christoph Lichtenberg*

Mein aufrichtiger Dank gilt:

Herrn Priv.-Doz. Dr. Florian Kraus für die vielfältigen und interessanten Aufgabenstellungen, die engagierte Betreuung und das entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr. Thomas F. Fässler für die Möglichkeit, diese Forschungsarbeit an seinem Lehrstuhl durchzuführen.

Dem Fonds der chemischen Industrie für die Gewährung eines Promotionsstipendiums und großzügiger Beihilfen zum Besuch wissenschaftlicher Tagungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Herrn Dipl. Chem. Patrick Woidy und Herrn Stefan Rudel, M. Sc., für die gute Zusammenarbeit und das freundschaftliche Miteinander im Labor und darüber hinaus.

Frau Dr. M. Bele Boeddinghaus für magnetische Messungen, Korrekturvorschläge und Hilfsbereitschaft.

Herrn Manuel Baer für Korrekturvorschläge.

Herrn Matthias Fichtl, M. Sc., für thermogravimetrische Messungen, Korrekturvorschläge und unorthodoxe Denkanstöße.

Herrn Dr. Magnus R. Buchner für die Hilfe bei kernresonanzspektroskopischen Messungen, Korrekturvorschläge und die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Herrn Dr. Antti J. Karttunen für die Durchführung quantenmechanischer Rechnungen.

Herrn Dr. Bernhard Wahl, Frau Dr. Saskia Stegmaier und Herrn Dr. Wilhelm Klein für die Unterstützung bei Widrigkeiten im Bereich der Röntgenbeugung.

Den Gruppen Fässler und Nilges für die kollegiale Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr. Andreas Kornath und seinen Mitarbeitern Herrn Can-Carlo Dörtbudak, M. Sc. und Herrn Joachim Axhausen, M. Sc., für die Unterstützung bei der Ramanspektroskopie.

Frau Manuela Donaubaier für die Hilfestellung in organisatorischen Angelegenheiten.

Frau Ulla Madan-Singh für die gute Zusammenarbeit.

Frau Georgeta Krutsch für die Hilfe bei kernresonanzspektroskopischen Messungen.

Den Glasbläsern, der Elektronikwerkstatt und den feinmechanischen Werkstätten der Technischen Universität München für die schnelle und unkomplizierte Lösung zahlreicher technischer Probleme.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitates gekennzeichnet.

.....

.....

Zusammenfassung

Die Chemie des flüssigen Ammoniaks ist mindestens so vielfältig wie die des Wassers. Sie ermöglicht die Synthese von Ammin-, Amid, Imid- und Nitridverbindungen. Besonders über die Reaktionen von Fluoriden in flüssigem Ammoniak ist jedoch relativ wenig bekannt, da viele dieser Verbindungen als in Ammoniak unlöslich gelten. In der vorliegenden Arbeit wurden Versuche angestellt, welche die Erzeugung neuartiger Verbindungen, insbesondere von Fluoriden, im System flüssiges Ammoniak zum Ziel hatten. Dabei wurden neuartige Konzepte zur Verbesserung der Reaktivität und Löslichkeit von Fluoriden in flüssigem Ammoniak entwickelt, wie beispielsweise der Einsatz von geeigneten Fluoridionenakzeptoren oder reaktiven Fluoriden.

Die in dieser Arbeit entwickelte und im Folgenden dargestellte Fluoridionenakzeptorchemie, unter anderem auf der Grundlage von ammoniaklöslichen Berylliumhalogeniden, lieferte die bis dato unbekannten Verbindungen $[\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Cl}_4 \cdot 17\text{NH}_3$, $(\text{N}_2\text{H}_7)[\text{BeF}_3(\text{NH}_3)]$ und $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot 7\text{NH}_3$. Mit den Ammoniakaten $[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{NH}_3$ und $[\text{BF}_3\text{NH}_3] \cdot 3\text{NH}_3$ werden außerdem zwei Verbindungen vorgestellt, die ebenfalls als potentielle Fluoridionenakzeptoren gelten können. Mit herkömmlichen Fluoridionenakzeptoren, wie beispielsweise Triphenylsilylverbindungen, AsF_5 , SbF_5 , oder Ca^{2+} -Ionen, konnten bislang keine entsprechenden Ergebnisse erzielt werden. In Versuchen mit Hexafluoridotantalaten kann anhand der Entstehung von $[\text{TaF}_5(\text{NH}_3)_3]$ gezeigt werden, dass diese in Ammoniak eher als Fluoridionendonoren fungieren – TaF_5 ist in wasserfreiem HF jedoch ein starker Fluoridionenakzeptor.

Desweiteren ermöglichte der Einsatz reaktiver Fluoride, also Fluorverbindungen mit Metallatomen in ungewöhnlich hohen Oxidationsstufen, die bislang unbekanntes Verbindungen $\text{Cs}_3\text{F}_3(\text{NH}_3)_4$ und $(\text{NH}_4)\text{CsF}_2$ herzustellen. Dies war auf klassischem Weg bislang nicht gelungen, da sowohl CsF als auch NH_4F in flüssigem Ammoniak praktisch unlöslich sind.

Bei Löslichkeitsversuchen von Fluoriden konnten die Ammoniakate $[\text{mer-FeF}_3(\text{NH}_3)_3]$ und $[\text{CeF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ synthetisiert werden. Letzteres reiht sich in die Gruppe bereits bekannter isotyper Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{MF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{U}$) ein.

Mit den Verbindungen $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}] \cdot 4\text{NH}_3$ und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ werden zwei Verbindungen vorgestellt, die als Ausgangsstoffe für die Synthese der bislang in der festen Phase nicht nachgewiesenen Kupfer(I)- und Gold(I)-Fluoride dienen sollen

Bei explorativen Versuchen mit Uranhalogeniden in flüssigem Ammoniak gelang die Synthese der Verbindungen $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_5 \cdot 7,5\text{NH}_3$ und $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2)]\text{Br}_6 \cdot 18\text{NH}_3$.

Für die Charakterisierung von neuen Verbindungen wurde Röntgenbeugung am Pulver und Einkristall, Infrarot- und Ramanspektroskopie, Differential-Thermoanalyse, Thermogravimetrie sowie Kernresonanzspektroskopie am Festkörper und in Lösung eingesetzt.

Für die thermische Analyse und gezielte Synthese von Ammoniakaten wurde ein Tensieudimeter gebaut und erprobt. Dieses Gerät stellt eine Alternative zu herkömmlichen thermischen Analysemethoden dar und ermöglicht eine genauere Charakterisierung der Ammoniakate. Die Funktionsweise wird am Beispiel der Umwandlung von $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ zu $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]$ demonstriert.

Abstract

The chemistry of liquid ammonia is at least as complex as that of water. It enables the synthesis of ammine, amide, imide and nitride compounds. Yet relatively little is known about this chemistry. The reactions of fluorides in liquid ammonia are particularly sparsely investigated, the reason being that most fluorides are considered insoluble in this solvent. So this work was aimed at the synthesis of new compounds from reactions in liquid ammonia with an emphasis on fluorides.

Therefore new concepts have been developed to improve the reactivity and solubility of fluorides in liquid ammonia, for example the use of suitable fluoride ion acceptors or reactive fluorides. The newly developed fluoride acceptor chemistry, which employs among others the reactions of ammonia-soluble beryllium halogenides, yielded the new compounds $[\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Cl}_4 \cdot 17\text{NH}_3$, $(\text{N}_2\text{H}_7)[\text{BeF}_3(\text{NH}_3)]$ as well as $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot 7\text{NH}_3$. With $[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{NH}_3$ and $[\text{BF}_3\text{NH}_3] \cdot 3\text{NH}_3$ two novel compounds are introduced which show promise as fluoride acceptors for future studies. To date no results could be achieved with conventional fluoride ion acceptors like triphenylsilyl-compounds, AsF_5 , SbF_5 , or Ca^{2+} -ions. Experiments with hexafluoridotantallates showed the formation of the compound $[\text{TaF}_5(\text{NH}_3)_3]$. Although TaF_5 is a powerful fluoride ion acceptor in anhydrous hydrogen fluoride, hexafluoridotantallates rather act as a fluoride ion donor in liquid.

Through the use of reactive fluorides, this being fluorides containing metals in unusually high oxidation states, the novel compounds $\text{Cs}_3\text{F}_3(\text{NH}_3)_4$ and $(\text{NH}_4)\text{CsF}_2$ could be synthesized. This could not be achieved with conventional techniques, because CsF , as well as NH_4F ; is virtually insoluble in liquid ammonia.

Experiments regarding the solubility of fluorides yielded the ammoniates $[\text{mer-FeF}_3(\text{NH}_3)_3]$ and $[\text{CeF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$. The latter joins the group of isotypical ammoniates with the composition $[\text{MF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ ($M = \text{Zr, Hf, U}$).

With $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}] \cdot 4\text{NH}_3$ and $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ two compounds are presented that set a starting point for the synthesis of copper(I)- and gold(I) compounds, which to date do not exist in solid phase.

When researching the behaviour of uranium halogenides in liquid ammonia the novel compounds $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_5 \cdot 7,5\text{NH}_3$ and $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2)]\text{Br}_6 \cdot 18\text{NH}_3$ were crystallized.

New compounds were analyzed by using single-crystal and powder X-ray crystallography, infrared and Raman spectroscopy, differential thermal analysis, thermogravimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy, both in solution and solid state.

For thermal analysis and selective synthesis of ammoniates a tensiometer was constructed and tested. This device represents an alternative method for the thermal analysis of compounds and makes the accurate characterization of ammoniates possible. The operating method was demonstrated by the transformation of $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ to $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]$.

Inhaltsangabe

1	Einführung	1
2	Allgemeine Arbeitstechniken	3
2.1	Apparatives	3
2.1.1	Schutzgastechnik	3
2.1.1.1	Trocknung des Schutzgases	3
2.1.1.2	Reaktionsgefäße	5
2.1.1.3	Vorbereitung von Edukten	9
2.1.2	Rohröfen	10
2.1.2.1	Arbeiten mit flüssigem Ammoniak	11
2.1.3	Arbeiten mit Fluor	14
2.1.4	Tiefemperaturpräparation von Kristallen	18
2.2	Analytik	20
2.2.1	Einkristalldiffraktometrie	20
2.2.2	Pulverdiffraktometrie	22
2.2.3	Energiedispersive Röntgenstrahlanalyse	24
2.2.4	Dampfdruckbestimmungen mit dem Tensieudiometer	24
2.2.4.1	Allgemeines zum Tensieudiometer	24
2.2.4.2	Druckmessung	24
2.2.4.3	Messmethoden mit dem Tensieudiometer	25
2.2.5	Infrarot- und Ramanspektroskopie	30
2.2.5.1	Probenpräparation	30
2.2.5.2	Messung	30
2.2.6	NMR-Spektroskopie	31
2.2.6.1	Probenpräparation	31
2.2.6.2	Messung	32
2.2.7	Elementaranalyse	34

3	Reaktionen von Fluoridionenakzeptoren	35
3.1	Fluoridionenakzeptoren in flüssigem Ammoniak	35
3.2	Darstellung und Charakterisierung von Diammindifluoridoberyllium(II) [BeF ₂ (NH ₃) ₂].....	37
3.2.1	Darstellung von [BeF ₂ (NH ₃) ₂] (Verbindung 1).....	37
3.3	Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 1	37
3.3.1	Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 1	41
3.3.2	MAS-NMR-Spektroskopie an Verbindung 1	42
3.3.3	NMR-Spektroskopie an Verbindung 1 in flüssigem Ammoniak	43
3.3.4	Erwärmen der Verbindung 1 auf Zimmertemperatur	45
3.3.4.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	45
3.3.4.2	Infrarot- und Ramanspektroskopie am zimmertemperaturstabilen Produkt von Verbindung 1	45
3.4	Darstellung und Charakterisierung von Monamminammoniummonammintrifluoridoberyllat(II) (N ₂ H ₇)[BeF ₃ (NH ₃)].....	47
3.5	Darstellung von (N ₂ H ₇)[BeF ₃ (NH ₃)] (Verbindung 2)	47
3.5.1	Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 2	47
3.5.2	Erwärmen der Verbindung 2 auf Zimmertemperatur	51
3.5.2.1	Infrarotspektroskopie am zimmertemperaturstabilen Produkt von Verbindung 2	51
3.5.3	NMR-Spektroskopie an Verbindung 2 in flüssigem Ammoniak	53
3.5.4	Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 2	53
3.6	Darstellung und Charakterisierung von Bistetramminberyllium(II)tetrachlorid Ammoniak (1/17) [Be(NH ₃) ₄] ₂ Cl ₄ · 17NH ₃	55
3.6.1	Darstellung von [Be(NH ₃) ₄] ₂ Cl ₄ · 17NH ₃ (Verbindung 3)	55
3.6.2	Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 3	55
3.6.3	NMR-Spektroskopie an Verbindung 3 in flüssigem Ammoniak	61
3.6.4	Erwärmen von Verbindung 3 auf Zimmertemperatur	65

3.6.4.1 Neutronenbeugung am zimmertemperaturstabilen Produkt von Verbindung 3	65
3.6.4.2 Infrarot- und Ramanspektroskopie am zimmertemperaturstabilen Produkt von Verbindung 3	65
3.6.5 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 3 .	67
3.7 Darstellung und Charakterisierung von Tri- μ -hydroxidohexammin- <i>triangolo</i> -triberyllium(II)trichlorid Ammoniak (1/7) $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot 7\text{NH}_3$	69
3.7.1 Darstellung von $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot 7\text{NH}_3$ (Verbindung 4).....	69
3.7.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 4	69
3.7.3 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 4 .	77
3.7.1 Erwärmen der Verbindung 4 auf Zimmertemperatur	79
3.7.1.1 Infrarot- und Ramanspektroskopie am zimmertemperaturstabilen Produkt von Verbindung 4	79
3.7.2 NMR-Spektroskopie an Verbindung 4 in flüssigem Ammoniak	80
3.8 Darstellung und Charakterisierung von Diammintetrafluoridosilizium(IV)ammoniak (1/2) $[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{NH}_3$	83
3.8.1 Darstellung von $[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{NH}_3$ (Verbindung 5)	83
3.8.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 5	83
3.8.3 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in 5	88
3.9 Darstellung und Charakterisierung von Monammintrifluoridoborammoniak (1/3) $[\text{BF}_3(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{NH}_3$	90
3.9.1 Darstellung von $[\text{BF}_3(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{NH}_3$ (6)	90
3.9.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 6	90
3.9.3 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 6 .	95
3.10 Darstellung und Charakterisierung von Triamminpentafluoridotantal(V) $\text{TaF}_5(\text{NH}_3)_3$	96
3.10.1 Darstellung von $\text{TaF}_5(\text{NH}_3)_3$ (Verbindung 7)	96
3.10.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 7	96

3.10.3	Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 7	103
3.11	Zusammenfassung und Diskussion der Fluoridionenakzeptor-Chemie	105
4	Verwendung reaktiver Fluoride zur Umgehung des Löslichkeitsproblems	106
4.1	Reaktive Fluoride für Reaktionen in flüssigem Ammoniak	106
4.2	Darstellung und Charakterisierung von Cäsiumfluoridammoniak (3/4) $[\text{Cs}_3\text{F}_3(\text{NH}_3)_4]$	107
4.2.1	Darstellung von $[\text{Cs}_3\text{F}_3(\text{NH}_3)_4]$ (Verbindung 8)	107
4.2.2	Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 8	107
4.2.3	Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung in Verbindung 8	114
4.3	Darstellung und Charakterisierung von Ammoniumcäsiumdifluorid $[\text{NH}_4\text{CsF}_2]$	116
4.3.1	Darstellung von Ammoniumcäsiumdifluorid $[\text{NH}_4\text{CsF}_2]$ (Verbindung 9)	116
4.3.2	Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 9	116
4.3.3	Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrücken in Verbindung 9	120
4.4	Zusammenfassung und Diskussion der reaktiven Fluorid-Route	123
5	Löslichkeitsstudien im Lösungsmittel flüssiges Ammoniak	125
5.1	Über die Löslichkeit von Fluoriden in flüssigem Ammoniak	125
5.2	Darstellung und Charakterisierung von <i>mer</i> -Triammintrifluoridoeisen(III) <i>mer</i> - $[\text{FeF}_3(\text{NH}_3)_3]$	126
5.2.1	Darstellung von <i>mer</i> - $[\text{FeF}_3(\text{NH}_3)_3]$ (Verbindung 10)	126
5.2.2	Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 10	126
5.2.3	Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 10	130
5.3	Darstellung und Charakterisierung von Tetraamminetrafluoridocer(IV) Ammoniak (1/1), $[\text{CeF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$	131
5.3.1	Darstellung von $[\text{CeF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ (Verbindung 11)	131
5.3.2	Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 11	131

5.3.3	Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 11 ..	134
5.4	Zusammenfassung und Diskussion der Löslichkeitsstudien.....	136
6	Vorversuche zur Synthese von Cu(I)- und Au(I)-Fluoriden.....	137
6.1	Binäre Au–F- und Cu–F-Verbindungen	137
6.2	Darstellung und Charakterisierung von Triamminkupfer(I)chlorid [Cu(NH ₃) ₃]Cl...	138
6.2.1	Darstellung von [Cu(NH ₃) ₃]Cl (Verbindung 12)	138
6.2.2	Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 12	138
6.2.3	Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 12 ..	143
6.3	Darstellung und Charakterisierung von Diammingold(I)chlorid Tetraammoniak (1/4) [Au(NH ₃) ₂]Cl·4NH ₃	144
6.3.1	Darstellung von [Au(NH ₃) ₂]Cl·4NH ₃ (Verbindung 13).....	144
6.3.2	Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 13	144
6.3.3	Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 13 ..	150
6.4	Zusammenfassung und Diskussion der Reaktionen mit Cu ⁺ und Au ⁺	152
7	Reaktionen von Uranhalogeniden in flüssigem Ammoniak.....	153
7.1	Bedeutung stickstoffhaltiger Uranverbindungen.....	153
7.2	Darstellung und Charakterisierung von Tri- μ -amido-bis(hexammin uran(IV))chlorid Ammoniak (1/7,5) [(NH ₃) ₆ U(μ -NH ₂) ₃ U(NH ₃) ₆]Cl ₅ ·7,5NH ₃	154
7.2.1	Darstellung von [(NH ₃) ₆ U(NH ₂) ₃ U(NH ₃) ₆]Cl ₅ ·7,5NH ₃ (14)	154
7.2.2	Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 14	154
7.2.3	Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 14 ..	165
7.3	Darstellung und Charakterisierung von Octaamminuran(IV)- μ -Oxido- pentaamminuran(V)- μ -oxido-tetraamindioxidouran(V)bromid Ammoniak (1/18) [(NH ₃) ₈ U(μ -O)(NH ₃) ₅ U(μ -O)(NH ₃) ₄ UO ₂]]Br ₆ ·18NH ₃	168

7.3.1	Darstellung von $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2]\text{Br}_6 \cdot 18\text{NH}_3$ (Verbindung 15)	168
7.3.2	Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 15	168
7.3.3	Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 15	177
7.4	Produkte der Reaktionen von Uranhalogeniden mit Ammoniak - Zusammenfassung.....	179
8	Aufbau eines Tensieudimeters	181
8.1	Einführung.....	181
8.2	Volumenbestimmung	182
8.3	Erprobung des Tensieudimeters	184
8.3.1	Isotherme Messungen	184
8.3.1.1	Analyse des Ammoniakats von Ammoniumchlorid	184
8.3.1.2	Analyse der Ammoniakate von Ammoniumiodid	186
8.3.1.3	Bestimmung des Stabilitätsbereichs von $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$	187
8.4	Fehlerdiskussion	188
8.5	Zusammenfassung und Diskussion der tensieudimetrischen Untersuchungen ..	189
9	Diskussion über die Wasserstoffbrückenbindungsstärke aller vorgestellten Verbindungen.....	191
10	Allgemeine Zusammenfassung der Ergebnisse	197
11	Literatur	199
12	Anhang	205
12.1	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindungen 1 bis 15	205
12.1.1	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2$	205
12.1.2	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $(\text{N}_2\text{H}_7)[\text{BeF}_3(\text{NH}_3)]$	206

12.1.3	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Be(NH ₃) ₄] ₂ Cl ₄ ·17NH ₃	207
12.1.4	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Be ₃ (μ-OH) ₃ (NH ₃) ₆]Cl ₃ ·7NH ₃	208
12.1.5	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [SiF ₄ (NH ₃) ₂] ₂ ·2NH ₃	209
12.1.6	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [BF ₃ (NH ₃)] ₃	210
12.1.7	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [TaF ₅ (NH ₃) ₃]	211
12.1.8	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Cs ₃ F ₃ (NH ₃) ₄]	211
12.1.9	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [NH ₄ CsF ₂]	212
12.1.10	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung <i>mer</i> -[FeF ₃ (NH ₃) ₃]	213
12.1.11	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [CeF ₄ (NH ₃) ₄]·NH ₃	213
12.1.12	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Cu(NH ₃) ₃]Cl	214
12.1.13	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Au(NH ₃) ₂]Cl·4NH ₃	215
12.1.14	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [(NH ₃) ₆ U(NH ₂) ₃ U(NH ₃) ₆]Cl ₅ ·7,5NH ₃	215
12.1.15	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [(NH ₃) ₈ U(O)(NH ₃) ₅ U(O)(NH ₃) ₄ UO ₂] ₂ Br ₆ ·18NH ₃	217
12.2	Zusatzmaterial Tensieudiometer	220
12.2.1	Messwerte für das Ammoniakat von NH ₄ Cl	220
12.2.2	Messwerte für die Ammoniakate von NH ₄ I	221
12.2.3	Messwerte für dem isochoren Abbau von [UF ₄ (NH ₃) ₄]·NH ₃	226

12.3 Verzeichnis der aus dieser Arbeit hervorgegangenen Veröffentlichungen.....	227
---	-----

1 Einführung

Amminkomplexe und Ammoniakate sind die Entsprechung der Aquakomplexe und Hydrate im Solvens flüssiges Ammoniak. Bereits seit mehr als 100 Jahren ist allerdings bekannt, dass viele Fluoride in Ammoniak unlöslich sind [1]. Es existieren jedoch mehrere Konzepte, um dieses Phänomen zu umgehen und so eine Chemie mit Fluoriden in Ammoniak zu ermöglichen. Ein mögliches Konzept zur Synthese neuer Fluorverbindungen ist die Abstraktion von Fluoridliganden durch geeignete Fluoridionenakzeptoren. Das Berylliumkation Be^{2+} ist aufgrund seines geringen Ionenradius das am stärksten polarisierende wirkende Ion. Diese Eigenschaft prädestiniert es für den Einsatz als Fluoridionenakzeptor. Bei der Abstraktion der Fluoridionen von Übergangsmetall- und Actinoidfluoriden kann es in der Folge zu Reaktionen der auf diese Weise aktivierten Fluoride mit dem Solvens Ammoniak kommen. Dies kann unter anderem zur Bildung von Ammin-Amid-, Imid- oder sogar Nitrid- Fluoriden führen.

Eine weitere Methode, unlösliche Fluoride mit Ammoniak zur Reaktion zu bringen ist der Einsatz von Verbindungen, die Elemente in hohen Oxidationsstufen enthalten. Diese Vorläuferverbindungen werden durch direkte Fluorierung im Fluorstrom oder durch Hochdruckfluorierung in Autoklavenreaktionen hergestellt. Diese „Reaktive Fluorid-Route“ ist bereits in der Vergangenheit erfolgreich angewendet worden [2].

Außerdem bietet sich in flüssigem Ammoniak die Möglichkeit, Fluoride mit gelösten Alkalimetallen und den ammoniaklöslichen Erdalkalimetallen zur Reaktion zu bringen und so deren Reaktivität zu erhöhen.

Mit Hilfe dieser Konzepte ist es im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelungen, neuartige Ammoniakate von Fluoriden, Übergangs- und Actinoidmetallhalogeniden zu synthetisieren und zu charakterisieren.

2 Allgemeine Arbeitstechniken

2.1 Apparatives

2.1.1 Schutzgastechnik

2.1.1.1 Trocknung des Schutzgases

Der Umgang mit luft- und wasserempfindlichen Substanzen erfordert es, Reaktionen unter Schutzgas durchzuführen. Als Schutzgas wurde Argon der Reinheit 4.6 (99,996 %, Westfalen AG) verwendet, gemeinhin bekannt als „technisches“ Argon, das vor allem beim Bogenschweißen als Schutzgas eingesetzt wird.

Um die für das Arbeiten mit empfindlichen Substanzen erforderliche Gasreinheit zu erzielen, wird eine Apparatur eingesetzt, in der das Argon stufenweise getrocknet und von Fremdstoffen befreit wird (Abbildung 1).

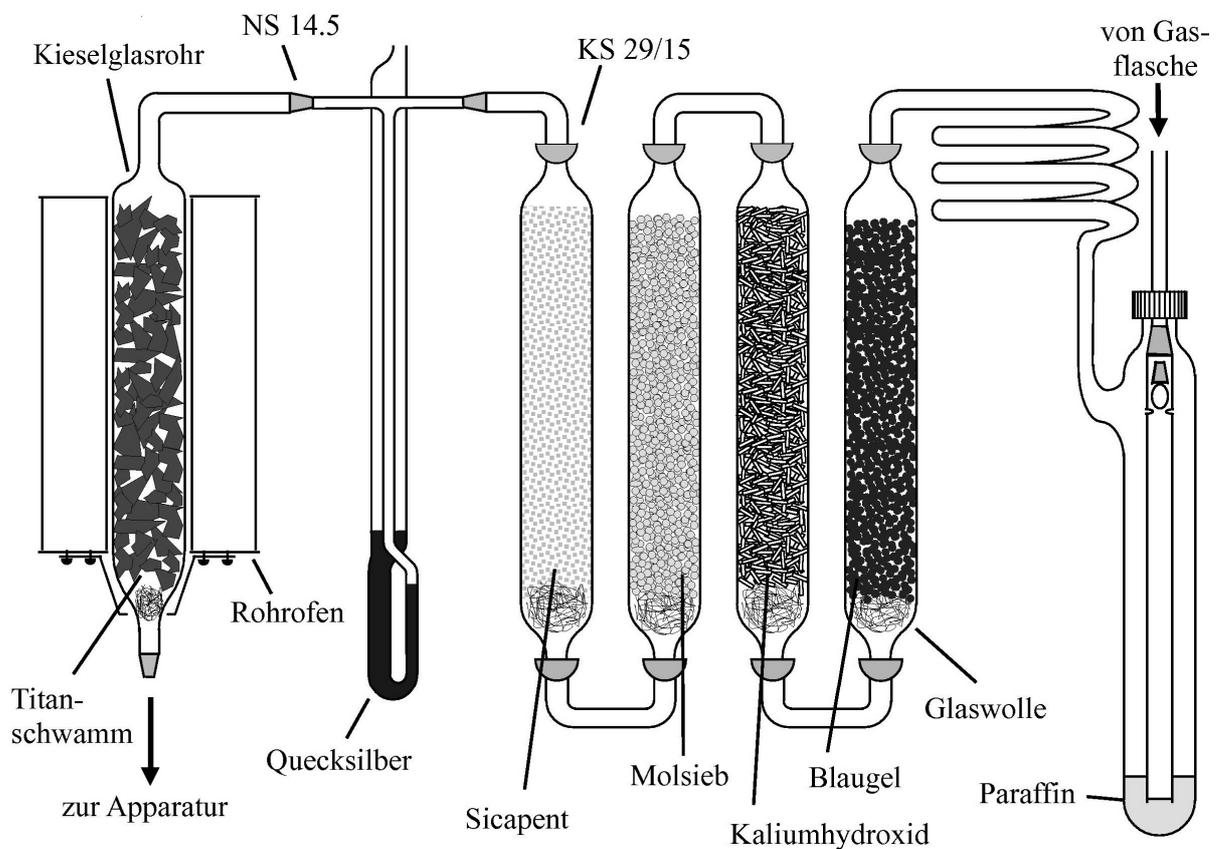


Abbildung 1: Trockentürme zur Gastrocknung für Schutzgastechniken.

Die Reihenfolge der Trockenmittel in den Türmen ist Blaugel (Silicagel mit CoCl_2 als Indikator für den Wassergehalt), Kaliumhydroxid, Molekularsieb (Zeolith mit einer Porenweite von 3 \AA) und Sicapent (Phosphorpentoxid auf inertem Trägermaterial mit Farbindikator). Nach den Trockentürmen durchläuft das Argon ein mit Titanschwamm befülltes Kieselglasrohr, das von einem Rohrofen konstant auf einer Temperatur von 700 bis $900 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten wird. An der großen inneren Oberfläche des Titanschwamms reagieren alle restlichen Verunreinigungen wie Phosphan, Arsan, aber auch Stickstoff und Kohlenwasserstoffe vollständig ab. Man erhält Argon in einer Reinheit, die vergleichbar ist mit der von kommerziellem Argon der Reinheit 5.0. Wird eine höhere Reinheit im Bezug auf Sauerstoff benötigt, so kann nach dem Titanschwammofen noch eine zusätzliche Säule eingefügt werden, welche mit einem reduzierten Phillips-Katalysator (auch: Phillips-Kontakt) gefüllt ist. Der Phillips-Kontakt besteht aus einem Kieselglasrohr von etwa 80 cm Länge, das mit 125 g vorbehandeltem Kieselgel (Merck, 0,2-0,5 mm) befüllt wird. Zur Vorbehandlung wird das Kieselgel mit einer Lösung von 5 gCrO_3 in 250 mL destilliertem Wasser digeriert, die überschüssige Lösung wird abgesaugt. Das Kieselgel wird danach bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getrocknet und im Folgenden im trockenen Argonstrom langsam auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, um adsorbiertes Wasser zu vertreiben. Das Kieselglasrohr wird mit dem Kieselgel gefüllt, sodass die feinkörnigere Fraktion sich im unteren Teil befindet. Die Säule wird dann im Verlauf einer Stunde bei durchströmendem Argon durch einen auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizten Röhrenofen gezogen. Danach sollte das Kieselgel eine gleichmäßige gelbbraune Farbe aufweisen. Um den Kontakt zu reduzieren, wird er bei $270 \text{ }^\circ\text{C}$ im Kohlenstoffmonoxidstrom reduziert, bis sich die Farbe zu einem gleichmäßigen blau geändert hat. Um zu vermeiden, dass das Kohlenstoffmonoxid adsorbiert bleibt, wird erst nach dessen vollständigen Verdrängung durch Argon abgekühlt [3, 4]. Die Apparatur wird über ein Druckreduzierventil mit einem Argondruck von etwa 0,1 bar beschickt; zur Absicherung verfügt sie über ein Quecksilberüberdruckventil, das bei einem höheren Innendruck das Schutzgas aus der Apparatur entweichen lässt.

Die Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen werden an einer Schlenklinie vorgenommen, als Schutzgas wird nur Argon verwendet, welches zuvor über die oben genannte Gastrocknungsstrecke geleitet wurde. Der Vakuum-Strang der Linie wird mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe (RZ6, VACUUBRAND) betrieben. Um die beim Betrieb der Pumpe entstehenden Ölnebel aus der Apparatur fernzuhalten, befindet sich zwischen

Pumpe und Vakuumstrang eine Kühlfalle, die mit einem mit Flüssigstickstoff gefüllten Dewar-Gefäß gekühlt wird. Der Vakuumstrang ist mit einem Pirani-Drucksensor (Typ TPR 010, Anzeigergerät VAP5, VACUUBRAND) ausgestattet, der eine Druckmessung von Atmosphärendruck bis hinunter zu $1,0 \cdot 10^{-3}$ mbar gestattet.

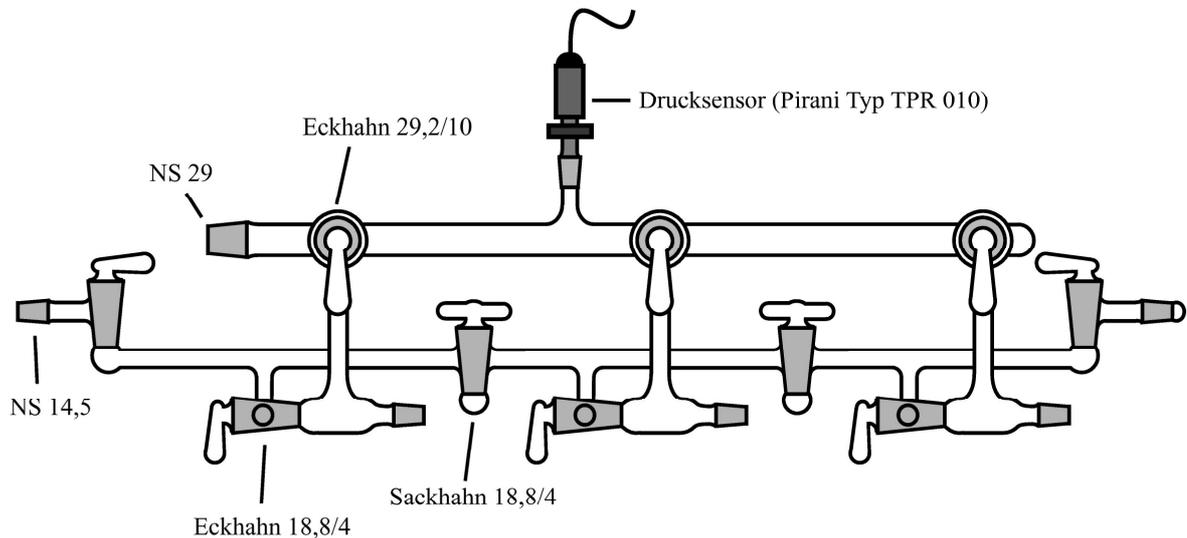


Abbildung 2: Schlenklinie für Schutzgasarbeiten.

2.1.1.2 Reaktionsgefäße

Für Reaktionen unter Schutzgas werden Schlenkrohre mit Hochvakuumhahn verwendet (Abbildung 3). Bevor die Edukte einer Reaktion in einem Handschuhkasten in das Schlenkrohr eingefüllt werden, wird das Schlenkrohr am dynamischen Vakuum mit der nicht leuchtenden Bunsenflamme ausgeheizt. Ist die Reduzierung des Restwassergehalts von großer Bedeutung für das Gelingen einer Reaktion, so werden alle dafür geeigneten Teile des Glasgeräts so lange erhitzt, bis sich die Gelbfärbung der Flamme zeigt (nicht anwendbar auf Hähne, Schliffverbindungen und dergleichen). Nach dem Abkühlen am Vakuum wird das Schlenkrohr mit Argon gespült und erneut evakuiert und ausgeheizt. Wenn nicht anders erwähnt, wurden für sämtliche Ansätze in Schlenkrohren diese dreimal ausgeheizt, um am Glas anhaftendes Wasser weitgehend zu entfernen. Da die Glasoberfläche relativ hydrophil ist, ist eine Entfernung der letzten Monolage Wasser erst bei 400 °C im Ultrahochvakuum möglich. In Gefäßen, die auf die beschriebene Weise ausgeheizt werden, bleibt ein Cäsiumspiegel jedoch über Tage hinweg bestehen, ohne anzulaufen. Dies ist ausreichend, um auch mit extrem hydrolyseempfindlichen Substanzen zu arbeiten.

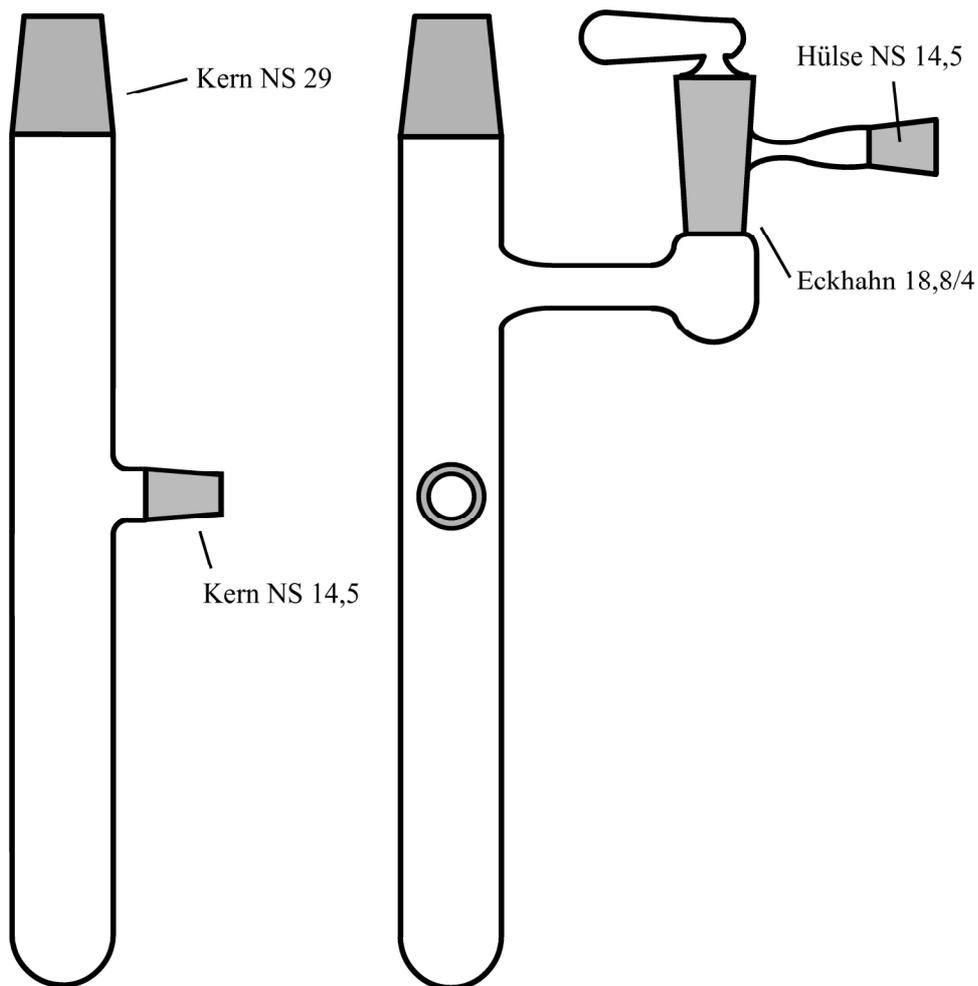


Abbildung 3: Schlenkrohr.

Schlenkrohre werden hauptsächlich für Reaktionen verwendet, bei denen keine hohen Temperaturen und/oder Drücke auftreten. Ansätze in flüssigem Ammoniak beispielsweise lassen sich in Schlenkrohren gut durchführen. Als Schliff Fett dient Ramsayfett (weich, maximale Arbeitstemperatur 30 °C, Leybold), das für Arbeiten bei tiefen Temperaturen geeignet ist, da es bei Einhaltung des Temperaturbereiches über Jahre hinweg luftdicht abschließt.

Sind jedoch für eine Reaktion andere Bedingungen notwendig, wie beispielsweise hohe Temperaturen, empfiehlt sich eine Umsetzung in Metallampullen.

Metallampullen für Reaktionen mit Fluoriden sind besonderen Belastungen ausgesetzt. So können bei der Reaktion im Rohrofen elementares Fluor und Fluorwasserstoff entstehen, die

beide das Ampullenmaterial angreifen und zu einer Verunreinigung der Edukte mit dem Ampullenmaterial führen können. Auch die Schmelzen einiger Fluoride sind korrosiv genug, um Wandreaktionen einzugehen. Nach Möglichkeit sollte man daher als Ampullenmaterial ein Metall verwenden, das in einer Verbindung des Ansatzes vorkommt. Ist dies nicht möglich, so muss auf möglichst inerte Materialien zurückgegriffen werden. Als Ampullenmaterialien bieten sich dann Platin und Gold an, Niob und Tantal sind oft schon zu reaktiv.

Aufgrund des hohen Preises dieser Edelmetalle ist es ratsam, solche Ampullen mehrmals zu verwenden. Dazu werden die gebrauchten Metallampullen mechanisch vorgereinigt und einige Zeit im Ultraschallbad gesäubert, um Reste von Halogeniden oder Nitraten zu entfernen. Im Folgenden werden Platinampullen in konzentrierter Salzsäure und Goldampullen in konzentrierter Salpetersäure etwa 30 Minuten ausgekocht und danach mindestens fünfmal mit destilliertem Wasser ausgespült, um alle Reste der Säuren zu entfernen. Anschließend werden die Ampullen bei 140 °C im Trockenschrank getrocknet und in ein Kieselglasrohr überführt. Dieses Kieselglasrohr wird mehrmals mit Argon gespült, evakuiert und im Rohofen auf 900 °C erhitzt, um so die letzten Verunreinigungen von den Ampullen zu entfernen. Um eine Legierungsbildung zu vermeiden, werden Gold- und Platinampullen getrennt voneinander ausgeheizt. Die Lagerung der auf diese Art gereinigten Ampullen erfolgt idealerweise im Handschuhkasten, um eine erneute Verunreinigung der Oberfläche zu verhindern. Nachdem die Ampullen gereinigt worden sind, können sie mit Edukten befüllt werden; dies erfolgt unter Argonatmosphäre im Handschuhkasten.

Um das Eindringen von Luftsauerstoff zu verhindern, werden die Ampullen noch innerhalb des Handschuhkastens mit einer Zange am oberen Ende dichtgequetscht. Nach dem Ausschleusen aus dem Handschuhkasten werden die Ampullen mit einem Sauerstoff-Acetylen-Mikrobrenner dicht verschweißt. Um die Korrosion der Ampulle durch Luftsauerstoff und das Abdampfen des Ampullenmaterials bei hohen Temperaturen zu verhindern, werden die Metallampullen in Kieselglasampullen eingeschmolzen. Das Abschmelzen der Kieselglasampullen ist sowohl im evakuierten Zustand als auch unter Argonatmosphäre möglich.

Ist die Kieselglasampulle mit Argon gefüllt, baut sich beim Aufheizen der Ampulle ein Druck auf, der dem Innendruck entstehender Gase in der Metallampulle entgegenwirkt; die Metallampulle bleibt mit höherer Wahrscheinlichkeit dicht. Evakuiert man dagegen die

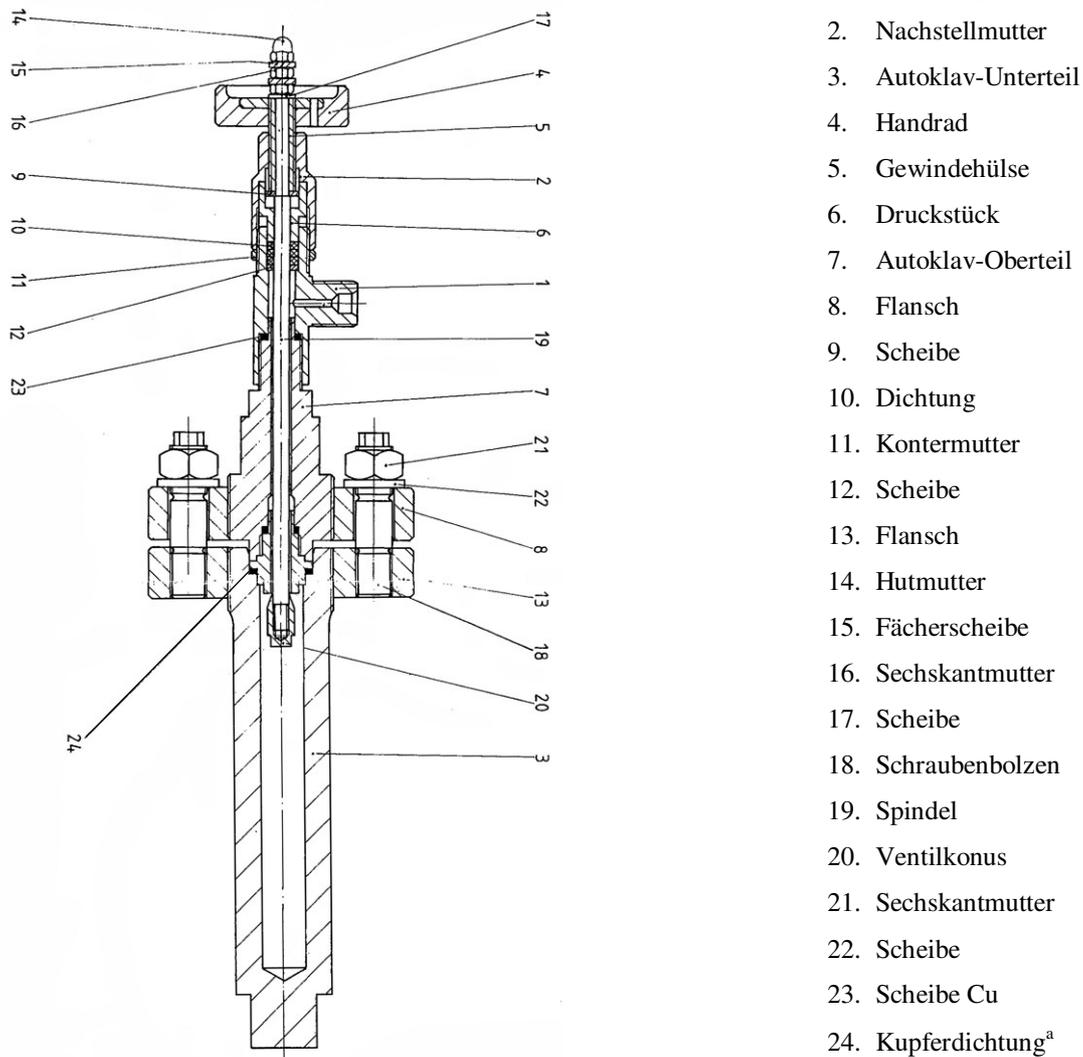
Kieselglasampulle, so umgeht man damit die Gefahr einer Explosion im Ofen durch einen zu hohen Innendruck.

Reaktionen in Metallbomben verlaufen analog zu denen in Metallampullen. Hierbei handelt es sich um ein massives Stück Metall, in das ein Loch gebohrt wurde. Verschlussen werden sie durch einen Metallstift, der in die Öffnung geschlagen wird.

Die eingesetzten Kupferbomben werden mechanisch gereinigt und zum Befüllen in den Handschuhkasten eingeschleust. Danach werden sie mit dem Hammer verschlossen. Da Kupfer ein sehr duktiles Metall ist, sind die Kupferbomben mit wenig Aufwand dicht zu verschließen und wieder zu öffnen. Auch Kupferbomben wurden vor dem Erhitzen in Kieselglasampullen eingeschmolzen.

Reaktionen in Ampullen und Bomben führen oft nicht zu einem vollständigen Umsatz der Edukte. Um dies zu erzielen, kann es nötig sein, mehrfach den Inhalt mit dem Mörser zu zerkleinern, diesen erneut in einer Ampulle oder Bombe zu überführen und das Temperaturprogramm zu wiederholen, bis die Reaktion vollständig abgelaufen ist.

Soll eine Reaktion unter Hitze und Druck eines leichtflüchtigen Reaktanden durchgeführt werden, bietet sich der Einsatz eines Autoklaven an, wie er in Abbildung 4 dargestellt ist. Die verwendeten Autoklaven sind Spezialanfertigungen für Reaktionen in flüssigem Fluor. Während herkömmliche Ventile mit einer Metallnadel schließen, die in eine Vertiefung hineingedrückt wird, dichten diese Autoklaven, indem ein Dichtkegel aus einem fluorbeständigen Metall, meist Nickel, gegen einen polierten Schneidring aus Nickel gezogen wird. Das Material der Autoklavenhülle ist Monel, eine Legierung aus etwa 65 % Nickel, 33 % Kupfer und circa 2 % Eisen. Als Dichtungen dienen an der Spindel ein Paket Teflonscheiben (Abbildung 4, Nr. 10) und an der Verbindung von Ober- und Unterteil des Autoklaven eine Kupferdichtung, die bei jedem Öffnen des Autoklaven erneuert werden muss (Nr. 24).



1. Ventilkörper
2. Nachstellmutter
3. Autoklav-Unterteil
4. Handrad
5. Gewindehülse
6. Druckstück
7. Autoklav-Oberteil
8. Flansch
9. Scheibe
10. Dichtung
11. Kontermutter
12. Scheibe
13. Flansch
14. Hutmutter
15. Fächerscheibe
16. Sechskantmutter
17. Scheibe
18. Schraubenbolzen
19. Spindel
20. Ventilkonus
21. Sechskantmutter
22. Scheibe
23. Scheibe Cu
24. Kupferdichtung^a

Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Autoklaven für Arbeiten mit Ammoniak und Fluor unter Druck.
^a ElringKlinger AG, Artikelnr.: 813.087

2.1.1.3 Vorbereitung von Edukten

Die Edukte für Reaktionen sollten vorher charakterisiert und auf Reinheit überprüft werden, es bietet sich die Pulverdiffraktometrie an (*vide infra*). Für Reaktionen mit Fluoriden, besonders für solche, die in Metallampullen durchgeführt werden, ist es ratsam, nach der Einwaage der Substanzen diese in einem Achatmörser innig zu vermengen. Dasselbe gilt für die Edukte von Reaktionen in flüssigem Ammoniak. Dabei ist darauf zu achten, dass es schon beim Verreiben im Mörser durch die entstehende Reibungswärme zu einer heftigen Reaktion kommen kann.

Eine weitere Methode der Vermengung von Edukten ist das Pressen von Tabletten. Dazu wird das im Mörser vermengte Material in ein Presswerkzeug eingefüllt und mittels eines

Schraubstocks zu einem festen Körper gepresst. Hierbei ist der Kontakt der eingesetzten Edukte größer als beim alleinigen Verreiben im Mörser, allerdings gilt auch hierbei die Beachtung der Reaktivität der eingesetzten Stoffe, da es durch die hohe Verdämmung eventuell zu Explosionen kommen kann.

2.1.2 Rohröfen

Um Ampullen oder Autoklaven kontrolliert aufzuheizen und abzukühlen, werden Rohröfen verwendet. Das Innere eines solchen Ofens bildet ein Korundrohr von fünf bis zehn Zentimetern Durchmesser, das über einen Kanthaldraht beheizt wird, der außen um das Korundrohr gewickelt ist. Um diesen Draht zu fixieren, wird er nach dem Aufwickeln mit Wasserglas (Natrium/Kaliumsilikat) bestrichen, das zu einer mechanisch und thermisch stabilen Schicht aushärtet. Nach außen hin wird der Ofen durch eine Schicht Vermiculit isoliert, um eine übermäßige Erhitzung des Metallgehäuses zu verhindern.

Der Kanthaldraht wird von einer externen Ofensteuerung mit Strom versorgt, die je nach Ausführung eine voreingestellte Temperatur direkt oder über eine wählbare Aufheizrate ansteuert und dann beibehält. Gesteuert wird dies über ein Thermoelement, das entweder in den Innenraum des Ofens oder, bei Platzmangel, zwischen Korundrohr und Isoliermaterial geschoben wird. Das Thermoelement besteht aus einem dünnwandigen Korundrohr von etwa 5 mm Durchmesser, in dem zwei Drähte bis zur Spitze verlaufen: ein Draht besteht aus Platin, der andere aus einer Legierung von 90 % Platin und 10 % Rhodium (Pt/Rh-Pt, Typ S). Diese beiden Drähte sind an der Spitze verschweißt. Wird nun das Thermoelement erwärmt, so lässt sich eine Spannung an den Enden der Drähte messen, die auf dem Seebeck-Effekt beruht. Diese Spannung rührt vom unterschiedlichen thermoelektrischen Verhalten der verschweißten Drähte her und ist proportional zum Temperaturunterschied zwischen dem heißen und kalten Ende der Drähte. Bei Ofensteuerungen ohne Kontrolle der Aufheizrate ist darauf zu achten, dass die Erhöhung der Temperatur in Schritten von 30 bis maximal 50 °C geschieht, die Temperatur wird erst wieder erhöht, wenn das Thermoelement sich auf einen konstanten Wert eingependelt hat. Der Wärmetransport zum Thermoelement hin erfolgt relativ langsam, daher kann der Ofen bei zu groß gewählten Schritten über die Temperatur hinausschießen. Zudem besteht bei zu großen Aufheizraten die Gefahr, dass durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien das Korundrohr oder der Heizdraht zerstört wird.

2.1.2.1 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak

Bei Zimmertemperatur und Normaldruck gasförmig, lässt sich Ammoniak durch Kühlung auf unter $-33,4\text{ °C}$ oder Komprimierung auf etwa 8,5 bar Druck relativ leicht verflüssigen ($P_{\text{krit}} = 11345\text{ kPa}$, $T_{\text{krit}} = 405,37\text{ °C}$) [5, 6]. Für den Umgang im Labormaßstab bietet es sich an, Ammoniak kondensiert in einer Kühlfalle aufzubewahren. Hierfür eignen sich Kältemischungen aus Trockeneis und Isopropanol oder Trockeneis und Aceton, deren Temperatur von bis zu -78 °C im Idealfall sogar ausreicht, um Ammoniak einzufrieren (Schmelzpunkt: $-77,7\text{ °C}$) [5, 6]

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurde Ammoniak der Reinheit 3.8 verwendet (AIR LIQUIDE), der in einer trockenen, evakuierten Kühlfalle verflüssigt wurde. Die Kühlfalle war mit einer Schlenklinie verbunden, sodass Reaktionsgefäße unter Schutzgasatmosphäre gestellt werden konnten, bevor das Ammoniak aus der Kühlfalle destilliert wurde. Ammoniak

Für Neutronenbeugungsexperimente und für Untersuchungen mittels IR- und Ramanspektroskopie wurde Ammoniak gegebenenfalls durch Deuteroammoniak ersetzt. (ARMAR Chemicals, Ammoniak-d₃, 99Atom% D)

Zur Entfernung von Wasser aus flüssigem Ammoniak empfiehlt sich die Zugabe von elementarem Natrium. Für die hier verwendete Kühlfalle mit einem Inhalt von etwa 40 mL Ammoniak ist ein Natriumwürfel von einem Kubikzentimeter Volumen völlig ausreichend. Das Natrium löst sich in Ammoniak unter intensiver Blaufärbung der Lösung, die von der Bildung solvatisierter Elektronen herrührt. Bei sehr hohen Konzentrationen kann die Lösung auch bronzefarben und metallisch glänzend erscheinen. Entfärbt sich die Lösung so bedeutet dies, dass sämtliches Natrium mit Wasser zu NaOH oder mit Ammoniak zu Natriumamid reagiert hat, eine Entnahme von wasserfreiem Ammoniak ist erst wieder nach Zugabe von Natrium möglich. Im Allgemeinen bietet es sich an, die Kühlfalle zu leeren und zu reinigen, sobald sich die Lösung entfärbt. Dabei sollten Gesichtsschild, Schutzhandschuhe und Lederschürze getragen werden, da Natriumamid recht heftig mit Feuchtigkeit reagieren kann. Nach dem Abnehmen der Kühlfalle sollte diese verschlossen ins Freie oder ein geeignetes Digestorium transportiert werden, wo sie geöffnet wird. Hat das Natriumamid über mehrere Tage hinweg mit der Luftfeuchtigkeit reagiert, kann aus sicherer Entfernung Wasser zugegeben werden. Verbliebene Reste von NaNH_2 reagieren dann sofort ab und die Kühlfalle kann gereinigt werden.

Um Reaktionen in flüssigem Ammoniak durchzuführen, werden die Edukte in einem ausgeheizten Schlenkrohr (Abbildung 3) unter Argon vorgelegt und über Normschliffe an die Ammoniakapparatur angeschlossen. Bei schwer lösliche Substanzen wie Fluoriden ist es vorteilhaft, durch Verreiben im Achatmörser deren Oberfläche zu vergrößern. Für das Aufdestillieren von flüssigem Ammoniak geht man folgendermaßen vor. Nachdem der Abgriff, an dem das Schlenkrohr angeschlossen ist, dreimal sekuriert worden ist, wird die Argon-Zufuhr zu diesem Abgriff geschlossen und das Schlenkrohr sowie der gesamte Teil der Schlenklinie bis zum Hahn der Ammoniakkühlfalle evakuiert. Das Schlenkrohr wird mit Trockeneis-Isopropanol-Kältemischung gekühlt, der Hahn der Ammoniakkühlfalle geöffnet und die Kühlmischung von der Kühlfalle entfernt. Der dabei entstehende Ammoniakdruck wird über ein Quecksilberüberdruckventil überwacht und es wird darauf geachtet, dass dieser nicht über einen Absolutdruck von circa 500 mbar ansteigt. Sollte dies dennoch vorkommen oder Siedeverzüge in der erwärmten Kühlfalle auftreten, so wird unverzüglich wieder von außen gekühlt. In Abbildung 5 ist die Kühlfalle zur Lagerung von flüssigem, wasserfreien Ammoniak schematisch dargestellt. Für eine eingesetzte Eduktmenge von 100 bis 200 mg werden etwa 10 mL aufdestilliert. Danach wird die Ammoniakkühlfalle wieder gekühlt und der Hahn des Schlenkrohrs geschlossen. Sobald der Ammoniakdruck in der Schlenklinie durch das Zurückkondensieren des Ammoniaks wieder stark gefallen ist, wird der Hahn zur Kühlfalle verschlossen, die Schlenklinie mit Argon belüftet und das Schlenkrohr unter ständiger Kühlung in die Kühltruhe transportiert. In der Kühltruhe werden die Ansätze bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert und in regelmäßigen Abständen auf das Vorhandensein von Kristallen überprüft und geschüttelt, um das Auflösen des Bodenkörpers zu beschleunigen.

Um für das Einkondensieren von Ammoniak in einen Autoklaven das Volumen abschätzen zu können, wird die benötigte Menge Ammoniak zuerst in einer Ammoniakpipette mit Graduierung verflüssigt (siehe Abbildung 6), dann der evakuierte Autoklav mit Flüssigstickstoff gekühlt und geöffnet, sodass das Ammoniak aus der Kühlfinger in den Autoklaven übergehen kann. Hierfür wird der Hahn der Ammoniakpipette geschlossen und diese aus dem Kühlbad entfernt. Dies beschleunigt das Verdampfen des Ammoniaks. Die Sicherheitsreserven hinsichtlich des Druckaufbaus würden es aber auch erlauben, wesentlich größere Mengen flüssigen Ammoniaks einzukondensieren ohne dass ein Druck entstünde, der den Autoklaven überlasten würde.

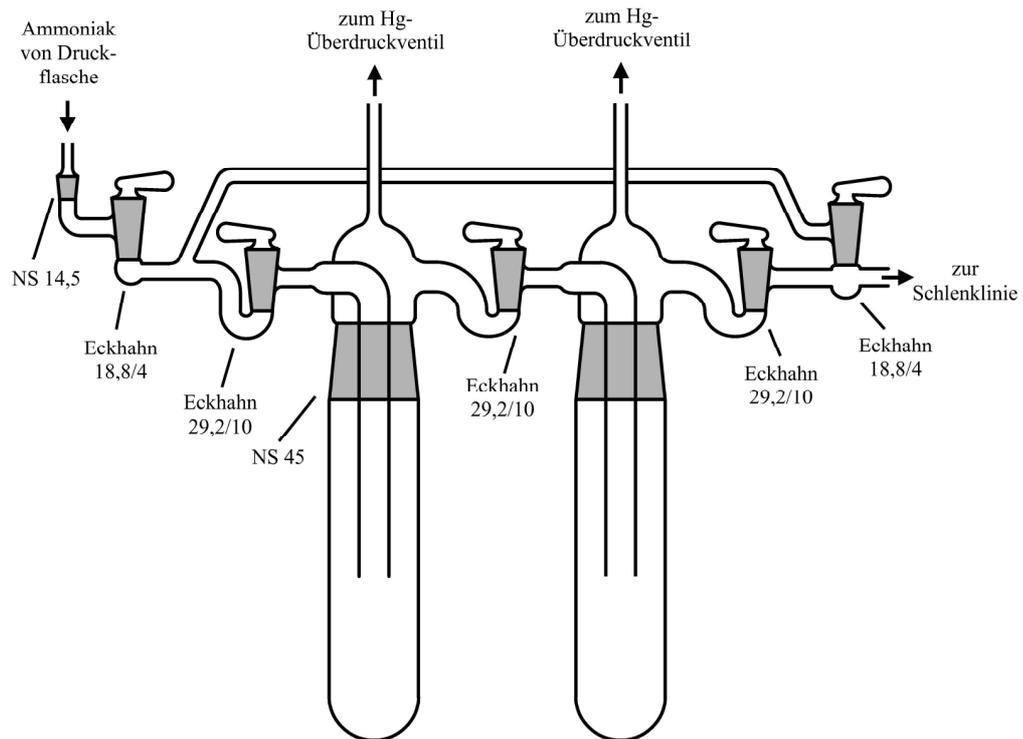


Abbildung 5: Kühlfallen zur Lagerung und Trocknung von flüssigem Ammoniak.

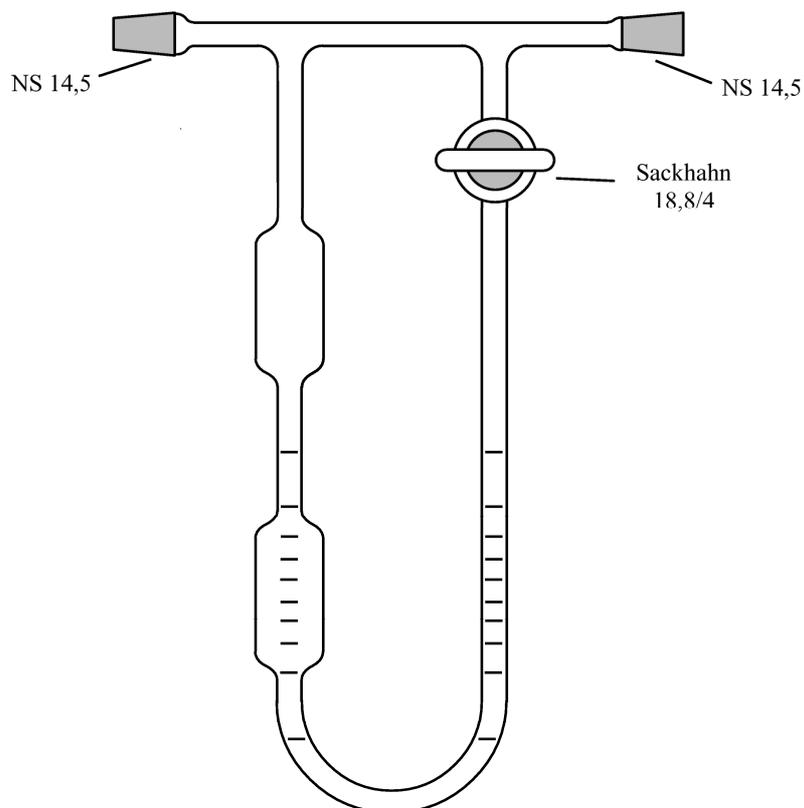


Abbildung 6: Ammoniikipette zum Abmessen definierter Mengen flüssigen Ammoniaks, Graduierung bis 10 mL.

2.1.3 Arbeiten mit Fluor

Die einfachste Methode, Substanzen mit Fluor zur Reaktion zu bringen, ist der Fluorierungs-ofen. Hierbei handelt es sich um einen Rohrofen, der eine Fluorierungseinrichtung beheizt. Dieser ist aus einem Außenrohr und einem Innenrohr aufgebaut, die beide entweder aus Korund oder aus Nickel bestehen (Abbildung 7). Eine Mischung aus Fluor und Argon tritt von hinten in das Innenrohr ein, strömt über die zu fluorierenden Substanzen und wird zwischen Innen- und Außenrohr zurückgeführt. Dieser Gasstrom tritt beim nächsten Ofen ein, wobei es günstig ist, nicht mehr als zwei Öfen in Reihe zu betreiben, da es beim Erwärmen zu einem Austrag von sublimierbaren oder gasförmigen Fluoriden kommen kann, die Ansätze in den nachfolgenden Öfen kontaminieren können.

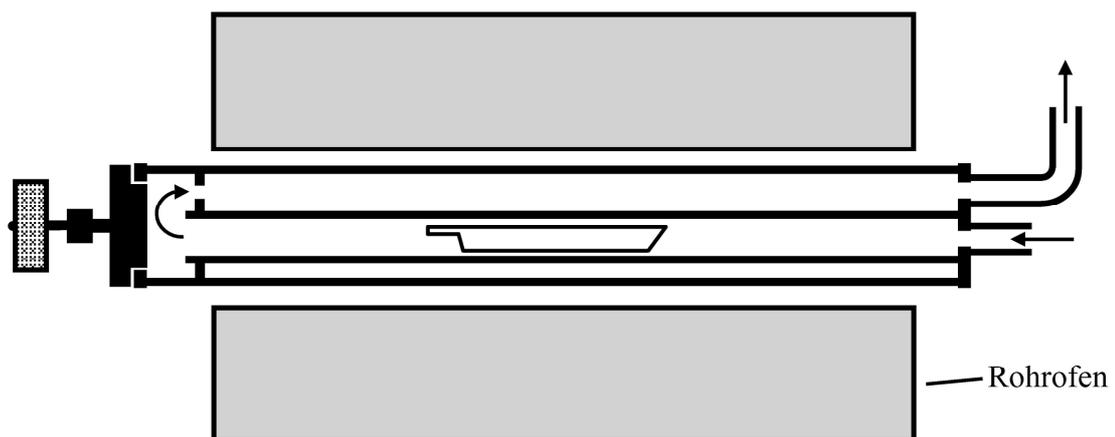


Abbildung 7: Rohrofen mit Fluorierungsanlage. Pfeile deuten die Flussrichtung des Argon/Fluor-Gemischs an.

Nach dem letzten Ofen wird das Fluor-Argon-Gemisch in einen Absorberturm geleitet, in dem das Fluor umgesetzt wird. Dieser besteht aus einem Kupferrohr von circa 5 cm Durchmesser und 74 cm Länge, welches mit Soda-Lime befüllt ist, einer Mischung aus etwa 75 % CaO oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 20 % H_2O , 3 % NaOH und 1 % KOH [7]. Das eintretende Fluor reagiert, entweder direkt oder nach der Reaktion mit Wasser zu HF, mit dem Calciumoxid/-hydroxid zu CaF_2 . Der Absorberturm kann auch mit einer Mischung aus Na_2CO_3 und CaCO_3 befüllt werden, das eingeleitete Fluor reagiert dann unter Freisetzung von CO_2 und O_2 zu NaF und CaF_2 ab (Gleichung (1) bis (3)).



Die Edukte werden als feine Pulver entweder in Korundschiffchen oder in passivierte Magnesiumschiffchen gefüllt und in das Innenrohr geschoben. Das Material der Schiffchen kann einen Einfluss auf die Entstehung der Produkte haben.

Zum einen sind die Materialien unterschiedlich temperaturbeständig: Korundschiffchen sollten dem Fluorstrom nur bis 450 °C ausgesetzt werden, darüber zersetzen sie sich zu AlF_3 ; Magnesiumschiffchen sind nach vorheriger Passivierung im Fluorstrom bis 600 °C einsetzbar [8].

Zum anderen ist das Material der Schiffchen bestimmend für die Konzentration von HF im Reaktionsgemisch. Während der Fluorwasserstoff, der bei der Reaktion der oftmals wasserhaltigen Edukte mit Fluor entsteht, mit der Wand der Korundschiffchen reagiert, geschieht dies in Magnesiumschiffchen nicht. Die HF-Konzentration ist demnach in Magnesiumschiffchen wesentlich höher als in Korundschiffchen. Welche Bedingungen für eine Reaktion besonders günstig sind, muss im Einzelfall getestet werden. Es ist möglich, dass die Darstellung eines speziellen Fluorids nur in einer bestimmten Kombination von Schiffchen- und Ofenmaterial darstellbar ist [9, 10].

Bevor das aus der Druckflasche entnommene Fluor in eine Anlage eintritt, muss es durch einen HF-Absorber geleitet werden. Dies wird notwendig, weil die Druckflaschen bei der Abfüllung des Fluors nicht völlig wasserfrei sind. Dadurch bildet sich ein gewisser Anteil Fluorwasserstoff, der Anlagen und Geräte, die damit in Berührung kommen, beschädigen kann. Der HF-Absorberturm besteht aus einem Kupferrohr von etwa 5 cm Durchmesser und 50 cm Länge, das mit gekörntem, porösem NaF gefüllt und mit einem Heizband umwickelt ist. Natriumfluorid enthält, wie viele andere Fluoride, einen gewissen Anteil von Natriumhydrogenfluorid NaHF_2 [11]. Beim Erhitzen zerfällt dieses in NaF und HF, und das so aktivierte Natriumfluorid kann als Absorbermaterial verwendet werden [8, 12]. Es ist nötig, das gekörnte oder tablettierte Absorbermaterial im Argonstrom auf 250 bis 300 °C zu erhitzen [13]. Die Absorption von HF geschieht bei Zimmertemperatur. Um den Absorber zu

regenerieren, wird er mittels eines elektrischen Heizbandes im Argonstrom erneut auf 300 °C erhitzt.

Während der Reaktion der Edukte mit dem gasförmigen Fluor sollten die entstehenden Pulver regelmäßig im Mörser verrieben werden. Dies erhöht die Reaktivität, indem frische Oberflächen geschaffen werden, die noch nicht mit Fluor reagiert haben. Bei der schrittweisen Erhöhung der Temperatur ist zu beachten, dass ein zu großer Sprung - ebenso wie ein zu hoher Fluoranteil im Gasstrom - zu einem spontanen Durchreagieren der Ausgangsstoffe führen kann. Dadurch können die Produkte zusammensintern, was für die Weiterverarbeitung unerwünscht ist. Zudem besteht die Gefahr, dass durch die hohe Exothermie von Reaktionen mit Fluor Schiffchen und Ofen beschädigt werden.

Für Reaktionen mit elementarem Fluor im Autoklaven ist es besonders wichtig, sowohl die einzusetzenden Edukte als auch die Reaktionsgefäße gut vorzubereiten. So muss der Autoklav gründlich mit Petrolether von Fett befreit werden, besonders wenn Schneidring und Dichtspindel nachgearbeitet wurden, was nach fast jedem Gebrauch notwendig ist. Dann wird das Innere des Autoklaven mindestens beim selben Fluorpartialdruck und derselben Temperatur passiviert, wie sie für die Reaktion vorgesehen sind.

Bei den Edukten ist zu beachten, dass Fluor mit vielen Elementen und Verbindungen bereits bei niedrigen Temperaturen sehr heftig reagiert. Es ist daher angebracht, fluoridierte Verbindungen einzusetzen, die gegebenenfalls vorher im Fluorierungs-ofen hergestellt wurden. Werden diese Maßnahmen nicht beachtet, kann es zu Reaktionen von Fluor mit Verunreinigungen oder Edukten führen, die so stark exotherm sind, dass sie den Autoklaven zerstören können. Zudem ist darauf zu achten, dass nicht mehr als 5 mL des flüssigen Gases einkondensiert werden, da Fluor einen wesentlich höheren Druck aufbaut als beispielsweise Ammoniak. So kann es dazu kommen, dass sich der Autoklav beim Erwärmen aufbläht, oder das Fluor ein Loch in die Wand des Druckbehälters brennt, wie in Abbildung 8 zu sehen. Um die Menge an Fluor zu kontrollieren, wird ein graduierter Glasfinger verwendet, in den die gewünschte Menge des Gases kondensiert wird, bevor es in den Autoklaven gelangt.



Abbildung 8: Bei einer Umsetzung mit Fluor undicht gewordener Autoklav. An der Stelle des Lecks wurde das Autoklaven-Unterteil zersägt, um das Leck sichtbar zu machen (Pfeile).

2.1.4 Tieftemperaturpräparation von Kristallen

Kristalle, die aus Ansätzen in flüssigem Ammoniak entstehen, enthalten oft Ammoniak als Ligand oder in Form von Kristallammoniak. Je höher die Temperatur ist, der diese Kristalle ausgesetzt sind, desto größer wird der Dampfdruck des enthaltenen Ammoniaks. Manche Verbindungen zersetzen sich bereits bei -60 °C oder darunter. Im Allgemeinen sollte darauf geachtet werden, solche Substanzen immer bei Temperaturen deutlich unter dem Siedepunkt von Ammoniak ($-33,4\text{ °C}$) zu lagern [5, 6]. Um temperaturempfindliche Substanzen mittels Röntgenbeugung untersuchen zu können, muss die Messung bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Dies stellt kein Problem dar, da moderne Einkristalldiffraktometer über eine Kühlung verfügen, die – je nach Ausführung – Temperaturen bis knapp oberhalb der von Flüssigstickstoff oder Flüssighelium erreichen. Schwierig ist jedoch die Aufrechterhaltung der Kühlkette bei der Präparation der Kristalle. Eine speziell konstruierte Anlage erlaubt es, sowohl unter Kühlung als auch unter hinreichendem Luft- und Wasserausschluss Einkristalle auszuwählen und in das Einkristalldiffraktometer zu transferieren. Hierfür wird mit einem Mikrolöffel im Argongegenstrom eine Probe aus dem gekühlten Schlenkrohr entnommen und zügig in die Vertiefung eines Glasträgers gebracht, die mit gekühltem, perfluorierten Öl gefüllt ist (Galden[®]LS230, Solvay Solexis). Das Öl ist transparent und röntgenamorph, es wird bei Temperaturen um -40 °C zähflüssig und dient zur Befestigung der zu untersuchenden Einkristalle auf dem Probenträger. Das Öl wird durch einen auf -196 °C gekühlten Stickstoffstrom, der von oben über den Probenträger geblasen wird, auf eine Temperatur deutlich unterhalb des Siedepunkts von Ammoniak eingestellt. Der Träger ist über einem Dewargefäß angebracht, das bis wenige Zentimeter unter dem Träger mit Flüssigstickstoff gefüllt ist und so die Kühlung der Unterseite gewährleistet.

Die Proben werden unter einem Stereomikroskop untersucht. So können Einkristalle selektiert und auf einen Probenträger aufgebracht werden. Hierbei handelt es sich um das Crystal-Cap-System (Hampton Research), bei dem der Probenträger mit einer magnetischen Basis auf dem Goniometerkopf fixiert wird. Die Crystal Caps sind an der Spitze entweder mit CryoLoops (Hampton Research) oder HT MicroLoops (MiTeGen) bestückt. Der Probenträger wird anschließend mit einer speziell geformten Zange, die diesen komplett umschließt und auf -196 °C vorgekühlt ist, auf dem Goniometerkopf des Diffraktometers platziert. Abbildung 9 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage zur Tieftemperaturpräparation.

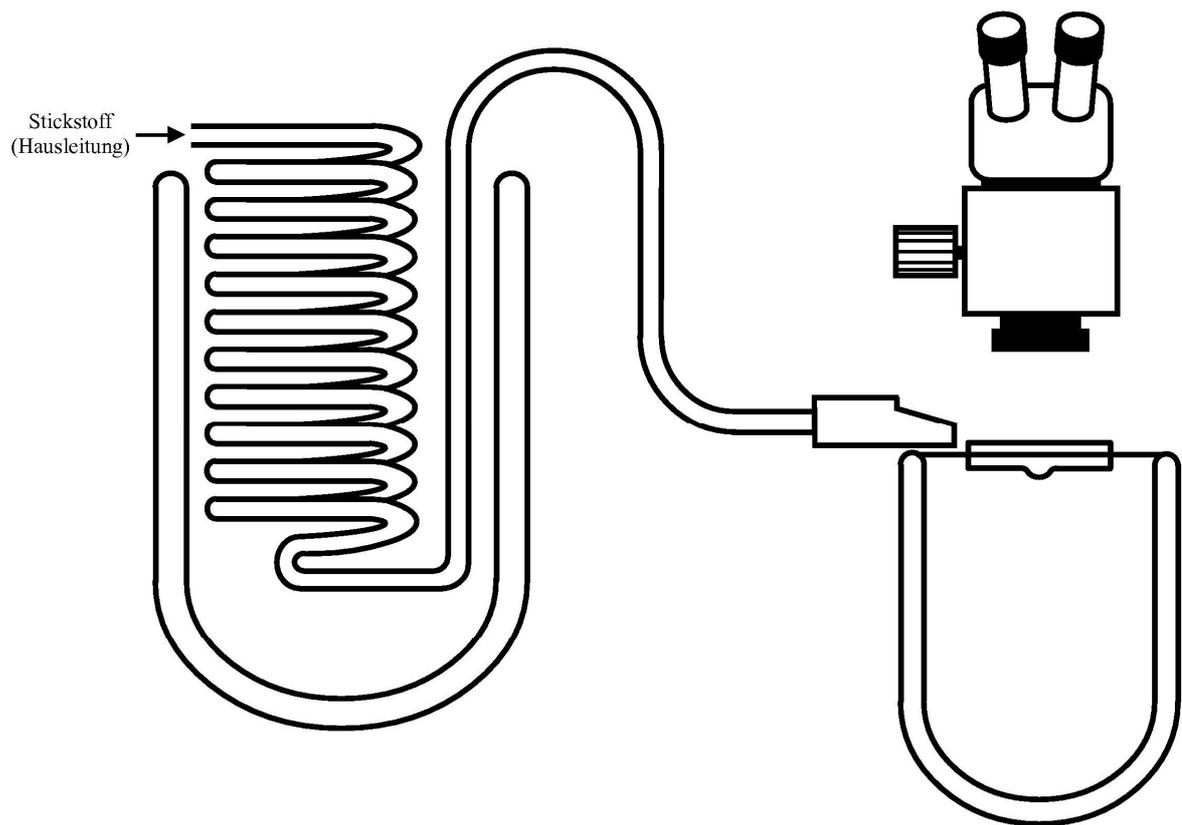


Abbildung 9: Aufbau zur Tieftemperaturpräparation von Kristallen temperaturempfindlicher Verbindungen.

2.2 Analytik

2.2.1 Einkristalldiffraktometrie

Die Untersuchung von Einkristallen erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie. Verwendet wurde ein Einkristalldiffraktometer des Typs Xcalibur (Oxford Diffraction), ausgestattet mit einer Molybdän-Röntgenröhre und Sapphire-CCD-Detektor. Aus der von der Röntgenröhre erzeugten Strahlung wird am Monochromator die K_{α} -Strahlung des Molybdäns ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $\bar{\lambda} = 0,71073 \text{ \AA}$) isoliert, welche, durch den Kollimator auf einen Strahl von 0,5 mm Durchmesser zugeschnitten, auf den Einkristall trifft. Der Einkristall wird mit Hilfe des Goniometerkopfes mittig im Röntgenstrahl positioniert. Die Temperatur während der Messung wird durch eine Kühlung konstant gehalten, die Temperatur beträgt für Messungen bei tiefen Temperaturen 123 bis 150 K.

Die Abbildung der Röntgenreflexe erfolgt durch den Sapphire CCD-Detektor. Die Röntgenstrahlung wird über eine Fluoreszenzschicht (Gadox-Scintillator [14]) in niederenergetischere Photonen umgewandelt, welche auf den CCD-Chip (Charged Coupled Device) treffen. Hierbei handelt es sich um ein Array von photosensitiven Zellen aus dotiertem Silizium, in denen die einfallenden Photonen Elektron-Loch-Paare bilden, die dank einer angelegten Spannung über eine gewisse Zeit stabil nebeneinander bestehen bleiben. Zum Auslesen der Intensitäten dient ein Ausgabeverstärker am Rand des CCDs. Die anliegende Spannung, die aus den Elektron-Loch-Paaren resultiert, ist proportional der Intensität der eingestrahnten Photonen, also auch proportional der Intensität des ursprünglichen Röntgenreflexes. Eine Zeile von Pixeln wird nacheinander nach dem Prinzip des Schieberegisters ausgelesen, das heißt, nach dem Auslesen des ersten Pixels der Zeile werden die Ladungen der einzelnen Pixel zum Ausgabeverstärker hin auf das Nachbarpixel verschoben, bis die komplette Zeile ausgelesen ist. Danach wird die Ladung aller verbliebenen Pixel eine Zeile nach unten verschoben und die nächste Zeile kann ausgelesen werden.

Die Messwerte wurden mit den Programmen CRYALIS CCD [15] und CRYALIS RED [16] bearbeitet. Die hierbei erhaltenen Daten wurden mit Direkten Methoden mittels SHELXS [17] gelöst, es folgte eine Verfeinerung im Least Square-Verfahren gegen F_o^2 , durchgeführt mit dem Programm SHELXL [18]. Die Güte der Ergebnisse wurde daran beurteilt, ob das erhaltene Modell chemisch sinnvoll war, sowie anhand der Werte für die Zuverlässigkeitsfaktoren R_1 und wR_2 , des Flack-Parameters sowie der thermischen

Auslenkungsparameter. Mit dem Programm PLATON [19] wurde auf fehlende Symmetrie überprüft, die graphische Darstellung erfolgte mit DIAMOND [20].

Bei der Beschreibung der Kristallstruktur von ammoniakhaltigen Verbindungen ist es notwendig, die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen diskutieren zu können. Grundsätzlich zeigt sich diese einerseits in der räumlichen Ausrichtung der Bindung, das heißt im Winkel $\angle DHA$ (D = Donor, H = Wasserstoffatom, A = Akzeptor), und andererseits im Abstand $H\cdots A$. Je näher der Winkel $\angle DHA$ am Idealwert von 180° liegt, desto besser ist die Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar des Akzeptormoleküls. Für den Abstand gilt, dass die Wechselwirkung umso größer ist, je kleiner der Abstand im Verhältnis zur Summe der Van-der-Waals-Radien von Wasserstoffatom und Akzeptoratom ist [21].

Um dies graphisch zu verdeutlichen, wird die Abweichung des Winkels vom Idealwert gegen den Quotienten aus dem Abstand $H\cdots A$ und der Summe der Van-der-Waals-Radien aufgetragen. Abbildung 10 zeigt eine beispielhafte Darstellung eines solchen Diagramms.

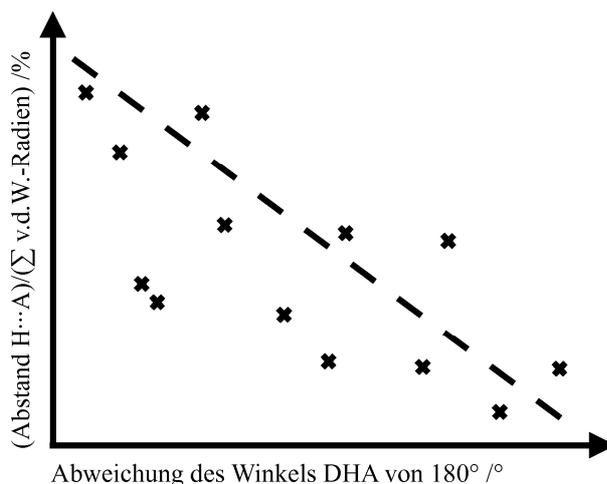


Abbildung 10: Beispiel für eine Auftragung der Verkürzung der $H\cdots A$ Abstände gegenüber den Summen der Van-der-Waals-Radien über der Abweichung des Winkels von 180° . Gestrichelte Linie deutet den Bereich an, in dem Wasserstoffbrückenbindungen erwartet werden.

Die stärksten Wasserstoffbrückenbindungen sind in einem solchen Diagramm links oben abgebildet, bei Winkeln nahe 180° und $H\cdots A$ Abständen, die sehr viel kleiner sind als die Summe der Van-der-Waals-Radien. Schwache Wasserstoffbrückenbindungen sind dagegen rechts unten angesiedelt, bei großen Abweichungen des Winkels von der Linearität und geringer Verkürzung der $H\cdots A$ Abstände gegenüber den Summen der Van-der-Waals-Radien.

2.2.2 Pulverdiffraktometrie

Ein Pulverdiffraktometer des Typs STOE STADI P (STOE & CIE GmbH, Darmstadt) wurde für die Untersuchung der Phasenreinheit von pulverförmigen Produkten und Edukten verwendet. Nicht oder nur mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben werden, gegebenenfalls im Mörser zerkleinert, auf die Klebefläche eines 2 cm langen Stückes transparenten Klebebands (Scotch Magic Tape, 3M) aufgestreut, sodass eine kreisförmige Fläche von etwa 5 mm Durchmesser gerade bedeckt ist. Dann wird das Klebeband so gefaltet, dass die mit dem Pulver bestreute Fläche komplett bedeckt ist. Die so präparierte Probe wird eventuell zugeschnitten und zentriert in den dafür vorgesehenen Flachbetträger eingespannt, wie aus Abbildung 11 ersichtlich wird.

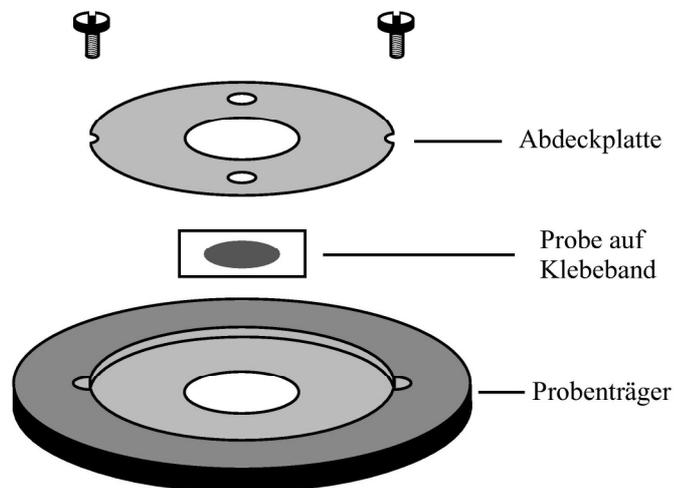


Abbildung 11: Probenträger für Pulverdiffraktometrie.

Ist aufgrund der Luft- oder Feuchtigkeitsempfindlichkeit die Verwendung eines Flachträgers nicht möglich, werden die Substanzen im Handschuhkasten fein gemörsert und in Markröhrchen abgefüllt (Durchmesser 0,3 mm, Wandstärke 0,01 mm). Der Aufbau des Diffraktometers ist in Abbildung 12 dargestellt.

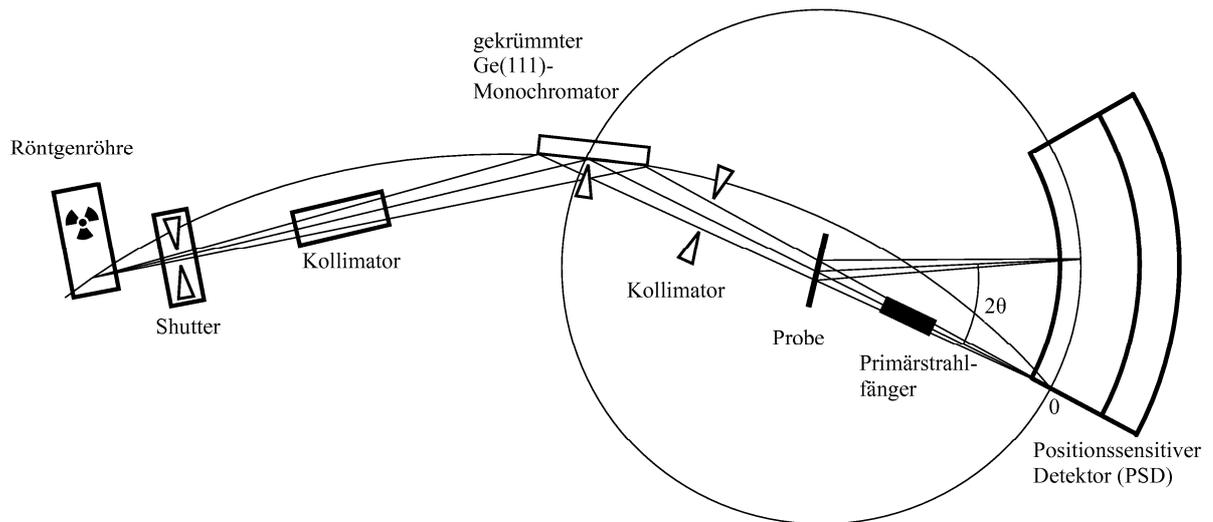


Abbildung 12: Schema eines Pulverdiffraktometers (nach STOE, Stadi P).

Beim Verlassen der Röntgenröhre passiert die Strahlung einen Shutter, wird durch einen Kollimator auf ein paralleles Strahlenbündel beschnitten und trifft auf einen Monochromator. Dieser besteht aus einem gebogenen Ge(111)-Einkristall und stellt sicher, dass nur die $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Linie ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) reflektiert wird. Nachdem durch einen weiteren Kollimator ein paralleler Strahlverlauf sichergestellt wurde, trifft die Röntgenstrahlung auf die Probe. Der Großteil der Strahlung passiert die Probe, ohne gestreut zu werden. Um den Detektor zu schützen, befindet sich nach der Probe im Strahlengang ein Primärstrahlfänger aus Blei, der seitlich mit Wolframblechen versehen ist und die Röntgenstrahlung komplett absorbiert. Der Probenträger wird ständig im Strahl gedreht; auf diese Weise erfüllen möglichst viele der räumlich zufällig angeordneten Kristalle die Reflexionsbedingungen. Die Lage und Intensität der Reflexe wird entweder mit einem Image Plate Detector (IPD) oder einem linearen Position Sensitive Detector (PSD) bestimmt und mit der Software WinXPOW [22] ausgewertet. Der Abgleich mit Diffraktogrammen bereits bekannter Phasen erfolgte mit Hilfe der ICDD-Datenbank (International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA).

2.2.3 Energiedispersive Röntgenstrahlanalyse

Zur Untersuchung der Zusammensetzung unbekannter Phasen bietet sich die energiedispersive Röntgenstrahlanalyse (energy dispersive X-ray analysis EDX) als schnelle und einfach durchzuführende Methode an. Verwendet wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) mit Niedervakuumsteuerung (JSM-5900LV, JOEL). Mit dem Mikroskop wurden auf der Oberfläche der Probe mehrere repräsentative Stellen angefahren. Dann wurden mit dem Elektronenstrahl, der im REM-Modus zur Bilderzeugung dient, die Atome der Probe zur Röntgenfluoreszenz angeregt. Dies geschieht, indem durch den Elektronenstrahl ein kernnahes Elektron aus seiner Schale geschlagen wird. Da dies einen Zustand hoher energetischer Anregung darstellt, wird diese Lücke schnell von einem Elektron einer höheren Schale geschlossen. Die Energiedifferenz dieser beiden Schalen wird in Form charakteristischer Röntgenstrahlung frei. Die Identifizierung der einzelnen Elemente erfolgt über die Auswertung der Energie und Intensität der emittierten Röntgenstrahlung.

2.2.4 Dampfdruckbestimmungen mit dem Tensieudiometer

2.2.4.1 Allgemeines zum Tensieudiometer

Bei einem Tensieudiometer handelt es sich um eine Apparatur, mit der sowohl das Volumen eines Gases bestimmt werden kann, welches einem definierten System entzogen wird, als auch der Druck bei dem dies geschieht. Es eignet sich zur Untersuchung von Dampfdrücken über Lösungen und Feststoffen sowie zum kontrollierten Auf- und Abbau von Addukten, wie beispielsweise den Ammoniakaten. Außerdem lässt sich damit der Gleichgewichtsdampfdruck über einer Flüssigkeit oder einem Feststoff in Abhängigkeit von deren Temperatur bestimmen. Abbildung 13 zeigt den Aufbau eines Tensieudiometers [23-27].

2.2.4.2 Druckmessung

Zentraler Bestandteil des Tensieudiometers sind die Druckmessgeräte. Kann der Dampfdruck nicht genau bestimmt werden, ist keine verlässliche Bestimmung von Zusammensetzungen möglich. Daher sind Sensoren nötig, die für das verwendete Gas geeignet sind und über eine hinreichende Genauigkeit verfügen. Dies ist für den hier relevanten Bereich, der sich über sechs Größenordnungen von einem bar absolut bis

$1 \cdot 10^{-3}$ mbar erstreckt, nicht für einen einzigen Sensor erfüllt. Es werden daher zwei Sensoren verwendet, die für unterschiedliche Druckbereiche geeignet sind. Für den Betrieb wird ein Pirani-Sensor (Thyracont VS52MA4) für den Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis 1 mbar und ein Piezo-Sensor (Thyracont VSC42MA4) für den Bereich von 1 bis 1000 mbar verwendet. Ein Vakuumanzeigergerät (Thyracont VD9, Typ 2) schaltet beim Wechsel der Messbereiche automatisch zwischen den beiden Sensoren um. Die Genauigkeit des Pirani-Sensors ist bereichsabhängig, der Fehler liegt zwischen 10 und $1 \cdot 10^{-2}$ mbar bei kleiner 10 % des Messwerts und unter $1 \cdot 10^{-2}$ mbar bei einem Faktor > 2 . Für den Piezo-Sensor wird ein Fehler von $\pm 0,4$ % des Skalenendwerts von 1400 mbar angegeben, also $\pm 5,6$ mbar. Zur Überprüfung dieser Sensoren wurden sie parallel mit einem Baratron passenden Messbereichs an die Anlage angeschlossen. Baratrons sind nicht nur gasartunabhängige Drucksensoren, sie zeichnen sich auch durch eine höhere Messgenauigkeit aus als Piezo- und Pirani-Sensoren. Die verwendeten Sensoren, MKS 622B 1 mbar und MKS 622B 1000 mbar) weisen einen Fehler von lediglich 0,50 % beziehungsweise 0,25 % des Messwerts auf. Im Parallelbetrieb konnten jedoch nur geringe Abweichungen zwischen den Messwerten festgestellt werden, die der Pirani- beziehungsweise der Piezo-Sensoren und die Baratron-Sensoren ausgaben. Es kann daher angenommen werden, dass die Genauigkeit des Pirani- und Piezo-Sensors größer ist als die angegebene.

2.2.4.3 Messmethoden mit dem Tensieudiometer

Möglich sind isotherme und bare Messungen [23, 27]. Isotherme Messungen dienen zur Untersuchung der stabilen Ammoniakate bei einer bestimmten Temperatur. In Abbildung 14 ist eine schematische Übersicht über die Arbeitsvorgänge (a-h) bei einer isothermen Messung dargestellt. Sie werden vorgenommen, indem eine Substanz, die Ammoniakate bildet, in den ausgeheizten Reaktionskolben 4C eingewogen wird. Nachdem das System komplett evakuiert ist, lässt man Ammoniak in den Kolben 1 einströmen, bis der benötigte Druck erreicht ist (a). Das Innenvolumen des Hahnes A ist für die Berechnung der Stoffmenge zum Volumen des Kolbens zu addieren. Nach dem Schließen des Hahnes A wird die Apparatur erneut evakuiert (b). Alles Ammoniak ist anschließend mit flüssigem Stickstoff in den Reaktionskolben 4C einzukondensieren, bis im System nur noch ein Restdruck von 10^{-2} bis 10^{-3} mbar herrscht (c-d). Die Kühlung des Reaktionsgefäßes wird danach durch das thermostatisierte Kühlbad ersetzt, welches zweckmäßigerweise schon auf die gewünschte Temperatur abgekühlt wurde. Der Innendruck der Apparatur ist dabei über die Drucksensoren zu überwachen. Die Hähne B, C und D sind geöffnet, A, E und G geschlossen. Wenn der

Austausch der Kühlbäder nicht zügig vonstatten geht, muss das Reaktionsgefäß wieder mit flüssigem Stickstoff zwischengekühlt werden. Nachdem die Temperatur in dem Reaktionsgefäß eingestellt ist, sollte die Bildung des Ammoniakats abgewartet werden (e). Die Reaktionsdauer ist von Substanz zu Substanz unterschiedlich, bedingt durch die niedrigen Temperaturen und die oft geringen Löslichkeiten in flüssigem Ammoniak. Um eine vollständige Reaktion zu gewährleisten, sollte mindestens zwölf Stunden gewartet werden, bevor man mit dem Abbau beginnt. Wenn angenommen werden kann, dass die Reaktion abgeschlossen ist und der Druck konstant bleibt, wird der Hahn E/E' geöffnet und Ammoniakgas in die Gasmaus 6/6' expandiert (f). Wenn der Druck wieder einen konstanten Wert angenommen hat, wird der Hahn E/E' geschlossen und die Gasmaus durch den Hahn F evakuiert (g). Der Wert des Drucks, bei dem evakuiert wird, wird notiert. Daraus berechnet sich die entnommene Stoffmenge. Danach wird F wieder geschlossen und erneut über E/E' expandiert (Wiederholung der Schritte f-h). Niemals dürfen beide Hähne gleichzeitig geöffnet werden.

Über das ideale Gasgesetz kann aus dem Volumen und dem gemessenen Druck die Stoffmenge des einkondensierten Ammoniaks bestimmt werden. Diese Stoffmenge, dividiert durch die Stoffmenge der Substanz wird gegen den gemessenen Ammoniak-Dampfdruck aufgetragen. Jeder weitere Messpunkt entsteht durch die Auftragung der Differenz zwischen der ursprünglichen und bereits entnommenen Stoffmenge gegen den jeweiligen Druck. Für große Verdünnung erwartet man einen Druck, der sich nicht oder nur kaum von dem dem Dampfdruck reinen Ammoniaks unterscheidet. Je mehr Ammoniak dem System entzogen wird, desto stärker fällt der Druck – so lange bis keine flüssige Phase mehr vorhanden ist und der Dampfdruck dem des Bodenkörpers entspricht. Eine Abbaustufe des Ammoniakates ist erreicht. Im weiteren Abbau bleibt der Druck so lange konstant, bis das Ammoniakat mit dem höchsten molaren Anteil an Ammoniak komplett zersetzt ist. Die Zusammensetzung des Ammoniakats lässt sich am Molverhältnis der Zersetzungskante ablesen, das heißt der letzten Messung bei konstantem Druck. Falls vorhanden, folgen die niedrigeren Ammoniakate in Form weiterer Stufen, so lange bis alles Ammoniak aus dem System entfernt worden ist. Am Ende bleibt das reine Edukt zurück. Analog lassen sich Ammoniakate bestimmter Zusammensetzung herstellen, indem man definierte Mengen Ammoniak zusetzt.

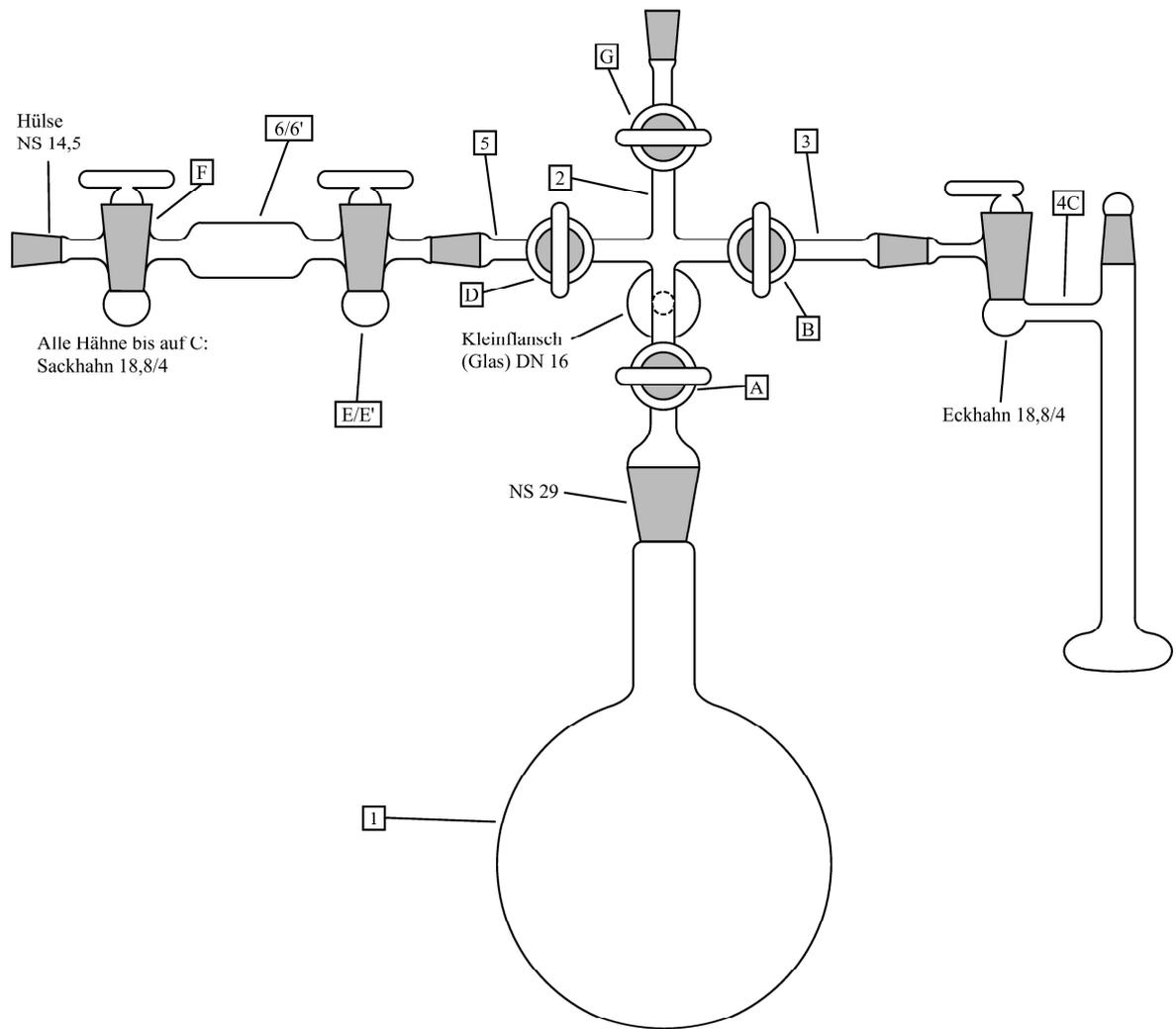


Abbildung 13: Aufbau des Tensiediometers. Hähne sind mit Buchstaben gekennzeichnet, Volumina mit Zahlen. 1: Großer Kolben für die Aufnahme von gasförmigem Ammoniak vor Beginn der Messung. 2: Zentrales Kreuz, an dem das Reaktionsgefäß, die Gasausa, der Ammoniak einlass und die Drucksensoren angeschlossen sind (Drucksensoren sitzen am KF DN 16, sind aber der Übersicht halber nicht abgebildet). 3: Anschlu2stück zum Reaktionsgefäß. 4C: Kombiniertes Volumen des Reaktionsgefäßes (Hahn und Gefäß). 5: Anschlu2stück zur Gasausa. 6/6': Gasausa (zwei verschiedene Größen). Geeignete Drucksensoren werden über den Kleinflansch DN 16 angeschlossen, der in dieser Abbildung nach hinten ragt.

Der isochore Abbau wird durchgeführt, indem man ein Edukt mit Ammoniak zur Reaktion bringt und Ammoniak entfernt bis man auf eine Stufe stößt, d. h. bis man sich sicher sein kann, dass nur noch Bodenkörper vorhanden ist. Man erhöht dann schrittweise die Temperatur und wartet jeweils den Gleichgewichtsdampfdruck ab. Erhöht sich der Druck nicht weiter, wird der Druck notiert und die Temperatur wieder um einen Schritt erhöht. Wird der Druck gegen die Temperatur aufgetragen, so erhält man eine graphische Entsprechung der

Zersetzungstemperatur. Oberhalb der Zersetzungstemperatur bleibt der Druck konstant. Für die Abschätzung der freigesetzten Stoffmenge an Ammoniak ist es für isochore Messungen notwendig, das komplette Innenvolumen der Apparatur zu kennen, inklusive des Rührfisches und dem Volumen des eingesetzten Feststoffes.

Die Informationen, die man aus dem isochoren Abbau erhält, sind ähnlich denen, die man aus der Thermogravimetrie oder der Differentialthermoanalyse gewinnen kann. Üblicherweise sind derartige Messgeräte aber für Messungen ab Zimmertemperatur ausgelegt. Zudem ist es schwierig, ein thermolabiles und feuchtigkeitsempfindliches Ammoniakat Reaktionsgefäß auf das Messgerät zu transferieren, ohne die Kühlkette zu unterbrechen oder Luftkontakt herzustellen. Selbst wenn eine gekühlte Messung möglich ist, wäre es wohl nötig, die Ammoniakate in der entsprechenden Apparatur herzustellen, wofür es zusätzlich erforderlich wäre, dass das Messgerät beständig gegen Reaktivgase wie Ammoniak ist. Der Aufbau eines Tensieudiometers ist dagegen mit im Labor verfügbarer Ausrüstung und wenigen für diesen Zweck angefertigten Bauteilen möglich.

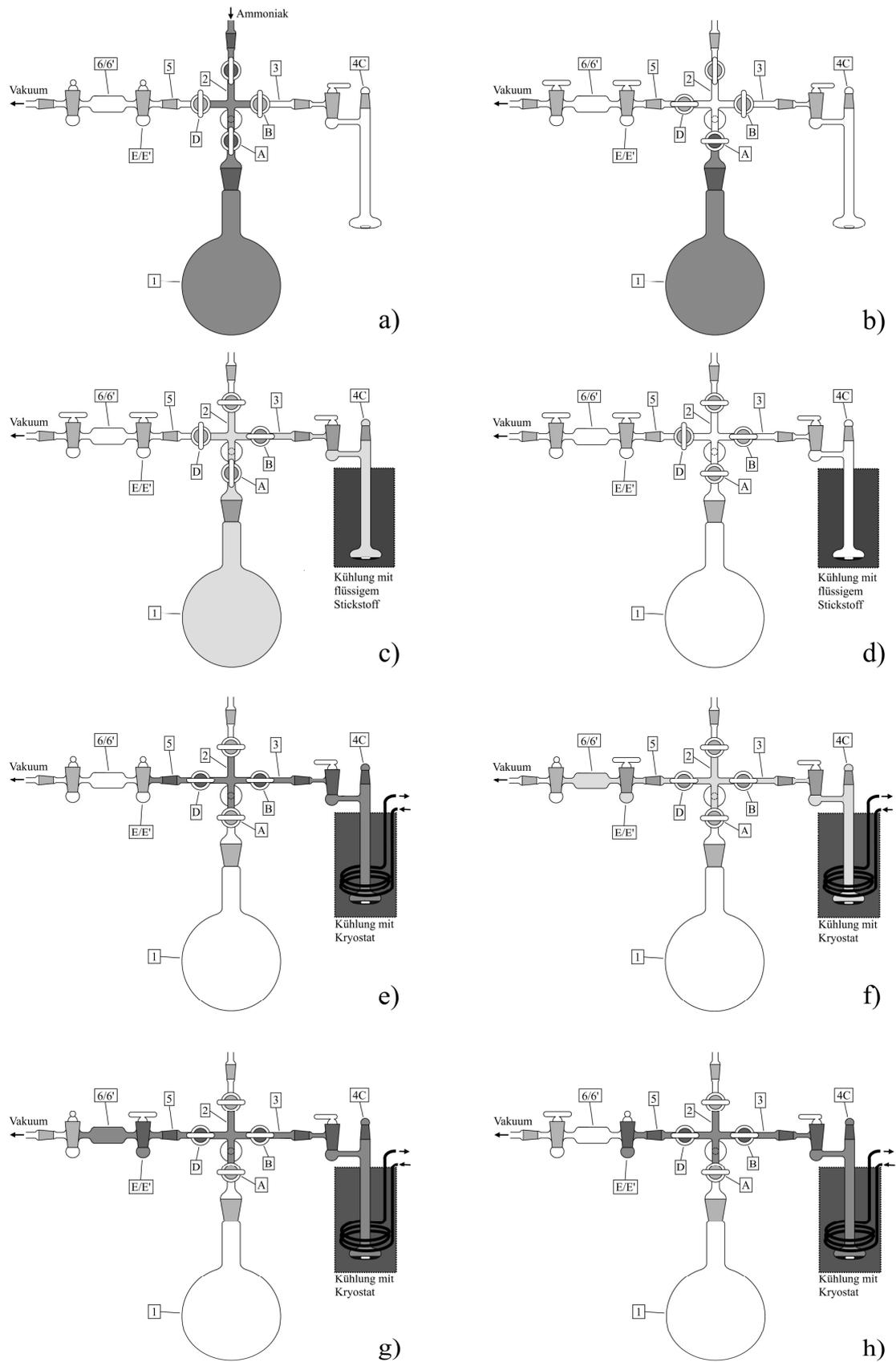


Abbildung 14: Schematischer Ablauf der Messung des Ammoniak-Gleichgewichtsdampfdrucks während des isothermen Abbaus eines Ammoniakats.

2.2.5 Infrarot- und Ramanspektroskopie

2.2.5.1 Probenpräparation

Die Präparation luft- und wasserempfindlicher Proben für die Infrarot- und Ramanspektroskopie kann mitunter mehrere Versuche mit verschiedenen Techniken erfordern. Wenig empfindliche Substanzen sind am besten zügig an Luft auf einer ATR-Zelle (Attenuated Total Reflection) zu vermessen, bei der die Substanz auf eine Diamantplatte aufgetragen und mit einem Stempel verdichtet wird [28]. Ist dies aufgrund schneller Zersetzung nicht möglich, so bietet sich eine Probenpräparation in getrockneten Alkalimetallhalogeniden an. Häufig wird dazu Kaliumbromid verwendet, das dazu dient, die zu vermessende Substanz luftdicht, aber dennoch transparent für Infrarotlicht zu umschließen. Dazu werden wenige Milligramm der Substanz mit etwa 300 mg trockenen Kaliumbromids innig verrieben und in einem dafür geeigneten evakuierbaren Presswerkzeug bei einem Druck, der etwa 10 t entspricht, für mehrere Minuten zu einem transparenten Pressling verdichtet. Dieser Pressling kann dann an Luft gehandhabt werden, wenn die Luftfeuchtigkeit nicht zu hoch ist und er nicht mit bloßen Händen angefasst wird [29-32].

Eine andere Möglichkeit ist die Verreibung der Substanz mit Nujol, einem Paraffinöl. Nujol ist von Haus aus sehr hydrophob und kann mit Alkalimetallen vollständig von Wasser befreit werden. Für die Probenpräparation wird eine kleine Spatelspitze der zu untersuchenden Substanz zusammen mit einem Tropfen Nujol zwischen zwei dafür vorgesehenen KBr- oder NaCl-Platten verrieben, bis sich das Gemisch als transparenter Film zwischen den beiden Platten verteilt hat. Wird der Film nicht transparent, war die Substanzmenge zu groß oder die Nujolmenge zu gering. Harte Substanzen müssen vor der Verreibung fein gemörsert werden, um die Platten nicht zu beschädigen. Des Weiteren ist darauf zu achten, dass die Platten über die Messung des Infrarotspektrums hinaus nicht der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt werden, da diese dadurch trüb werden können. Nach der Messung sind die Platten mit niedrigsiedendem Petrolether oder einem anderen unpolaren Lösemittel zu reinigen und in einem Exsikkator über geeignetem Trockenmittel zu lagern [29-32].

2.2.5.2 Messung

IR-Messungen von Presslingen oder Pulvern wurden auf einem *Thermo Scientific Nicolet 380 FT-IR* mit SmartOrbit ATR beziehungsweise einem *Varian 670 IR FT-IR Spectrometer* mit PIKE Technologies GladiATR durchgeführt. Für die Messung von Ramanspektren wurde

ein Bruker VERTEX 80 MultiRAM mit Nd:YAG Laser (1064 nm) der Arbeitsgruppe Kornath (LMU) verwendet.

2.2.6 NMR-Spektroskopie

2.2.6.1 Probenpräparation

Messungen von NMR-Spektren in flüssigem Ammoniak sind zwar präparativ anspruchsvoller als Messungen in herkömmlichen Lösungsmitteln, aber mit geeigneten Mitteln durchaus durchführbar. Hierbei gibt es verschiedene Vorgehensweisen.

Zum einen können Edukte in einem Hochdruck-NMR-Rohr vorgelegt werden, in welches danach unter Kühlung flüssiges Ammoniak einkondensiert wird. Nach dem Aufkondensieren kann das Rohr auf Zimmertemperatur gebracht werden. Die verwendeten Rohre widerstehen einem Innendruck von bis zu 13,78 bar ohne Probleme, sodass flüssiges Ammoniak unter Eigendruck gehandhabt werden kann (Wilmad LabGlas, 522-PV-7, 500 MHz Rating, 5 mm Durchmesser, 17,8 cm Länge, 1,40 mm Wandstärke). Ein Abkühlen des kompletten Rohres ist nicht ratsam, da der Teflonverschluss sich dabei zusammenzieht und das Rohr dadurch undicht wird.

Zum anderen besteht die Möglichkeit, bereits bestehende Lösungen in Ammoniak in ein NMR-Rohr umzufüllen, welches unter Vakuum zugeschmolzen wird. Der Vorteil hierbei ist, dass eine Lösung untersucht werden kann, wie sie im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper vorliegt. Bis sich dieses Gleichgewicht in einem Druckrohr einstellt, kann zum Teil beträchtliche Zeit vergehen. Der Nachteil ist in der aufwändigeren Präparation zu sehen, da das Rohr unter Vakuum so zugeschmolzen werden muss, dass es dem Dampfdruck des Ammoniaks standhält, falls das Rohr erwärmt wird. In der Regel werden solche Rohre jedoch auch bei tiefen Temperaturen gelagert und vermessen, eine Erwärmung tritt also nur dann ein, wenn der Transfer des gekühlten Rohres in das vorgekühlte Spektrometer nicht zügig vonstatten geht. Dies ist nicht nur aus Sicherheitsgründen zu meiden, sondern auch weil thermisch nicht stabile Spezies zerfallen und nicht mehr für die Messung vorliegen. Abbildung 15 zeigt schematisch das Umfüllen einer Lösung in flüssigem Ammoniak unter Kühlung. Die im Trockenschrank gelagerte und durch einseitiges Einführen in das Schlenkrohr großzügig mit Argon gespülte Teflonkapillare wird im Gegenstrom in das Septum (Suba-Seal, Aldrich) des Abfülladapters eingeführt. Sowohl Schlenkrohr als auch

NMR-Rohr und Teflon-Kapillare müssen dabei mit Trockeneis oder Isopropanol-Trockeneismischung gekühlt werden. Danach wird die Kapillare in das Schlenkrohr bis unter den Flüssigkeitsspiegel geschoben und auf der Seite des Abfülladapters durch geringfügiges Evakuieren (kurzes Drehen am Vakuümhahn) ein Druckgradient erzeugt. Ist der gewünschte Füllstand des NMR-Rohrs erreicht, zieht man die Kapillare wieder über den Flüssigkeitsspiegel des Schlenkrohres. Befindet sich zu viel Flüssigkeit im NMR-Rohr, so kann diese entweder zurückkanüliert werden, oder die Flüssigkeit wird durch Argonüberdruck aus dem freien Ende der Kapillare in das Digestorium gedrückt. Nach dem Umfüllen wird das Ammoniak mit flüssigem Stickstoff eingefroren und das Argon abgezogen. Dann wird am statischen Vakuum das NMR-Rohr unterhalb des Schliffs abgeschmolzen und sorgfältig getempert. Bis zur Messung wird es weiter bei -40 °C in der Tiefkühltruhe gelagert. Gegebenenfalls kann für beide Präparationsmethoden vor Beginn eine Lock-Kapillare mit einem geeigneten Medium in das NMR-Rohr gegeben werden. Für die Messung von ^9Be beispielsweise wurde eine Lockkapillare verwendet, die eine Lösung von BeSO_4 in D_2O mit einer Konzentration von $0,43\text{ mol/L}$ enthielt. Diese Lösung wurde in eine durch das Ausziehen eines Glasrohres hergestellte Kapillare (Borosilikat 3.3, Durchmesser circa $0,3$ bis $0,5\text{ mm}$) gezogen und die Enden der Kapillare verschmolzen. Die Länge der Kapillare beträgt etwa 5 cm .

2.2.6.2 Messung

^9Be - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden auf einem *Bruker Avance 400* und einem *Bruker Avance III 400* NMR-Spektrometer gemessen, und ^{17}O -NMR-Spektren auf einem *Bruker Avance 400* NMR-Spektrometer.

Temperaturabhängige ^9Be -NMR-Spektren wurden auf einem *Bruker AMX 400* NMR aufgenommen. Für die ^9Be -NMR-Spektroskopie wurde als externer Standard eine Lösung von BeSO_4 in D_2O mit einer Konzentration von $0,43\text{ mol/L}$ verwendet, die Messung fand bei 56 MHz statt. Beryllium ist ein Reinelement, es besteht zu 100% aus dem Isotop ^9Be . Es hat einen Kernspin von $3/2$, das Quadrupolmoment beträgt $52,9(4)\text{ mb}$ [33].

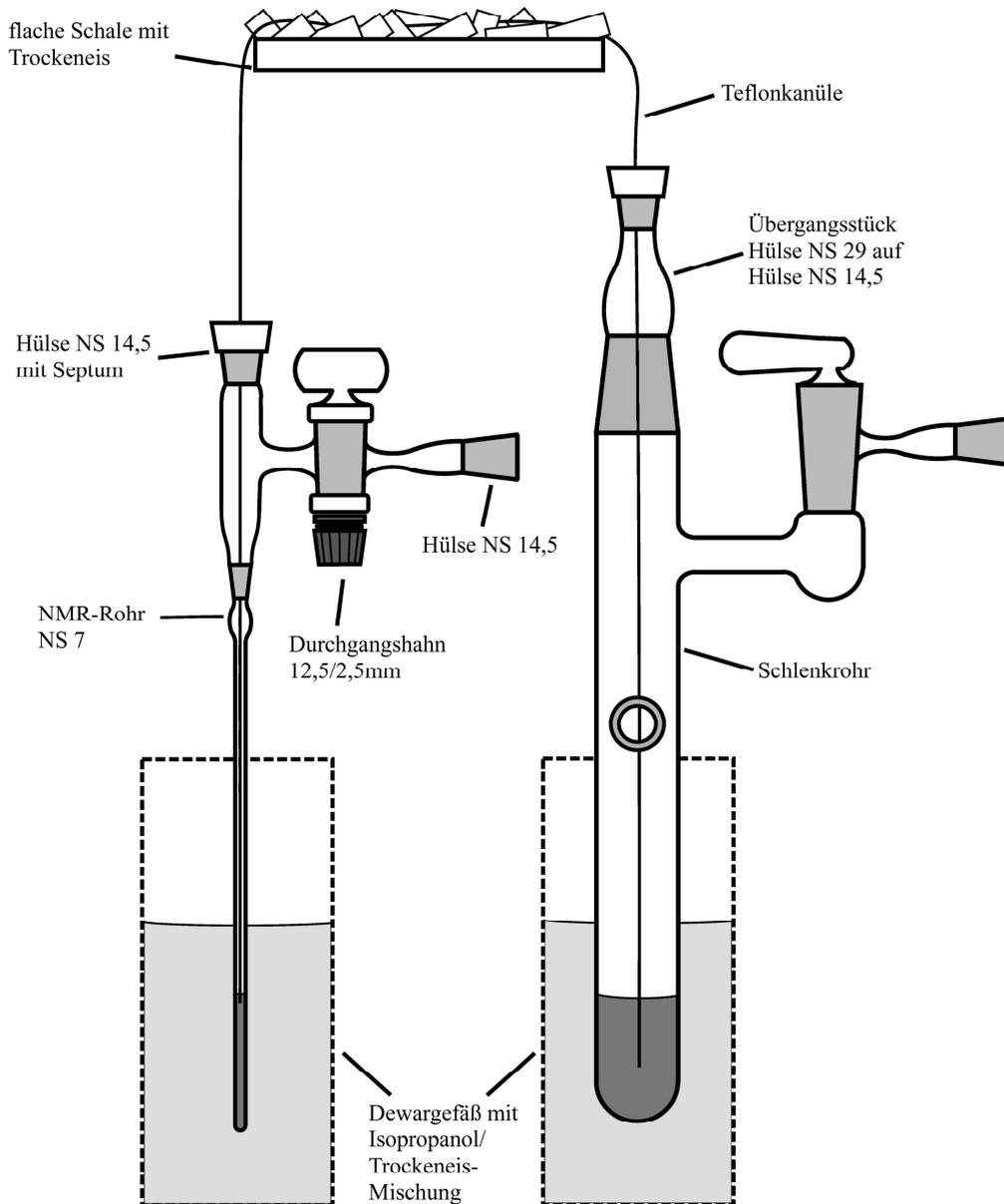


Abbildung 15: Apparatur zum Umfüllen von Lösungen in flüssigem Ammoniak in NMR-Rohre.

Ist die Umgebung des Berylliumatoms symmetrisch, so erhält man scharfe Signale. Der Bereich der chemischen Verschiebung von ^9Be ist relativ schmal, seine Empfindlichkeit um etwa zwei Größenordnungen höher als die von ^{13}C . Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung von ^9Be wurden NMR-Experimente bei verschiedenen Temperaturen mit dem sehr gut in flüssigem Ammoniak löslichen $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Dabei war in Lösung lediglich ein Signal bei 2,4 ppm zu beobachten, welches von dem $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kation stammt. Die Messungen wurden in einem Temperaturfenster von 201 bis 236 K in Schritten von 5 K sowie bei

Zimmertemperatur durchgeführt. Es zeigte sich eine Tieffeldverschiebung von 0,02 ppm pro 5 K Temperaturanstieg.

^{19}F -Spektroskopie wurde mit CFCl_3 als externem Standard bei 377 MHz durchgeführt, ^{17}O mit D_2O bei 54 MHz. Die Kühleinheiten wurden mit 4 % Methanol in Methanol- d_4 kalibriert.

2.2.7 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Labor der Technischen Universität München durchgeführt.

3 Reaktionen von Fluoridionenakzeptoren

3.1 Fluoridionenakzeptoren in flüssigem Ammoniak

Ein mögliches Konzept zur Synthese neuer Fluorverbindungen in Lösemittel flüssiges Ammoniak ist die Abstraktion von Fluoridionen. Hierfür ist es notwendig, geeignete Fluoridionenakzeptoren einzusetzen. Starke Lewis-Säuren, wie AsF_5 , SbF_5 oder TaF_5 , werden üblicherweise für derartige Reaktionen in flüssigem Fluorwasserstoff eingesetzt. Diese sind aber für Reaktionen mit flüssigem Ammoniak als Lösemittel nicht tauglich, da sie in diesem nicht stabil sind. AsF_5 und SbF_5 zersetzen sich unter Bildung orangefarbener Pulver [34], $\text{Sr}(\text{TaF}_6) \cdot 3\text{HF}$ reagiert mit flüssigem Ammoniak zu einem Amminkomplex (*vide infra*).

Aufgrund dieser Tatsachen war es deshalb notwendig, alternative Fluoridionenakzeptoren für Reaktionen in flüssigem Ammoniak zu entwickeln. Da es sich bei F^- um ein sehr hartes Ion im Sinne des HSAB-Konzepts handelt [35], war die Überlegung, ein vergleichbar hartes Gegenion zu verwenden. Aufgrund seines geringen Ionenradius und seiner zweifach positiven Ladung stellt das Berylliumion das härteste Kation dar.

Beryllium ist mit einem Anteil an der Erdkruste von 5,3 ppm und einem Anteil an der gesamten Erde von 46(5) ppb ein relativ seltenes Element [36, 37]. Hauptsächlich kommt es in den Verbindungen Beryll $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ und Bertrandit $\text{Be}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ vor [5]. In der Technik wird metallisches Beryllium hauptsächlich für Spezialanwendungen benutzt, beispielsweise aufgrund seiner geringen Dichte und hohen Steifigkeit als Konstruktionsmaterial in der Luft- und Raumfahrt. Als leichtestes mechanisch und chemisch stabiles Element wird es als Material für die Herstellung von Linsen für Röntgenstrahlung und Austrittsfenster in Röntgenröhren verwendet. Im Vergleich zu Beryllium hat Aluminium bereits eine siebzehnfach höhere Absorption für Röntgenstrahlung [5]. In Legierungen mit Kupfer verleiht es diesen wesentlich höhere Härte und Elastizität bei nahezu gleichbleibender elektrischer Leitfähigkeit, was diese Berylliumbronzen zu hervorragenden Materialien für Steckverbindungen, Kontaktfedern und dergleichen macht. In der Kerntechnik wird Beryllium zusammen mit Alphastrahlern hoher Aktivität als einfach zu handhabende Neutronenquelle eingesetzt, ebenso eignet es sich für den Einsatz in Kernreaktoren als Neutronenreflektor.

Die Chemie des Berylliums dagegen ist wenig erforscht. Dies lässt sich auch auf die vermutlich hohe Toxizität von Beryllium und seinen Verbindungen zurückführen, wodurch es

mit zum Teil hohen Latenzzeiten zu Schädigungen kommen kann [38]. Studien neueren Datums lassen den Schluss zu, dass für die „Toxizität“ von Berylliumverbindungen allergische Reaktionen in Betracht gezogen werden müssen. Demnach ist die genetische Disposition ein entscheidender Faktor bei der Entstehung des Krankheitsbildes Berylliose, sowohl in ihrer akuten als auch in ihrer chronischen Form [39-41]. Obwohl über die Berylliumspezies, die für die Immunantwort maßgeblich ist, bislang wenig bekannt ist, konnte gezeigt werden, dass alleinig die Inhalation von Aerosolen und berylliumhaltigen Stäuben eine akute und/oder chronische Berylliose auslösen kann [41].

Mit geeigneten Arbeitsmethoden und gegebenenfalls entsprechender Schutzausrüstung ist der Umgang mit Beryllium und seinen Verbindungen jedoch gefahrlos möglich. So geht die Hauptgefahr von lungengängigen Partikeln und Aerosolen aus, die vermieden werden können, indem man in Lösungen, unter dem Digestorium, in geschlossenen Apparaturen oder im Handschuhkasten arbeitet. Eine zusätzliche Schutzmaßnahme stellen Partikelfiltermasken der Klasse 3 (FFP3) dar.

Im Tierversuch erwies sich Beryllium nicht als nicht reizend für Haut und Augen. Auch ist es kein Hautallergen, und zeigt keine akute Toxizität bei oraler Aufnahme [42]. Ob Beryllium und seine Verbindungen kanzerogen sind, ist derzeit Gegenstand der Forschung [42, 43]. Aus Sicherheitsgründen ist es daher sinnvoll, mit persönlicher Schutzausrüstung bestehend aus Schutzbrille, Laborkittel und Handschuhen zu arbeiten, um den Hautkontakt zu vermeiden. Hält man diese Vorsichtsmaßnahmen ein, so erschließt sich eine reichhaltige Chemie, von der bisher hauptsächlich die wässrigen Systeme untersucht worden sind. Die hier vorgestellten Verbindungen sind bei Versuchen mit flüssigem Ammoniak entstanden.

Beim Berylliumkation Be^{2+} handelt es sich aufgrund des geringen Ionenradius um das am stärksten polarisierend wirkende Ion. Nach dem HSAB-Konzept ist es ein extrem hartes Teilchen, das bevorzugt mit anderen harten Teilchen wie dem Fluoridanion reagiert [35]. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass Berylliumfluorid gemäß dem HSAB-Konzept in flüssigem Ammoniak als Fluoridionenakzeptor fungiert [44]. Durch Zugabe von Berylliumsalzen ist es also möglich, Fluoridionen von Übergangsmetall- und Actinoidfluoriden zu abstrahieren, was in der Folge zu Reaktionen dieser Fluoride mit dem Solvens Ammoniak führen kann. Dies eröffnet mögliche Syntheserouten um Amid-, Imid- oder sogar Nitridliganden in Fluoride einzuführen und dadurch gemischt anionische Verbindungen zu erzeugen.

Um alternative Fluoridionenakzeptoren zu finden, wurden erste Versuche mit SiF_4 und BF_3 durchgeführt. Diese zeigen, dass beide Verbindungen in flüssigem Ammoniak unzersetzt löslich sind und mit dem Solvens Komplexverbindungen bilden [45].

3.2 Darstellung und Charakterisierung von Diammindifluoridoberyllium(II) [$\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2$]

3.2.1 Darstellung von [$\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2$] (Verbindung 1)

In einem Schlenkrohr wurden 100 mg (1,23 mmol) BeF_2 , welches durch eine Behandlung mit elementarem Fluor bei 125 °C von Wasser- und Sauerstoffspuren befreit wurde, bei -78 °C mit etwa 10 mL flüssigem Ammoniak zur Reaktion gebracht. Ein Auflösen des Bodenkörpers konnte mit freiem Auge nicht bestimmt werden. Nach vier Wochen Lagerung bei -40 °C waren farblose Kristalle an der Gefäßwand zu erkennen. Einer dieser Kristalle wurde ausgewählt und röntgenographisch untersucht.

3.3 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 1

Aus der Einkristallröntgenuntersuchung ergibt sich eine Zusammensetzung der Substanz von $\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2$. Die Struktur wurde mittels Direkter Methoden in der Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst und gegen F^2 verfeinert. Die Positionen aller Nichtwasserstoffatome wurden aus Differenz-Fouriersynthesen erhalten und anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome isotrop mit Hilfe eines Reitermodells. Die asymmetrische Einheit beinhaltet die Atome Be(1), F(1), F(2), N(1) N(2) und die Wasserstoffatome H(1A), H(1B), H(1C), H(2A), H(2B) und H(2C). Alle Atome befinden sich auf der Wyckoff-Position $4e$ der Raumgruppe $P2_1/c$. Für weitere kristallographische Daten siehe Tabelle 1. Atomkoordinaten, isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich in Tabelle 39 und Tabelle 40 im Abschnitt 12.1.1.

Das Berylliumkation wird von zwei Fluoridionen und zwei Ammoniakmolekülen in der Form eines Bisphenoids koordiniert. Das dabei gebildete Molekül $\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2$ weist beinahe C_{2v} -Symmetrie auf (Abbildung 16). Vergleicht man die Bindungslängen, so fällt auf, dass diese für die Ammoniakmoleküle mit 1,759(1) Å für Be(1)–N(1) und 1,749(1) Å für

Be(1)–N(2) wesentlich länger sind als diejenigen für die Fluoridionen mit 1,531(1) Å für Be(1)–F(1) beziehungsweise 1,520(1) Å für Be(1)–F(2). Dies ist aufgrund der starken Coulomb-Wechselwirkung zwischen Fluoridanion und Berylliumkation zu erwarten. In der Tat ist der Be–F-Abstand einen ähnlichen Wert auf, wie man ihn in der Literatur für Tetrafluoridoberyllate mit 1,51(6) Å findet [46].

Tabelle 1: Kristallographische Daten von Verbindung 1.

Kristalldaten		Datensammlung	
Summenformel	H ₆ N ₂ BeF ₂	Gemessene Reflexe	12498
Formelmasse [g/mol]	81,08	Zahl der unabhängigen Reflexe	1232
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,15 × 0,1	R _{int} /R _σ	0,0253/0,0153
Kristallsystem	monoklin	((sinθ)/λ) _{max} , Å ⁻¹	0,762
Raumgruppe (Nr.)	P2 ₁ /c (14)	h	-7 bis +7
a [Å]	4,8815(2)	k	-7 bis +10
b [Å]	6,8528(3)	l	-15 bis +15
c [Å]	10,3690(5)		
β [°]	92,01(1)	Verfeinerung	
V [Å ³]	346, 65(3)	R1(F) (alle Daten)	0,0456
Z	4	wR2(F ²) (alle Daten)	0,1031
ρ _c [Mg/m ³]	1,554	Reflexe/Parameter/Restraints	1232/48/0
λ [Å]	0,71073	w = [σ ² (F _o ²) + (0,0067P ²)] ⁻¹	
Detektorabstand [mm]	50	Δρ _{max} [eÅ ⁻³]	0,312
T [K]	123(2)	Δρ _{min} [eÅ ⁻³]	-0,232
F (000) [e ⁻]	168	Flack-Parameter x	-
μ(MoKα), [cm ⁻¹]	0,173		

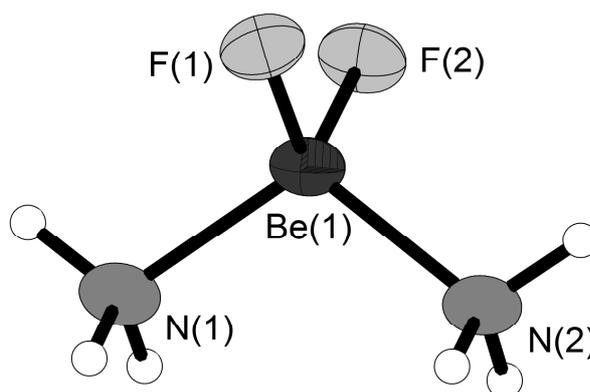


Abbildung 16: Darstellung eines Moleküls der Verbindung 1. Darstellung der thermischen Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K.

Bislang gab es noch keinen strukturell belegten Nachweis für eine Be–NH₃-Bindung, selbst die in Lehrbüchern diskutierte Spezies [Be(NH₃)₄]²⁺ ist bislang noch nicht durch Einkristallstrukturbestimmung charakterisiert worden (*vide infra*). Die Bindungswinkel sind nahezu tetraedrisch, was insofern überraschend ist, da für zwei benachbarte Fluoridliganden

eine starke Abstoßung erwartet wird. Der relativ kleine F–Be–F-Winkel von $110,95(7)^\circ$ ist demnach auf das stark ausgeprägte Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen, quantenchemische Rechnungen bestätigen den beobachteten Winkel [47]. Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst, Abbildung 17 zeigt eine Darstellung der Elementarzelle. Die einzelnen Moleküle sind untereinander *via* N–H···F-Wasserstoffbrückenbindung verbunden. Jedes Ammoniakmolekül fungiert dabei als Donor für eine lineare und zwei gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 18). Das Fluoridion F(1) ist von fünf Wasserstoffatomen und einem Berylliumatom in der Form eines trigonalen Prismas umgeben (Abbildung 19). Das Fluoridion F(2) wird von fünf Wasserstoffatomen und einem Berylliumatom oktaedrisch koordiniert (siehe Abbildung 20). Diese Wasserstoffbrückenbindungen bauen ein dreidimensionales ${}^3_0[\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2]$ -Netzwerk auf, bei dem jedes Molekül zu neun anderen verknüpft ist.

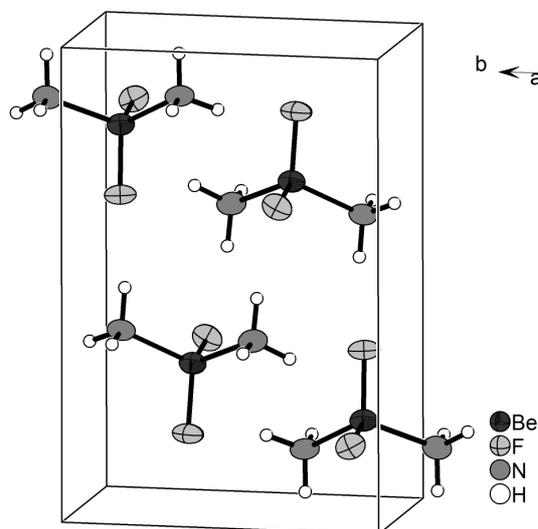


Abbildung 17: Elementarzelle der Verbindung **1**. Darstellung der thermischen Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K.

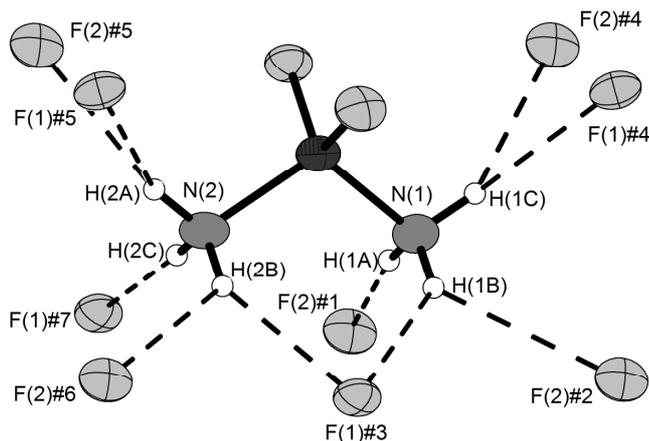


Abbildung 18: Koordinationssphäre der Ammoniakmoleküle N(1) und N(2) der Verbindung **1**. Wasserstoffbrückenbindungen sind als durchbrochene Linien dargestellt, thermische Auslenkungsparameter bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $x, -y+1/2, z+1/2$; #2) $-x, y+1/2, -z+3/2$; #3) $x-1, y, z$; #4) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; #5) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; #6) $-x, y-1/2, -z+3/2$; #7) $-x+1, -y, -z+2$.

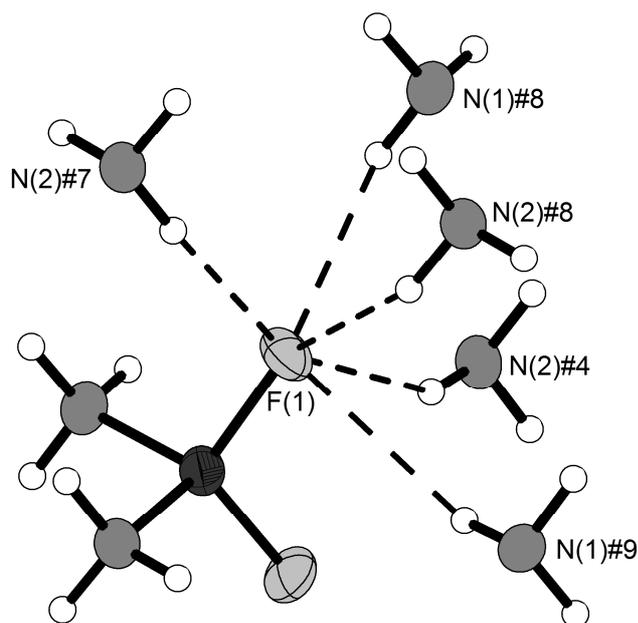


Abbildung 19: Koordinationssphäre von F(1) in der Verbindung **1**. Wasserstoffbrückenbindungen sind als durchbrochene Linien dargestellt, thermische Auslenkungsparameter bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #4) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; #7) $-x+1, -y, -z+2$; #8) $x+1, y, z$; #9) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$.

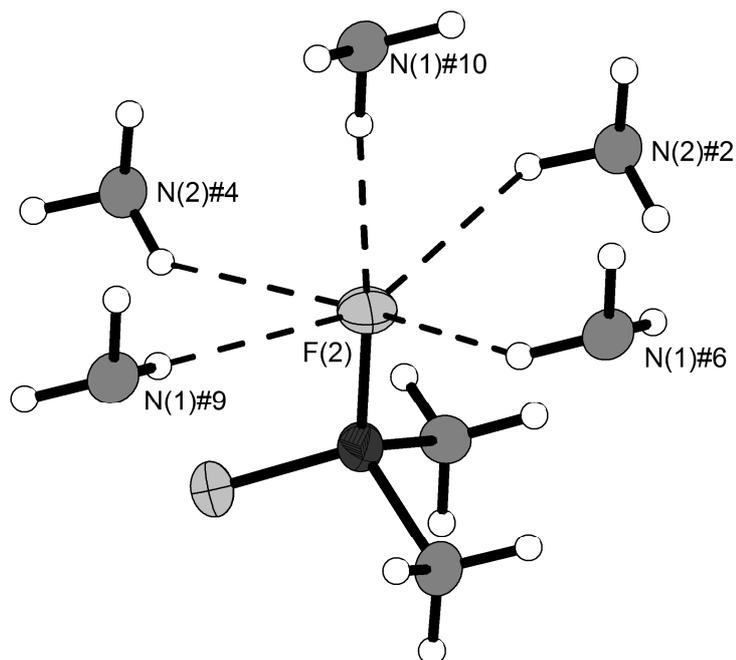


Abbildung 20: Koordinationssphäre des Fluoridions F(2) der Verbindung **1**. Wasserstoffbrückenbindungen sind als durchbrochene Linien dargestellt, thermische Auslenkungsparameter bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2) $-x, y+1/2, -z+3/2$; #4) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; #6) $-x, y-1/2, -z+3/2$; #9) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; #10) $x, -y+1/2, z-1/2$.

3.3.1 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **1**

Die stärksten Wasserstoffbrückenbindungen sind $N(1)-H(1A)\cdots F(2)\#1$ und $N(2)-H(2C)\cdots F(1)\#7$ mit 30 % Verkürzung gegenüber der Summe der Van-der-Waals-Radien und lediglich 8 beziehungsweise 7° Abweichung der Bindungswinkel von 180° (siehe Tabelle 2). Dabei handelt es sich um die einzigen Wasserstoffbrückenbindungen, die nicht gegabelt sind. Verglichen mit Wasserstoffbrückenbindungen in anderen Verbindungen wie $[Ag(NH_3)_3(\mu-NH_3)Ag(NH_3)_4]MF_6 \cdot 8(NH_3)$ ($M = Zr, Hf$) [2], $MF_4(NH_3)_4 \cdot NH_3$ ($M = Ce, Zr, Hf, U$) [48-50] und $[Ag(NH_3)_2]F \cdot 2NH_3$ [49] hat die Verbindung **1** wesentlich kürzere und daher stärkere $N-H\cdots F$ -Wasserstoffbrückenbindungen. Dies kann der extremen Härte des Beryllium(II)-Kations zugeschrieben werden, welche zu einer starken Polarisierung der $N-H$ -Bindungen führt. Im Allgemeinen kann man davon ausgehen, dass gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen schwächer sind als lineare. Die anhand der Struktur von Verbindung **1** ermittelten Werte bestätigen dies.

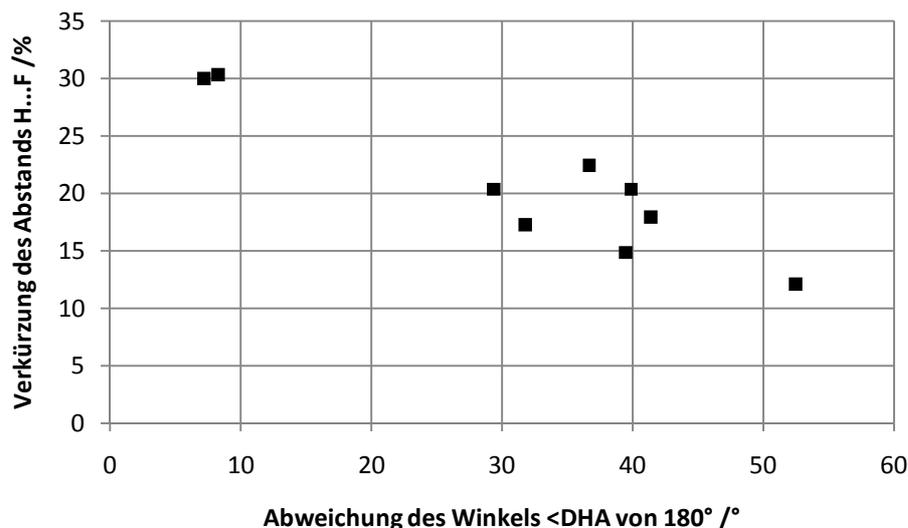


Abbildung 21: Auftragung der Verkürzung des Abstands H...F über der Abweichung des Winkels \sphericalangle DHA von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **1**. Da die Wasserstoffatome mit Hilfe eines Reitermodells lokalisiert wurden, können keine Fehlerbalken angegeben werden.

Tabelle 2: Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **1**, mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) x, -y+1/2, z+1/2; #2) -x, y+1/2, -z+3/2; #3) x-1, y, z; #4) -x+1, y+1/2, -z+3/2; #5) -x+1, y-1/2, -z+3/2; #6) -x, y-1/2, -z+3/2.

D-H...A [Å]	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	\sphericalangle DHA [°]
N(1)-H(1A)...F(2)#1	0,91	2,02	2,9197(8)	171,7
N(1)-H(1B)...F(2)#2	0,91	2,64	3,3070(9)	130,4
N(1)-H(1B)...F(1)#3	0,91	2,31	3,0632(9)	140,1
N(1)-H(1C)...F(2)#4	0,91	2,4	3,209(1)	148,2
N(1)-H(1C)...F(1)#4	0,91	2,47	3,224(1)	140,5
N(2)-H(2A)...F(1)#5	0,91	2,31	3,1303(9)	150,6
N(2)-H(2A)...F(2)#5	0,91	2,38	3,1244(9)	138,6
N(2)-H(2B)...F(1)#3	0,91	2,25	3,0261(9)	143,3
N(2)-H(2B)...F(2)#6	0,91	2,55	3,1849(9)	127,5

3.3.2 MAS-NMR-Spektroskopie an Verbindung **1**

Beryllium ist ein Reinelement, das zu 100 % aus dem Isotop ^9Be mit einem Kernspin von 3/2 und einem Quadrupolmoment von 52,88(38) mb besteht [33]. Das ^9Be -Signal der Verbindung **1** ist ein breites Singulett und weist eine Verschiebung von 1,8 ppm auf. In der Literatur wird für den $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Kern eine Verschiebung von 1,7 ppm angegeben, jedoch

existiert für diesen Komplex kein struktureller Nachweis, die Zuordnung dieses Signals ist also unklar [51, 52]. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man ein breites Singulett bei 2,97 ppm. Aus technischen Gründen war die Messung eines ^{19}F -NMR-Spektrum nicht möglich. Für die Verschiebung des ^9Be -Signals in Lösung für Komplexe der Zusammensetzung $[\text{BeF}_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}]^{(n-2)}$ sind Daten verfügbar, das Signal für $\text{BeF}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ liegt in einem Bereich von 0,17 bis 0,33 ppm [53].

3.3.3 NMR-Spektroskopie an Verbindung 1 in flüssigem

Ammoniak

Von der Arbeitsgruppe Grigor'ev wurde in der Vergangenheit über die Synthese eines Berylliumfluorid-Ammoniakats in flüssigem Ammoniak berichtet, für welches die Summenformel $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4][\text{BeF}_4]$ postuliert wurde [54]. Da es sich sowohl bei ^9Be als auch bei ^{19}F um NMR-aktive Kerne handelt, wurden entsprechende NMR-Spektren von Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen der Verbindung 1 in flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur aufgenommen.

Für das ^9Be -Spektrum der Verbindung erhält man dabei ein Triplett bei 1,5 ppm mit einer Kopplungskonstante $^1J_{\text{BeF}}$ von 35 Hz. Daraus geht hervor, dass an das Berylliumatom zwei Fluoratome gebunden sind (Abbildung 22). Quantenchemische Berechnungen ergeben eine Verschiebung von 1,4 ppm für PBE0/TZVP und 1,6 ppm für CCSD(T)/cc-pVTZ. Diese Werte stimmen in guter Näherung mit der gemessenen Verschiebung überein.

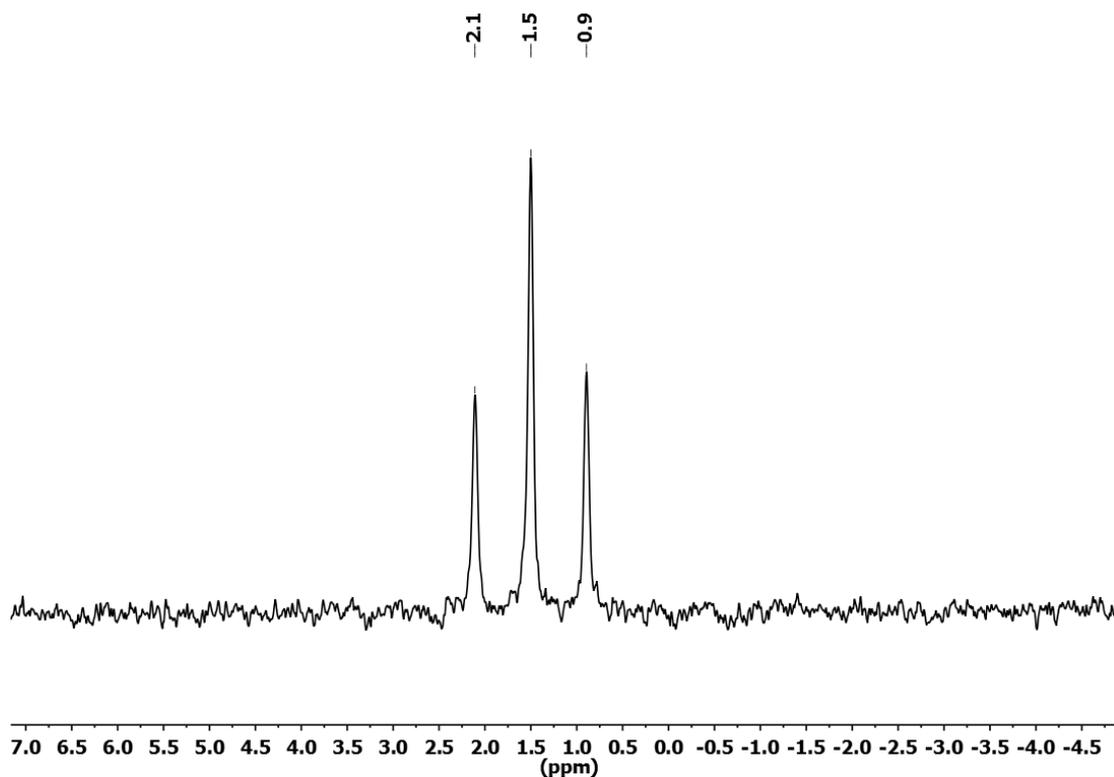


Abbildung 22: ^9Be -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, aus der die Kristalle der Verbindung **1** stammen, gemessen bei Zimmertemperatur.

Das ^{19}F -Spektrum zeigt ein Quartett bei $-164,5$ ppm (Abbildung 23), die Kopplungskonstante $^1J_{\text{FBe}}$ beträgt 34 Hz, sie stimmt mit der Kopplung aus dem ^9Be -NMR-Spektrum überein. Dieser Wert für die Kopplungskonstante ist mit Werten aus der Literatur vergleichbar [53]. Aus quantenchemische Rechnungen erhält man mit PBE0/TZVP eine chemische Verschiebung von -192 ppm. Mit CCSD(T)/cc-pVTZ erhält man mit -169 ppm einen Wert, der nahe am tatsächlich gemessenen liegt.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass das von BeF_2 in flüssigem Ammoniak gebildete Ammoniakat in molekularer Form als $[\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2]$ vorliegt. Für die ionische Form $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4][\text{BeF}_4]$ würde man zwei verschiedene ^9Be -Signale erwarten, die zudem andere Be-F-Kopplungen aufweisen würden (ein Singulett und ein Pentett).

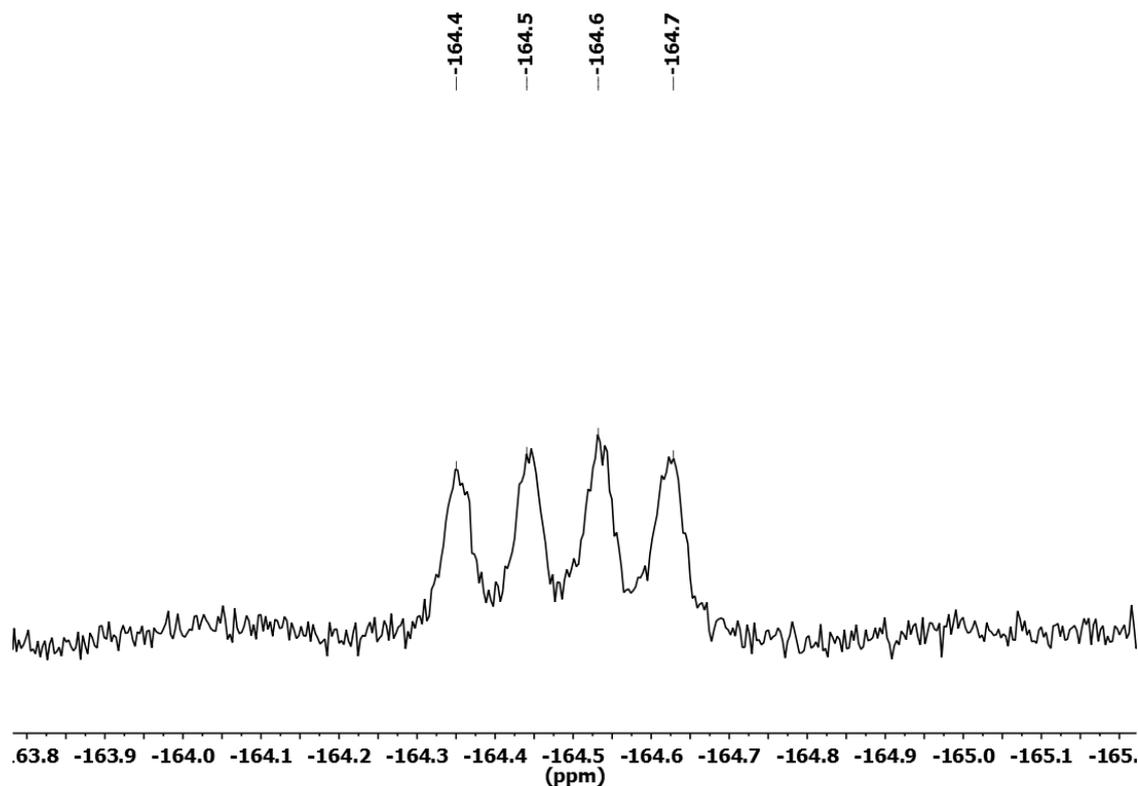


Abbildung 23: ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, aus der die Kristalle der Verbindung **1** stammen, gemessen bei Zimmertemperatur.

3.3.4 Erwärmen der Verbindung **1** auf Zimmertemperatur

3.3.4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Wird das flüssige Ammoniak bei Zimmertemperatur aus dem Reaktionsgefäß entfernt, so erhält man ein puderiges weißes Pulver. Das Pulverdiffraktogramm stimmt mit dem aus der Einkristallstruktur von Verbindung **1** berechneten überein. Das bedeutet, die Verbindung $\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2$ ist bei Zimmertemperatur und Umgebungsdruck stabil. Das zimmertemperaturstabile Produkt von Verbindung **1** wurde in der Folge Hilfe der Infrarot- und Ramanspektroskopie untersucht.

3.3.4.2 Infrarot- und Ramanspektroskopie am zimmertemperaturstabilen Produkt von Verbindung **1**

Für die Untersuchung der Schwingungsspektren wurde neben der auf Zimmertemperatur erwärmten Verbindung **1** auch das Derivat mit deuteriertem Ammoniak verwendet. Dafür wurden 20,3 mg (0,43 mmol) wasserfreies BeF_2 mit etwa 1,5 mL Deuteroammoniak (ARMAR Chemicals, Ammoniak-d₃, 99Atom% D) in einem trockenen Schlenkrohr für eine

Woche zur Reaktion gebracht. Die erhaltenen Daten aus der Schwingungsspektroskopie sind in Tabelle 3 aufgelistet. Die N–H Streckschwingungen finden sich bei 3206 und 3327 cm⁻¹ im Raman- beziehungsweise bei 3367 cm⁻¹ und 3210 cm⁻¹ im FT-IR-Spektrum. Dies bedeutet eine Rotverschiebung im Vergleich zu flüssigem Ammoniak [NH₃ (l) 3380 cm⁻¹, 3304 cm⁻¹ (Raman) und 3375 cm⁻¹, 3285 cm⁻¹ (IR)] durch die Koordination der Amminliganden an Beryllium und Wechselwirkungen mit den Fluoridanionen *via* N–H⋯F-Wasserstoffbrückenbindungen [55].

Tabelle 3: IR- und Ramanschwingungen von Verbindung **1** und dessen deuteriertem Derivat.

BeF ₂ (NH ₃) ₂					BeF ₂ (ND ₃) ₂				
IR cm ⁻¹	Int	Raman cm ⁻¹	Int	Zuordnung	IR cm ⁻¹	Int	Raman cm ⁻¹	Int	Zuordnung
3367	st	3327	st	$\nu_{as}(\text{NH}_3)$	2493	st	2471	m	$\nu_{as}(\text{ND}_3)$
3210	st	3213	s	$\nu_s(\text{NH}_3)$	2392	m	2337	st	$\nu_s(\text{ND}_3)$
1644	st	1691	m	$\delta_{as}(\text{NH}_3)$	2339	ss	-	-	$\nu_3(\text{ND}_4^+)$
1401	ss	-	-	$\nu_4(\text{NH}_4^+)$	1200	w	1202	s	$\delta_{as}(\text{ND}_3)$
-	-	1324	s	$\delta_s(\text{NH}_3)$	1089	-	1109	ss	$\nu_4(\text{ND}_4^+)$
801	st, br	580	s	$\nu_{as}(\text{Be-F})$	1021	st	-	-	$\delta_s(\text{ND}_3)$
736	st	496	s	$\nu_s(\text{Be-F})$	913	st	-	-	$\nu_{as}(\text{Be-F})$
-	-	326	m	$\nu_{as}(\text{Be-N})$	800	st, s br	-	-	$\nu(\text{Be-F, Be-N})$
-	-	310	s	$\nu_s(\text{Be-N})$	-	-	-	-	-

Die N–H Valenzschwingung ist weniger stark rotverschoben als in Be(NH₃)₄Cl₂ (*vide infra*). Durch die Koordination von Fluoridionen sollte das Berylliumkation eigentlich Lewis-acider werden. Bei einem elektrisch neutralen Komplex ist allerdings keine elektrostatische Wechselwirkung vorhanden, wodurch dieser Effekt kompensiert wird. In der deuterierten Verbindung BeF₂(ND₃)₂ findet man die N–D-Streckschwingungen bei 2471 cm⁻¹ beziehungsweise 2337 cm⁻¹ im Raman- und bei 2493 sowie 2392 cm⁻¹ im FT-IR-Spektrum. Bei 1644 cm⁻¹ im IR- und 1691 cm⁻¹, 1625 cm⁻¹ sowie 1324 cm⁻¹ im Ramanspektrum finden sich die N–H-Deformationsschwingungen. Diese weisen verglichen mit Werten anderer Amminkomplexe aus der Literatur und denen der Verbindung Be(NH₃)₄Cl₂ eine Blauverschiebung auf (*vide infra*) [56]. Dies deutet auf die Existenz starker N–H⋯F-Wasserstoffbrückenbindungen hin, da starke Koordination an das Fluoridanion auf einer linearen Anordnung der Atome beruht. Jede Abweichung des Winkels F–H–N von 180° verschlechtert den Überlapp der Orbitale, daher ist bei einer starken Wasserstoffbrückenbindung die Anregung der N–H-Deformationsschwingung erschwert und erfordert eine höhere Energie.

Die Be–F-Valenzschwingungen sind in **1** bei 801 und 736 cm⁻¹ im FT-IR-sowie bei 580 und 496 cm⁻¹ im Ramanspektrum zu erkennen, für das deuterierte Derivat bei 913 cm⁻¹ im FT-IR-Spektrum.

Die Be–N-Valenzschwingungen befinden sich für die nicht deuterierte Substanz im Raman-Spektrum bei 326 und 310 cm⁻¹.

Die deuterierte Substanz weist im FT-IR-Spektrum eine breite Bande bei 800 cm⁻¹ auf, eine Zuordnung zu Be–F- oder Be–N-Schwingungen ist nicht trivial, so dass darauf verzichtet wurde.

3.4 Darstellung und Charakterisierung von Monamminammoniummonammintrifluoridoberyllat(II) (N₂H₇)[BeF₃(NH₃)]

3.5 Darstellung von (N₂H₇)[BeF₃(NH₃)] (Verbindung 2)

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 50 mg UF₄ (0,16 mmol) und 22,45 mg BeF₂ (0,48 mmol, 3 Äquivalente) als Fluoridionenakzeptor mit 10 mL flüssigem Ammoniak zur Reaktion gebracht. Nach 40 Wochen konnten unter dem Mikroskop farblose Kristalle beobachtet werden, von denen einer ausgewählt und mittels Einkristallröntgendiffraktometrie untersucht wurde.

Dieselbe Verbindung kristallisiert aus der Reaktionslösung von 20,8 mg wasserfreiem BeF₂ (0,44 mmol) und 16,6 mg NH₄F (0,44 mmol, 1 Äquivalent) mit 10 mL flüssigem Ammoniak innerhalb von 30 Wochen Lagerung bei –40 °C aus.

3.5.1 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 2

Die Verbindung hat die Zusammensetzung BeF₃H₁₀N₃ und kristallisiert in der polaren Raumgruppe *P* 2₁2₁2₁. Weitere kristallographische Daten befinden sich in der Tabelle 4. Die Struktur wurde mittels Direkter Methoden in der Raumgruppe *P* 2₁2₁2₁ gelöst und gegen *F*² verfeinert. Alle Atompositionen wurden aus der Differenz-Fouriersynthese bestimmt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome isotrop. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich in Tabelle 43 und Tabelle 44 im Abschnitt 12.1.2.

Die asymmetrische Einheit enthält das komplexe Anion $[\text{BeF}_3(\text{NH}_3)]^-$ bestehend aus den Atomen Be(1), F(1), F(2), F(3), N(1), H(1A), H(1B) und H(1C), welche alle auf der Wyckoff-Position 4c liegen. Be(1) wird von den drei Fluoridionen dem Stickstoffatom des Amminliganden in Form einer trigonalen Pyramide koordiniert. Die Be–F-Abstände liegen zwischen 1,533(1) und 1,541(1) Å, der Abstand Be(1)–N(1) beträgt 1,773(1) Å. Im Molekül $\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2$ (*vide supra*) betragen die Abstände 1,749(1) und 1,759(1) Å für Be–N beziehungsweise 1,520(1) und 1,531(1) Å für Be–F. Erwartungsgemäß sind die Abstände im $[\text{BeF}_3(\text{NH}_3)]^-$ -Anion durch die negative Ladung geringfügig länger als diejenigen, die im $\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2$ -Molekül beobachtet werden, befinden sich aber in einem vergleichbaren Bereich. Die Bindungswinkel im $[\text{BeF}_3(\text{NH}_3)]^-$ -Anion liegen zwischen 107,48(7) und 112,35(6)° und damit nahe am Tetraederwinkel. Alle drei Fluoridliganden sind Akzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen. F(1) und F(2) sind jeweils mit zwei symmetrieunabhängigen Ammoniakmolekülen N(1) und N(2) und einem Ammoniumion N(3) verbunden, F(3) ist zusätzlich zu diesen auch noch über eine gegabelte Wasserstoffbrückenbindung zu dem Ammoniakmolekül N(2) verbunden, welches an F(2) koordiniert (Abbildung 24).

Tabelle 4 Kristallographische Daten von Verbindung 2

Kristalldaten		Datensammlung	
Summenformel	$\text{BeF}_3\text{H}_{10}\text{N}_4$	Gemessene Reflexe	11050
Formelmass [g/mol]	118,11	Zahl der unabhängigen Reflexe	3311
Kristallgröße [mm ³]	0,3×0,2×0,2	R_{int}/R_σ	0,0320/ 0,0383
Kristallsystem	orthorhombisch	$((\sin\theta)/\lambda)_{\max}$, Å ⁻¹	0,890
Raumgruppe (Nr.)	$P2_12_12_1(19)$	<i>h</i>	–6 bis 11
<i>a</i> [Å]	6,60588(3)	<i>k</i>	–14 bis 14
<i>b</i> [Å]	8,1064(4)	<i>l</i>	–18 bis 18
<i>c</i> [Å]	10,7161(7)		
<i>V</i> [Å ³]	573,84(5)	Verfeinerung	
<i>Z</i>	4	$R(F)$ (alle Daten)	0,0472
ρ_c [Mg/m ³]	1,367	$wR(F^2)$ (alle Daten)	0,0776
λ [Å]	0,71073	Reflexe/Parameter/Restraints	3311/104/0
Detektorabstand [mm]	50	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0428P)^2]^{-1}$	
T [K]	123(2)	$\Delta\rho_{\max}$ [eÅ ⁻³]	0,351
<i>F</i> (000)	248	$\Delta\rho_{\min}$ [eÅ ⁻³]	–0,245
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, cm ⁻¹	0,156	Flack-Parameter <i>x</i>	–0,4(5)

Alle drei Wasserstoffatome des Amminliganden N(1) sind an N–H⋯F-Wasserstoffbrückenbindungen zu den symmetrieunabhängigen Fluoridionen F(1), F(2) und F(3) beteiligt (Abbildung 25).

Die asymmetrische Einheit enthält neben dem komplexen Anion auch das N_2H_7 -Kation, welches erstmals im Monoammoniakat des Ammoniumiodids beobachtet wurde [49, 57-59].

Das Monamminammoniumion $N_2H_7^+$, bestehend aus dem Ammoniakmolekül N(2) und dem Ammoniumion N(3), zeichnet sich durch eine besonders kurze N–H···N-Wasserstoffbrückenbindung aus, deren H···N-Abstand lediglich 1,96(2) Å beträgt, die Bindung ist mit einem Winkel $\angle NHN$ von 175(1) ° beinahe linear. Jedes Wasserstoffatom des Kations ist an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. N(2) bindet an F(1), F(2) und zwei Mal zu F(3), einmal über eine einfache und einmal über eine gegabelte Wasserstoffbrückenbindung. N(3) bildet neben der N–H···N-Wasserstoffbrückenbindung auch N–H···F-Bindungen zu F(1), F(2) und F(3) aus, wie aus Abbildung 26 ersichtlich wird. Die Wasserstoffbrückenbindungen bilden ein komplexes dreidimensionales Netzwerk aus, eine Auflistung dieser findet sich in Tabelle 6. Abbildung 27 zeigt eine Projektion der Elementarzelle der Verbindung **2**.

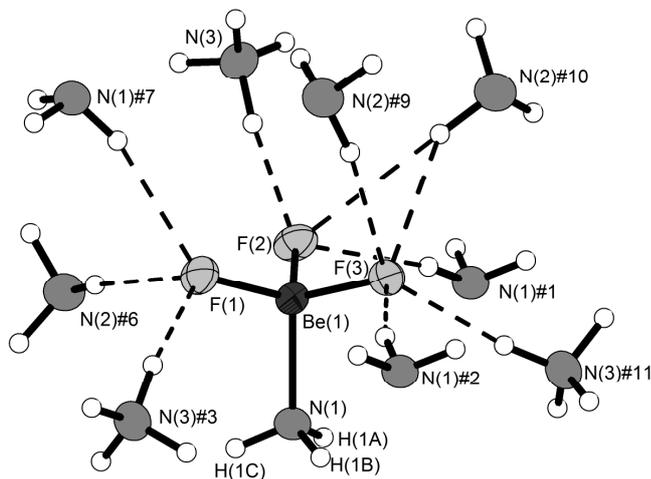


Abbildung 24: Umgebung der Fluoratome F(1), F(2) und F(3) der Verbindung **2**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; #2) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; #3) $-x+2, y-1/2, -z+1/2$; #6) $-x+3, y+1/2, -z+1/2$; #7) $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; #9) $x-1, y, z$; #10) $x-1/2, -y+3/2, -z+1$; #11) $-x+5/2, -y+1, z+1/2$.

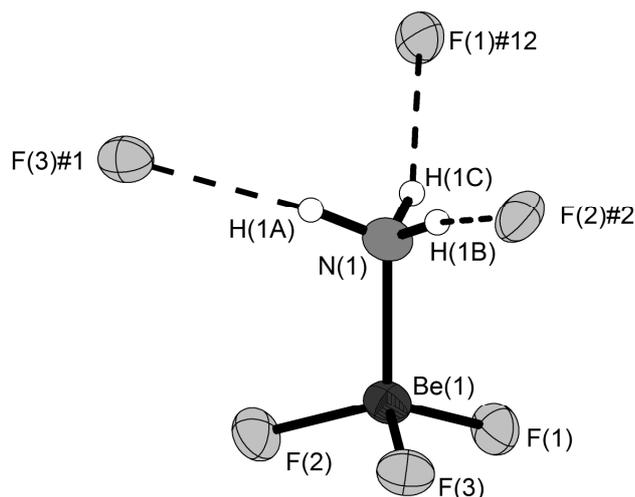


Abbildung 25: Koordinationssphäre des Ammoniakmoleküls N(1) der Verbindung **2**. Die thermischen Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; #2) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; #12) $-x+2, y-1/2, -z+1/2$.

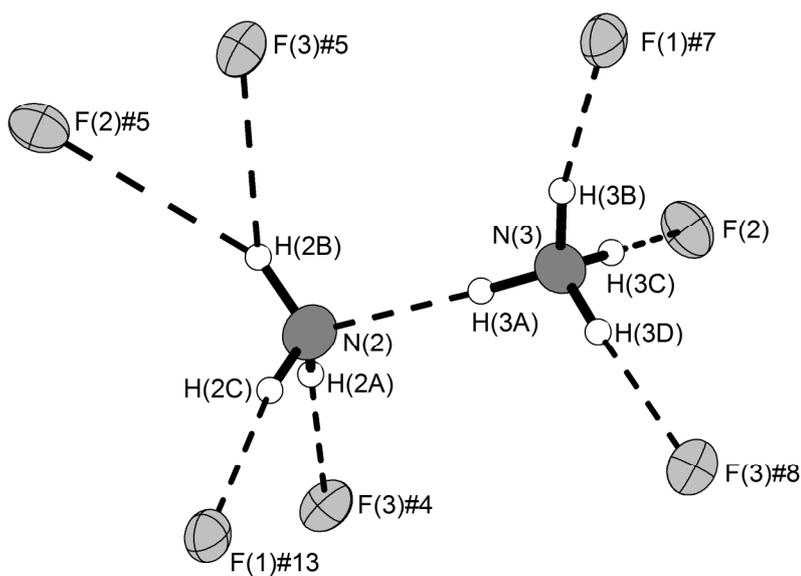


Abbildung 26: Koordinationssphäre des $N_2H_7^+$ -Kations bestehend aus dem Ammoniakmolekül N(2) und der Ammoniumion N(3) der Verbindung **2**. Die thermischen Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #4) $x+1, y, z$; #5) $x+1/2, -y+3/2, -z+1$; #6) $-x+3, y+1/2, -z+1/2$; #7) $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; #8) $-x+5/2, -y+1, z-1/2$; #13) $-x+3, y+1/2, -z+1/2$.

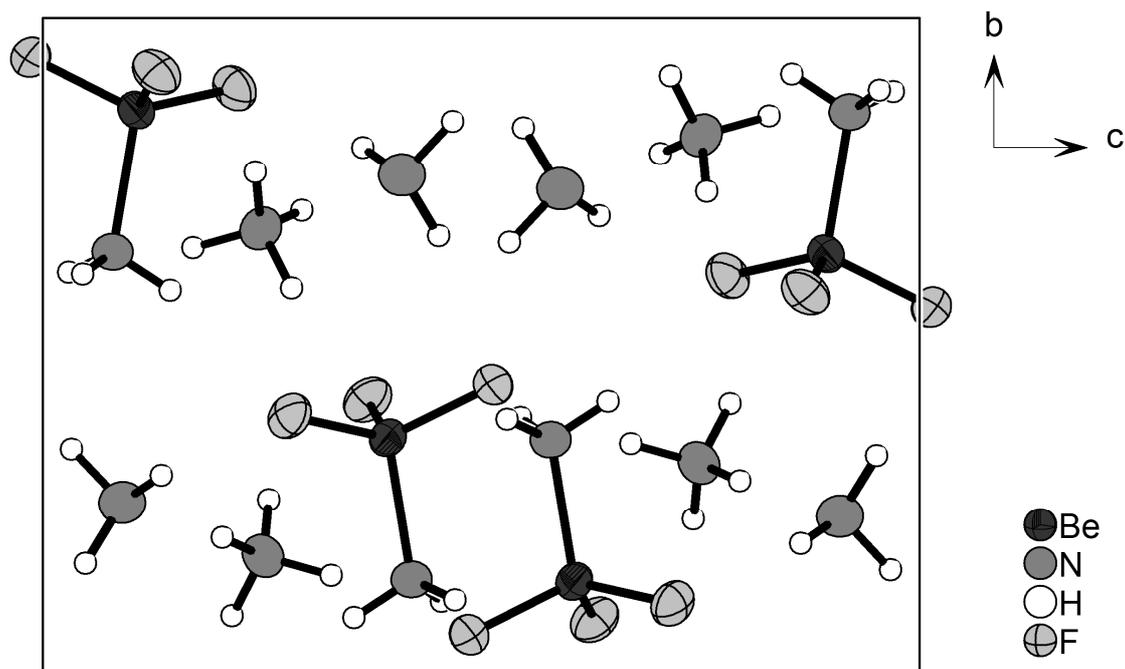


Abbildung 27: Projektion der Einheitszelle der Verbindung **2** entlang [100]. Darstellung der thermischen Auslenkungsparameter bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K, Wasserstoffatome isotrop.

3.5.2 Erwärmen der Verbindung **2** auf Zimmertemperatur

Um die Verbindung **2** mit Hilfe der Infrarot- und Ramanspektroskopie untersuchen zu können, wurde sie unter Schutzgasatmosphäre auf Zimmertemperatur erwärmt.

3.5.2.1 Infrarotspektroskopie am zimmertemperaturstabilen Produkt von Verbindung **2**

In Tabelle 5 sind die Banden aufgelistet, die im FT-IR-Spektrum der Verbindung **2** beobachtet werden. Die Messung eines Ramanspektrums war nicht erfolgreich, da UF_4 und seine Verbindungen sehr starke Fluoreszenz aufweisen. Ein Versuch, das Ramanspektrum der Verbindung **2** zu messen, die direkt aus BeF_2 und NH_4F in flüssigem Ammoniak hergestellt wurde, ergab, dass sich die Substanz unter Einwirkung des Lasers zersetzt.

Tabelle 5: IR-Schwingungen der Verbindung **2**.

[N ₂ H ₇][BeF ₃ (NH ₃)]		
IR		
cm ⁻¹	Int.	Zuordnung
3254	st, br	$\nu_{as}(\text{NH}_3)$
3099	st, br	$\nu_3(\text{NH}_4^+)$
1633	s	$\delta_{as}(\text{NH}_3)$

1435	st	$\nu_4(\text{NH}_4^+)$
920	s	$\nu_{as}(\text{BeF})$
802	m	$\nu_s(\text{BeF})$
637	s	$\rho_r(\text{NH}_3)$
435	s	$\nu_{as}(\text{BeN})$

Die asymmetrische N–H-Valenzschwingung weist eine breite Bande bei 3254 cm^{-1} auf. Sie ist deutlich rotverschoben im Vergleich zu $\text{BeF}_2(\text{NH}_3)$, hier liegen also stärkere Wechselwirkungen mit dem Berylliumkation vor.

Die Bande der symmetrischen Streckschwingung ist überlagert durch die NH_4^+ -Valenzschwingungsmode ν_3 bei 3099 cm^{-1} .

Die Frequenz der Valenzschwingungsmode des Ammoniumions ν_3 bei 3099 cm^{-1} ist relativ zur Normalmode bei 3145 cm^{-1} rotverschoben, dies kann man auf eine Schwächung der N–H-Bindung durch die Wasserstoffbrückenbindung zurückführen. Die Frequenz der Valenzschwingungsmode ν_3 des Ammoniumions ist dagegen mit 1435 cm^{-1} blauverschoben relativ zur Normalmode bei 1400 cm^{-1} , da die Deformation des Moleküls durch die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen erschwert ist.

Die N–H-Deformationsschwingung ist rotverschoben im Vergleich zur Verbindung $\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2$ und damit schwächer (1633 vs. 1644 cm^{-1}), aber immer noch stärker als bei $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Cl}_4 \cdot 17\text{ NH}_3$ mit 1624 cm^{-1} .

Schwach bei 637 cm^{-1} sichtbar ist die Rocking-Schwingung des Ammoniakmoleküls, der Wert ist im erwarteten Bereich.

Die Be–F-Valenzschwingungen sind sichtbar bei 920 und 802 cm^{-1} , die Be–N-Valenzschwingung bei 435 cm^{-1} . Diese Werte sind vergleichbar zu denen die für $\text{BeF}_2(\text{ND}_3)_2$ bestimmt wurden.

Beim Erwärmen der Substanz Verbindung **2** auf Zimmertemperatur bildet sich $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, dessen Schwingungen sich zusammensetzen aus ν_1 bis ν_4 des NH_4^+ - und des BeF_4^{2-} -Tetraeders sowie Kombinationen dieser Schwingungen [60]. Zusätzlich zu den Schwingungen die von $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ stammen, können auch die Deformations- und Rockingschwingung des Ammoniakmoleküls beobachtet werden. Dies deutet auf die Anwesenheit eines zimmertemperaturstabilen Ammoniakats hin. Im Pulverdiffraktogramm wurde die Anwesenheit von $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ nachgewiesen. Neben den relativ scharfen Reflexen von $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ werden auch breitere Reflexe einer Fremdphase beobachtet, die sich weder

(N₂H₇)F, NH₄F noch BeF₂(NH₃)₂ oder einer anderen bekannten Verbindung zuordnen lassen. Die Amminbanden im Infrarotspektrum stammen vermutlich von einem zimmertemperaturstabilen Ammoniakat, denkbar wären (N₂H₇)F oder BeF₂(NH₃)₂, das entweder amorph oder in so geringem Anteil vorliegt, dass es im Pulverdiffraktogramm nicht zu erkennen ist.

3.5.3 NMR-Spektroskopie an Verbindung 2 in flüssigem

Ammoniak

Die Mutterlauge der Reaktion, aus der der Kristall für die Einkristallröntgenbeugung entnommen wurde, wurde bei Zimmertemperatur mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Das ⁹Be-NMR-Spektrum weist ein Triplet bei 1,46 ppm mit einer Kopplungskonstante ¹J_{BeF} von 35,5 Hz auf, das ¹⁹F-NMR-Spektrum ein Quartett bei -164,5 ppm mit ¹J_{FBe} = 33 H [53]. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass es sich bei der Spezies in Lösung um die Verbindung [BeF₂(NH₃)₂] handelt (*vide supra*). Die Verbindung **2** liegt also in flüssigem Ammoniak nur in sehr kleiner Konzentration vor. Der Versuch, das [BeF₃(NH₃)⁻]-Anion für die Bestimmung der chemischen Verschiebung in Form des Cäsiumsalzes Cs[BeF₃(NH₃)] aus BeF₂ und CsF zu synthetisieren, resultierte lediglich in der Bildung von Cs₃F₃(NH₃)₄ [61]. Aus quantenchemischen Rechnungen an dem Anion [BeF₃(NH₃)⁻] erhält man für die chemischen Verschiebungen von ⁹Be einen Wert von 0,3 ppm sowohl auf dem PBE0/TZVP- als auch auf dem CCSD(T)/cc-pVTZ-Theorielevel, und für ¹⁹F einen Wert von -199 ppm mit PBE0/TZVP und -173 ppm mit CCSD(T)/cc-pVTZ.

3.5.4 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen

in Verbindung 2

Abbildung 28 zeigt eine Auftragung der Verkürzung des Abstands H...A über der Abweichung des Winkels α DHA. Wie zu erwarten ist, sind die Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **2** sehr stark, der Großteil der Bindungen weist eine Verkürzung gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien von mehr als 20 % und eine Abweichung des Bindungswinkels von weniger als 20° auf. Bemerkenswert ist auch die einzige N-H...N-Wasserstoffbrückenbindung: Diese ist so stark wie die stärksten N-H...F-Bindungen, da das NH₄⁺-Kation aufgrund der positiven Ladung lewis-acider ist als es ein ungeladenes Ammoniakmolekül wäre.

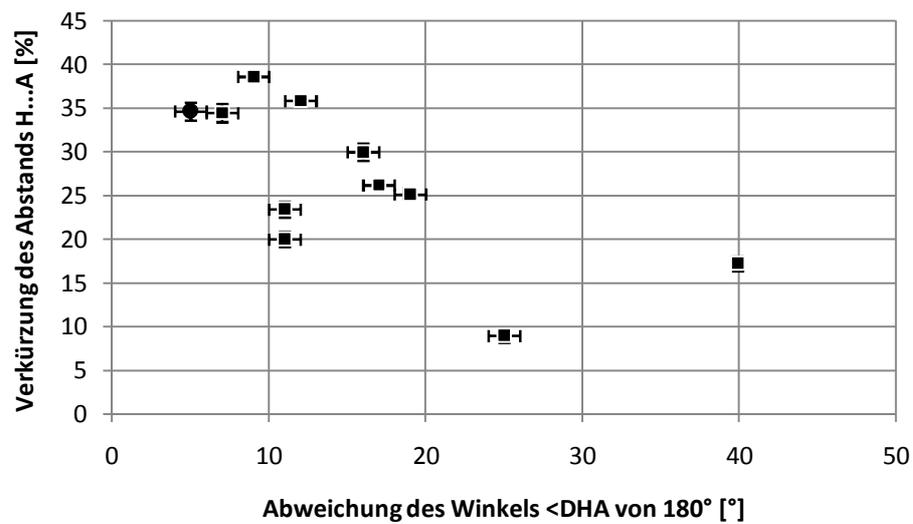


Abbildung 28: Auftragung der Verkürzung des Abstands H...A über der Abweichung des Winkels α DHA für die Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **2**. N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen sind als Quadrate dargestellt, die N-H...N-Wasserstoffbrückenbindung als Kreis. Die Standardabweichungen sind in Form von Fehlerbalken dargestellt.

Tabelle 6: Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **2**, mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; #2) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; #3) $-x+2, y-1/2, -z+1/2$; #4) $x+1, y, z$; #5) $x+1/2, -y+3/2, -z+1$; #6) $-x+3, y+1/2, -z+1/2$; #7) $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; #8) $-x+5/2, -y+1, z-1/2$.

D-H...A [Å]	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	\angle DHA [°]
N(3)-H(3A)...N(2)	0,89(2)	1,96(2)	2,849(1)	175(1)
N(3)-H(3C)...F(2)	0,93(1)	1,78(1)	2,7060(8)	171(1)
N(3)-H(3B)...F(1)#7	0,96(1)	1,86(1)	2,8042(9)	168(1)
N(3)-H(3D)...F(3)#8	0,90(2)	1,90(2)	2,7957(9)	173(1)
N(2)-H(2A)...F(3)#4	0,96(2)	2,22(2)	3,1542(9)	169(1)
N(2)-H(2B)...F(3)#5	0,95(2)	2,40(2)	3,1923(9)	140(1)
N(2)-H(2B)...F(2)#5	0,95(2)	2,64(2)	3,5206(9)	155(1)
N(2)-H(2C)...F(1)#6	0,92(2)	2,32(2)	3,227(1)	169(1)
N(1)-H(1A)...F(3)#1	0,89(2)	2,03(2)	2,893(1)	164(1)
N(1)-H(1B)...F(2)#2	0,88(1)	2,14(1)	2,9837(9)	163(1)
N(1)-H(1C)...F(1)#3	0,85(1)	2,17(1)	2,9823(8)	161(1)

3.6 Darstellung und Charakterisierung von Bistetramminberyllium(II)-tetrachlorid Ammoniak (1/17) $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Cl}_4 \cdot 17\text{NH}_3$

3.6.1 Darstellung von $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Cl}_4 \cdot 17\text{NH}_3$ (Verbindung 3)

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 48,0 mg wasserfreies BeCl_2 (0,60 mmol) mit 10 ml Ammoniak bei -78 °C zur Reaktion gebracht. Mit wenig Ammoniak bildet sich eine voluminöse weiße Substanz, erst wenn Ammoniak im Überschuss zugegeben wird geht diese in Lösung. Nach 14 Wochen Lagerung bei -40 °C hatten sich farblose, sehr temperaturempfindliche Kristalle gebildet, von denen einer unter Kühlung ausgewählt und mittels Einkristallröntgenbeugung untersucht wurde.

3.6.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 3

Die Untersuchung ergab für den Kristall der Größe $0,25 \times 0,1 \times 0,1\text{ mm}^3$ die Zusammensetzung $\text{Be}_2\text{Cl}_2\text{H}_{75}\text{N}_{25}$. Die Lösung und Verfeinerung der Struktur in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ führte zu ungewöhnlichen Auslenkungsparametern für die Be- und N-Atome und hohen Restelektronendichten. Die Cl^- -Ionen koordinierten nicht an die $\text{Be}(\text{NH}_3)_4^+$ -Kationen, und es existierte nur ein zwölfmal koordiniertes Cl-Atom. Neben

einer besseren Verfeinerung in der polaren hexagonalen Raumgruppe $R3$ deutete auch ein $|E^2-1|$ -Wert 0,71 und ein Fit von lediglich 80 % für $R\bar{3}$ darauf hin, dass es sich bei $R3$ um die korrekte Raumgruppe handelt. Die Struktur wurde daher mittels Direkter Methoden in der Raumgruppe $R3$ gelöst und gegen F^2 verfeinert. Aufgrund des Wertes des Flack-Parameters von 0,25(4) wurde der Kristall als Inversionszwilling verfeinert, für den Skalierungsfaktor BASF ergab sich ein Wert von 0,25. Alle Nichtwasserstoffatompositionen wurden aus Differenz-Fouriersynthesen bestimmt und anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden aus der aus Differenz-Fouriersynthesen bestimmt und isotrop verfeinert. Weitere kristallographische Daten finden sich in Tabelle 7. Eine detaillierte Auflistung der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter sowie der Atomkoordinaten befindet sich in Abschnitt 12.1.3, Tabelle 43 und Tabelle 44.

Die Berylliumkationen Be(1) und Be(2) liegen auf der Wyckoff-Position $3a$. Sie sind jeweils tetraedrisch von vier Amminliganden koordiniert (Abbildung 29), Be(1) von den symmetrieunabhängigen Ammoniakmolekülen um die Stickstoffatome N(1) und N(2) (Wyckoff-Position $9b$ beziehungsweise $3a$), Be(2) von den symmetrieunabhängigen Ammoniakmolekülen um die Stickstoffatome N(3) und N(4) (ebenfalls Wyckoff-Position $9b$ beziehungsweise $3a$).

Die Längen der Be–N-Bindungen im $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Kation um Be(1) betragen 1,725(1) beziehungsweise 1,733(3) Å, die Winkel N–Be–N liegen mit 108,8(1) beziehungsweise 110,17(9)° nahe am Tetraederwinkel. Das Komplexkation ist über N–H⋯N- und N–H⋯Cl-Wasserstoffbrückenbindungen zu insgesamt drei Chloridionen und sechs Molekülen Kristallammoniak verbunden. Der Amminligand N(1) baut dabei N–H⋯N-Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei symmetrieunabhängigen Kristallammoniakmolekülen N(6) und N(9) sowie eine N–H⋯Cl-Wasserstoffbrückenbindungen zu Cl(2) auf, während der Amminligand N(2) nur über N–H⋯Cl-Wasserstoffbrückenbindungen zu symmetrieäquivalenten Cl(2)-Anionen bindet (siehe Abbildung 30).

Die Be–N-Abstände für das $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Kation um Be(2) sind für N(3) mit 1,727(1) Å und N(4) mit 1,727(3) Å nahezu identisch. Die N–Be–N-Winkel liegen mit 109,4(1) beziehungsweise 109,6(1)° noch näher am Tetraederwinkel als beim Kation um Be(1). Über Wasserstoffbrückenbindungen ist das Kation an neun Moleküle Kristallammoniak und drei Chloridionen gebunden. Der Amminligand um das Stickstoffatom N(3) baut hierbei drei symmetrieunabhängige N–H⋯N-Wasserstoffbrückenbindungen zu den Stickstoffatomen

N(5), N(7) und N(8) auf. Der Amminligand um das Stickstoffatom N(4) bindet dagegen analog zu N(2) nur über N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen zu symmetrieäquivalenten Cl(2)-Anionen (Abbildung 31). Die Tabelle 9 gibt einen Überblick über die beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur von Verbindung **3**. Die Be–N-Bindungsängen der Berylliumkationen Be(1) und Be(2) liegen zwischen 1,725(1) und 1,733(3) Å. Diese Abstände sind in einem vergleichbaren Bereich zu literaturbekannten Verbindungen mit Be–N-Bindung. Im $[\text{Be}(\text{Py})_4]^{2+}$ -Kation beispielsweise findet man Be–N-Bindungen mit einer Länge von 1,723(8) bis 1,738(8) Å [62], im $[\text{Be}(\text{iPr}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{iPr})_4]^{2+}$ -Kation liegt diese bei 1,734(6) Å [63], im $[\text{Be}(\text{Me-Im})_4]^{2+}$ -Kation (Me-Im = *N*-Methylimidazol) bei 1,703(3) Å [64] und im Molekül $[\text{Be}(\text{SPh})_2(\text{Py})(\text{NH}_3)]_2$ bei 1,724(4) Å beziehungsweise 1,731(4) Å [65, 66].

Tabelle 7: Kristallographische Daten von Verbindung **3**.

Kristalldaten		Datensammlung	
Summenformel	$\text{Be}_2\text{Cl}_2\text{H}_{75}\text{N}_{25}$	Gemessene Reflexe	34092
Formelmass [g/mol]	585,67	Zahl der unabhängigen Reflexe	5071
Kristallgröße [mm ³]	0,25 × 0,1 × 0,1	R_{int}/R_σ	0,0415/0,0473
Kristallsystem	hexagonal	$((\sin\theta)/\lambda)_{\max}$, Å ⁻¹	0,781
Raumgruppe (Nr.)	$R\bar{3}$ (146)	<i>h</i>	–14 bis 15
<i>a</i> [Å]	9,8008(2)	<i>k</i>	–15 bis 15
<i>c</i> [Å]	34,078(1)	<i>l</i>	–53 bis 53
<i>V</i> [Å ³]	2834,8(1)		
<i>Z</i>	3	Verfeinerung	
ρ_c [Mg/m ³]	1,029	$R(F)$ (alle Daten)	0,0453
λ [Å]	0,71073	$wR(F^2)$ (alle Daten)	0,0628
Detektorabstand [mm]	50	Reflexe/Parameter/Restraints	5071/194/2
<i>T</i> [K]	123(2)	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0349P)^2]^{-1}$	
<i>F</i> (000)	978	$\Delta\rho_{\max}$ [eÅ ⁻³]	0,41
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, [mm ⁻¹]	0,345	$\Delta\rho_{\min}$ [eÅ ⁻³]	–0,30
		BASF-Wert	0,26(4)

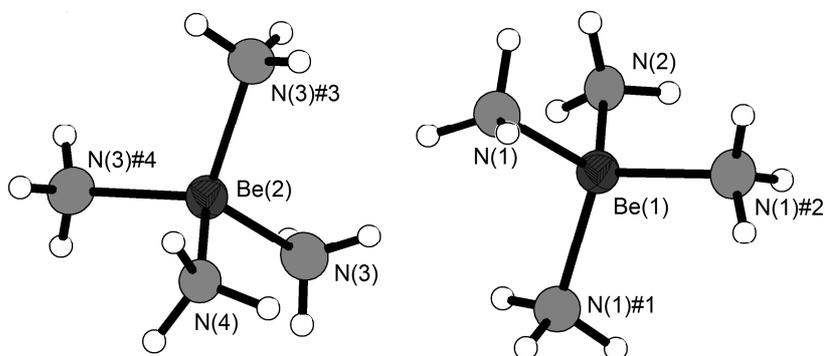


Abbildung 29: Darstellung der $\text{Be}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -Einheiten der Verbindung **3**. Darstellung der thermischen Auslenkungparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $-y, x-y-1, z$; #2) $-x+y+1, -x, z$; #3) $-y+1, x-y, z$; #4) $-x+y+1, -x+1, z$.

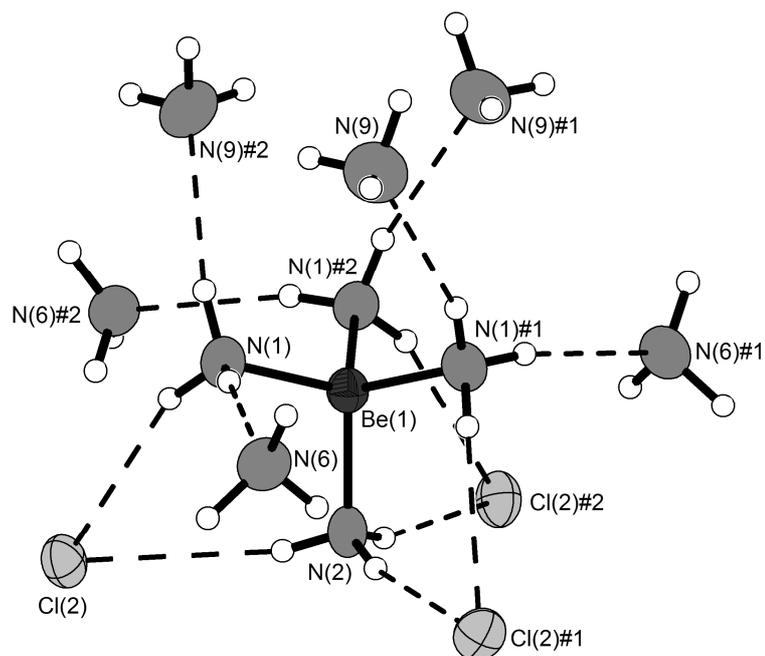


Abbildung 30: Koordinationssphäre des $\text{Be}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -Kations um Be(1) der Verbindung **3**. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $-y, x-y-1, z$; #2) $-x+y+1, -x, z$.

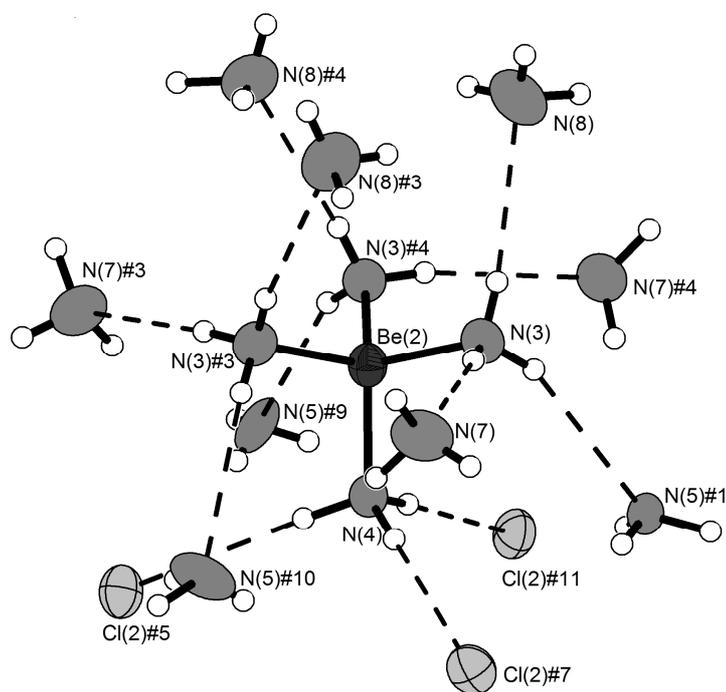


Abbildung 31: Koordinationssphäre des $\text{Be}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -Kations um Be(2) der Verbindung **3**. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $-y, x-y-1, z$; #3) $-y+1, x-y, z$; #4) $-x+y+1, -x+1, z$; #5) $-x+y+5/3, -x+4/3, z+1/3$; #7) $-y+2/3, x-y-2/3, z+1/3$; #9) $x+1, y, z$; #10) $-x+y+2, -x+1, z$; #11) $x-1/3, y+1/3, z+1/3$.

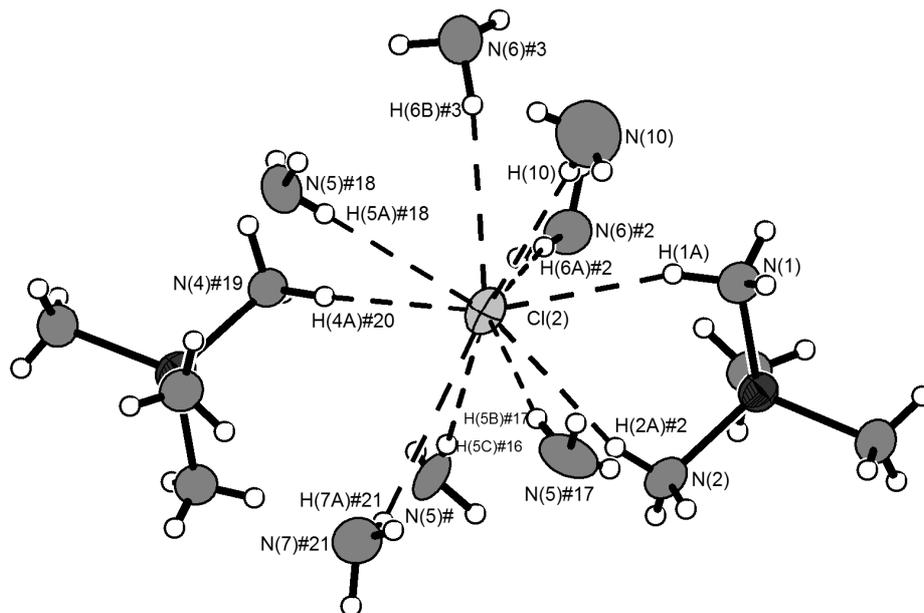


Abbildung 33: Umgebung des Chloridions Cl(2) der Verbindung **3**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2) $-x+y+1, -x, z$; #3) $-y+1, x-y, z$; #5) $-x+y+5/3, -x+4/3, z+1/3$; #16) $-y+1/3, x-y-4/3, z-1/3$; #17) $-x+4/3, -x+2/3, z-1/3$; #18) $x+1/3, y+2/3, z-1/3$; #19) $x+1/3, y-1/3, z-1/3$; #20) $-y+4/3, x-y-1/3, z-1/3$; #21) $-x+y+4/3, -x+2/3, z-1/3$.

Auch der Anordnung der Chloridionen liegt ein Strukturmotiv zugrunde. Verbunden über Wasserstoffbrückenbindungen bildet das Chloridion Cl(2) ein gleichseitiges Dreieck mit einer Kantenlänge von 5,35 Å zu symmetrieäquivalenten Chloridionen aus, welches parallel zu (011) liegt. Über dem gleichseitigen Dreieck sitzt zentral das Chloridion Cl(1), sodass die Chloridionen eine trigonale Pyramide bilden, die Cl(1)–Cl(2)-Abstände sind dabei mit 6,02 Å etwas länger als die Abstände der Cl(2)-Ionen untereinander. Die Flächen der Pyramide werden von Ammoniakmolekülen überkappt, formal ergibt sich ein $[\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_4]^{4-}$. Das gleichseitige Dreieck wird dabei von dem Amminliganden N(4) des komplexen Berylliumkations Be(2) koordiniert, die übrigen Flächen von symmetrieäquivalenten Kristallammoniakmolekülen N(6) (Abbildung 34). Abbildung 35 zeigt eine Projektion der Einheitszelle der Verbindung **3**. Die durch die $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Kationen gebildeten Tetraeder sind in beiden Richtungen entlang [001] ausgerichtet. Dagegen findet die Orientierung der $[\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_4]^{4-}$ -Tetraeder zwar auch entlang [001] statt, aber nur in einer Richtung. Dies kann als Grund dafür gesehen werden, dass die Verbindung in einer polaren Raumgruppe kristallisiert.

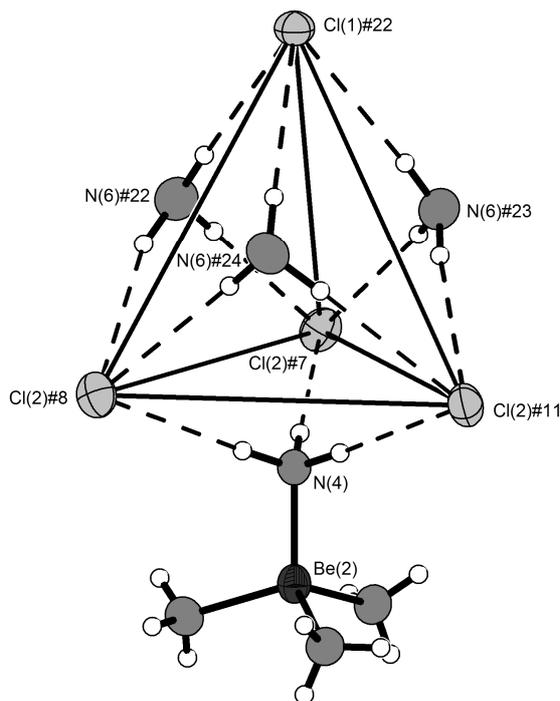


Abbildung 34: Darstellung eines $[\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_4]^{4-}$ Tetraeders der Verbindung **3** bestehend aus Cl-Ionen und Ammoniakmolekülen. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien und Kanten des Tetraeders der durch die Chloridionen gebildet wird als dünne durchgezogene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #7) $-y+2/3, x-y-2/3, z+1/3$; #8) $-x+y+5/3, -x+1/3, z+1/3$; #11) $x-1/3, y+1/3, z+1/3$; #22) $x+2/3, y+1/3, z+1/3$; #23) $-x+y+2/3, -x+1/3, z+1/3$; #24) $-y+2/3, x+1/3, z+1/3$.

3.6.3 NMR-Spektroskopie an Verbindung **3** in flüssigem

Ammoniak

Das ^9Be -Spektrum von BeCl_2 in flüssigem Ammoniak zeigt wider Erwarten nicht ein Singulett sondern drei Signale, die drei unterschiedlichen Verbindungen zugeordnet werden können (Abbildung 36.) Das Signal des $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Kations findet sich bei 3,3 ppm wieder, während in der Literatur ein Wert von 1,7 ppm angegeben wird. [51, 52, 67]. Messungen ohne internen Standard ergaben einen Fehler für die chemische Verschiebung von bis zu 0,8 ppm. Der Wert aus der Literatur wurde zwar ebenfalls für eine Lösung von BeCl_2 in flüssigem Ammoniak bestimmt, jedoch fällt auf dass bereits geringste Feuchtigkeitsspuren zur Bildung des $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Sechsrings führen, der ein Signal bei 2,4 ppm liefert (*vide infra*).

Quantenchemische Berechnungen für die chemische Verschiebung des $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Kations ergeben Werte von 3,7 (PBE0/TZVP) und 3,3 ppm (CCSD(T)/cc-pVTZ). Damit stimmen die theoretisch berechneten gut mit dem gemessenen Wert überein.

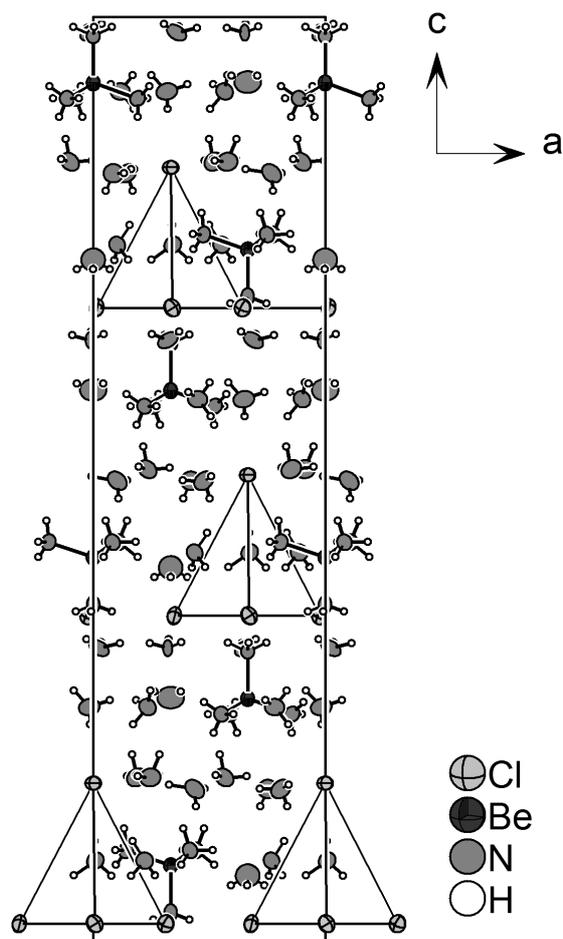


Abbildung 35: Projektion der Einheitszelle der Verbindung **3** entlang [100]. Die thermischen Auslenkungparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt. Chloridionen sind mit dünnen Linien verbunden, um die räumliche Orientierung der Tetraeder zu verdeutlichen.

Neben dem Signal des $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Kations bei 3,3 ppm treten noch zwei weitere Signale auf. Ein Singulett bei 2,9 ppm kann dem zyklischen Kation $[\text{Be}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ zugeordnet werden, das verbleibende Singulett bei 3,1 ppm dem offenkettigen, OH^- -verbrückten Kation $[\text{Be}_2(\mu\text{-OH})(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (*vide infra*). Dieses bildet sich offenbar durch die hohe Oxophilie von Beryllium leicht aus zwei $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ -Kationen und einem OH^- -Anion. Spuren von Wasser stammen entweder vom Borosilikatglas des NMR-Röhrchens selbst, oder der Trocknungsprozess für das Edukt, wie er in der Literatur beschrieben wird, ist unzureichend. Bei diesem Prozess wird BeCl_2 in SOCl_2 unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt ist zwar den Ergebnissen der Pulverdiffraktometrie nach phasenrein, möglicherweise können aber nicht alle Feuchtigkeitsspuren entfernt werden [68].

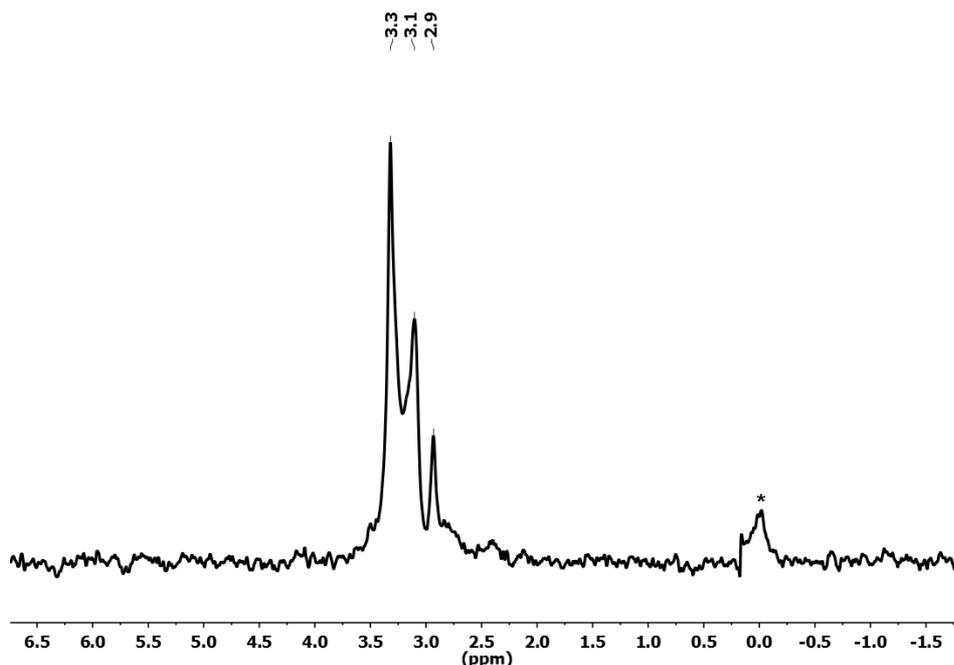


Abbildung 36: ⁹Be-NMR-Spektrum einer Lösung von BeCl₂ in flüssigem Ammoniak. * kennzeichnet das Signal von BeSO₄·H₂O aus der Referenzkapillare. Die Messung wurde bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Aus quantenchemischen Rechnungen³ erhält man für [Be₂(μ-OH)(NH₃)₆]³⁺ einen Wert von 3,5 ppm (PBE0/TZVP), welcher gut mit dem gemessenen Wert übereinstimmt.

Wird BeCl₂ in flüssigem Ammoniak mit kleinen Mengen von Wasser versetzt, zeigen sich im ⁹Be-NMR-Spektrum drei Singulets mit unterschiedlichen Intensitäten, abhängig vom Wassergehalt. Die chemischen Verschiebungen der Signale betragen 3,3, 2,9 und 2,4 ppm. Die Signale bei 3,3 und 2,4 ppm können den Kationen [Be(NH₃)₄]²⁺ und [Be₃(μ-OH)₃(NH₃)₆]³⁺ (siehe Abschnitt 3.7.2) zugeordnet werden. Das verbleibende Signal bei 2,9 ppm stammt von der Spezies [Be₂(μ-OH)₂(NH₃)₄]²⁺, wie aus quantenchemische Berechnungen hervorgeht [44]. In wässrige Lösungen soll das äquivalente Hydrat [Be₂(μ-OH)₂(H₂O)₄]²⁺ vorliegen [69-74], struktureller Nachweis mittels Einkristallröntgenbeugung oder spektroskopischen Methoden ist jedoch bislang noch nicht erfolgt. In der wässrigen Lösung ist das zyklische Kation [Al₂(μ-OH)₂(H₂O)₈]⁴⁺ bekannt [5]. In flüssigem Ammoniak ist Wasser eine schwache Säure, der pK_s-Wert liegt laut Literatur bei 16,0 oder 18,9 [75, 76]. Die Protolyse wird daher nicht vollständig stattfinden. NH₄OH, welches in Gleichgewichtsreaktionen entsteht, ist nur wenig dissoziiert [77]. Die zweikernige Spezies bildet sich über einen nukleophilen Angriff eines Hydroxidions oder Wassermoleküls auf das [Be(NH₃)₄]²⁺-Kation.

Um die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung von ^9Be zu bestimmen, wurden Lösungen von Berylliumchlorid in flüssigem Ammoniak mit unterschiedlichen Konzentration mittels NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 37). Die Signale der drei in Lösung existierenden Spezies liegen bei 3,3, 2,9 und 2,4 ppm, sie ändern ihre chemische Verschiebung mit der Konzentration nicht. Nur das Verhältnis der Signale zueinander verändert sich, vermutlich durch eine Änderung des pH-Werts beim Verdünnen der Lösung. Bei zwei untersuchten Konzentrationen waren zudem zwei Phasen im NMR-Rohr vorhanden (Abbildung 37, unten und Mitte). Dieses Phänomen ist bereits von Bergstrom beobachtet worden [78]. Bei der dritten Zugabe von Ammoniak zerbrach die Kapillare mit der Referenzlösung. Durch das freigesetzte deuterierte Wasser vereinigten sich die beiden getrennten flüssigen Phasen. Das einzige Signal im NMR-Spektrum der Lösung ist das Signal des $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kations (Abbildung 37 oben, siehe auch 3.7.2).

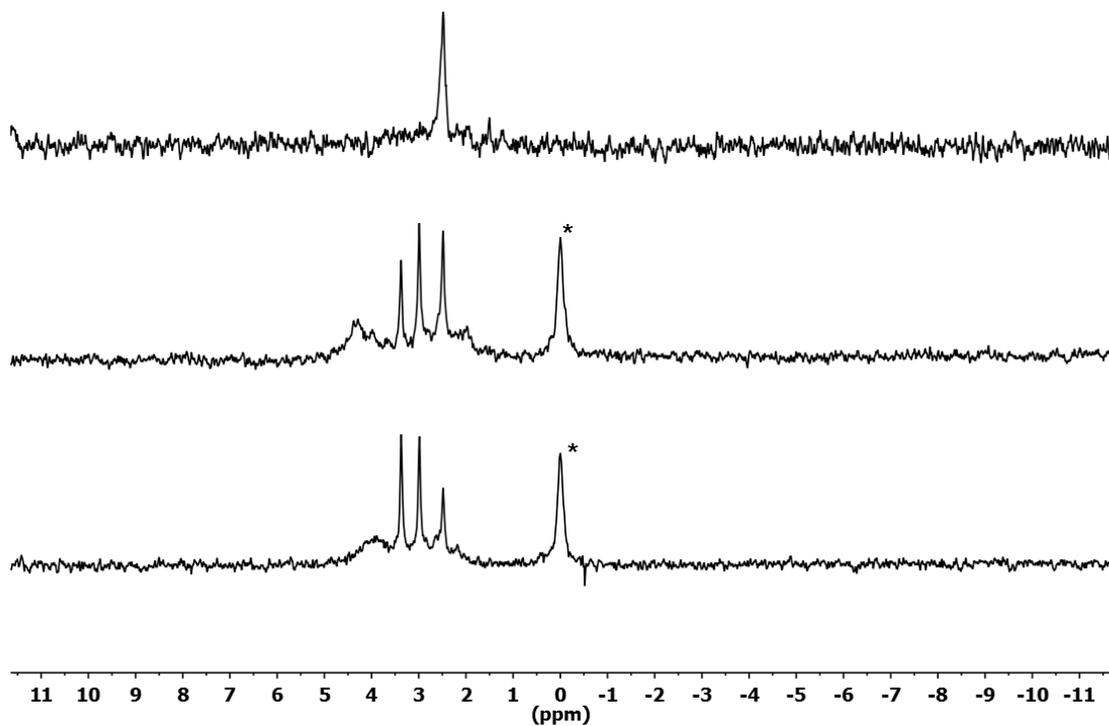


Abbildung 37: ^9Be -NMR-Spektren mehrerer Lösungen von BeCl_2 in flüssigem Ammoniak. Unten: Be-Konzentration von 0,353 mol/L, Mitte: Be-Konzentration von 0,174 mol/L, oben: Spektrum nach Zerbrechen der Referenzkapillare. * kennzeichnet das Signal von $\text{BeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus der Referenzkapillare.

3.6.4 Erwärmen von Verbindung 3 auf Zimmertemperatur

Für die Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenbeugung am Pulver und der Infrarot- und Ramanspektroskopie wurde die Verbindung **3** auf Raumtemperatur gebracht.

3 verliert dabei lediglich die 17 Moleküle Kristallammoniak, übrig bleibt eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Be}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. Die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen dies (berechnet/gemessen: H: 8,2/8,2, N: 37,8/36,9, Cl: 47,9/47,5.). Das Pulverdiffraktogramm kann indiziert werden. Eine Strukturlösung ist möglich und zeigt, dass es sich bei dem zimmertemperaturstabilen Produkt von Verbindung **3** um $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ handelt. Eine Verfeinerung ist jedoch nicht möglich, da das Röntgenexperiment zu wenige Parameter liefert, zudem sind die Leichtatome Be und H nicht verfeinerbar. Um die Struktur verfeinern zu können wurde die Substanz mit Hilfe eines Neutronenbeugungsexperiments untersucht.

3.6.4.1 Neutronenbeugung am zimmertemperaturstabilen Produkt von Verbindung 3

Die Probe zur Untersuchung mittels Neutronenstreuung wurde präpariert, indem etwa 20 mL über Natrium getrocknetes, deuteriertes Ammoniak bei -78 °C auf 1,566 g (19,60 mmol) Berylliumchlorid destilliert wurde. Es bildete sich ein voluminöser weißer Niederschlag. Nach einer Woche Reaktionszeit bei -40 °C wurde das deuterierte Ammoniak bei Zimmertemperatur entfernt und der resultierende voluminöse weiße Feststoff mittels Pulverdiffraktometrie auf vollständige Umsetzung untersucht. Nach einer weiteren Woche Reaktionszeit mit 30 mL deuteriertem Ammoniak bei -40 °C waren im Pulverdiffraktogramm keine Fremdreﬂexe mehr sichtbar. Der weiße Feststoff wurde in eine Vanadiumküvette mit indiumgedichtetem Planﬂansch überführt, an dem das Beugungsexperiment durchgeführt wurde. Die Auswertung der Ergebnisse des Neutronenbeugungsexperiments ist zum Zeitpunkt der Abgabe noch nicht abgeschlossen.

3.6.4.2 Infrarot- und Ramanspektroskopie am zimmertemperaturstabilen Produkt von Verbindung 3

Für die Untersuchung der Schwingungsspektren wurde neben der auf Zimmertemperatur erwärmten Verbindung **3** auch das Derivat mit deuteriertem Ammoniak verwendet. Dafür wurden 25,7 mg (0,32 mmol) wasserfreies BeCl_2 mit etwa 1,5 mL Deuteroammoniak in einem trockenen Schlenkrohr für eine Woche zur Reaktion gebracht. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: IR- und Raman-Schwingungen der Verbindung **3** und ihres deuterierten Derivats.

Be(NH ₃) ₄ Cl ₂					Be(ND ₃) ₄ Cl ₂				
IR cm ⁻¹	Int	Raman cm ⁻¹	Int	Zuordnung	IR cm ⁻¹	Int	Raman cm ⁻¹	Int	Zuordnung
3309	st, br	3238	st	$\nu_{as}(\text{NH}_3)$	2460	st, br	2439	m	$\nu_{as}(\text{ND}_3)$
3151	st, br	3191	st	$\nu_3(\text{NH}_4^+)$, $\nu_3(\text{NH}_3)$	2342	st, br	2329	st	$\nu_3(\text{ND}_4^+)$
3050	m	-		$\nu_1(\text{NH}_4^+)$	1179	s	1180	st	$\delta_{as}(\text{ND}_3)$
1624	s	1617	st	$\delta_{as}(\text{NH}_3)$	1013	st			$\delta_s(\text{ND}_3)$
1406	m	-		$\nu_4(\text{NH}_4^+)$	1082	s	1099	st	$\nu_4(\text{ND}_4^+)$
1310	m	1309	st	$\delta_s(\text{NH}_3)$					
925	st	923	st	$\nu_{as}(\text{Be-N})$	839, 818	st	837, 825	st	$\nu_{as}(\text{Be-N})$
600	s	634	m	$\rho_r(\text{NH}_3)$					
464	s	439	st	$\nu_s(\text{Be-N})$	453	st	444	m	$\nu_s(\text{Be-N})$

Das Ammoniakat, welches aus der Reaktion von BeCl₂ mit NH₃ und ND₃ entsteht, enthält nach dem Ablassen des Lösemittels neben dem BeCl₂-Ammoniakat auch Ammoniumchlorid. In den Infrarot- und Ramanspektren des Ammoniakats ist dies erkennbar an der ν_3 -Schwingung des Ammoniumions, bei 3151 cm⁻¹ beziehungsweise 2342 cm⁻¹ in der deuterierten Verbindung, und der ν_4 -Schwingung bei 1406 cm⁻¹ beziehungsweise 1082 cm⁻¹. In der nicht deuterierten Verbindung stammt zudem eine Bande mittlerer Intensität bei 3050 cm⁻¹ von der ν_1 -Schwingung des Ammoniumions.

Im Raman-Spektrum tritt eine Bande bei 3191 cm⁻¹ auf, die dem Ammoniumion zugeordnet werden kann, im Raman-Spektrum der deuterierten Verbindung treten zwei Banden bei 2329 cm⁻¹ und 1099 cm⁻¹ auf, die vom ND₄⁺-Kation stammen.

Im N–H Valenzschwingungsbereich werden mehrere starke, breite Banden beobachtet. Die asymmetrische Valenzschwingung des Ammoniakmoleküls tritt bei 3309 cm⁻¹ im FT-IR-Spektrum und bei 3238 cm⁻¹ im Raman-Spektrum auf (deuteriert: IR: 2460 cm⁻¹, Raman 2439 cm⁻¹), die symmetrische Valenzschwingung, welche bei 3160 bis 3200 cm⁻¹ zu erwarten wäre, wird von der ν_3 -Schwingung des Ammoniumions überlagert.

Im Vergleich zu den Valenzschwingungen von reinem flüssigen Ammoniak sind die beobachteten Schwingungsfrequenzen rotverschoben (NH₃(l): IR: 3375 cm⁻¹, 3285 cm⁻¹, Raman 3380 cm⁻¹, 3304 cm⁻¹, ND₃(l): IR 2359 cm⁻¹, 2337 cm⁻¹; Raman 2520 cm⁻¹ [schwach], 2403 cm⁻¹ [stark], 2346 cm⁻¹ [stark] [55]), was auf eine Koordination des Ammoniaks an das Berylliumkation sowie auf Wechselwirkungen mit dem Chloridionen *via* N–H⋯Cl-Wasserstoffbrückenbindungen und dadurch geschwächte N–H-Bindungen schließen lässt.

Zudem ist die N–H-Valenzschwingung in beiden Fällen um etwa 50 Wellenzahlen rotverschoben im Vergleich zu der äquivalenten Schwingung im Spektrum der Verbindung $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Dies ist zu erwarten, da das Berylliumkation wesentlich Lewis-acider ist als das Magnesiumkation [56, 79].

Relativ schwach aber schärfer aufgelöst sind die asymmetrische und symmetrische H–N–H-Deformationsschwingung bei 1624 cm^{-1} (FT-IR), 1617 cm^{-1} (Raman), (deuteriert: IR: 1179 cm^{-1} , Raman: 1180 cm^{-1}) und 1310 cm^{-1} (deuteriert: 1082 cm^{-1}), sowie die ν_4 -Schwingung des Ammoniumions bei 1406 cm^{-1} (deuteriert: IR 1082 cm^{-1} , Raman 1099 cm^{-1}).

Die asymmetrische Be–N Valenzschwingung tritt im FT-IR-Spektrum bei 925 cm^{-1} und im Raman-Spektrum bei 923 cm^{-1} als starke Bande auf (deuteriert: IR 839 cm^{-1} und 818 cm^{-1} , Raman 837 cm^{-1} und 825 cm^{-1}). Die symmetrische Valenzschwingung tritt als schwache Bande bei 464 cm^{-1} im IR- und 439 cm^{-1} im Raman-Spektrum auf (deuteriert: IR 453 cm^{-1} , Raman 444 cm^{-1}). Beide Schwingungen befinden sich in Bereichen, in denen sie aufgrund von Literaturwerten erwartet werden.

Bei 600 cm^{-1} findet sich als schwache Bande die Schaukelschwingung des Ammoniakmoleküls, in der deuterierten Verbindung erscheint diese Bande nicht.

3.6.5 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 3

Abbildung 38 zeigt eine Auftragung der Verkürzung des Abstands $\text{H}\cdots\text{A}$ über der Abweichung des Winkels $\angle\text{DHA}$. Auffallend ist, dass ein Teil der N–H \cdots N-Wasserstoffbrückenbindungen mit starker Verkürzung der Bindung zwischen 20 und 27 % und beinahe linearem Winkel die stärksten Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **3** stellen, während alle N–H \cdots Cl-Bindungen zwar in einem ähnlichen Winkelbereich liegen, aber eine Verkürzung der Bindung von 4 bis maximal 20 % aufweisen (Abbildung 40 links oben). Alle besonders schwachen Wasserstoffbrückenbindungen gehören dagegen dem Typ N–H \cdots N an (Abbildung 40 rechts unten). Insgesamt reicht die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen nicht an die von N–H \cdots F-Bindungen heran wie sie beispielsweise in Verbindung **1** oder **2** beobachtet werden (siehe dort).

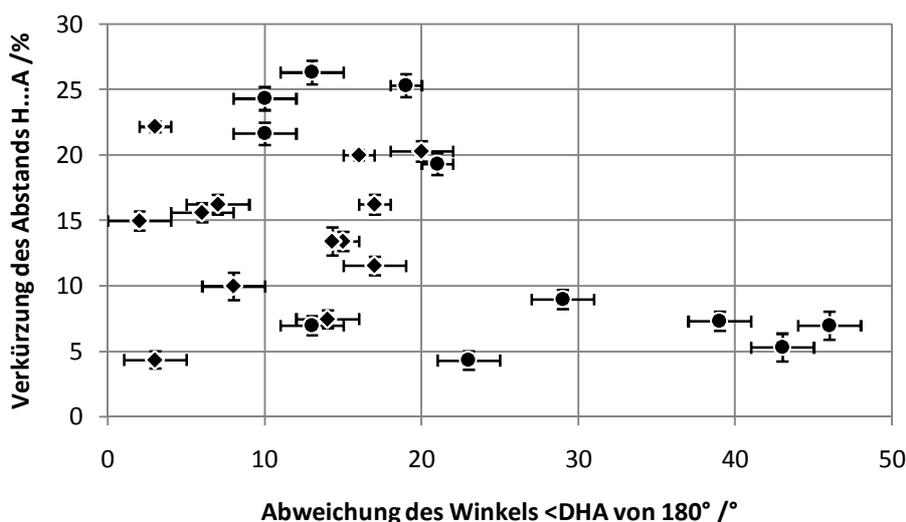


Abbildung 38: Auftragung der Verkürzung des Abstands H...A über der Abweichung des Winkels $\angle DHA$ für die Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **3**. N–H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen sind als Rauten dargestellt, N–H...N-Wasserstoffbrückenbindungen als Kreise. Die Standardabweichungen sind als Fehlerbalken dargestellt.

Tabelle 9: Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **3**, mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $-y, x-y-1, z$; #2) $-x+y+1, -x, z$; #4) $-x+y+1, -x+1, z$; #5) $-x+y+5/3, -x+4/3, z+1/3$; #6) $x-1/3, y-2/3, z+1/3$; #7) $-y+2/3, x-y-2/3, z+1/3$; #8) $-x+y+5/3, -x+1/3, z+1/3$; #9) $x+1, y, z$; #10) $-x+y+2, -x+1, z$.

D–H...A [Å]	D–H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	$\angle DHA$ [°]
N(1)–H(1A)...Cl(2)	0,88(2)	2,55(2)	3,385(1)	160(2)
N(1)–H(1B)...N(6)	0,86(2)	2,21(2)	3,052(2)	167(2)
N(1)–H(1C)...N(9)#2	0,86(2)	2,24(2)	3,070(2)	161(1)
N(2)–H(2A)...Cl(2)#1	0,80(1)	2,56(1)	3,3424(4)	164(1)
N(3)–H(3A)...N(5)#1	0,79(2)	2,42(2)	3,169(2)	159(1)
N(3)–H(3B)...N(8)	0,76(2)	2,35(2)	3,107(2)	170(2)
N(3)–H(3C)...N(7)	0,80(2)	2,27(2)	3,063(2)	170(2)
N(4)–H(4A)...Cl(2)#5	0,88(2)	2,49(1)	3,3694(8)	177(1)
N(5)–H(5A)...Cl(2)#6	0,67(2)	2,83(2)	3,472(1)	163(2)
N(5)–H(5B)...Cl(2)#7	0,84(2)	2,68(2)	3,489(1)	163(1)
N(5)–H(5C)...Cl(2)#8	0,59(2)	2,96(2)	3,542(1)	166(2)
N(6)–H(6A)...Cl(2)#1	0,84(2)	2,68(2)	3,519(1)	173(2)
N(6)–H(6B)...Cl(2)#4	0,95(2)	2,77(2)	3,686(1)	165(1)
N(6)–H(6C)...Cl(1)	0,89(2)	2,72(2)	3,609(1)	178(2)
N(7)–H(7C)...Cl(1)#9	0,87(2)	2,70(2)	3,568(1)	174(2)
N(7)–H(7A)...N(5)#10	0,84(2)	2,79(2)	3,615(2)	167(2)
N(7)–H(7B)...N(5)	0,80(2)	2,87(2)	3,612(2)	157(2)
N(8)–H(8B)...N(6)	0,71(3)	2,79(3)	3,328(2)	134(2)
N(8)–H(8C)...N(8)#4	0,77(2)	2,73(2)	3,417(3)	151(2)
N(8)–H(8A)...Cl(1)	0,97(3)	2,77(3)	3,722(2)	165,7(2)
N(9)–H(9B)...Cl(1)	0,82(3)	2,88(3)	3,697(2)	172(2)
N(9)–H(9A)...N(11)	0,90(3)	2,84(3)	3,548(3)	137(2)
N(9)–H(9C)...N(9)#2	0,83(2)	2,78(2)	3,462(2)	141(2)
N(10)–H(10)...Cl(2)	0,78(2)	3,06(2)	3,838(2)	177(2)

3.7 Darstellung und Charakterisierung von Tri- μ -hydroxidohexammin-triangolo-triberyllium(II)trichlorid Ammoniak (1/7)



3.7.1 Darstellung von $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot 7\text{NH}_3$

(Verbindung 4)

In einem trockenen Schlenkrohr wurden 83 mg BeCl_2 (1,04 mmol) mit einem Tropfen Wasser (100 μL) versetzt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 10 mL Ammoniak aufkondensiert. Nach vier Wochen Lagerung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ hatten sich Kristalle gebildet, von denen einer unter Kühlung ausgewählt und mittels Einkristallröntgenbeugung untersucht wurde.

3.7.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 4

Untersucht wurde ein farbloser Kristall der Größe 0,4 x 0,2 x 0,1 mm³ der Zusammensetzung $\text{Be}_3\text{Cl}_3\text{H}_{42}\text{N}_{13}\text{O}_3$. Die Struktur wurde mittels Direkter Methoden in der Raumgruppe $P2_1/n$ gelöst und gegen F^2 verfeinert. Die Atompositionen aller Nichtwasserstoffatome wurden aus Differenz-Fouriersynthesen bestimmt und anisotrop verfeinert, die Positionen der Wasserstoffatome wurden aus Differenz-Fouriersynthesen bestimmt und isotrop verfeinert. Die Tabelle 10 enthält weitere kristallographische Daten, die Auflistungen der Atomkoordinaten sowie der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 45 und Tabelle 46 in Abschnitt 12.1.4.

Die asymmetrische Einheit enthält die Berylliumatome Be(1), Be(2), Be(3), die verbrückt über die Sauerstoffatome der Hydroxido-Liganden O(1), O(2) und O(3) einen sechsgliedrigen Ring bilden. Jedes Berylliumatom dieser kationischen Einheit wird desweiteren von zwei symmetrieunabhängigen Amminliganden koordiniert: Be(1) von N(1) und N(2), Be(2) von N(3) und N(4), und Be(3) von N(5) und N(6). Die Zusammensetzung des Kations ist demnach $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Der Aquakomplex $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ist bereits seit den 1950er Jahren aus potentiometrischen Messungen bekannt [80]. Der strukturelle Nachweis gelang erst 1998 über Röntgenbeugung am Einkristall der Verbindung $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Pikrat})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ [81], sowie in den Verbindung $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_5$ [82] und $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(18\text{-Krone-6})]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [83].

Die asymmetrische Einheit enthält außerdem die Kristallammoniakmoleküle um die Stickstoffatome N(7) bis N(13). Alle Atome besetzen die Wyckoff-Position 4e der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$.

Die Be–O-Abstände in dem sechsgliedrigen Ring liegen zwischen 1,582(2) und 1,593(2) Å. Ähnliche Kationen mit Stickstoffdonoren, wie sie beispielsweise in den Verbindungen $[\text{Be}(\mu\text{-OH})_3(\text{Me-Im})_6] \cdot 0,63\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{Me-Im})_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Me–Im = *N*-Methylimidazol) [64] und $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{HB}(\text{pz})_3)_3]$ (pz = pyrazolyl) [84] zu finden sind, weisen Be–O-Abstände auf, die zwischen 1,575(6) und 1,602(6) Å liegen.

Tabelle 10: Kristallographische Daten von Verbindung 4.

Kristalldaten		Datensammlung	
Summenformel	$\text{Be}_3\text{Cl}_3\text{H}_{42}\text{N}_{13}\text{O}_3$	Gemessene Reflexe	90930
Formelmasse [g/mol]	405,85	Zahl der unabhängigen Reflexe	13188
Kristallgröße [mm ³]	0,4×0,2×0,1	R_{int}/R_σ	0,078/0,1440
Kristallsystem	monoklin	$((\sin\theta)/\lambda)_{\max}$, Å ⁻¹	0,895
Raumgruppe (Nr.)	$P 2_1/n$ (14)	<i>h</i>	–20 bis 20
<i>a</i> [Å]	11,4406(8)	<i>k</i>	–18 bis 17
<i>b</i> [Å]	10,5325(7)	<i>l</i>	–30 bis 34
<i>c</i> [Å]	19,527(1)		
β [°]	103,501(7)	Verfeinerung	
<i>V</i> [Å ³]	2287,9(3)	<i>R</i> (<i>F</i>) (alle Daten)	0,1310
<i>Z</i>	4	<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0,0956
ρ_c [Mg/m ³]	1,178	Reflexe/Parameter/Restraints	13188/367/4
λ [Å]	0,71073	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0445P)^2]^{-1}$	
Detektorabstand [mm]	50	$\Delta\rho_{\max}$ [eÅ ⁻³]	0,629
T [K]	123(2)	$\Delta\rho_{\min}$ [eÅ ⁻³]	–0,493
<i>F</i> (000)	880	Flack-Parameter <i>x</i>	–
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, mm ⁻¹	0,424		

Der Ring ist allerdings nicht völlig planar, die Sauerstoffatome O(1), O(2) und O(3) liegen 0,124(2), 0,181(2) und 0,147(2) Å über der Ebene, die durch die Berylliumatome definiert wird. Abbildung 39 zeigt den Sechsring in Sesselkonformation. Im Vergleich dazu liegt das Kation $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ in der Verbindung $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Pikrat})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ in der Twist-Form vor [81], und in der Verbindung $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_5$ in der Wannenförmigkeit [82]. Aus quantenchemischen Berechnungen geht hervor, dass der $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3]$ -Sechsring planar sein sollte. Puchta und Mitarbeiter berichten, dass alle Rechnungen auf einen fast vollständig planaren $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3]$ -Sechsring liefern, unabhängig von der verwendeten Optimierungsmethode (RHF, RB3LYP und RMP2(full)) oder vom gewählten Basissatz [82]. Eigene Rechnungen mit DFT-PBE0 bestätigen die Planarität des Kations in der Gasphase, das in der Punktgruppe D_{3h} vorliegt [44].

Die Deformation zur Sesselform kann auf die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden.

Die Be–N-Abstände zu den Amminliganden N(1) bis N(6) liegen zwischen 1,752(2) und 1,770(2) Å. Damit liegen sie im selben Bereich wie die Be–N-Abstände der Kationen der Verbindungen $[\text{Be}(\mu\text{-OH})_3(\text{Me-Im})_6]\cdot 0,63\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{Me-Im})_6]\text{Cl}_3\cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Me-Im = *N*-Methylimidazol) [64] und $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{HB}(\text{pz})_3)_3]$ (pz = pyrazolyl) [84], welche zwischen 1,741(4) und 1,769(6) Å liegen.

Die Winkel N–Be–O liegen mit 108,2(1) bis 110,8(1) nahe am Tetraederwinkel, die Winkel N–Be–N sind mit 105,4(1) bis 108,23(9) ° etwas kleiner.

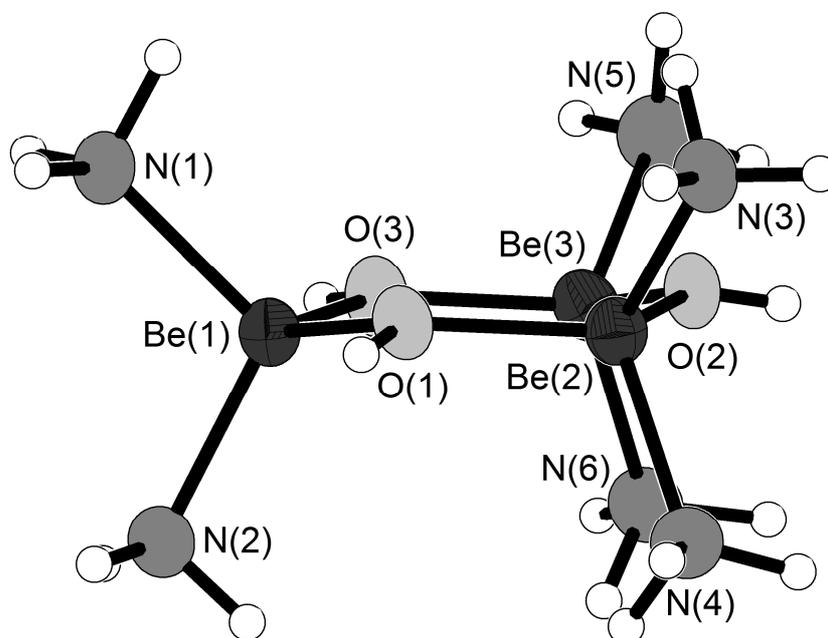


Abbildung 39: Das $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kation der Verbindung **4**. Darstellung der thermischen Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K.

Die $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kationen bilden Dimere aus, wie in Abbildung 40 dargestellt. Zwei Kationen sind dabei direkt über drei N–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen verbrückt. Der H \cdots O-Abstand liegt bei diesen Bindungen zwischen 2,29(2) und 2,49(2) Å, die Winkel N–H–O zwischen 162(2) und 178(1) °. Erwähnenswert ist dabei, dass der Winkel zwischen dem Wasserstoffatom des Amminliganden und dem des verbrückenden Hydroxido-Liganden zwischen 73 und 79° liegt. Das Wasserstoffatom des Amminliganden tritt demnach mit dem

freien Elektronenpaar des sp^2 -hybridisierten Sauerstoffatoms in Wechselwirkung, das senkrecht zu der Ebene steht, in der der sechsgliedrige Ring liegt.

Das Dimer aus $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kationen ist allerdings nicht nur über direkte Wasserstoffbrückenbindungen verbunden, sondern auch indirekt über das dreidimensionale Netz, dass die $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ - und $\text{N-H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen bilden.

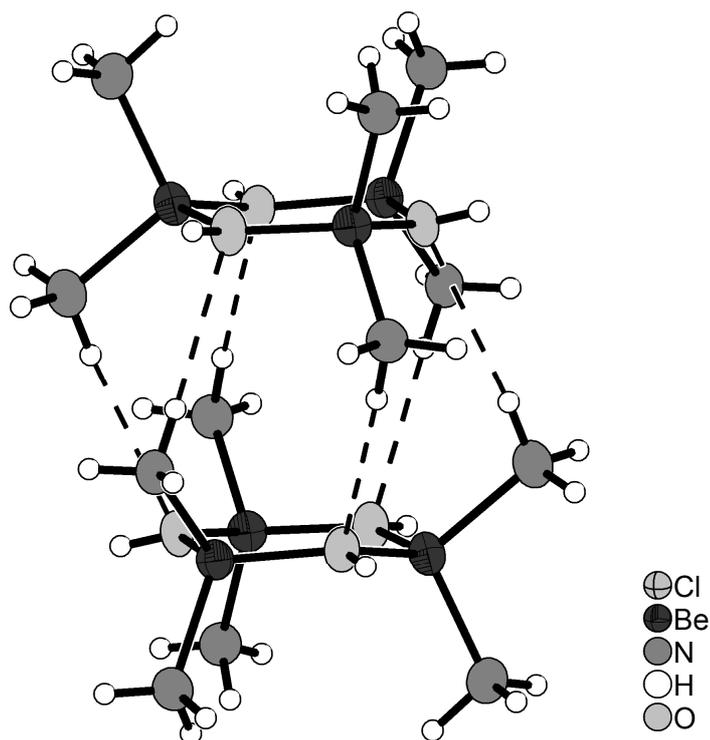


Abbildung 40: Dimer aus zwei $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kationen. Darstellung der thermischen Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien.

Die Abstände $\text{H}\cdots\text{N}$ der Wasserstoffbrückenbindungen der Amminliganden N(1) bis N(6) liegen zwischen 2,14(2) und 2,45(2) Å, der Winkel N-H-N zwischen 145(2) und 176(1) °. Die $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken liegen mit $\text{H}\cdots\text{O}$ -Abständen von 2,29(2) bis 2,49(2) Å und N-H-O -Winkeln von 162(2) bis 176(1)° in einem ähnlichen Bereich. Verglichen damit sind für die $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrücken die $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Abstände mit 2,53(2) bis 2,78(2) Å deutlich länger, die Winkel N-H-Cl sind mit 160(1) bis 179(2) ° nahe an der Linearität. Die drei Hydroxido-Liganden bauen ihrerseits $\text{O-H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu Kristallammoniakmolekülen auf. Die $\text{H}\cdots\text{N}$ -Abstände sind mit 1,99 bis 2,07 Å sehr kurz für Wasserstoffbrückenbindungen, die Winkel O-H-N liegen mit 171(2) bis 178(2)° sehr nahe

an den idealen 180°. Abbildung 41 und Abbildung 42 zeigen die Wasserstoffbrückenbindungen der Hydroxo- und Amminliganden der Berylliumatome.

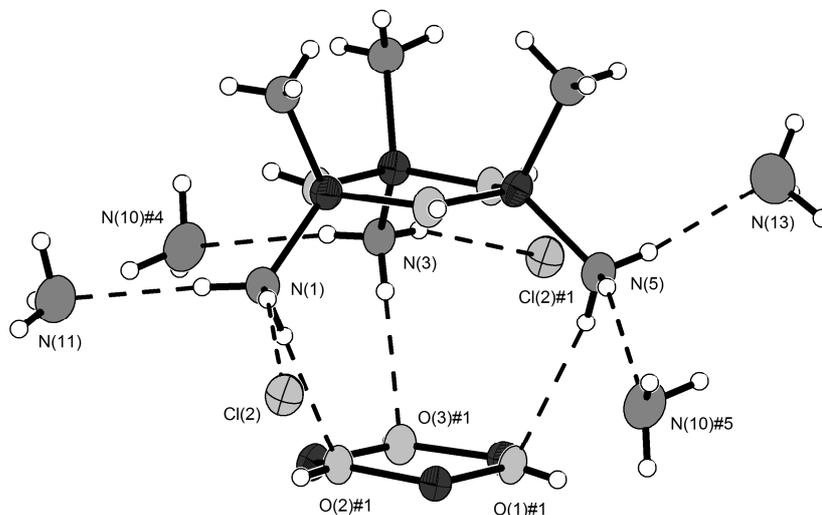


Abbildung 41: Koordinationssphäre der Amminliganden N(1), N(3) und N(5). Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+1, -y+1, -z+1$; #4 $x, y+1, z$; #5 $-x+1, -y, -z+1$.

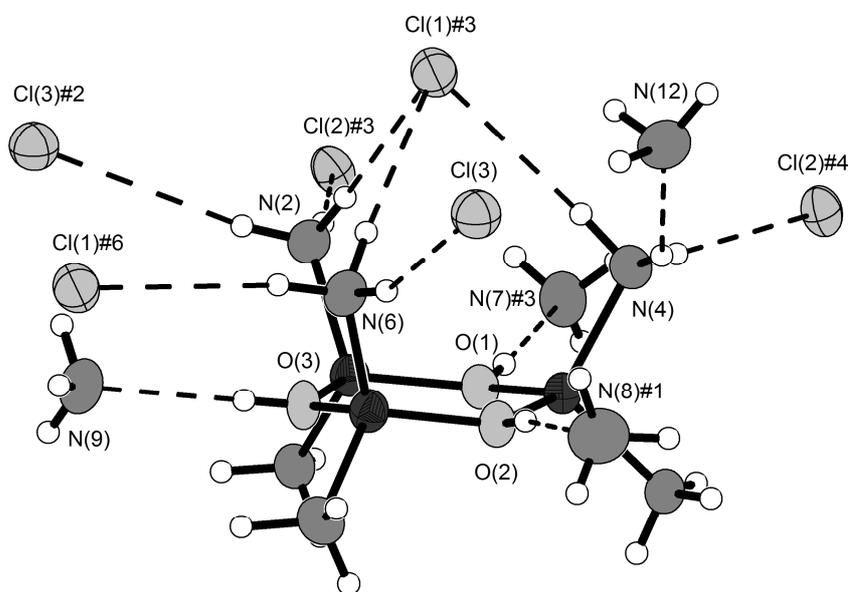


Abbildung 42: Koordinationssphäre der Amminliganden N(2), N(4) und N(6). Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2 $-x, -y+1, -z+1$; #3 $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; #4 $x, y+1, z$; #6 $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$.

Das Chloridion $\text{Cl}(1)^-$ wird von acht Ammoniakmolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen koordiniert. Vier dieser Ammoniakmoleküle sind Amminliganden des $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kations ($\text{N}(2)$, $\text{N}(4)$ und zwei symmetrieabhängige Versionen von $\text{N}(6)$). Abbildung 43 zeigt, wie $\text{Cl}(1)$ von drei Amminliganden eines $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kations in Form einer trigonalen Pyramide koordiniert wird. Über die Wasserstoffbrücke des symmetrieäquivalenten Amminliganden $\text{N}(6)$ zum Chloridion $\text{Cl}(1)$ werden zwei $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kationen verbunden, die zwei verschiedenen Dimeren angehören. Bei den restlichen vier Koordinationspartnern von $\text{Cl}(1)$ handelt es sich um die Kristallammoniakmoleküle $\text{N}(9)$, $\text{N}(11)$ und zwei symmetrieabhängige Kristallammoniakmoleküle $\text{N}(12)$.

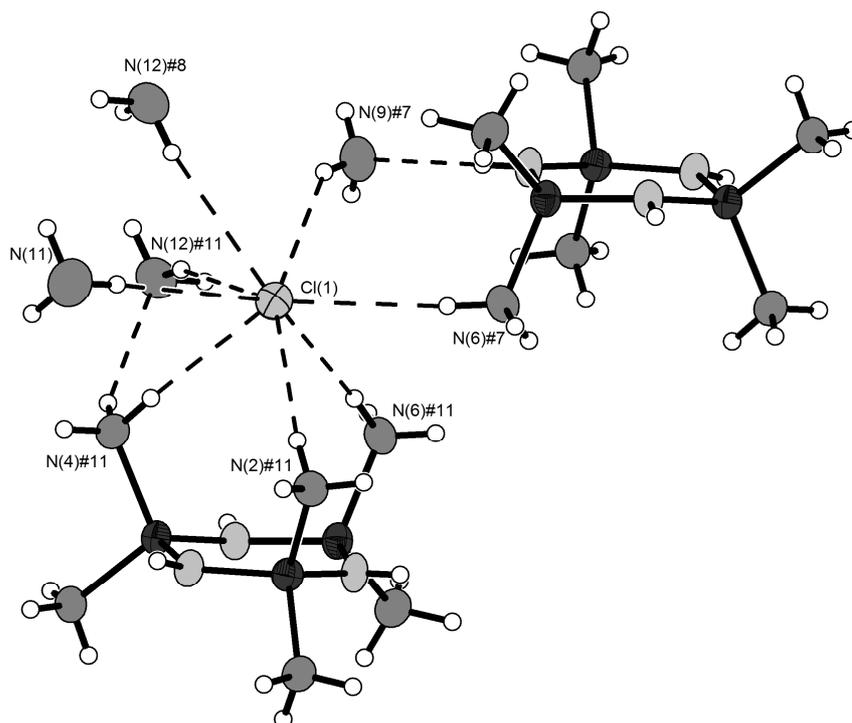


Abbildung 43: Koordinationssphäre von $\text{Cl}(1)$. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #7 $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; #8 $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; #11 $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$.

Das Chloridion $\text{Cl}(2)$ wird von zehn Ammoniakmolekülen koordiniert. Auch hier sind die vier Koordinationspartner, nämlich $\text{N}(1)$, $\text{N}(2)$, $\text{N}(3)$ und $\text{N}(4)$, Amminliganden von vier symmetrieunabhängigen $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kationen. Zwei dieser Kationen bilden ein

Dimer. Über Wasserstoffbrückenbindungen zu Cl(2) werden also ein Dimer stabilisiert und drei Dimere miteinander verknüpft. Die übrigen Koordinationspartner sind die symmetrieunabhängigen Kristallammoniakmoleküle N(8), N(9), N(10) und N(11) sowie zwei symmetrieäquivalente Moleküle N(7). Abbildung 44 zeigt die Koordinationssphäre von Cl(2).

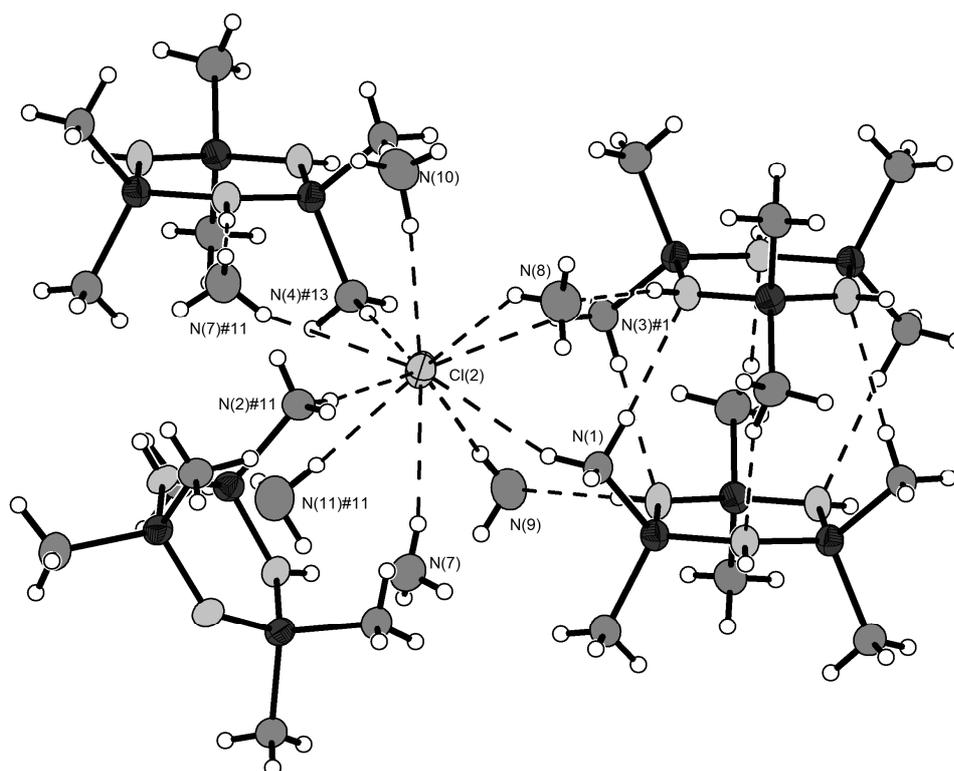


Abbildung 44: Koordinationssphäre des Chloridions Cl(2). Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Auslenkungswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+1, -y+1, -z+1$; #11 $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; #12 $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; #13 $x, y-1, z$.

Das Chloridion Cl(3) wird von insgesamt zehn Ammoniakmolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen koordiniert, wovon N(2) und N(6) Amminliganden in je einem von zwei symmetrieäquivalenten $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kationen sind. Bei den übrigen Ammoniakmolekülen, welche die Stickstoffatome N(9), N(10), N(11), N(12) und zwei symmetrieäquivalente Einheiten N(13) enthalten, handelt es sich um Kristallammoniak (Abbildung 45).

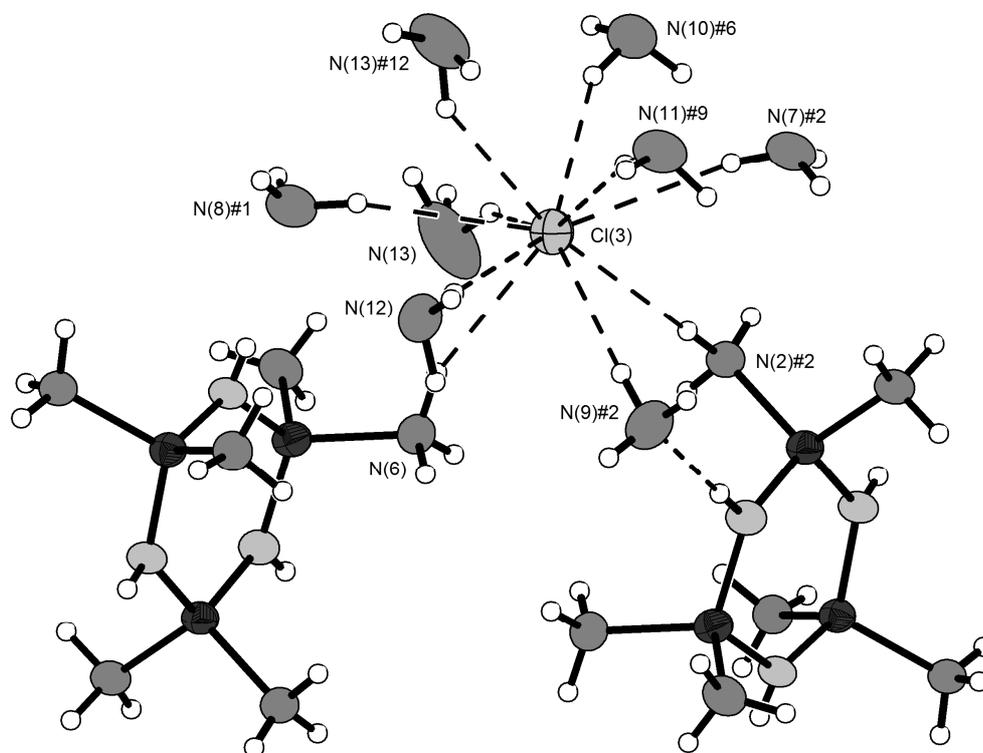


Abbildung 45: Koordinationssphäre des Chloridions Cl(3). Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+1, -y+1, -z+1$; #2 $-x, -y+1, -z+1$; #6 $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; #9 $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$; #12 $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$.

Tabelle 11 enthält eine Auflistung aller beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung **4**. Die Struktur dieser Verbindung ist geprägt von mehreren Strukturmotiven. Grundlegend ist das Molekülkation $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, welches, gebunden über Wasserstoffbrücken, als Dimer vorliegt. Über die von den Liganden ausgehenden Wasserstoffbrückenbindungen sind diese Dimer-Einheiten über die Chloridionen und Kristallammoniakmoleküle zu einem komplexen dreidimensionalen Netzwerk verbunden. Abbildung 46 zeigt eine Projektion der Einheitszelle.

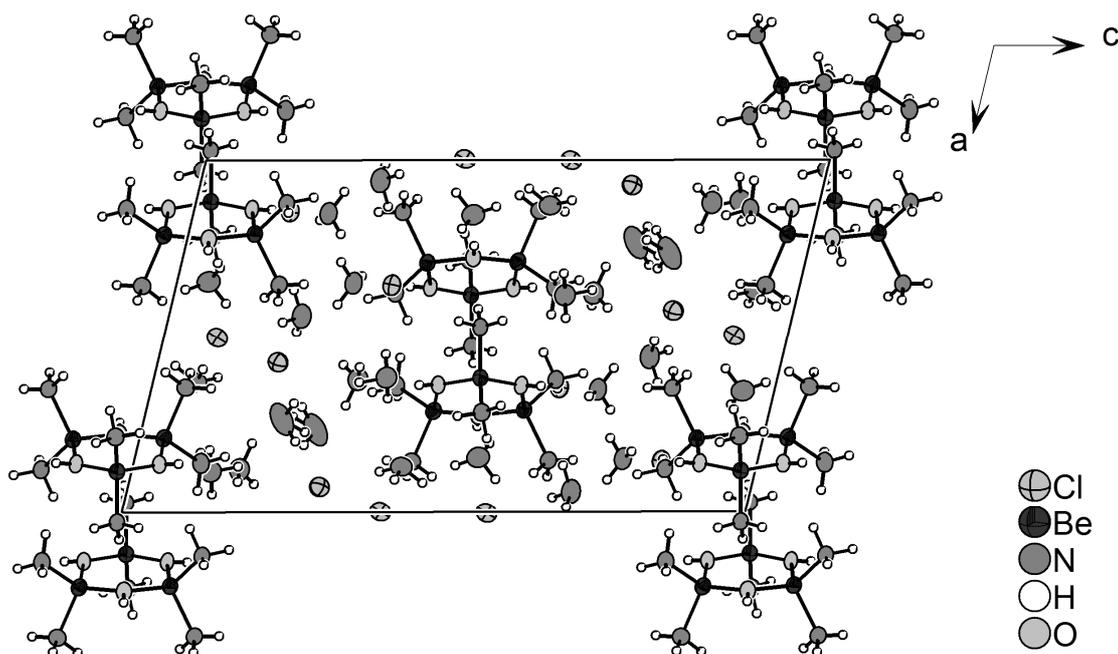


Abbildung 46: Projektion der Einheitszelle der Verbindung **4** entlang [010]. Darstellung der thermischen Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K.

3.7.3 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **4**

Abbildung 47 zeigt eine Auftragung der Verkürzung des Abstands $H \cdots A$ über der Abweichung des Winkels $\angle DHA$. Die stärksten beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Verbindung sind die $O-H \cdots N$ -Wasserstoffbrückenbindungen der verbrückenden Hydroxidoliganden. Diese reagieren aufgrund der Koordination an die Berylliumkationen deutlich ab, was sich in einer geschwächten $O-H$ -Bindung und vergleichsweise starken Wasserstoffbrückenbindungen niederschlägt. Die Ergebnisse der Infrarotspektroskopie bestätigen eine deutlich geschwächte $O-H$ -Bindung (siehe Abschnitt 3.7.1.1). Diese Bindungen zählen mit einigen $N-H \cdots F$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu den stärksten, die im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurden.

Verglichen mit den $O-H \cdots N$ -Wasserstoffbrückenbindungen sind die $N-H \cdots O$ -Wasserstoffbrücken mit einer Verkürzung der Bindung von 14 bis 21 % nur mittelstark. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die negative Ladung der Hydroxidoliganden zum Teil über dative Bindungen an die Berylliumkationen weitergegeben werden. Wie auch bei der Verbindung **3** zeigt sich bei Verbindung **4** das Verhältnis von $N-H \cdots N^-$ zu $N-H \cdots Cl^-$

Wasserstoffbrückenbindungen. Die beobachteten N–H···N-Bindungen sind im mittleren Bereich bei den stärksten N–H···Cl-Bindungen zu finden, während letztere auch noch mit großer Abweichung des Bindungswinkels von 180 ° und relativ langer Bindung beobachtet werden.

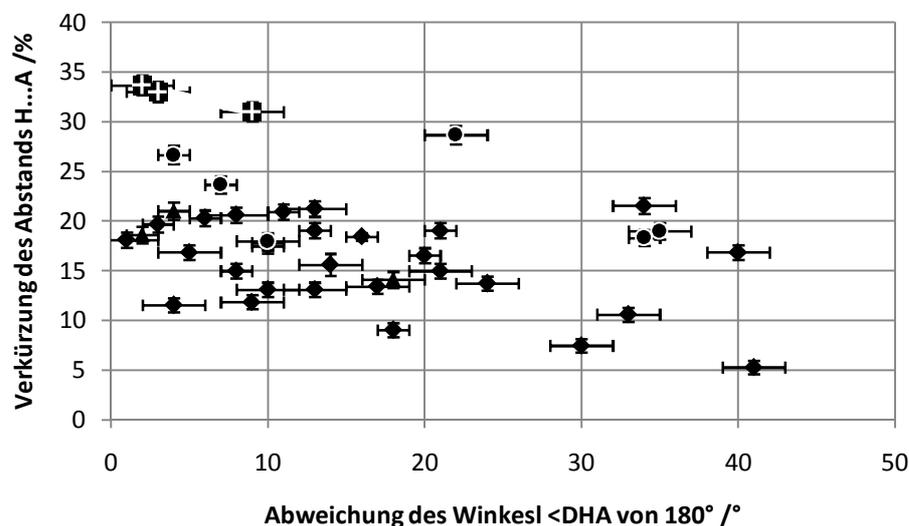


Abbildung 47: Auftragung der Verkürzung des Abstands H···A über der Abweichung des Winkels \angle DHA für die Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **4**. N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen sind als Quadrate dargestellt, N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen als Kreise, N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen als Dreiecke und O–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen als durchkreuzte Quadrate. Die Standardabweichungen sind als Fehlerbalken dargestellt.

Tabelle 11: Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **4**, mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $-x+1, -y+1, -z+1$; #2) $-x, -y+1, -z+1$; #3) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; #4) $x, y+1, z$; #5) $-x+1, -y, -z+1$; #6) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; #7) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; #8) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; #9) $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$; #10) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$.

D–H···A	D–H	H···A	D···A	\angle DHA
N(1)–H(1A)···N(11)	0,9(2)	2,20(2)	3,106(2)	176(1)
N(1)–H(1B)···Cl(2)	0,89(2)	2,59(2)	3,432(1)	160(1)
N(1)–H(1C)···O(2)#1	0,94(2)	2,29(2)	3,231(1)	176(1)
N(2)–H(2A)···Cl(3)#2	0,84(2)	2,72(2)	3,559(1)	172(1)
N(2)–H(2B)···Cl(2)#3	0,80(2)	2,78(2)	3,570(1)	170(2)
N(2)–H(2C)···Cl(1)#3	0,88(2)	2,55(2)	3,423(1)	174(1)
N(3)–H(3A)···Cl(2)#1	0,85(1)	2,61(1)	3,436(1)	164(1)
N(3)–H(3B)···N(10)#4	0,82(2)	2,29(2)	3,106(2)	173(1)
N(3)–H(3C)···O(3)#1	0,84(2)	2,36(2)	3,196(2)	178(1)
N(4)–H(4A)···Cl(1)#3	0,89(2)	2,53(2)	3,403(1)	169(1)
N(4)–H(4B)···N(12)	0,88(2)	2,45(2)	3,217(2)	147(1)
N(4)–H(4C)···Cl(2)#4	0,85(2)	2,62(2)	3,475(1)	179(2)
N(5)–H(5A)···N(13)	0,82(2)	2,14(2)	2,917(2)	158(2)

N(5)–H(5B)…N(10)#5	0,97(2)	2,43(2)	3,275(2)	145(2)
N(5)–H(5C)…O(1)#1	0,88(2)	2,49(2)	3,337(2)	162(2)
N(6)–H(6A)…Cl(1)#3	0,95(2)	2,57(2)	3,516(1)	177(1)
N(6)–H(6B)…Cl(1)#6	0,85(2)	2,64(2)	3,479(1)	170(1)
N(6)–H(6C)…Cl(3)	0,92(2)	2,67(2)	3,553(1)	160(1)
O(1)–HO1A…N(7)#3	0,73(2)	2,01(2)	2,736(1)	177(2)
O(2)–HO2A…N(8)#1	0,69(2)	2,07(2)	2,748(2)	171(2)
O(3)–HO3A…N(9)	0,73(2)	1,99(2)	2,714(2)	178(2)
N(7)–H(7A)…Cl(3)#2	0,84(2)	2,63(2)	3,459(1)	170(1)
N(7)–H(7B)…Cl(2)	0,82(2)	2,77(2)	3,563(1)	163(2)
N(7)–H(7C)…Cl(2)#3	0,85(2)	2,72(2)	3,537(1)	159(2)
N(8)–H(8A)…Cl(2)	0,85(2)	3,03(2)	3,718(2)	139(2)
N(8)–H(8B)…Cl(3)#1	0,91(3)	2,70(3)	3,591(2)	166(2)
N(9)–H(9A)…Cl(3)#2	0,88(2)	2,54(2)	3,416(2)	172(2)
N(9)–H(9B)…Cl(1)#6	0,80(2)	2,86(2)	3,556(2)	147(2)
N(9)–H(9C)…Cl(2)	0,82(2)	2,96(2)	3,693(2)	150(2)
N(10)–H(10A)…Cl(3)#7	0,96(2)	2,76(2)	3,658(1)	156(2)
N(10)–H(10B)…N(12)#1	0,81(2)	2,46(2)	3,260(2)	171(2)
N(10)–H(10C)…Cl(2)	0,96(2)	2,52(2)	3,463(2)	167(2)
N(11)–H(11A)…Cl(1)	0,82(2)	2,83(2)	3,650(2)	176(2)
N(11)–H(11B)…Cl(2)#3	0,91(2)	2,59(2)	3,479(2)	167(1)
N(11)–H(11C)…Cl(3)#8	0,92(2)	2,78(2)	3,675(2)	167(2)
N(12)–H(12A)…Cl(1)#3	0,91(2)	2,91(2)	3,784(1)	162(1)
N(12)–H(12B)…Cl(1)#9	0,87(2)	2,82(2)	3,673(2)	171(2)
N(12)–H(12C)…Cl(3)	0,90(2)	2,66(2)	3,556(1)	175(2)
N(13)–H(13B)…Cl(3)	0,99(2)	2,51(2)	3,371(2)	146(2)
N(13)–H(13C)…Cl(3)#10	0,93(3)	2,66(2)	3,425(2)	140(2)

3.7.1 Erwärmen der Verbindung 4 auf Zimmertemperatur

Um die Verbindung 4 mit Hilfe der Infrarot- und Ramanspektroskopie untersuchen zu können, wurde sie unter Schutzgasatmosphäre auf Zimmertemperatur erwärmt.

3.7.1.1 Infrarot- und Ramanspektroskopie am zimmertemperaturstabilen Produkt von Verbindung 4

Bei 3477 cm^{-1} ist im FT-IR-Spektrum von Verbindung 4 die Valenzschwingung des Hydroxido-Liganden als schwache, breite Bande sichtbar. Verglichen mit den OH_2 -Valenzschwingungen von Wasser (3622 cm^{-1} und 3535 cm^{-1}) ist diese deutlich rotverschoben. Die Schwingung stimmt in guter Näherung mit der Valenzschwingung überbrückender Hydroxido-Liganden in $\text{Al}(\text{OH})_3$ überein, die in einem Bereich von 3625 bis 3380 cm^{-1} beobachtet werden [85].

Die breite Bande bei 3303 cm^{-1} stammt von der N–H-Valenzschwingung. Dies ist durch die Koordination an Beryllium deutlich langwelliger als im freien Ammoniakmolekül. Die asymmetrische Streckerschwingung wird von der Bande des Ammoniumions überlagert. Neben

der starken Bande bei 3146 cm^{-1} sind auch die mittelstarken Banden bei 3049 cm^{-1} und 1407 cm^{-1} typisch für das Ammoniumion. (ν_3 , ν_1 und ν_4).

Bei 1625 cm^{-1} ist die asymmetrische Deformationsschwingung des Ammoniakmoleküls zu finden.

Mit Hilfe der Ergebnisse aus quantenmechanischen Rechnungen lässt sich die Bande bei 1311 cm^{-1} der Be–O–H-Deformationsschwingung zuordnen, die Bande bei 1085 cm^{-1} rührt von einer komplexen Schwingung des Be_3O_3 -Sechsrings her. Die schwache Bande bei 926 cm^{-1} stammt von der Be–O-Valenzschwingungen. Schwach zu erkennen ist die Rocking-Schwingung des Ammoniaks bei 629 cm^{-1} . In Tabelle 12 sind die beobachteten Schwingungen aus dem FT-IR-Spektrum aufgelistet.

Tabelle 12: Schwingungen im FT-IR-Spektrum von Verbindung 4.

$[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$		
IR		
cm^{-1}	Int.	Zuordnung
3477	s, br	$\nu(\text{OH})$
3303	st, br	$\nu(\text{NH}_3)$
3146	st	$\nu_3(\text{NH}_4^+)$
3049	m	$\nu_1(\text{NH}_4^+)$
1625	s	$\delta_{as}(\text{NH}_3)$
1407	m	$\nu_4(\text{NH}_4^+)$
1311	m	$\delta(\text{Be-O-H})$
1085	s	komb. Schw. (Be_3O_3)
926	s	$\nu(\text{Be-O})$
629	ss	$\rho_r(\text{NH}_3)$

3.7.2 NMR-Spektroskopie an Verbindung 4 in flüssigem

Ammoniak

Bei der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung von ^9Be wurden Lösungen unterschiedlicher Konzentration von Berylliumchlorid in flüssigem Ammoniak mittels NMR-Spektroskopie untersucht (vergleiche 3.6.3, Abbildung 37). Dabei zerbrach die Kapillare mit dem internen Standard, einer Lösung von $\text{BeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ in D_2O , bei der Zugabe von Ammoniak. Das hierbei freigesetzte deuterierte Wasser führte zu einer Vereinigung der bis dahin getrennten flüssigen Phasen, im NMR-Spektrum ist einzig das Signal des $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kations bei 2,4 ppm zu erkennen, die Signale von $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ und $[\text{Be}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ bei 3,3 und 2,9 ppm (Abbildung 37 oben) sind verschwunden. Zum Vergleich: die chemische Verschiebung des Berylliumsignals der

Verbindung $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Pikrat})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im ^9Be NMR-Spektrum beträgt 0,61 ppm [81]. Aus quantenchemischen Berechnungen lässt sich schließen, dass die Oligomerisierung von Berylliumspezies in wässrigen Lösungen zu einer Tieffeldverschiebung führt [86]. Dies spiegelt sich auch in den Ergebnissen der Messungen in flüssigem Ammoniak wider.

Diese Reaktion wurde mittels Isotopenmarkierung untersucht. Dazu wurde zu einer Lösung von Berylliumchlorid in flüssigem Ammoniak ^{17}O -markiertes Wasser zugegeben. Es wurde Wasser mit mit 10 Atom% ^{17}O verwendet, da dieses Isotop nur eine natürliche Häufigkeit von 0,038 % aufweist. Der Kernspin von ^{17}O ist 5/2, das Quadrupolmoment beträgt $-25,6(2)$ mb.

Das zweiphasige Gemisch, welches aus der Reaktion von BeCl_2 in flüssigem Ammoniak unter Zugabe einer kleinen Menge Wasser entsteht, enthielt zu Anfang $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ und $[\text{Be}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (Abbildung 48 unten). Nach der Zugabe eines Tropfens (20 μL) ^{17}O -markierten Wassers wurden zwei Signale beobachtet, ein Singulett bei 2,4 ppm und ein komplexes Multiplett von etwa 0,9 ppm bis 3,5 ppm (Abbildung 48 oben). Das erste Signal lässt sich der nicht markierten Spezies $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ zuordnen, das Multiplett besteht aus den isotopieverschobenen Signalen der teilweise oder vollständig mit ^{17}O markierten Verbindung [87]. Aufgrund der Komplexität des breiten Multipletts und des Gemisches aus ein-, zwei- und dreifach substituierten Kationen lässt sich für die sekundäre Isotopieverschiebung $^1\Delta^9\text{Be}(\text{O})$ und die Kopplungskonstante $^1J_{\text{BeO}}$ kein klarer Wert ermitteln.

Nach der ersten Zugabe von Wasser lagen immer noch zwei Phasen vor, daher wurde ein weiterer Tropfen Wasser (100 μL) zugegeben, worauf sich die beiden Phasen vereinigten. Das ^{17}O -Spektrum zeigt ein Signal bei 23,0 ppm nach der ersten Zugabe von Wasser. Wegen der einzelnen Kopplung im ^9Be -NMR-Spektrum ist anzunehmen, dass dieses Signal von den verbrückenden OH-Gruppen des komplexen Kations $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ stammt. Durch die zweite Zugabe von Wasser wird das Signal bei 14,4 ppm beobachtet. Diese Hochfeldverschiebung wird durch den schnellen Austausch verursacht, der zwischen dem überschüssigem Wasser im flüssigen Ammoniak und den verbrückenden OH-Gruppen im Sechsring vonstattengeht.

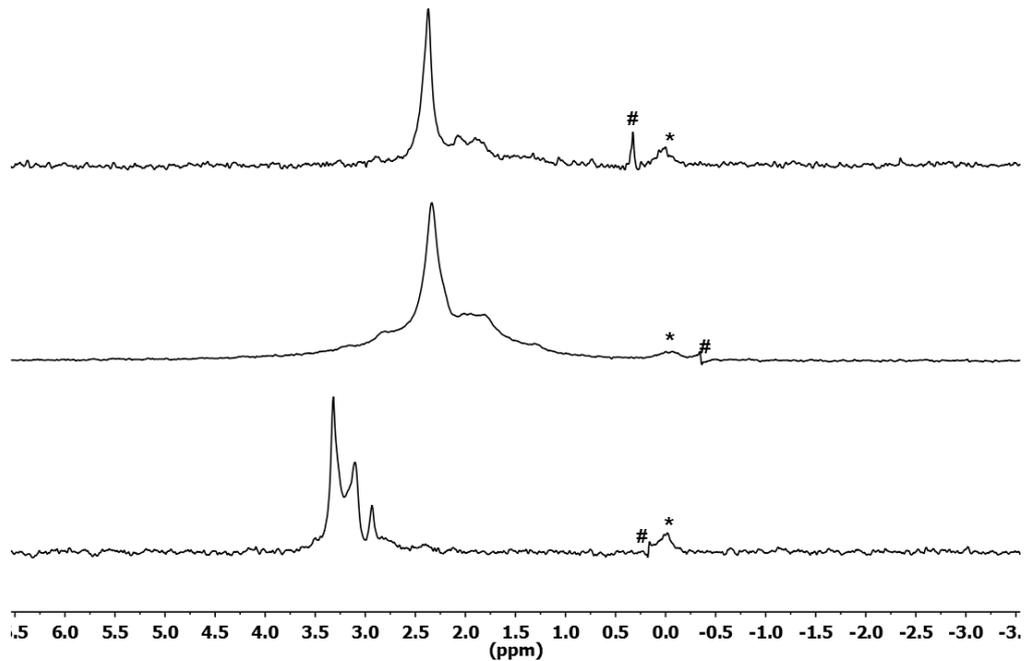


Abbildung 48: ^9Be -NMR-Spektren einer Lösung von BeCl_2 in flüssigem Ammoniak. Unten: Spektrum vor Wasserzugabe; Mitte: nach Zugabe eines Tropfens ^{17}O -markierten Wassers; oben: Nach Zugabe eines weiteren Tropfens ^{17}O -markierten Wassers. * kennzeichnet das Signal von $\text{BeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus der Referenzkapillare, # ein Artefakt, das von der Empfangseinheit des NMR-Spektrometers verursacht wird.

Dieses Phänomen ist bereits für die Kationen $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ und $[\text{GeO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12}]^{8+}$ in wässriger Lösung beschrieben worden [88, 89]. Das ^{17}O -Signal in flüssigem Ammoniak ist bei 13,9 ppm zu beobachten. Da nach der ersten Zugabe von Wasser immer noch zwei Phasen präsent waren, kann davon ausgegangen werden, dass sich kein überschüssiges Wasser in der Lösung befunden hat. Daher wird angenommen, dass das Signal bei 23,0 ppm der tatsächlichen chemischen Verschiebung des $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kations entspricht, ohne den Einfluss der Hochfeldverschiebung durch Austauscheffekte. Die quantenchemisch für die CCSD(T)/cc-pVTZ und PBE0/TZVP- Theorielevel errechneten NMR-Verschiebungen liegen bei 26,1 ppm beziehungsweise 32,9 ppm. Das Ergebnis für CCSD(T)/cc-pVTZ stimmt in guter Näherung mit der im ^{17}O -NMR-Spektrum beobachteten Verschiebung überein [44].

3.8 Darstellung und Charakterisierung von Diammintetrafluoridosilizium(IV)ammoniak (1/2) $[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{NH}_3$

Die zimmertemperaturstabile Verbindung $\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2$ ist bereits seit langer Zeit bekannt und charakterisiert [90-97]. Es handelt sich dabei um die erste Verbindung mit einer Si–N-Bindung. Im Folgenden wird über die Verbindung berichtet, die aus SiF_4 und NH_3 bei tiefen Temperaturen entsteht.

3.8.1 Darstellung von $[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{NH}_3$ (Verbindung 5)

Etwa 10 mL wasserfreies Ammoniak wurde bei -196 °C in einem trockenen Schlenkrohr eingefroren. Anschließend wurden 2 mL destilliertes SiF_4 (Merck, 99,9 %) auf das gefrorene Ammoniak kondensiert und das Reaktionsgefäß langsam auf -78 °C erwärmt. Ein Druckanstieg war dabei nicht zu beobachten. Nach vier Wochen Lagerung bei -40 °C konnten farblose Kristalle beobachtet werden.

3.8.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 5

Ein Kristall der Größe $0,2 \times 0,2 \times 0,2\text{ mm}^3$ wurde unter Kühlung ausgewählt, die Zusammensetzung ergibt sich aus der Einkristallröntgenbeugung zu $[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{NH}_3$. Die Struktur wurde mittels Direkter Methoden in der Raumgruppe *Cmca* gelöst und gegen F^2 verfeinert. Alle Atompositionen wurden durch zyklische Differenz-Fouriersynthesen ermittelt. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome isotrop [45]. Weitere kristallographische Daten befinden sich in Tabelle 13. Die isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich in Tabelle 47 beziehungsweise Tabelle 48 im Abschnitt 12.1.5.

Die asymmetrische Einheit enthält das Siliziumatom Si(1) auf der Wyckoff-Position *4a*, die beiden Stickstoffatome N(1) und N(2) sowie die beiden Wasserstoffatome H(1B) und H(2A) auf der Wyckoff-Position *8f* und auf der Wyckoff-Position *16g* das Fluoratom F(1) und die Wasserstoffatome H(1A) und H(2B). Das Siliziumatom Si(1) wird von vier symmetrieäquivalenten Fluoridionen F(1) und den Stickstoffatomen N(1) zweier symmetrieäquivalenter Ammoniakmoleküle oktaedrisch koordiniert (Abbildung 49). Die Ammoniakliganden koordinieren das Siliziumatom *trans*-ständig, das gebildete Molekül hat die Zusammensetzung $(\text{NH}_3)\text{SiF}_4(\text{NH}_3)$. Der Abstand Si–F liegt mit $1,6816(3)\text{ Å}$ nahe bei den $1,662(1)$ beziehungsweise $1,671(2)\text{ Å}$, die für das Molekül $\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2$ bei 20 °C bestimmt

wurden [97]. Auch der 1,8935(6) Å lange Si–N-Abstand stimmt mit dem Literaturwert von 1,895(2) Å gut überein. Die Winkel F–Si–F sind mit 89,979(2) und 90,03(2) ° fast identisch zum idealen Winkel von 90 °, und auch die Winkel F–Si–N weichen mit 89,30(2) und

Tabelle 13: Kristallographische Daten der Verbindung **5**.

Kristalldaten		Datensammlung	
Summenformel	H ₁₂ N ₄ F ₄ Si	Gemessene Reflexe	11695
Formelmass [g/mol]	172,23	Zahl der unabhängigen Reflexe	1160
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,2 × 0,2	R _{int} /R _σ	0,0272/0,0174
Kristallsystem	orthorhombisch	((sinθ)/λ) _{max} , Å ⁻¹	0,889
Raumgruppe (Nr.)	Cmca(64)	h	-12 bis 8
a [Å]	7,0595(1)	k	-13 bis 13
b [Å]	7,9814(1)	l	-23 bis 22
c [Å]	13,4595(2)		
V [Å ³]	758,37(2)	Verfeinerung	
Z	4	R(F) (alle Daten)	0,0305
ρ _c [Mg/m ³]	1,508	wR(F ²) (alle Daten)	0,0579
λ [Å]	0,71073	Reflexe/Parameter/Restraints	1160/40/0
Detektorabstand [mm]	50	w = [σ ² (F _o ²) + (0,0329P) ²] ⁻¹	
T [K]	123(2)	Δρ _{max} [eÅ ⁻³]	0,316
F (000)	360	Δρ _{min} [eÅ ⁻³]	-0,280
μ(MoKα), [mm ⁻¹]	0,317	Flack-Parameter x	-

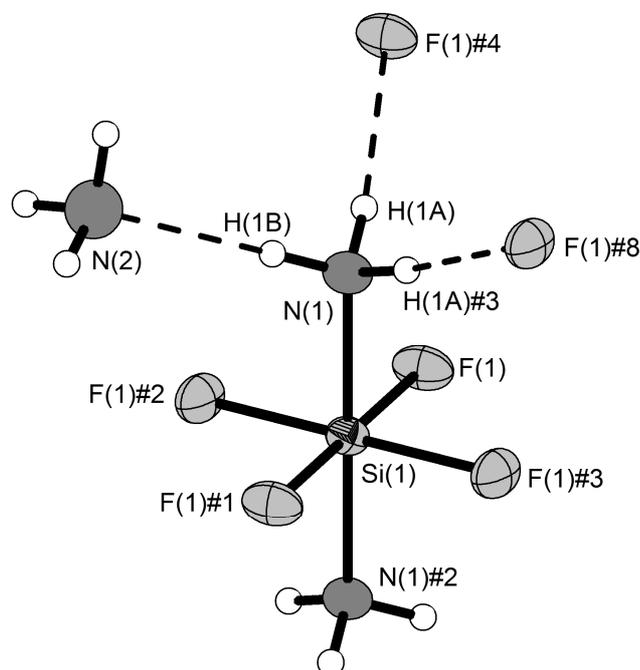


Abbildung 49: Darstellung des SiF₄(NH₃)₂-Moleküls der Verbindung **5** mit der Umgebung des Amminliganden N(1). Darstellung der thermischen Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K. Wasserstoffbrückenbindungen sind als durchbrochene Linien dargestellt. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) -x+1, -y, -z+1; #2) x, -y, -z+1; #3) -x+1, y, z; #4) -x+1/2, -y+1/2, -z+1; #8) x+1/2, -y+1/2, -z+1.

90,70(2)° nur minimal von der idealen D_{4h} -Symmetrie ab.

Der Amminligand mit dem Stickstoffatom N(1) koordiniert über Wasserstoffbrückenbindungen zum Kristallammoniakmolekül mit dem Stickstoffatom N(2) und zwei symmetrieäquivalenten Fluoridionen F(1) (Abbildung 49), die Donor-Akzeptor-Abstände liegen bei 2,9429(5) beziehungsweise 2,949(1) Å.

Das Kristallammoniakmolekül mit dem Stickstoffatom N(2) bindet über eine gegabelte und zwei einfache N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen an drei symmetrieäquivalente $\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2$ -Moleküle, wie aus Abbildung 50 ersichtlich wird. Die Donor-Akzeptor-Abstände liegen dabei zwischen 3,2297(8) und 3,3187(6) Å.

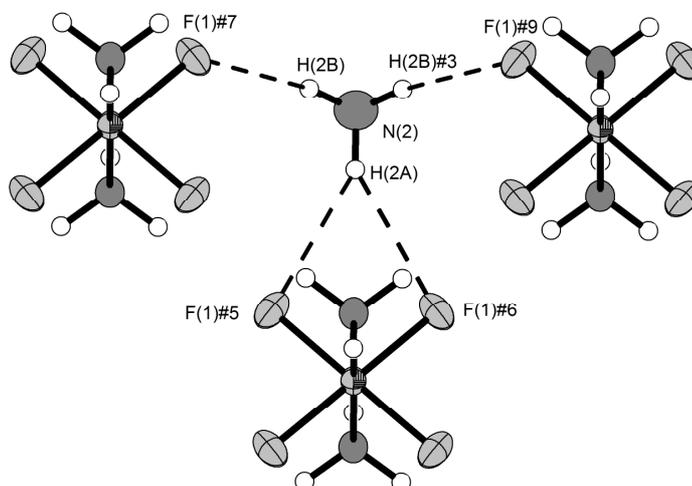


Abbildung 50: Umgebung des Kristallammoniakmoleküls um das Stickstoffatom N(2) der Verbindung **5**. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #5) $-x+1, -y+1/2, z+1/2$; #6) $x, -y+1/2, z+1/2$ #7) $x+1/2, -y, z+1/2$, #9) $-x+1/2, -y, z+1/2$.

Das Fluoridion F(1) wird vierfach von Si(1) und drei symmetrieäquivalenten Kristallammoniakmolekülen um N(2) koordiniert, (siehe Abbildung 51).

Über die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den $\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2$ -Molekülen bildet sich ein zweidimensionales unendliches Netz parallel zu (110) aus, das mit der Formel $\infty^2[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3]$ beschrieben werden kann. Abbildung 52 zeigt eine Projektion des Netzes entlang [100], zusammen mit den über N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen koordinierenden Kristallammoniakmolekülen. Abbildung 53 stellt eine Projektion des Netzes entlang [001] dar. Über N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen werden die zweidimensionalen $\infty^2[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3]$ -Netze zu einem komplexen dreidimensionalen

Netzwerk verknüpft, welches in Abbildung 54 dargestellt ist. Eine Projektion der Einheitszelle ist in Abbildung 55 zu finden.

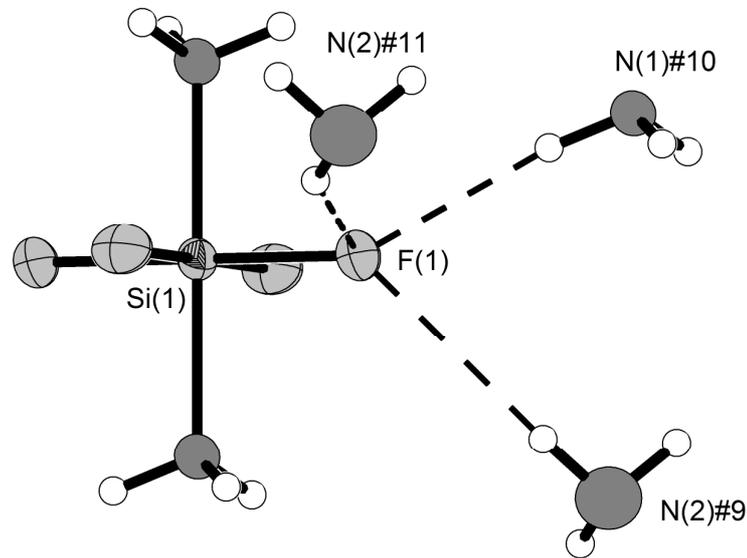


Abbildung 51: Projektion der Koordinationssphäre des Fluoratoms F(1) der Verbindung **5**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #9) $-x+1/2, -y, z+1/2$; #10) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; #11) $-x+1, -y+1/2, z-1/2$.

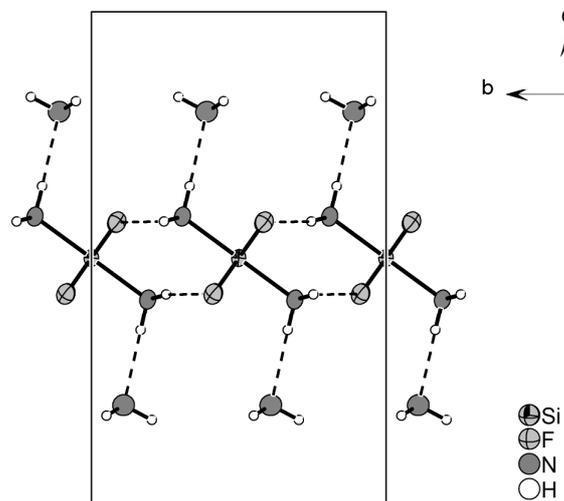


Abbildung 52: Projektion einer ${}^2_\infty[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3]$ -Schicht der Verbindung **5** entlang [100]. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien.

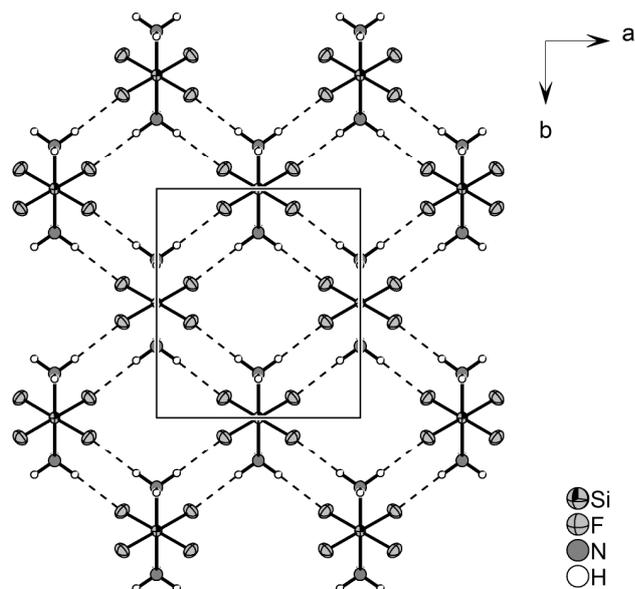


Abbildung 53: Projektion einer $[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3]$ -Schicht der Verbindung **5** entlang $[001]$. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien.

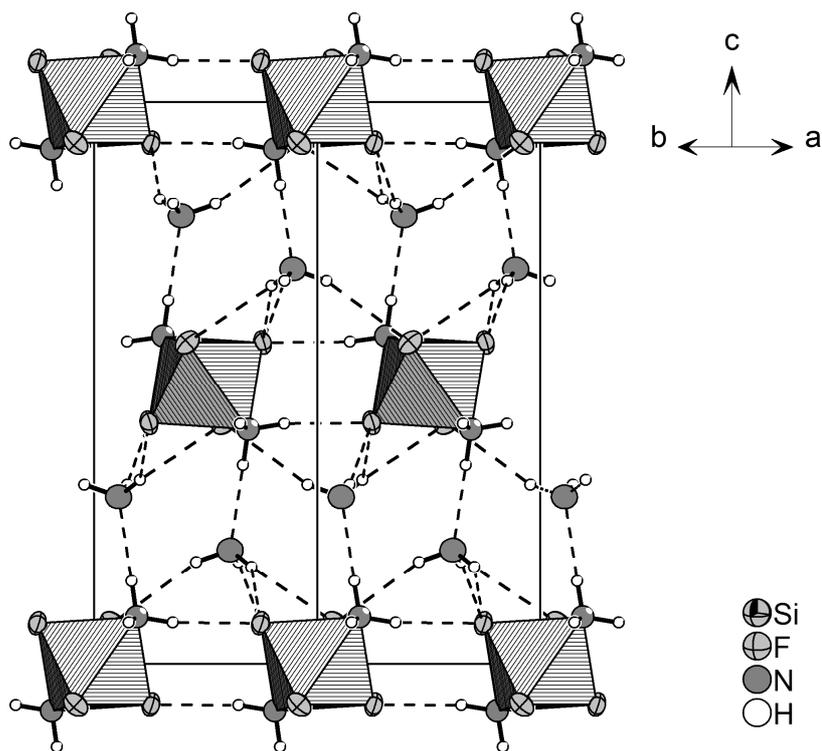


Abbildung 54: Projektion der $[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3]$ -Schichten der Verbindung **5** entlang $[-1-10]$. $\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2$ -Moleküle sind als Polyeder abgebildet, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt.

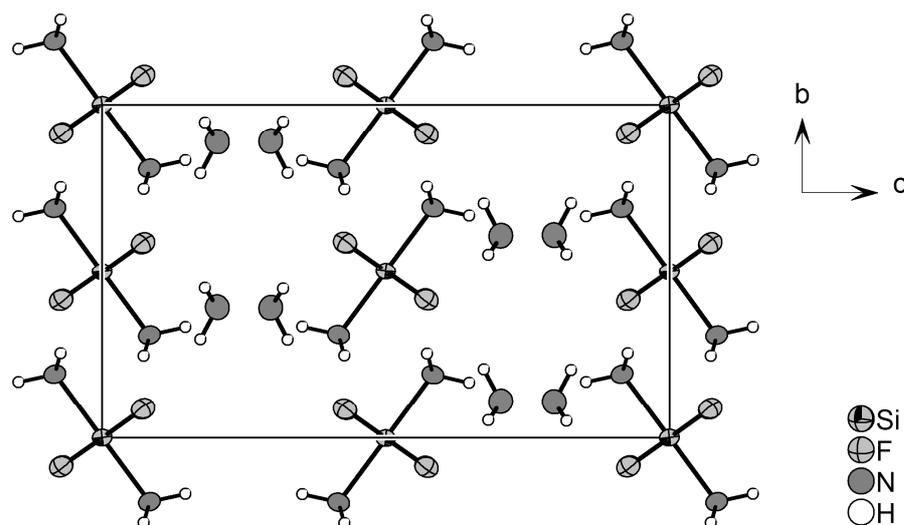


Abbildung 55: Projektion der Einheitszelle der Verbindung **5** entlang [100]. Darstellung der thermischen Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K.

3.8.3 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in **5**

Abbildung 56 zeigt eine Auftragung der Verkürzung des H \cdots F-Abstandes über die Abweichung des Winkels N–H \cdots F von 180°. In Tabelle 14 sind Bindungslängen und -winkel der in Verbindung **5** beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen aufgelistet.

Die N–H \cdots N-Wasserstoffbrückenbindung ist mit 31 % Verkürzung gegenüber der Summe der Van-der-Waals-Radien und einem Winkel \sphericalangle NHN von 180(1)° als sehr starke Wasserstoffbrückenbindung einzustufen.

Die N–H \cdots F-Wasserstoffbrückenbindungen sind für Verbindung **5** etwas stärker als die, welche in der zimmertemperaturstabilen Verbindung SiF₄(NH₃)₂ gefunden wurden. Während für Verbindung **5** die Verkürzung der H \cdots F-Bindung zwischen 14,5(4) und 28,2(4) % beträgt, liegt sie für SiF₄(NH₃)₂ zwischen 12 und 27 %. Ähnlich verhält es sich für die Abweichungen der Winkel \sphericalangle NHN von 180°, diese liegen für Verbindung **5** zwischen 8,8(9) und 30,8(5)°, für SiF₄(NH₃)₂ zwischen 11 und 43° [97].

Beide Verbindungen enthalten eine gegabelte N–H \cdots F-Wasserstoffbrückenbindung. Erwartungsgemäß sind diese Bindungen beide länger als einfache Wasserstoffbrücken, für die

Verbindung **5** wird dies deutlich in der Abbildung 56. Der Datenpunkt der beiden gleich langen Wasserstoffbrückenbindungen N(2)–H(2A)···F(1)#5 und N(2)–H(2A)···F(1)#6 liegt deutlich unterhalb der gedachten Linie von links oben nach rechts unten, an der sich die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen normalerweise orientiert.

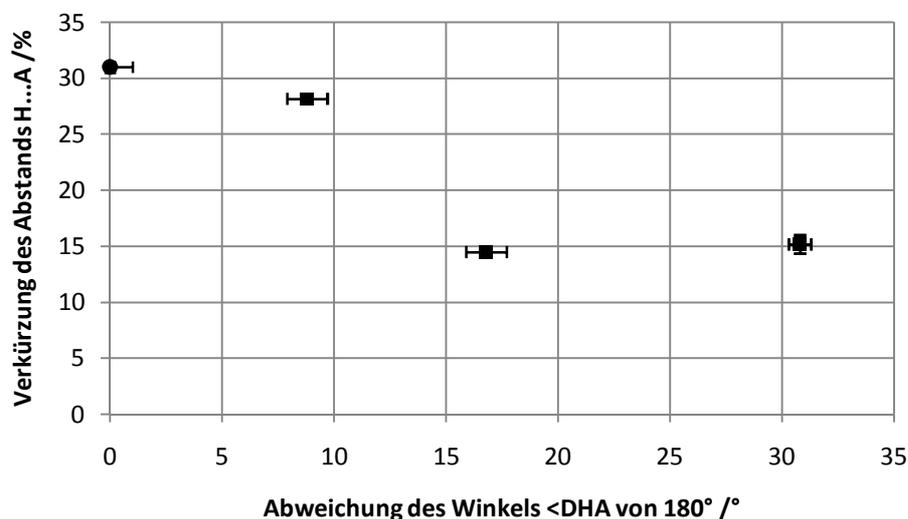


Abbildung 56: Auftragung der Verkürzung des H···A-Abstandes über die Abweichung des Winkels N–H···A von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **5**. N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen sind als Quadrate dargestellt, die N–H···N-Wasserstoffbrückenbindung als Kreis. Die Standardabweichungen sind als Fehlerbalken dargestellt.

Tabelle 14: Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung **5**, mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #4) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; #5) $-x+1, -y+1/2, z+1/2$; #6) $x, -y+1/2, z+1/2$; #7) $x+1/2, -y, z+1/2$.

D–H···A [Å]	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	$\angle DHA$ [°]
N(1)-H(1A)···F(1)#4	0,867(8)	2,083(8)	2,9429(5)	171,2(9)
N(1)-H(1B)···N(2)	0,88(1)	2,07(1)	2,949(1)	180(1)
N(2)-H(2A)···F(1)#5	0,86(2)	2,46(2)	3,2297(8)	149,2(5)
N(2)-H(2A)···F(1)#6	0,86(2)	2,46(2)	3,2297(8)	149,2(5)
N(2)-H(2B)···F(1)#7	0,87(1)	2,48(1)	3,3187(6)	163,2(9)

3.9 Darstellung und Charakterisierung von Monammintrifluoridobor-ammoniak (1/3) $[\text{BF}_3(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{NH}_3$

Die raumtemperaturstabile Verbindung $[\text{BF}_3(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{NH}_3$ ist bereits lange Zeit bekannt und charakterisiert [90, 98-103]. Hier wird über das nur bei tiefen Temperaturen stabile Produkt von BF_3 und NH_3 berichtet.

3.9.1 Darstellung von $[\text{BF}_3(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{NH}_3$ (6)

Etwa 10 mL wasserfreies Ammoniak wurde in einem getrockneten Schlenkrohr vorgelegt und bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. 2 mL destilliertes BF_3 (Voltaix, 99,99 %) wurden aufkondensiert und das Reaktionsgefäß langsam auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, worauf eine heftige Reaktion mit starkem Druckanstieg einsetzte. Der sich bildende farblose Niederschlag bedeckte weite Teile der Anlage. In der flüssigen Phase bildete sich eine weißliche Suspension, die sich nach einiger Zeit auflöste. Nach vier Wochen Lagerung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ waren farblose Kristalle entstanden.

3.9.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 6

Ein farbloser Kristall der Größe $0,2 \times 0,2 \times 0,2\text{ mm}^3$ wurde unter Kühlung ausgewählt und mittels Einkristallröntgenbeugung untersucht, es ergab sich eine Zusammensetzung von $\text{H}_{12}\text{N}_4\text{BF}_3$. Die Struktur wurde mittels Direkter Methoden in der Raumgruppe $Pna2_1$ gelöst und gegen F^2 verfeinert. Alle Atompositionen wurden durch zyklische Differenz-Fouriersynthesen ermittelt. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome isotrop [45]. Die erhaltenen kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 15. Für Atomkoordinaten, isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter siehe Tabelle 49 und Tabelle 50, Absatz 12.1.6.

Die asymmetrische Einheit enthält das Atom B(1), welches von den symmetrieunabhängigen Fluoratomen F(1), F(2), F(3) sowie einem Stickstoffatom N(1) eines Ammoniakmoleküls koordiniert wird. Neben dem Amminliganden liegen in der asymmetrischen Einheit auch noch die Kristallammoniakmoleküle N(2), N(3) und N(4) mit den zugehörigen Wasserstoffatomen H(2A), H(2B), H(2C), H(3A), H(3B), H(3C), H(4A), H(4B) und H(4C) vor. Alle Atome sitzen auf der Wyckoff-Position $4a$ der Raumgruppe $Pna2_1$.

Das Boratom B(1) wird tetraedrisch von den drei Fluoridliganden und dem Amminliganden N(1) koordiniert, mit \angle FBF- und \angle FBN-Winkeln, die zwischen 108,93(6) und 109,92(6) ° liegen und somit kaum vom idealen Tetraederwinkel abweichen (Abbildung 57). Die B–F-Abstände betragen dabei 1,381(1), 1,3912(9) und 1,3921(9) Å, der B–F-Abstand 1,5502(9) Å. Die Wasserstoffatome des Amminliganden befinden sich in einer nahezu idealen ekliptischen Konformation mit den Fluoridliganden, die Torsionswinkel N–B(1)–N(1)–H liegen zwischen 61 und 64 °. Diese Bindungswinkel und -längen sind in guter Übereinstimmung mit denen, die von Hoardes und Mitarbeiter und Meyer und Mitarbeiter für BF₃(NH₃)₂ bestimmt haben [102, 103].

Tabelle 15: Kristallographische Daten der Verbindung **6**.

Kristalldaten		Datensammlung	
Summenformel	H ₁₂ N ₄ BF ₃	Gemessene Reflexe	28010
Formelmass [g/mol]	135,95	Zahl der unabhängigen Reflexe	3656
Kristallgröße [mm ³]	0,2×0,2×0,2	R_{int}/R_{σ}	0,0341/0,0381
Kristallsystem	orthorhombisch	$((\sin\theta)/\lambda)_{max}, \text{Å}^{-1}$	0,833
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pna</i> 2 ₁ (33)	<i>h</i>	–18 bis 19
<i>a</i> [Å]	11,5062(2)	<i>k</i>	–16 bis 14
<i>b</i> [Å]	9,9888(2)	<i>l</i>	–10 bis 10
<i>c</i> [Å]	6,5846(1)		
<i>V</i> [Å ³]	756,79(2)	Verfeinerung	
<i>Z</i>	4	<i>R</i> (<i>F</i>) (alle Daten)	0,0530
ρ_c [Mg/m ³]	1,193	<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0,0539
λ [Å]	0,71073	Reflexe/Parameter/Restraints	3656/122/1
Detektorabstand [mm]	50	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0284P)^2]^{-1}$	
<i>T</i> [K]	123(2)	$\Delta\rho_{max}$ [eÅ ⁻³]	0,178
<i>F</i> (000)	288	$\Delta\rho_{min}$ [eÅ ⁻³]	–0,130
μ (MoK α), [mm ⁻¹]	0,131	Flack-Parameter <i>x</i>	0,2(1)

Beim Vergleich der Atomabstände der Verbindung **6** mit denen im Diammindifluoridoberyllium (II) [BeF₂(NH₃)₂] [104] fällt auf, dass diese etwa 0,2 Å kürzer sind (Be–N etwa 1,75 Å, Be–F etwa 1,53 Å). Erklärt werden kann dies durch die unterschiedlichen Ionenradien: für B³⁺ beträgt dieser 0,25 Å, und für Be²⁺ 0,41 Å (jeweils Koordinationszahl 4 [5]). Der Amminligand, welcher mit dem Stickstoffatom N(1) an das Boratom B(1) koordiniert, ist an drei N–H⋯N-Wasserstoffbrückenbindungen zu den Kristallammoniakmolekülen mit den Stickstoffatomen N(2), N(3) und N(4) beteiligt, siehe Abbildung 57. Jedes Kristallammoniakmolekül ist wiederum über N–H⋯F-Wasserstoffbrückenbindungen mit den Fluoridliganden anderer BF₃(NH₃)-Molekülen verbunden.

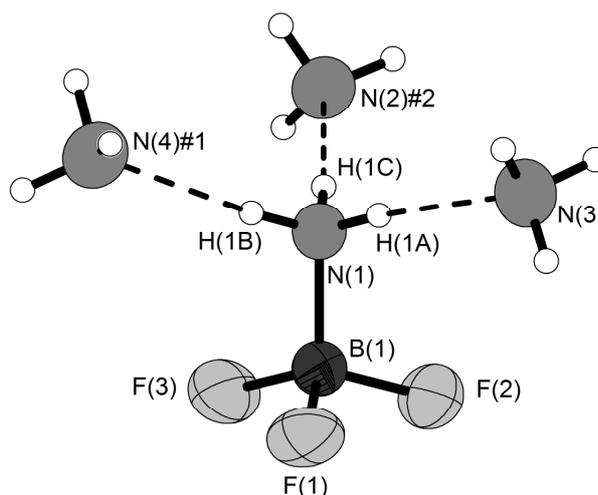


Abbildung 57: Umgebung des Amminliganden N(1) der Verbindung **6**. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $-x+2, -y+2, z-1/2$; #2) $-x+3/2, y+1/2, z-1/2$.

Das Kristallammoniakmolekül N(2) baut drei einfache N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen zu drei Fluoridliganden auf, nämlich zu F(1) und zwei symmetrieäquivalenten Atomen F(2) (siehe Abbildung 58). Das Kristallammoniakmolekül mit dem Stickstoffatom N(3) bildet jeweils eine Wasserstoffbrücke zu einem Liganden F(3) und zu zwei symmetrieäquivalenten Liganden F(1)

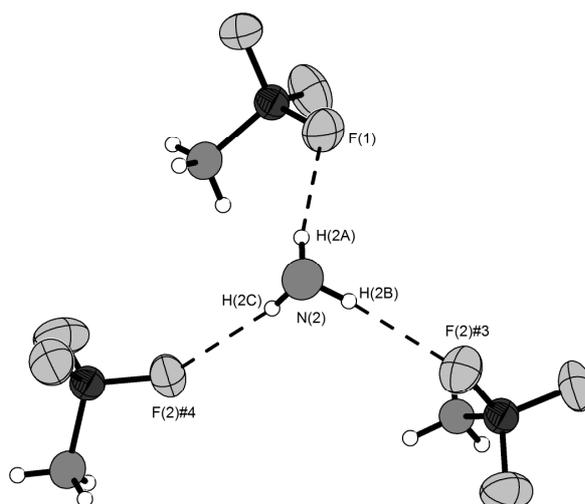


Abbildung 58: Umgebung des Kristallammoniakmoleküls N(2) der Verbindung **6**. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3) $x+1/2, -y+3/2, z$; #4) $-x+3/2, y-1/2, z-1/2$.

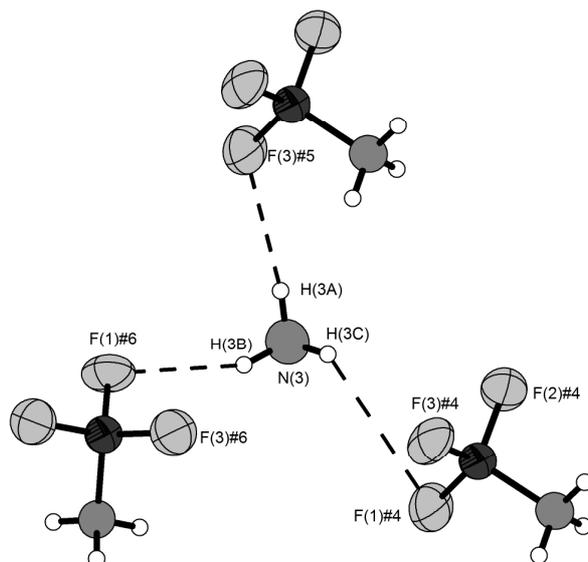


Abbildung 59: Umgebung des Kristallammoniakmoleküls N(3) der Verbindung **6**. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #4) $-x+3/2, y-1/2, z-1/2$; #5) $-x+3/2, y-1/2, z+1/2$; #6) $x-1/2, -y+3/2, z$.

Das Kristallammoniakmolekül um N(4) ist wie das um N(2) über drei einfache N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen zu drei Fluoridliganden F(1), F(2) und F(3) verbunden. Es handelt sich dabei um Fluoridliganden dreier verschiedener BF₃(NH₃)-Moleküle, welche über dieses Kristallammoniakmolekül verbrückt werden (Abbildung 60).

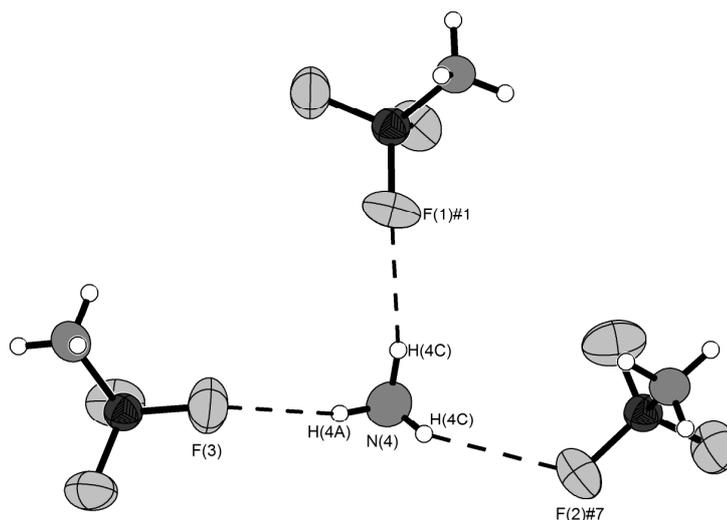


Abbildung 60: Umgebung des Kristallammoniakmoleküls N(4) der Verbindung **6**. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $-x+2, -y+2, z-1/2$; #7) $x+1/2, -y+5/2, z$.

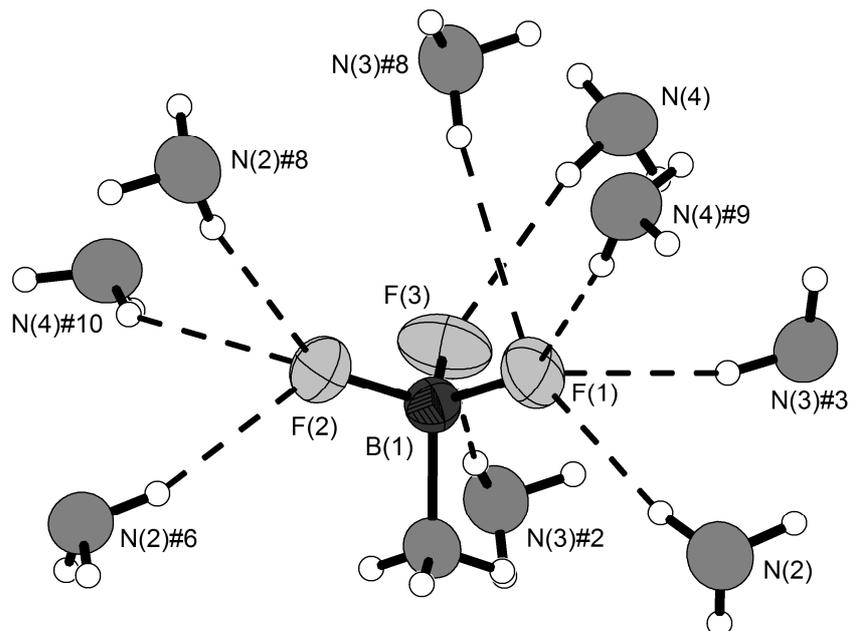


Abbildung 61: Umgebung der Fluoridliganden F(1), F(2) und F(3) des $\text{BF}_3(\text{NH}_3)$ -Moleküls der Verbindung **6**. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2) $-x+3/2, y+1/2, z-1/2$; #3) $x+1/2, -y+3/2, z$; #6) $x-1/2, -y+3/2, z$; #8) $-x+3/2, y+1/2, z+1/2$; #9) $-x+2, -y+2, z+1/2$; #10) $x-1/2, -y+5/2, z$.

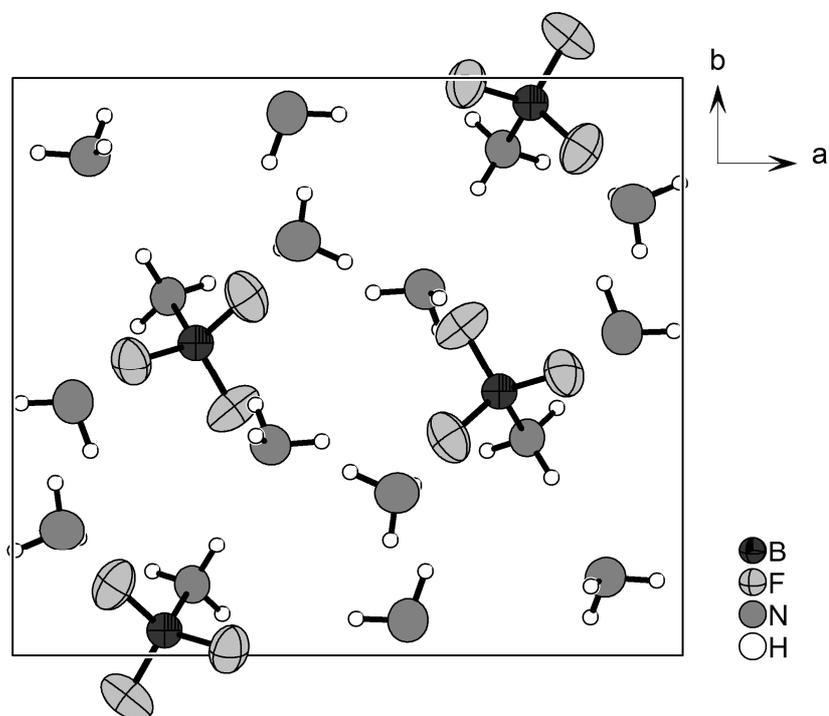


Abbildung 62: Projektion der Einheitszelle der Verbindung **6** entlang $[001]$. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien.

3.9.3 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 6

Abbildung 63 zeigt eine Auftragung der Verkürzung des H...A-Abstandes über die Abweichung des Winkels N-H...F von 180°. Aus dieser Auftragung wird deutlich, dass die N-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung 6 sehr viel stärker sind, als die N-H...F-Brücken. Diese ungewöhnliche Tatsache lässt sich durch die Koordination des Amminliganden an das Boratom erklären. Der deutliche Unterschied in den Elektronegativitäten führt dazu, dass der Amminligand acider reagiert, was die Wasserstoffbrückenbindungen verstärkt.

Verglichen mit anderen Verbindungen die N-H...F-Wasserstoffbrücken aufweisen, sind die Bindungen, die in Verbindung 6 beobachtet werden, nur von durchschnittlicher Stärke. Während hier die maximale Verkürzung des H...F-Abstands gegenüber der Summe der van-der-Waals-Abstände maximal 21,4(4) % liegt, erreicht die Verkürzung in der Verbindung [BeF₂(NH₃)₂] einen Wert von 30 % [104], in der Verbindung *mer*-[FeF₃(NH₃)₃] sogar einen Wert von 31(2) % [105].

In Tabelle 16 sind alle relevanten Winkel und Abstände für die in der Verbindung 6 auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen aufgelistet.

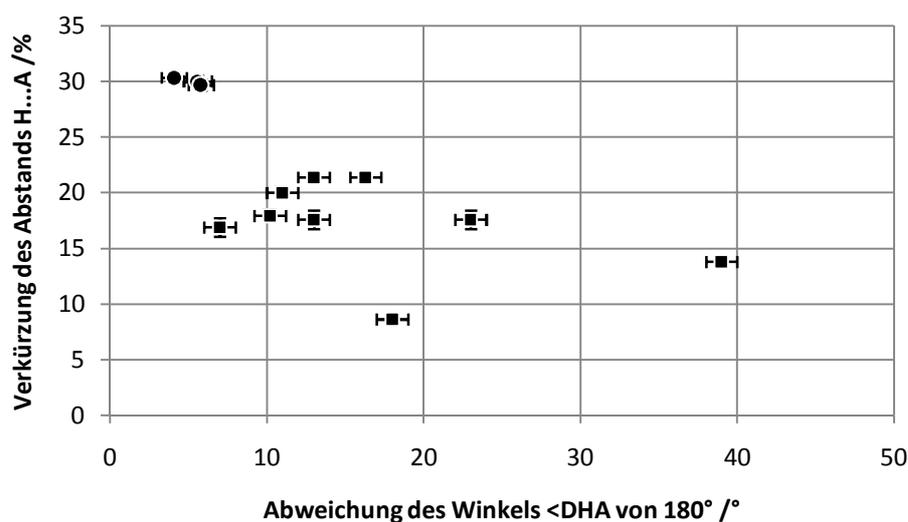


Abbildung 63: Auftragung der Verkürzung des H...A-Abstandes über die Abweichung des Winkels N-H...A von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung 6. N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen sind als Quadrate dargestellt, N-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen als Kreise. Die Standardabweichungen sind als Fehlerbalken dargestellt.

Tabelle 16: Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung **6**, mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $-x+2, -y+2, z-1/2$; #2) $-x+3/2, y+1/2, z-1/2$; #3) $x+1/2, -y+3/2, z$; #4) $-x+3/2, y-1/2, z-1/2$; #5) $-x+3/2, y-1/2, z+1/2$; #6) $x-1/2, -y+3/2, z$; #7) $x+1/2, -y+5/2, z$.

D–H···A [Å]	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	\angle DHA [°]
N(1)–H(1A)···N(3)	0,84(1)	2,10(1)	2,9419(9)	174,4(9)
N(1)–H(1B)···N(4)#1	0,86(1)	2,11(1)	2,9694(9)	174,2(8)
N(1)–H(1C)···N(2)#2	0,88(1)	2,09(1)	2,9732(9)	175,9(8)
N(2)–H(2A)···F(1)	0,90(1)	2,38(1)	3,2688(9)	169,8(9)
N(2)–H(2B)···F(2)#3	0,89(1)	2,280(1)	3,1433(8)	163,7(9)
N(2)–H(2C)···F(2)#4	0,82(1)	2,32(1)	3,1301(9)	169(1)
N(3)–H(3A)···F(3)#5	0,85(1)	2,41(2)	3,2596(9)	173(1)
N(3)–H(3B)···F(1)#6	0,89(2)	2,39(2)	3,2225(8)	157(1)
N(3)–H(3C)···F(1)#4	0,86(1)	2,65(1)	3,473(1)	162(1)
N(4)–H(4A)···F(3)	0,88(2)	2,39(2)	3,2548(9)	167(1)
N(4)–H(4B)···F(1)#1	0,91(1)	2,28(1)	3,1704(9)	167(1)
N(4)–H(4C)···F(2)#7	0,82(2)	2,50(1)	3,1837(9)	141(1)

3.10 Darstellung und Charakterisierung von

Triamminpentafluoridotantal(V) $\text{TaF}_5(\text{NH}_3)_3$

3.10.1 Darstellung von $\text{TaF}_5(\text{NH}_3)_3$ (Verbindung 7)

In einem Schlenkrohr wurden 54,0 mg $\text{Sr}(\text{HF})_3(\text{TaF}_6)_2$ (0,12 mmol) bei -78 °C mit 10 mL wasserfreiem Ammoniak zur Reaktion gebracht. Das Edukt war von Boris Žemva zur Verfügung gestellt worden. Der weiße Feststoff löste sich bereits in 0,5 mL flüssigem Ammoniak unter Bildung einer trüben Lösung. Nach 45 Wochen Lagerung bei -40 °C waren unter dem Mikroskop farblose Plättchen sichtbar, von denen eines mittels Röntgenbeugung am Einkristall untersucht wurde.

3.10.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 7

Die röntgenographische Untersuchung ergab für den Kristall die Zusammensetzung $\text{TaF}_5\text{N}_3\text{H}_9$. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden in der Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst und gegen F^2 verfeinert. Die Atompositionen wurden aus Differenz-Fouriersynthesen bestimmt. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome isotrop. Die

relativ großen Restelektronendichten von 2,631 und $-2,182$ sind maximal $0,9 \text{ \AA}$ vom Tantalatom entfernt und daher auf Abbrucheffekte zurückzuführen. Die übrigen kristallographischen Daten finden sich in Tabelle 17, detaillierte Angaben zu Atomkoordinaten, isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern in Tabelle 51 und Tabelle 52 im Abschnitt 12.1.7.

Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Molekül Triamminpentafluoridotantal(V), welches sich aus den Atomen Ta(1), F(1), F(2), F(3), F(4) F(5) und den Amminliganden mit den Stickstoffatomen N(1) und N(2) zusammensetzt. Alle Atome sitzen auf der Wyckoff-Position $4e$.

Die Ta–F-Abstände in der Verbindung **7** liegen zwischen $1,949(3)$ und $2,017(3) \text{ \AA}$, also im selben Bereich wie bei der Verbindung Ta_4F_{20} [$1,840(11)$ bis $2,058(8) \text{ \AA}$] [106]. Die Abstände sind länger als im Hexafluoridotantalat des Edukts $\text{Sr}(\text{HF})_3(\text{TaF}_6)_2$, hier beobachtet man Ta–F-Abstände von $1,83(2)$ bis $1,93(2) \text{ \AA}$.

Die Abstände Ta–N zu den Amminliganden liegen zwischen $2,268(5)$ und $2,293(4) \text{ \AA}$. Sie sind damit erwartungsgemäß deutlich länger als die Abstände in der literaturbekannten Verbindung $[\text{Me}_2\text{NH}_2][\text{Ta}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_4]$, in der Ta–N-Abstände von $1,954(5)$ bis $1,945(5) \text{ \AA}$ beobachtet werden.

Abbildung 64 zeigt eine Darstellung des $\text{TaF}_5(\text{NH}_3)_3$ -Moleküls der Verbindung **7**. Das Tantalatom wird von den Liganden in Form eines quadratischen Antiprismas koordiniert, wobei eine Basis von den beiden Fluoridionen F(1) und F(4) mit den beiden Amminliganden N(1) und N(3) gebildet wird sowie die andere von dem Amminliganden N(2) und den Fluoridliganden F(2), F(3) und F(5). Durch die Unterschiede zwischen Ta–F- und Ta–N-Bindungslängen weicht die Geometrie von der eines idealen quadratischen Antiprismas ab.

Der Amminligand N(1) baut drei N–H \cdots F-Wasserstoffbrückenbindungen zu vier Fluoridionen auf, davon zwei symmetrieunabhängige Atome F(2) und F(5), und zwei symmetrieäquivalente Atome F(3), siehe Abbildung 82. H(1A) ist dabei an einer gegabelten Wasserstoffbrückenbindung zu zwei Fluoridionen, F(2) und F(3), beteiligt. Die Abstände H \cdots F liegen zwischen $2,18(7)$ und $2,80(7) \text{ \AA}$, die Winkel $\angle\text{NHF}$ zwischen $139(6)$ und $170(6)^\circ$ (Abbildung 65). Der Amminligand N(2) baut drei einfache N–H \cdots F-Wasserstoffbrückenbindungen zu den Fluoridionen F(1), F(2) und F(3) auf, die H \cdots F-Abstände liegen zwischen $2,32(9)$ und $2,50(8) \text{ \AA}$ und die N–H–A-Winkel zwischen $147(7)$ und $169(7)^\circ$ (Abbildung 65).

Tabelle 17: Kristallographische Daten der Verbindung 7.

Kristalldaten		Datensammlung	
Summenformel	F ₅ H ₉ N ₃ Ta	Gemessene Reflexe	8962
Formelmass [g/mol]	327,05	Zahl der unabhängigen Reflexe	1723
Kristallgröße [mm ³]	0,2×0,2×0,03	R _{int} /R _σ	0,0348/0,0200
Kristallsystem	monoklin	((sinθ)/λ) _{max} , Å ⁻¹	0,718
Raumgruppe (Nr.)	P2 ₁ /c(14)	h	-7 bis 7
a [Å]	5,1525(6)	k	-16 bis 13
b [Å]	11,736(1)	l	-14 bis 13
c [Å]	10,171(1)		
β [°]	94,843(9)	Verfeinerung	
V [Å ³]	612,8(1)	R(F) (alle Daten)	0,0275
Z	4	wR(F ²) (alle Daten)	0,0824
ρ _c [Mg/m ³]	3,545	Reflexe/Parameter/Restraints	1723/119/0
λ [Å]	0,71073	w = [σ ² (F _o ²) + (0,0565P) ²] ⁻¹	
Detektorabstand [mm]	50	Δρ _{max} [eÅ ⁻³]	2,631
T [K]	123(2)	Δρ _{min} [eÅ ⁻³]	-2,182
F (000)	592	Flack-Parameter x	-
μ(MoKα), [mm ⁻¹]	17,965		

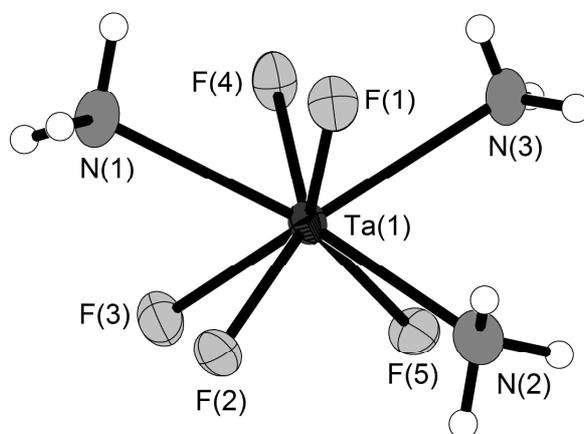


Abbildung 64: Darstellung eines TaF₅(NH₃)₃-Moleküls der Verbindung 7. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt.

N(3) baut wie der Amminligand vier Wasserstoffbrückenbindungen zu den Fluoridionen F(2), F(3), F(4) und F(5) auf, davon zwei einfache und eine gegabelte vom Wasserstoffatom H(3C) aus. Die Abstände H⋯F liegen hier zwischen 2,08(7) und 2,67(7) Å, die Winkel zwischen 144(7) und 177(9)°(Abbildung 65). Die Abbildung 68 zeigt eine Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen aller Amminliganden des TaF₅(NH₃)₃-Moleküls.

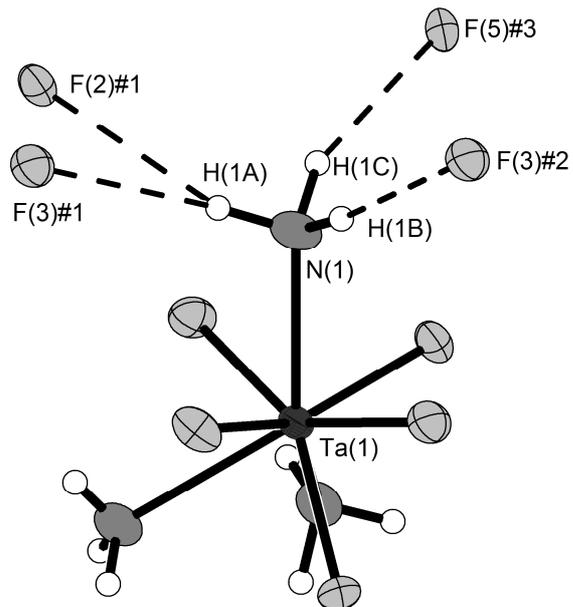


Abbildung 65: Koordinationssphäre des Amminliganden N(1) der Verbindung 7. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x-1, y, z$; #2 $-x+1, -y+1, -z+1$; #3 $-x+1, y-1/2, -z+3/2$.

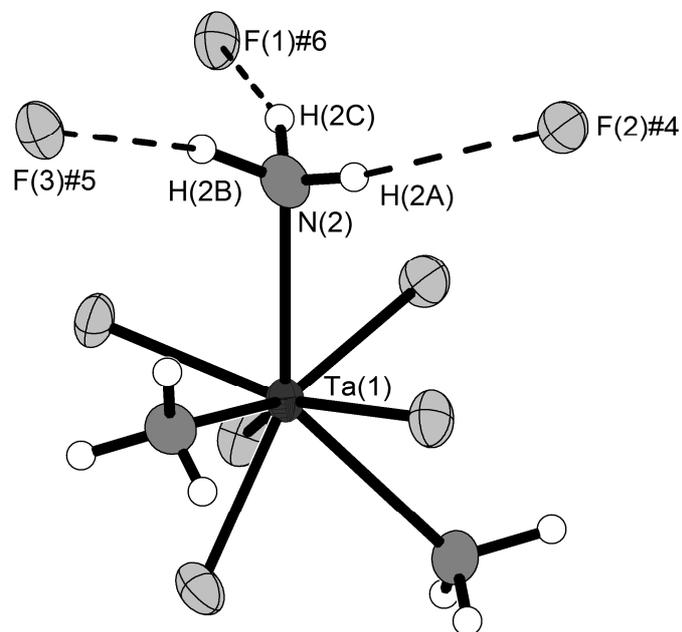


Abbildung 66: Einheitszelle der Verbindung 7. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #4) $-x+1, -y+1, -z+2$; #5) $x, -y+3/2, z+1/2$; #6) $x+1, y, z$.

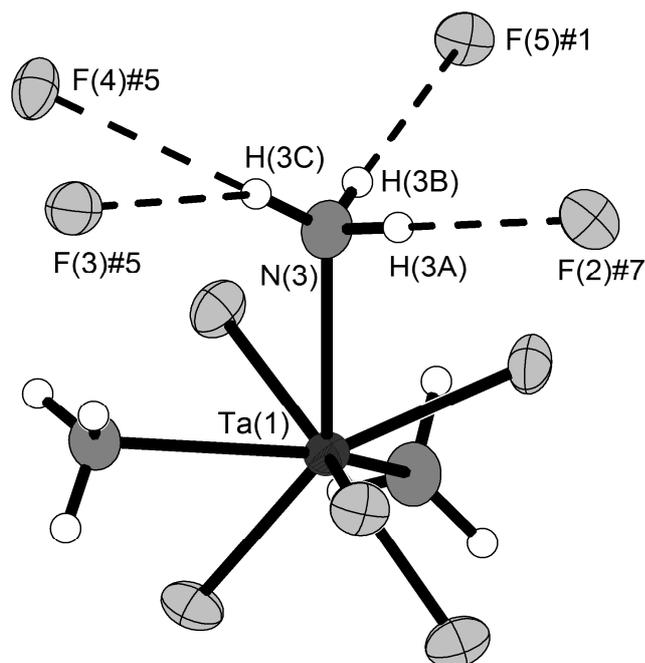


Abbildung 67: Koordinationssphäre des Amminliganden N(3) der Verbindung 7. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $x-1, y, z$; #5) $x, -y+3/2, z+1/2$; #7) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$.

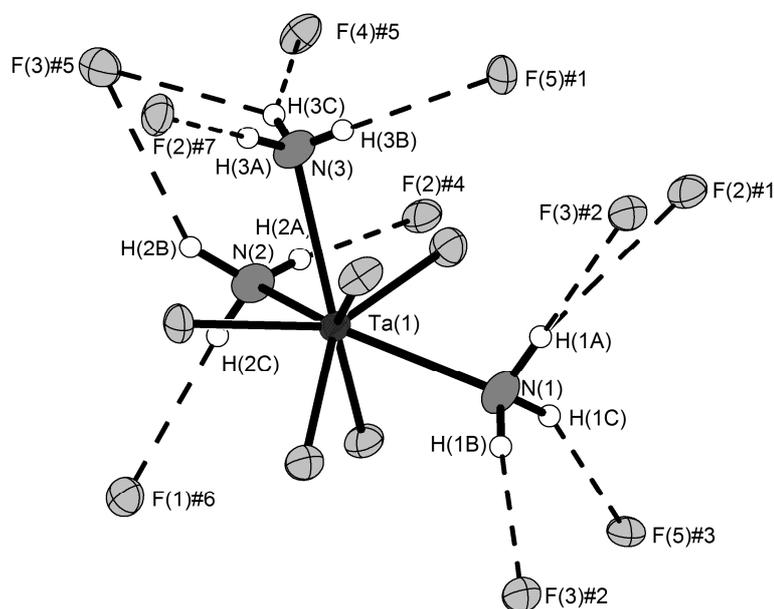


Abbildung 68: Koordinationssphäre der Amminliganden des $\text{TaF}_5(\text{NH}_3)_3$ -Moleküls der Verbindung 7. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $x-1, y, z$; #2) $-x+1, -y+1, -z+1$; #3) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; #4) $-x+1, -y+1, -z+2$; #5) $x, -y+3/2, z+1/2$; #6) $x+1, y, z$; #7) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$.

Der Fluoridligand F(1) wird lediglich von einem Amminliganden N(2) über eine N–H···F-Wasserstoffbrückenbindung koordiniert (siehe Abbildung 69)

Der Fluoridligand F(2) wird von drei symmetrieunabhängigen Amminliganden, nämlich N(1), N(2) und N(3), über N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen koordiniert, wobei die Bindung zu N(1) Teil einer gegabelten Wasserstoffbrücke ist (Abbildung 70).

Der Fluoridligand F(3) ist über vier Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei symmetrieunabhängigen Amminliganden N(2) und N(3) sowie zu zwei symmetrieäquivalenten Amminliganden N(1) verbunden. Bei zwei dieser Bindungen, N(3) und einem Äquivalent von N(1), handelt es sich um gegabelte Wasserstoffbrücken (Abbildung 70). Diese Wasserstoffatome binden abgesehen von F(3) auch an F(2) beziehungsweise F(4).

N(4) wird lediglich von einem Amminliganden N(3) über eine gegabelte N–H···F-Wasserstoffbrückenbindung koordiniert (Abbildung 70).

N(5) bindet über zwei N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen zu den symmetrieunabhängigen Amminliganden N(1) und N(3) (siehe Abbildung 69).

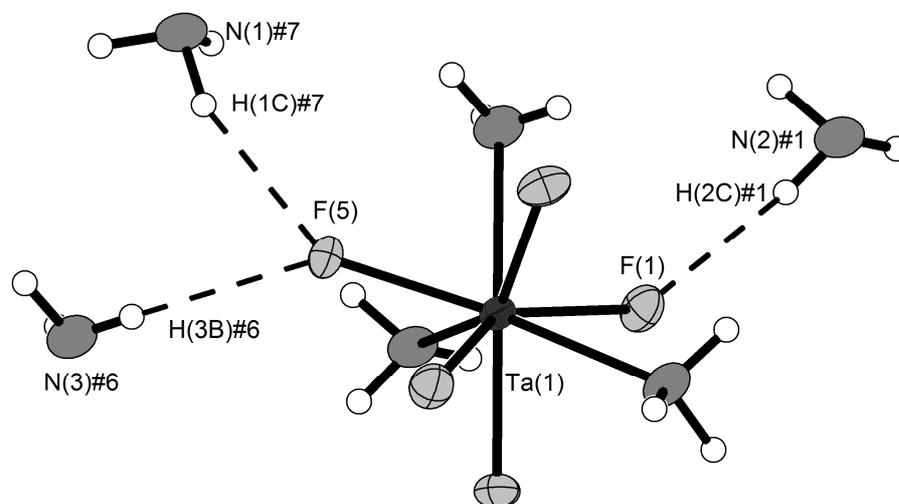


Abbildung 69: Koordinationssphäre der Fluoridliganden F(1) und F(5) des $\text{TaF}_5(\text{NH}_3)_3$ -Moleküls aus Verbindung 7. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $x-1, y, z$ #6) $x+1, y, z$; #7) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$.

Die beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen bauen ein komplexes dreidimensionales Netzwerk auf, welches die Moleküle untereinander verknüpft. Jedes $\text{TaF}_5(\text{NH}_3)_3$ -Molekül ist dabei mit acht benachbarten Molekülen in Form einer hexagonalen Bipyramide verbunden, wie in Abbildung 71 dargestellt. Abbildung 72 zeigt die Einheitszelle der Verbindung **7**.

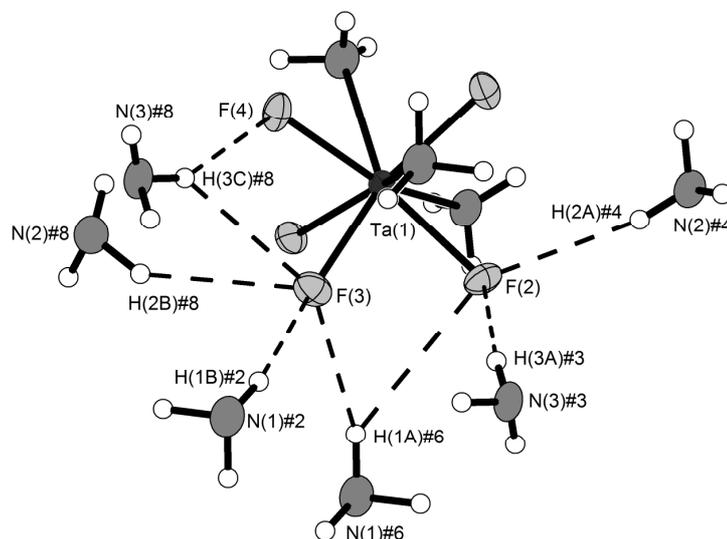


Abbildung 70: Koordinationssphäre der Fluoridliganden F(2), F(3) und F(5) des $\text{TaF}_5(\text{NH}_3)_3$ -Moleküls aus Verbindung **7**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2) $-x+1, -y+1, -z+1$; #3) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; #4) $-x+1, -y+1, -z+2$; #6) $x+1, y, z$; #8) $x, -y+3/2, z-1/2$.

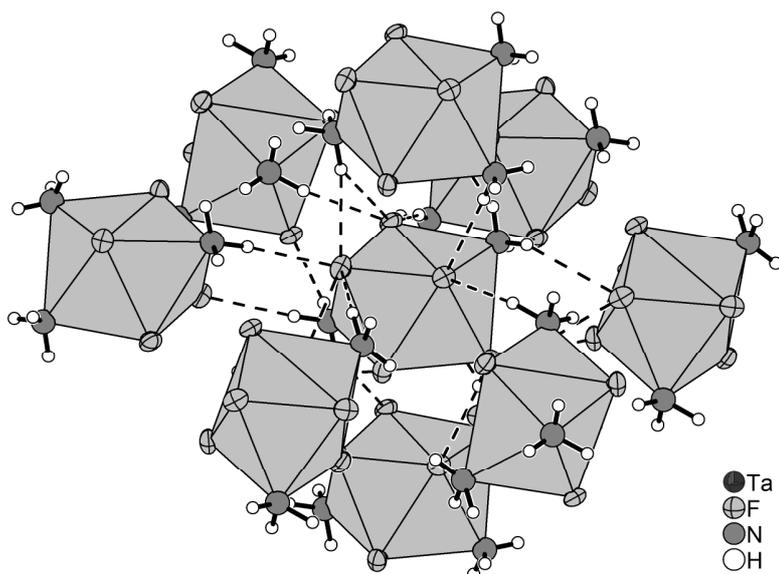


Abbildung 71: Darstellung des komplexen dreidimensionalen Netzwerks der Verbindung **7** anhand der Koordinationssphäre eines einzelnen $\text{TaF}_5(\text{NH}_3)_3$ -Moleküls. $\text{TaF}_5(\text{NH}_3)_3$ -Moleküle sind der Übersichtlichkeit halber als Polyeder dargestellt, Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien, thermische Auslenkungsparameter bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K.

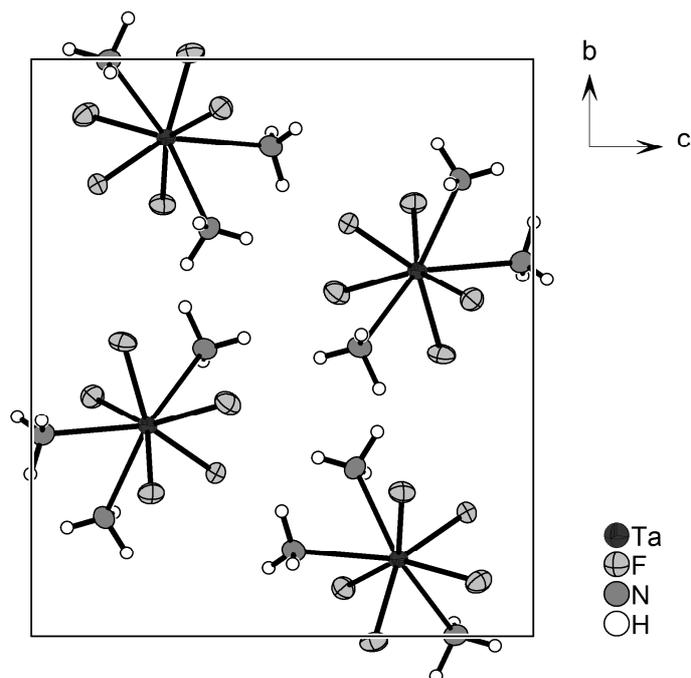


Abbildung 72: Einheitszelle der Verbindung 7. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt.

3.10.3 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 7

In Tabelle 18 sind die Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung 7 aufgelistet. In der Auftragung der Wasserstoffbrückenbindungsstärke (Abbildung 73) lässt sich eine Korrelation zwischen der Abweichung des Winkels von 180° zur Verkürzung des Abstandes $\text{H}\cdots\text{F}$ gegenüber der Summe der Van-der-Waals-Radien erkennen. Wie häufig bei gegabelten Wasserstoffbrückenbindungen ist auch hier die räumliche Anordnung der Akzeptoratome nicht symmetrisch, so dass eine der beiden gegabelten Wasserstoffbrücken stärker ist als die andere. Die beiden schwächsten Wasserstoffbrücken $\text{N}(1)\text{--H}(1\text{A})\cdots\text{F}(2)\#1$ und $\text{N}(3)\text{--H}(3\text{C})\cdots\text{F}(3)\#5$ mit der größten Winkelabweichung und der kleinsten Bindungsverkürzung im Diagramm rechts unten sind jene schwachen Bindungen der beiden gegabelten Wasserstoffbrücken. Die Wasserstoffbrücke $\text{N}(1)\text{--H}(1\text{A})\cdots\text{F}(3)\#1$ ist dagegen vergleichsweise stark, ähnlich wie $\text{N}(3)\text{--H}(3\text{C})\cdots\text{F}(4)\#5$. Bemerkenswert für letztere ist allerdings, dass sie über der Diagonalen liegt, die von den restlichen Bindungen gebildet wird, vergleichsweise ist $\text{N}(3)\text{--H}(3\text{C})\cdots\text{F}(4)\#5$ demnach stärker verkürzt als es für die Winkelabweichung von 29° zu erwarten wäre.

Tabelle 18: Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung **7**, mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $x-1, y, z$; #2) $-x+1, -y+1, -z+1$; #3) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; #4) $-x+1, -y+1, -z+2$; #5) $x, -y+3/2, z+1/2$; #6) $x+1, y, z$; #7) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$.

D-H...A [Å]	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	\angle DHA [°]
N(1)-H(1A)...F(3)#1	0,89(6)	2,22(6)	3,077(6)	164(7)
N(1)-H(1A)...F(2)#1	0,89(6)	2,80(7)	3,519(6)	139(6)
N(1)-H(1B)...F(3)#2	0,88(8)	2,19(8)	3,056(6)	170(6)
N(1)-H(1C)...F(5)#3	0,94(7)	2,18(7)	3,069(6)	156(6)
N(2)-H(2A)...F(2)#4	0,8(1)	2,3(1)	3,142(6)	169(7)
N(2)-H(2B)...F(3)#5	0,90(8)	2,50(8)	3,288(6)	147(7)
N(2)-H(2C)...F(1)#6	0,83(9)	2,32(9)	3,082(6)	152(8)
N(3)-H(3A)...F(2)#7	0,88(7)	2,08(7)	2,952(6)	171(6)
N(3)-H(3B)...F(5)#1	0,70(8)	2,28(8)	2,977(5)	177(9)
N(3)-H(3C)...F(4)#5	0,77(8)	2,14(8)	2,848(6)	151(7)
N(3)-H(3C)...F(3)#5	0,77(8)	2,67(7)	3,329(6)	144(7)

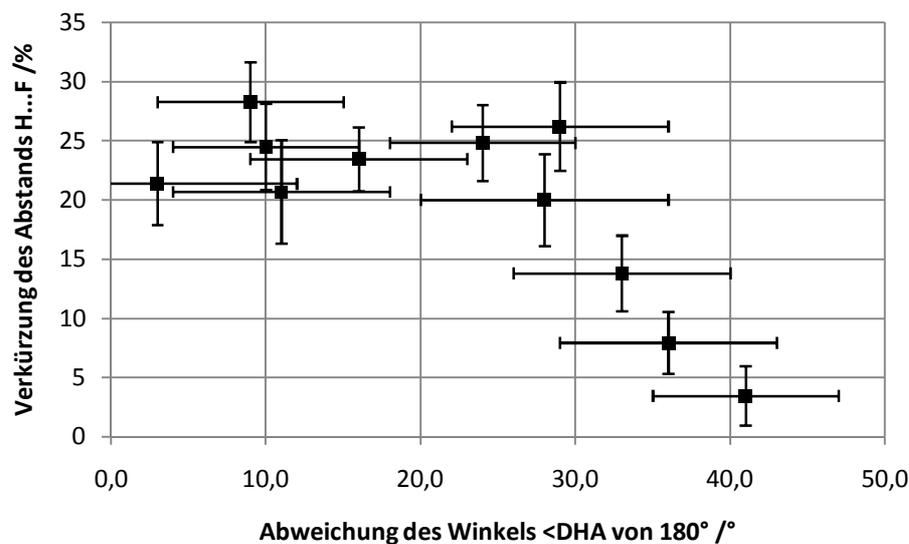


Abbildung 73: Auftragung der Verkürzung des H...A-Abstandes über die Abweichung des Winkels N-H...A von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **7**. N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen sind als Quadrate dargestellt. Die Standardabweichungen sind als Fehlerbalken dargestellt.

3.11 Zusammenfassung und Diskussion der Fluoridionenakzeptor-Chemie

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass sich Berylliumkationen aufgrund ihrer Reaktivität als bequem verwendbare Fluoridionenakzeptoren eignen. Für den Einsatz in Reaktionen bieten sich die Berylliumhalogenide BeF_2 und BeCl_2 an, da beide in flüssigem Ammoniak löslich sind. Berylliumchlorid hat dabei den Vorteil, dass es eine größere Menge an Fluoridionen binden kann, die wasserfreie Herstellung ist allerdings aufwendiger als beim Berylliumfluorid. Bei Reaktionen dieses Typs ist auf möglichst wasserfreies Arbeiten zu achten, da selbst geringe Wasserspuren zur Bildung der Verbindung $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot 7\text{NH}_3$ führen, wie mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte [44].

Nachdem die Reaktivität von BeCl_2 und BeF_2 in flüssigem Ammoniak untersucht worden ist, können nun weitere Versuche zur Fluoridionenabstraktion an Übergangsmetall- und Actinoidfluoriden durchgeführt werden. Einige Versuche mit BeF_2 und UF_4 wurden bereits durchgeführt, zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit ist allerdings aus diesen Reaktionslösungen nur die Verbindung $(\text{N}_2\text{H}_7)[\text{BeF}_3(\text{NH}_3)]$ isoliert worden. Reaktionen in flüssigem Ammoniak können aufgrund geringer Löslichkeiten mancher Edukte und niedriger Temperaturen vergleichsweise lange dauern. Daher können an dieser Stelle noch keine Ergebnisse weiterer Abstraktionsreaktionen vorgestellt werden.

Bei Reaktionen von SiF_4 und BF_3 mit flüssigem Ammoniak konnte gezeigt werden, dass sich beide Verbindungen in diesem Solvens lösen und in Form von Amminkomplex-Ammoniakaten kristallisieren. Ausgehend von diesen Ergebnissen müssen nun Versuche zur Tauglichkeit von SiF_4 und BF_3 als zukünftige Fluoridionenakzeptoren folgen.

Die Reaktion von $\text{Sr}(\text{HF})_3(\text{TaF}_6)_2$ in flüssigem Ammoniak hat gezeigt, dass sich herkömmliche Fluoridionenakzeptoren, wie sie für Reaktionen in flüssigem Fluorwasserstoff verwendet werden, nicht für analoge Reaktionen in flüssigem Ammoniak eignen. Das Hexafluoridotantalat-Anion, welches in flüssigem Fluorwasserstoff stabil ist, zersetzt sich in flüssigem Ammoniak und bildet die Verbindung $\text{TaF}_5(\text{NH}_3)_3$. Wie früher gezeigt wurde, [34] reagieren AsF_5 und SbF_5 mit flüssigem Ammoniak unter Zersetzung zu orangefarbenen unlöslichen Pulvern, die bislang nicht weiter charakterisiert wurden.

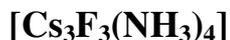
4 Verwendung reaktiver Fluoride zur Umgehung des Löslichkeitsproblems

4.1 Reaktive Fluoride für Reaktionen in flüssigem Ammoniak

Da Fluoride in vielen Fällen in Ammoniak schwerlöslich sind – früher galten die meisten sogar als völlig unlöslich [1] – kann es oft hilfreich sein, Metallfluoride einzusetzen, deren Metallatome in ungewöhnlichen, besonders hohen oder niedrigen, Oxidationsstufen vorliegen. Diese sollten dann zwangsweise mit flüssigem Ammoniak reagieren und so die Synthese anderweitig unzugänglicher Verbindungen ermöglichen. Für die Herstellung solcher Ausgangsverbindungen ist die Chemie mit elementarem Fluor besonders geeignet, da es dann möglich ist, Fluoride in besonders hohen Oxidationsstufen herzustellen. In der Vergangenheit wurden über diesen Weg die Verbindungen $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-NH}_3)\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{ZrF}_6$ und $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-NH}_3)\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{HfF}_6$ [2] aus den Verbindungen des Typs $\text{Ag}_3\text{M}_2\text{F}_{14}$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) beziehungsweise aus Gemischen von AgF oder AgF_2 und MF_4 ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) [107, 108] synthetisiert. Auch gelang so die Darstellung der Verbindung $(\text{N}_2\text{H}_7)(\text{NH}_4)_2[\text{UF}_7(\text{NH}_3)]$ aus UF_6 in flüssigem Ammoniak [50].

Bei den hier vorgestellten Verbindungen handelt es sich um zwei Verbindungen des Cäsiumfluorides. Während Biltz und Mitarbeiter mittels tensieudiometrischer Messungen eine Reihe von Ammoniakaten der Alkalimetallhalogenide synthetisieren konnten [24, 109, 110], kamen sie zu dem Schluss, dass weder Kaliumchlorid, Rubidiumchlorid, noch die Cäsiumhalogenide oder Alkalimetallfluoride mit flüssigem Ammoniak reagieren [110-113]. Durch den Einsatz reaktiver Fluoride gelang es jedoch, die Verbindungen $[\text{Cs}_3\text{F}_3(\text{NH}_3)_4]$ und $[\text{NH}_4\text{CsF}_2]$ [61] aus Cs_2CuF_6 [114-116] beziehungsweise einer Substanz der nominellen Zusammensetzung „ Cs_2KDyF_6 “ in flüssigem Ammoniak darzustellen.

4.2 Darstellung und Charakterisierung von Cäsiumfluoridammoniak (3/4)



4.2.1 Darstellung von $[\text{Cs}_3\text{F}_3(\text{NH}_3)_4]$ (Verbindung 8)

Auf 72 mg (0,16 mmol) Cs_2CuF_6 [114] wurde in einem ausgeheizten Schlenkrohr bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ etwa 10 mL flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Das weiße Cs_2CuF_6 verfärbte sich beim Kontakt mit dem flüssigen Ammoniak blau, was auf die Reaktion von Cu^{IV} nach Cu^{II} hindeutet. Der Überstand blieb farblos. Nach zwölf Wochen Lagerung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ mit gelegentlichem Schütteln des Reaktionsgefäßes konnten unter dem Mikroskop neben dem blauen amorphen Pulver farblose Kristalle beobachtet werden. Ein Kristall wurde ausgewählt und mittels Einkristallröntgenbeugung die Zusammensetzung $[\text{Cs}_3\text{F}_3(\text{NH}_3)_4]$ ermittelt.

4.2.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 8

Ein farbloser Kristall mit den Abmessungen $0,3 \times 0,3 \times 0,6\text{ mm}^3$ wurde unter Kühlung ausgewählt und bei 123 K auf einem Diffraktometer des Typs Oxford Xcalibur3 vermessen. Tabelle 19 enthält kristallographische Daten zu der Verbindung.

Gelöst wurde die Struktur mit Hilfe Direkter Methoden in der Raumgruppe $I\bar{4}3d$, verfeinert wurde gegen F^2 . Alle Atome wurden über Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert, Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome isotrop. In Tabelle 53 und Tabelle 54 (Abschnitt 12.1.8) befinden sich Auflistungen der Atomkoordinaten sowie der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter.

Die asymmetrische Einheit enthält vier Atome: das Cäsiumatom Cs(1), das Fluoratom F(1), das Stickstoffatom N(1) und das Wasserstoffatom H(1). Diese Atome sitzen auf den Wyckoff-Positionen $12a$, $12b$, $16c$ beziehungsweise $48e$ der Raumgruppe $I\bar{4}3d$. Die Verbindung ist isopunktal zur Verbindung $\text{Y}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$ mit Y auf $12a$, Au auf $12b$ und Sb auf $16c$. $\text{Y}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$ stellt dabei eine gefüllte Variante des Th_3P_4 -Strukturtyps dar, bei dem die Wyckoff-Position $12c$ nicht besetzt ist.

Tabelle 19: Kristallographische Daten von Verbindung **8**.

Kristalldaten		Datensammlung	
Summenformel	Cs ₃ F ₃ (NH ₃) ₄	Gemessene Reflexe	20423
Formelmasse [g/mol]	523,85	Zahl der unabhängigen Reflexe	529
Kristallgröße [mm ³]	0,3 × 0,3 × 0,6	R_{int}/R_{σ}	0,0308/0,0065
Kristallsystem	kubisch	$((\sin\theta)/\lambda)_{max}, \text{\AA}^{-1}$	0,889
Raumgruppe (Nr.)	$I\bar{4}3d$ (220)	h	-17 bis 17
a [Å]	10.2734(12)	k	-17 bis 17
V [Å ³]	1084,3(2)	l	-18 bis 8
Z	4		
ρ_c [Mg/m ³]	3,21	Verfeinerung	
λ [Å]	0,71073	$R(F)$ (alle Daten)	0,0164
Detektorabstand [mm]	50	$wR(F^2)$ (alle Daten)	0,0337
T [K]	123(2)	Reflexe/Parameter/Restraints	529/13/0
$F(000)$	928	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0092P)^2 + 3,2731P]^{-1}$	
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, mm ⁻¹	10,0	$\Delta\rho_{max}$ [eÅ ⁻³]	0,58
		$\Delta\rho_{min}$ [eÅ ⁻³]	-0,59
		Flack-Parameter x	-

Das Ammoniakmolekül in Verbindung **8** ist von drei symmetrieäquivalenten Fluoridionen in Form einer trigonalen Pyramide umgeben (Abbildung 74). Jedes dieser Fluoridionen baut eine N–H···F-Wasserstoffbrücke zu einem Wasserstoffatom des Ammoniakmoleküls auf.

Das Fluoridion ist achtfach koordiniert von jeweils vier Ammoniakmolekülen und vier Cäsiumatomen (Abbildung 75). Sowohl die Ammoniakmoleküle als auch die Cäsiumatome umgeben das Fluoridion in Form eines Bisphenoids. Der Cs–F-Abstand ist mit 3,1456(3) Å etwas länger als der Abstand von 3,01 Å in festem Cäsiumfluorid, aber noch im Bereich typischer Cs–F-Abstände. Das Cäsiumatom ist umgeben von einem Käfig von vier Fluoridionen, die über N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen zu Ammoniakmolekülen verbunden sind. Die Fluoridionen koordinieren an das Cäsiumatom in Form eines Bisphenoids. Abbildung 76 zeigt ein Cäsiumatom, umgeben von den nächstliegenden Fluoridionen und Ammoniak. Vier Kanten des Bisphenoids sind von jeweils einem Ammoniakmolekül überbrückt, welches zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu Fluoridionen ausbildet. Die verbleibenden zwei Kanten sind mittels N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen über Ammoniakmoleküle mit anderen Bisphenoiden verknüpft.

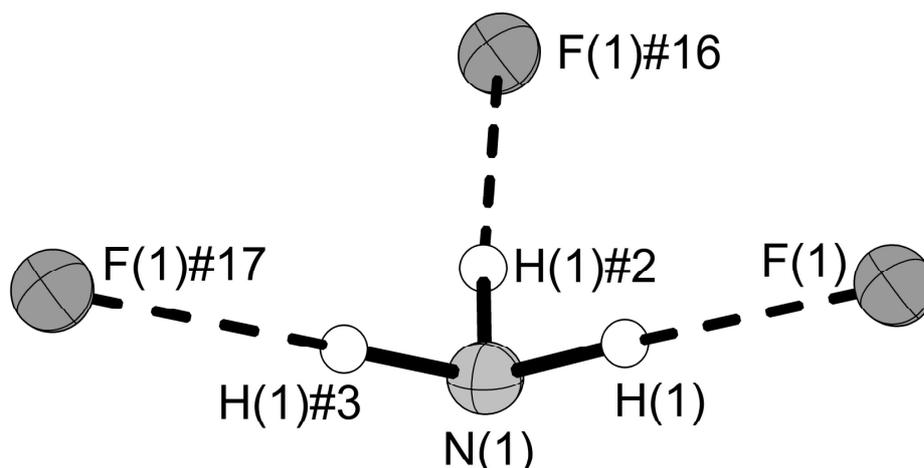


Abbildung 74: Das Ammoniakmolekül N(1) und dessen Wasserstoffbrückenbindungen zu den umliegenden Fluoratomen der Verbindung **8**. Die thermischen Auslenkungskoeffizienten sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen sind als durchbrochene Linien dargestellt. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2) $y-1, 1+z, x$; #3) $z, x+1, y-1$; #16) $-x+1/4, -z+3/4, y-5/4$; #17) $-z-1/4, y-9/4, x+1/4$.

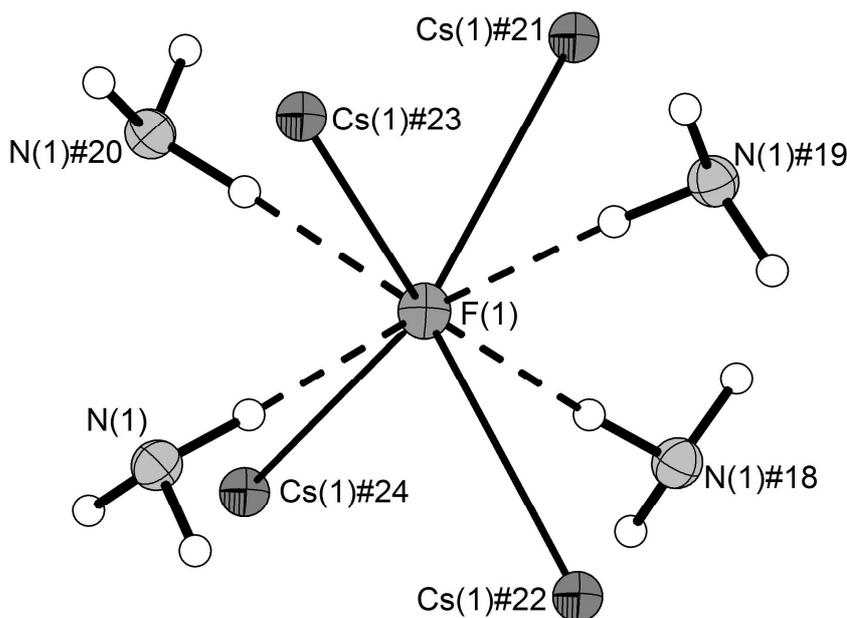


Abbildung 75: Koordinationssphäre des Fluoridions F(1), der umliegenden Cäsiumatome und Ammoniakmoleküle sowie der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen letzteren und dem Fluoridion in der Verbindung **8**. Die thermischen Auslenkungskoeffizienten sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen sind als durchbrochene Linien dargestellt, Abstände zu nächstliegenden Cäsiumatomen als durchgezogene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #18) $y-5/4, -x+5/4, -z-1/4$; #19) $-y+5/4, x+5/4, -z-1/4$; #20) $-x, -y+5/2, z$; #21) $z-1/4, -y+9/4, -x-1/4$; #22) $-z+1/4, -y+7/4, x-1/4$; #23) $-x+1/4, z+5/4, -y+3/4$; #24) $-x-1/4, -z+5/4, y-3/4$.

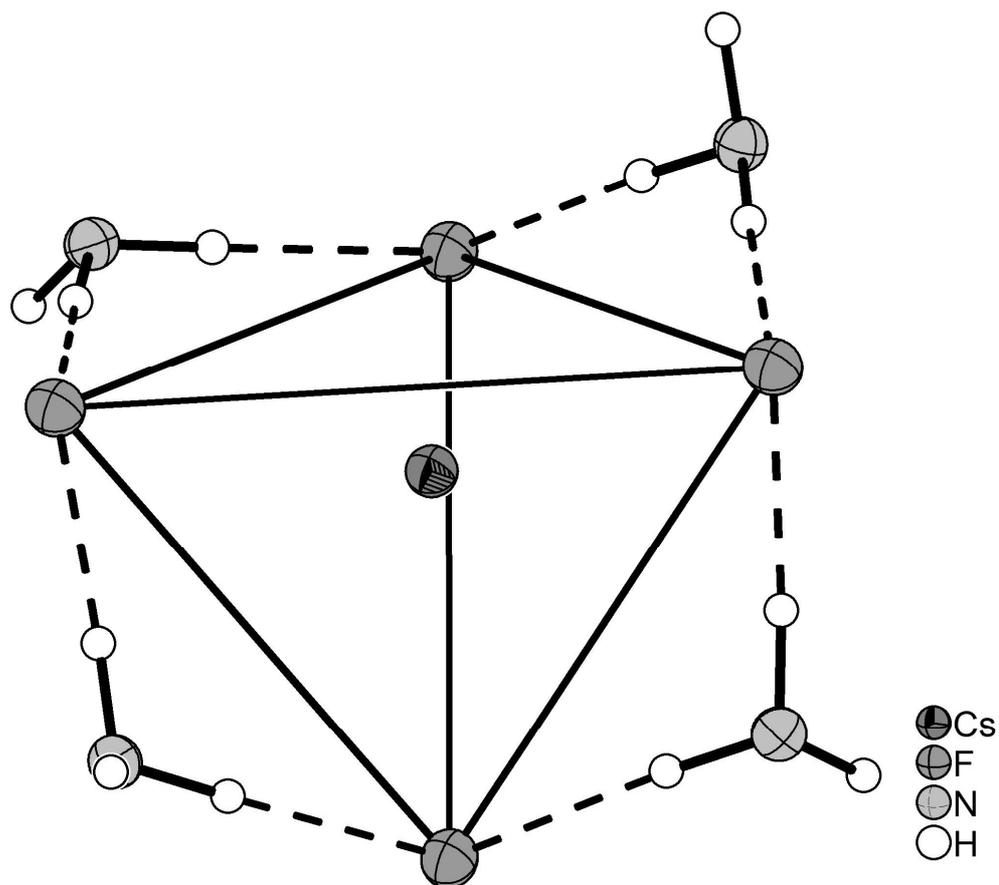


Abbildung 76: Umgebung des Cäsiumkations Cs(1) der Verbindung **8**. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind als durchbrochene Linien dargestellt, die Kanten des Bisphenoids aus Fluoridionen, welches das Cäsiumatom umgibt, als durchgezogene Linien.

Das freie Elektronenpaar des Ammoniakmoleküls ist nicht auf das Kation ausgerichtet, wie sonst oft in Ammoniakaten zu beobachten ist, sondern auf ein weiteres Ammoniakmolekül, genauer: auf das Dreieck, das die Wasserstoffatome des Ammoniakmoleküls bilden. Die N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen sind also allem Anschein nach stärker als die Cs–F-Wechselwirkung. Zwischen diesen Ammoniakmolekülen liegen keine N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen vor, der H···N-Abstand ist mit 4,2 Å deutlich größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien H–N von 3,0 Å [5]. Die Wasserstoffatome sind in Richtung der Fluoridionen orientiert, welche zusammen mit den Cäsiumatomen einen sechsgliedrigen Ring bilden (Abbildung 77). Der Cs–F-Sechsring liegt in der Sessel-Konformation vor, der Cs–F–Cs-Winkel liegt bei 99,6°. Diese Ringe sind untereinander zu unendlichen Strängen der Zusammensetzung $\infty[\text{Cs}_3\text{F}_3(\text{NH}_3)_4]$ verknüpft.

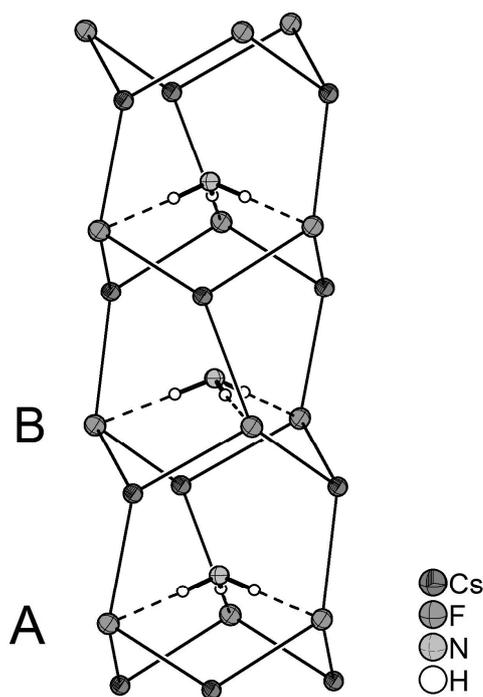


Abbildung 77: Stapelung der sechsgliedrigen Cs-F-Ringe. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind als durchbrochene Linien gezeichnet, benachbarte Cäsium- und Fluoratome sind mit durchgezogenen Linien verbunden.

Sowohl die Konformation der Ringe als auch deren Stapelung ist analog zu der räumlichen Anordnung der Kohlenstoffatome in der Diamantstruktur. Die Abfolge der gestapelten Cs-F-Ringe ist wie im hexagonalen Diamant AB [5]. Der Cs-F-Cs-Winkel ist mit $99,6^\circ$ deutlich kleiner als der Tetraederwinkel in der Diamantstruktur. Auch die Stapelung der Ringe A und B weicht von der Diamantstruktur ab. Die Ringe sind nicht nur seitlich verschoben, wie es bei den Schichten der Kohlenstoffatome im hexagonalen Diamant der Fall ist, sie sind auch um die Achse verdreht, die durch die Stickstoffatome der interkalierten Ammoniakmoleküle gelegt werden kann. Der Torsionswinkel H-N-N-H zwischen den Ringen A und B liegt bei $42,8^\circ$, wie aus der Projektion entlang [111] ersichtlich wird (Abbildung 78).

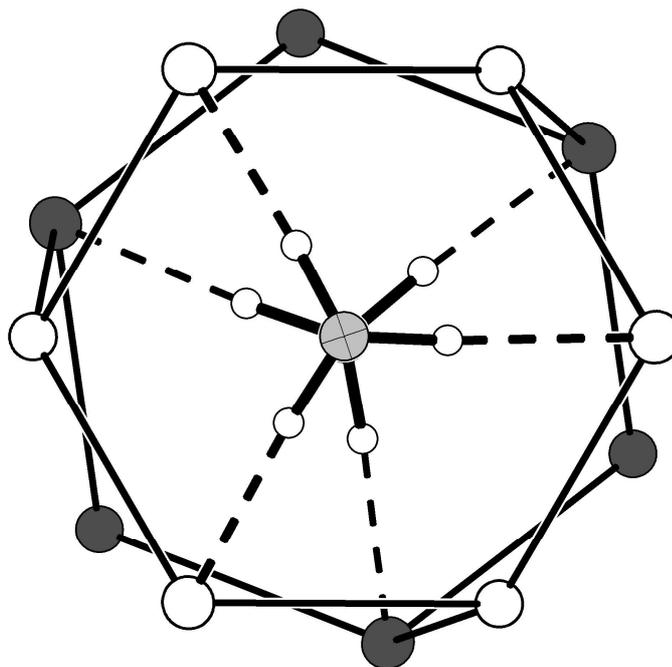


Abbildung 78: Projektion zweier sechsgliedriger Ringe der Verbindung **8** entlang $[111]$. Weiße Sphären repräsentieren die Cäsium- und Fluoridionen der Schicht A, dunkelgraue die der Schicht B. In der Mitte jedes Ringes befindet sich ein Ammoniakmolekül, koordiniert über drei N-H \cdots F-Wasserstoffbrückenbindungen. Der Torsionswinkel H-N-N-H zwischen den Ammoniakmolekülen der Schichten A und B beträgt $42,8^\circ$.

Jeder $\infty[\text{Cs}_3\text{F}_3(\text{NH}_3)_4]$ -Strang stellt einen Kanal von gestapelten Cs–F-Sechsringen dar, in denen mittig Ammoniakmoleküle sitzen (Abbildung 79). Identische Kanäle verlaufen entlang der Zelldiagonalen $[111]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$ und $[11\bar{1}]$. Durch die Verknüpfung der Sechsringe werden nicht nur die Kanäle, sondern auch die komplexe dreidimensionale Struktur der Verbindung **8** aufgebaut. Abbildung 80 zeigt die lineare Anordnung der Ammoniakmoleküle in Form von Polyedern in der Mitte der Kanäle. Die starken Wasserstoffbrückenbindungen sind augenscheinlich wichtig für die Bildung der Sechsringe und damit das Hauptstrukturmotiv der Verbindung **8**.

Die Haupteinflüsse für die Ausbildung dieser dreidimensionalen Struktur sind die N–H \cdots F-Wasserstoffbrückenbindungen und Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Ionen. Abbildung 81 zeigt eine Darstellung der Elementarzelle der Verbindung **8**.

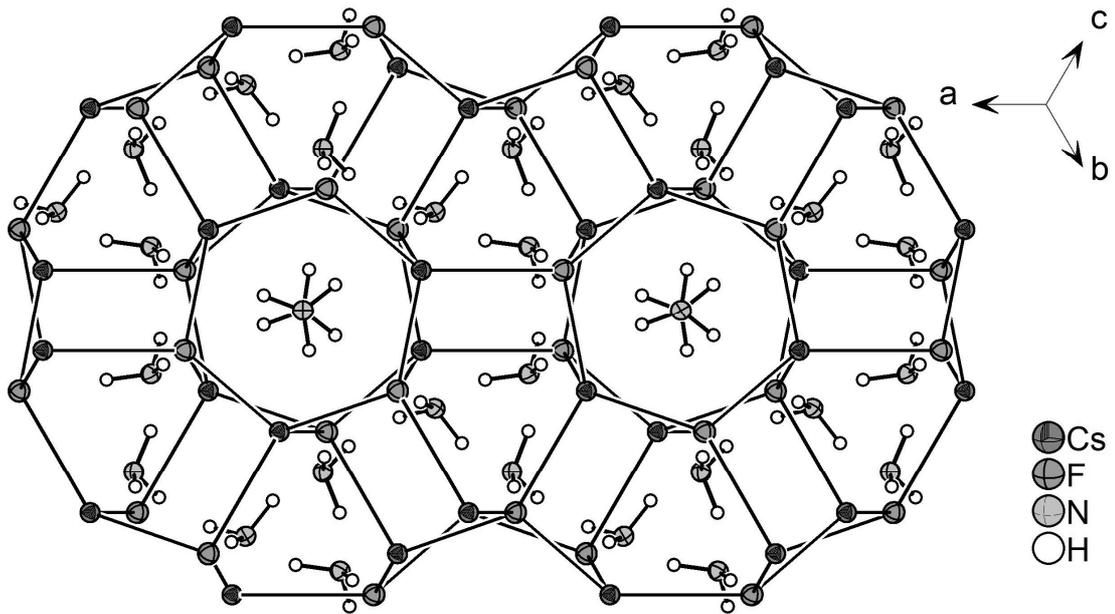


Abbildung 79: Projektion der Verbindung **8** entlang $[111]$. Die thermischen Auslenkungsparemeter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind als durchbrochene Linien gezeichnet, benachbarte Cäsium- und Fluoratome sind mit durchgezogenen Linien verbunden.

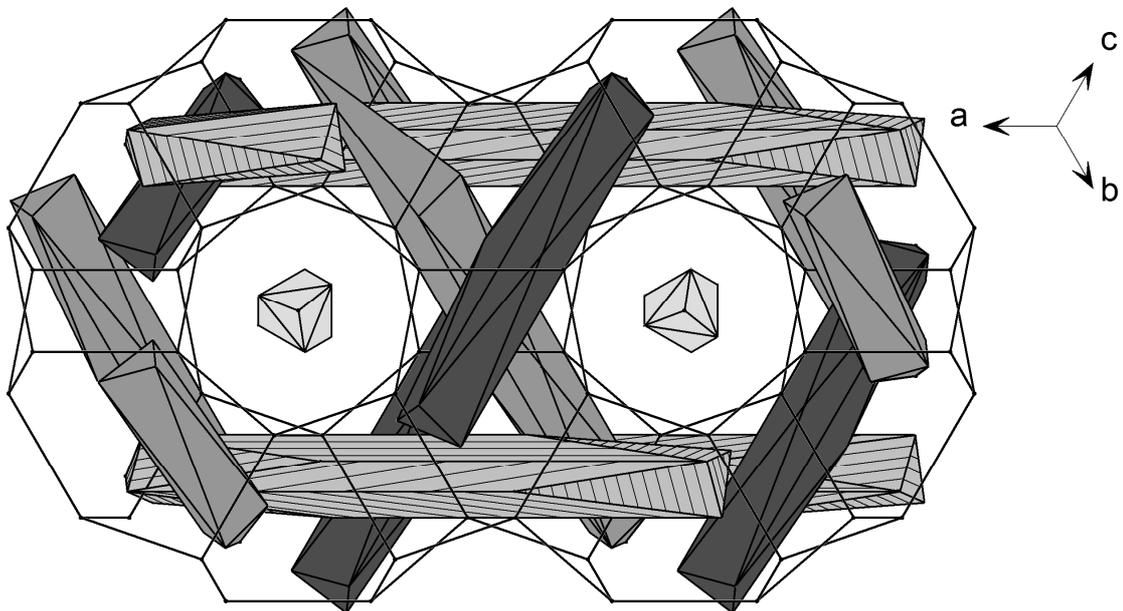


Abbildung 80: Projektion von Verbindung **8** entlang $[111]$. Ammoniakmoleküle, die zu einem Kanal gehören, sind als Polyeder dargestellt. Polyeder mit identischer räumlicher Orientierung sind in einer Farbe dargestellt. Hellgraue Polyeder sind entlang $[111]$ ausgerichtet, schraffierte hellgraue Polyeder entlang $[\bar{1}11]$, mittelgraue Polyeder entlang $[1\bar{1}1]$ und dunkelgraue entlang $[\bar{1}\bar{1}1]$. Das Netzwerk aus Cäsium- und Fluoridionen ist in Form von dünnen Linien dargestellt.

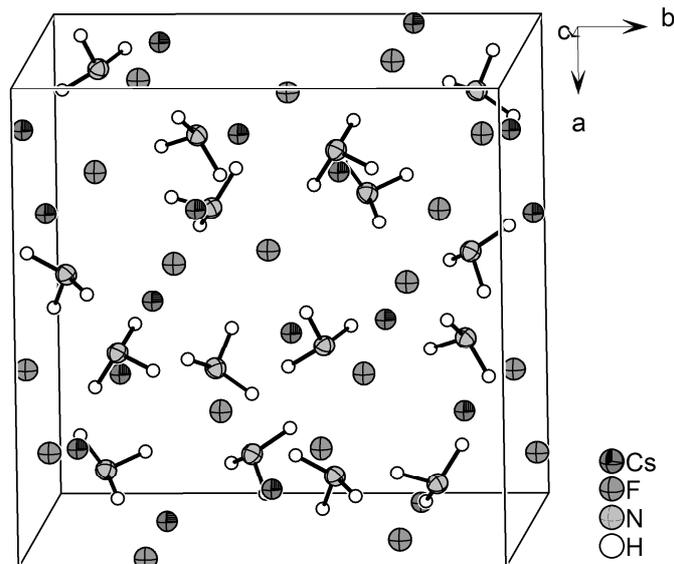


Abbildung 81: Einheitszelle von Verbindung **8** bei 123 K. Die Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt.

4.2.3 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung in Verbindung **8**

Die Länge der H \cdots F-Wasserstoffbrückenbindung ist 1,96(5) Å. Verglichen mit der Summe der Van-der-Waals-Radien von Fluor und Wasserstoff von 2,9 Å bedeutet dies eine Verkürzung um 32(3) %. Verglichen mit Wasserstoffbrückenbindungen in anderen Metallfluorid-Ammoniakaten ist dies ein hoher Wert. In früheren Arbeiten wurde das Ammoniakat des Silber(I)-fluorids Ag(NH₃)₂F·2(NH₃) vorgestellt [117]. Die Wasserstoffbrückenbindungen, welche in dieser Verbindung beobachtet werden, liegen im Bereich von 2,00(4) bis 2,40(4) Å. Dies bedeutet eine Verkürzung gegenüber den van-der-Waals-Radien von 17 bis 31 %. Desweiteren ist der Winkel N–H \cdots F in der Verbindung **8** mit 177(6)° nahe an einer linearen Bindung. Dies bedeutet einen nahezu idealen Überlapp der Orbitale. Sowohl der kurze N–H \cdots F-Abstand als auch der Winkel deuten auf eine sehr starke Wasserstoffbrückenbindung hin.

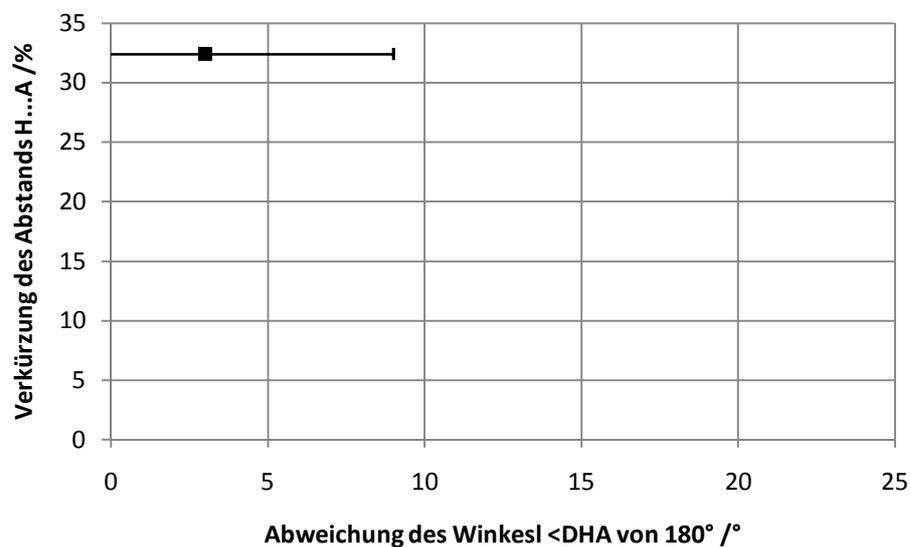


Abbildung 82: Auftragung der Verkürzung des H...F-Abstandes über die Abweichung des Winkels $\angle\text{NHF}$ von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **8**. N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen sind als Quadrate dargestellt. Die Standardabweichungen sind als Fehlerbalken angegeben.

D-H...A [Å]	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	$\angle\text{DHA}$ [°]
N(1)-H(1)...F(1)	0,99(5)	1,96(5)	2,953(1)	177(6);

Tabelle 20: Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung **8**, mit D = Donor und A = Akzeptor.

4.3 Darstellung und Charakterisierung von Ammoniumcäsiumdifluorid



4.3.1 Darstellung von Ammoniumcäsiumdifluorid $[\text{NH}_4\text{CsF}_2]$

(Verbindung 9)

Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 253 mg (0,42 mmol) einer Substanz mit der nominellen Zusammensetzung „ Cs_2KDyF_6 “ mit 10 mL flüssigem Ammoniak in einem ausgeheizten Schlenkrohr zur Reaktion gebracht. Es wurde innerhalb von 20 Minuten ein Farbumschlag des Niederschlags von intensivem blau über braun nach gelb beobachtet, die Lösung blieb jedoch farblos. Das Reaktionsgefäß wurde für 6 Monate bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, bis sich farblose, nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung NH_4CsF_2 (Verbindung 9) gebildet hatten.

4.3.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 9

Ein nadelförmiger Kristall der Abmessung $0,2 \times 0,05 \times 0,03\text{ mm}^3$ wurde unter Kühlung ausgewählt und bei 123 K auf einem Diffraktometer des Typs Oxford Xcalibur3 vermessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden in der Raumgruppe $Pnma$ gelöst und gegen F^2 verfeinert. Alle Atome wurden mit Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome isotrop. Die Daten aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse befinden sich in Tabelle 21. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten sowie der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter findet sich in Abschnitt 12.1.9 (Tabelle 55 und Tabelle 56)

Die asymmetrische Einheit enthält die Atome Cs(1), F(1), F(2), N(1), H(1A), H(1B) und H(1C). Alle Atome sitzen auf der Wyckoff-Position 4c außer dem Wasserstoffatom H(1B), das auf der Position 8d sitzt. Das Fluoridion F(1) ist oktaedrisch von zwei Wasserstoffatomen von Ammoniumionen N(1) und vier Cäsiumatomen koordiniert (Abbildung 83). Der Abstand zwischen Fluor- und Cäsiumatom beträgt $3,0573(8)$ beziehungsweise $3,1185(9)\text{ \AA}$ und ist somit leicht verlängert gegenüber dem Abstand von $3,01\text{ \AA}$ in Cäsiumchlorid, befindet sich aber im erwarteten Bereich für Verbindungen, die Cäsium- und Fluoridionen enthalten. Für die Verbindung 8 wurde ein ähnlicher Cs–F-Abstand von $3,1456\text{ \AA}$ beobachtet. Die Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung 9 werden gesondert diskutiert.

F(2) ist quadratisch pyramidal koordiniert von drei Cäsiumatomen, mit Cs–F-Abständen von 3,0206(8) und 3,173(1) Å, und zwei Ammoniumionen (Abbildung 84). Die thermischen Auslenkungsparameter von F(2) zeigen eine deutliche Streckung des Ellipsoids verglichen mit F(1). Dies kann durch die Tatsache erklärt werden, dass F(2) im Gegensatz zu F(1) nur fünffach koordiniert ist.

Tabelle 21: Kristallographische Daten zu Verbindung 9.

Kristalldaten		Datensammlung	
Summenformel	NH ₄ CsF ₂	Gemessene Reflexe	15422
Formelmasse [g/mol]	188,94	Zahl der unabhängigen Reflexe	1287
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,05 × 0,03	R_{int}/R_{σ}	0,0297/0,0124
Kristallsystem	orthorhombisch	$((\sin\theta)/\lambda)_{max}$, Å ⁻¹	0,990
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pnma</i> (62)	<i>h</i>	-12 bis 12
<i>a</i> [Å]	7,17910(10)	<i>k</i>	-7 bis 7
<i>b</i> [Å]	4,12440(10)	<i>l</i>	-18 bis 24
<i>c</i> [Å]	13,6417(2)		
<i>V</i> [Å ³]	403,92(1)	Verfeinerung	
<i>Z</i>	4	<i>R</i> (<i>F</i>) (alle Daten)	0,0187
ρ_c [Mg/m ³]	3,11	<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0,0366
λ [Å]	0,71073	Reflexe/Parameter/Restraints	1287/36/0
Detektorabstand [mm]	50	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0220P)^2 + 0,0183P]^{-1}$	
<i>T</i> [K]	123(2)	$\Delta\rho_{max}$ [eÅ ⁻³]	0,97
<i>F</i> (000)	336	$\Delta\rho_{min}$ [eÅ ⁻³]	-0,94
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, mm ⁻¹	9,0	Flack-Parameter <i>x</i>	-

Die Ausrichtung der Streckung des Ellipsoids lässt darauf schließen, dass die Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungen strukturell signifikant ist. Während F(1) in der Mitte zwischen zwei nahezu linear angeordneten Wasserstoffbrückenbindungen sitzt, schließen die Wasserstoffbrücken, die an F(2) koordinieren, einen Winkel H(1B)–F(2)–H(1C) von 97,9° ein. Die Streckung des Ellipsoids ist dabei rechtwinklig zur Ebene, in der diese drei Atome liegen.

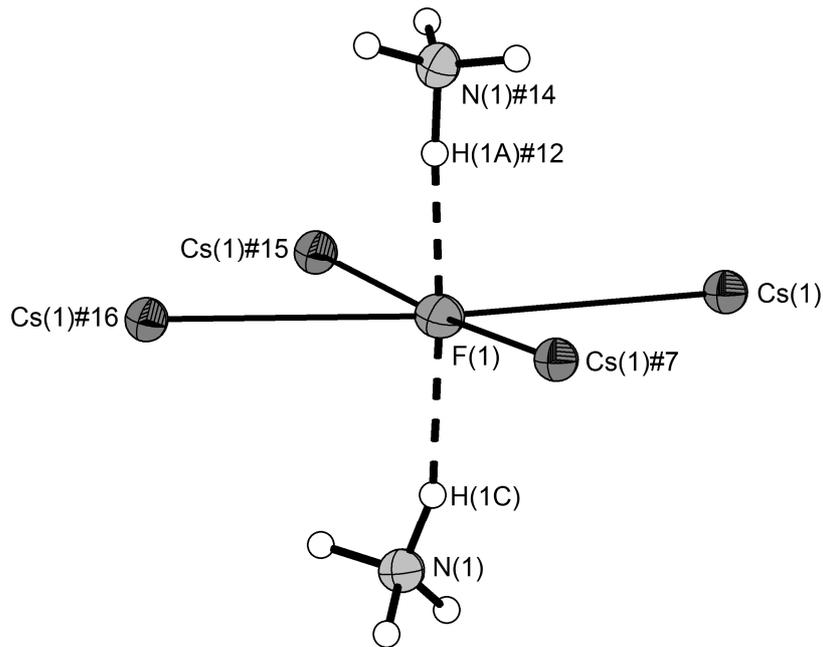


Abbildung 83: Das Fluoridion F(1) und seine Koordination zu den nächstliegenden Ammonium- und Cäsiumionen der Verbindung **9**. Die thermischen Auslenkungskoeffizienten sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen sind als durchbrochene Linien dargestellt, Abstände zu den nächstliegenden Cäsiumatomen als durchgezogene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #7) $x, y+1, z$; #12) $x-1/2, -y+3/2, -z+3/2$; #13) $x+1/2, -y+1/2, -z+3/2$; #14) $x+1/2, -y+3/2, -z+3/2$.

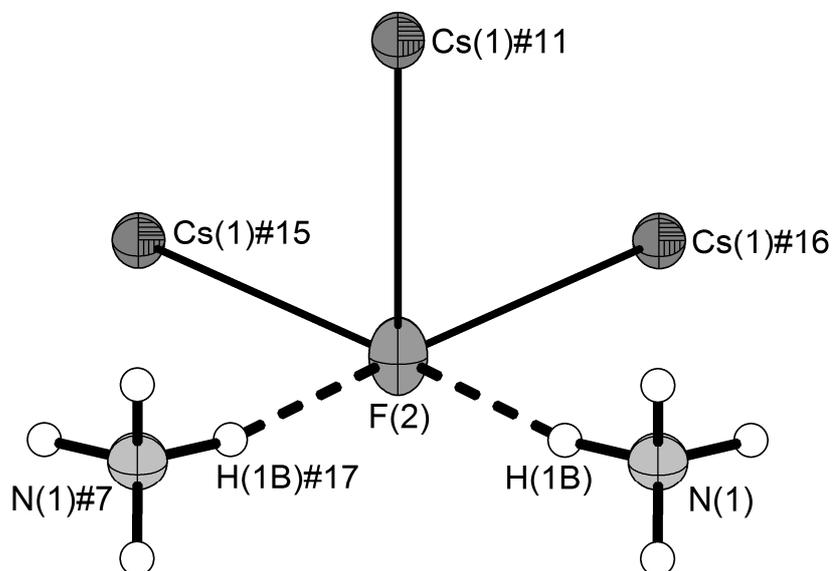


Abbildung 84: Koordinationssphäre des Fluoratoms F(2) der Verbindung **9**. Die thermischen Auslenkungskoeffizienten sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen sind als durchbrochene Linien dargestellt, Abstände zu nächstliegenden Cäsiumatomen als durchgezogene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #7) $x, y+1, z$; #11) $x+1, y+1, z$; #15) $-x+1, y+3/2, -z+1$; #16) $-x+1, y+1/2, -z+1$; #17) $x, -y+5/2, z$.

Unendliche zweidimensionale Netzwerke bilden das Hauptstrukturmotiv der Kristallstruktur von Verbindung **9** (Abbildung 85). Die Schichten mit der Stapelabfolge AB sind parallel zu (110) orientiert und bestehen aus einem Netzwerk von Ammoniumionen, die über N–H···F-Wasserstoffbrücken mit Fluoridionen verbunden sind. Durch den Tetraederwinkel zwischen den Wasserstoffatomen des Ammoniumions sind die Schichten gewellt (Abbildung 85). Jede Schicht besteht aus unendlichen Zickzacksträngen von Ammoniumionen, die beinahe linear über Fluoridionen F(1) verbunden sind. Die Stränge sind untereinander durch Wasserstoffbrückenbindungen der zwei verbleibenden Wasserstoffatome zu Fluoridionen F(2) verbrückt. Die Stränge verlaufen entlang *a* und sind entlang *b* verbrückt. Die Schichten verlaufen parallel zu (110) auf Höhe von $c = \frac{1}{4}$ (Schicht A) und $\frac{3}{4}$ (Schicht B). Das Cäsiumkation liegt eingebettet in die Täler der gewellten Schichten. Es ist umgeben von einem trigonalen Prisma aus Fluoridionen, von denen vier zu einer Schicht gehören und zwei zu einer angrenzenden.

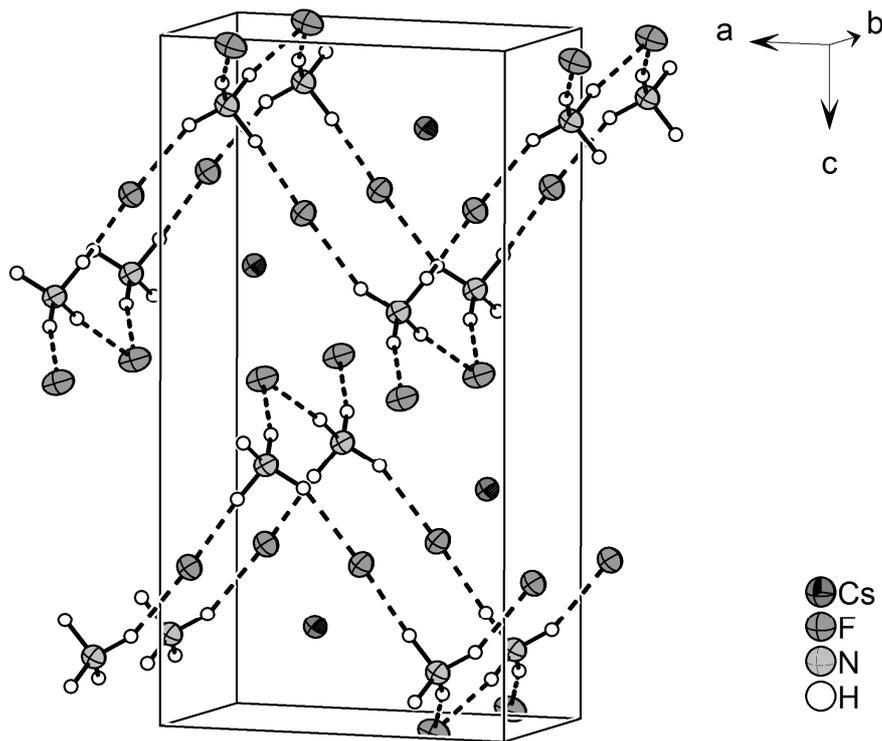


Abbildung 85: Einheitszelle der Verbindung **9** bei 123 K. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien.

4.3.3 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrücken in

Verbindung 9

Das Ammoniumion ist tetraedrisch umgeben von Fluoridionen mit $\text{H}\cdots\text{F}$ -Abständen von 1,70(2) bis 1,88(4) Å (Abbildung 86). Die Winkel $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ liegen zwischen 159(3) und 176(4)°, die Verkürzung der Wasserstoffbrückenbindungen bezogen auf die Summe der Van-der-Waals-Radien zwischen 37 und 43 %, es handelt sich also um sehr starke Bindungen. Wasserstoffbrückenbindungen zu Ammoniumionen sind aufgrund der zusätzlichen Coulomb-Wechselwirkungen stärker als solche zu Ammoniakmolekülen, der $\text{H}\cdots\text{F}$ -Abstand ist also ein deutlicher Indikator dafür, dass die beschriebene Einheit tatsächlich ein Ammoniumion ist. Selbst starke Wasserstoffbrückenbindungen von Ammoniumionen, wie sie beispielsweise in Verbindung 8 vorkommen, haben selten kürzere $\text{H}\cdots\text{F}$ -Abstände als 2,0 Å. In der Substanz $(\text{N}_2\text{H}_7)(\text{NH}_4)_2[\text{UF}_7(\text{NH}_3)]$ [50], kommen sowohl $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu Ammoniakmolekülen als auch zu Ammoniumionen vor, letztere in dem Kation N_2H_7^+ [50], das auch in der Verbindung $\text{N}_2\text{H}_7\text{F}$ – dem Ammoniakat von NH_4F – auftritt [117]. Die $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ -Bindungslängen zu Ammoniakmolekülen in $(\text{N}_2\text{H}_7)(\text{NH}_4)_2[\text{UF}_7(\text{NH}_3)]$ bewegen sich in einem Bereich von 2,27 bis 2,59 Å (22 bis 11 % Verkürzung gegenüber der Summe der Van-der-Waals-Radien), wohingegen die Bindungslängen zu Ammoniumionen zwischen 1,81(5) und 2,20(7) Å liegen (38 bis 24 % Verkürzung). In festem NH_4F liegt der $\text{H}\cdots\text{F}$ -Abstand bei 1,7 Å bei 118 K [118, 119].

Tabelle 22 enthält eine Auflistung der beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen, Abbildung 87 eine Auftragung der Verkürzung der Bindung gegenüber der Summe der Van-der-Waals-Radien über die Abweichung des Winkels von 180°.

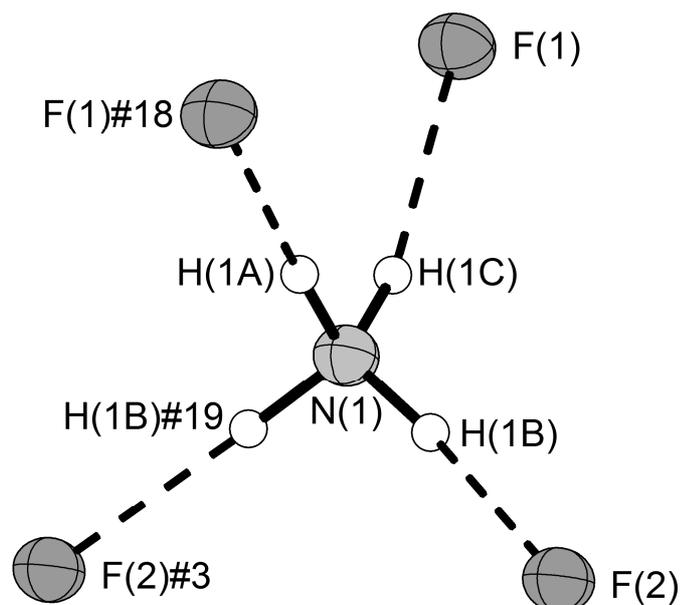


Abbildung 86: Das Ammoniumion und dessen Wasserstoffbrückenbindungen zu den nächstliegenden Fluoridionen. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3) $x, y-1, z$; #18) $x+1/2, -y+3/2, -z+3/2$; #19) $x, -y+3/2, z$.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine N–H \cdots F-Wasserstoffbrückenbindungen zu Ammoniakmolekülen gefunden, deren H \cdots F-Abstand unter 1,9 Å lag. Kurze H \cdots F-Abstände sind demnach ein Kriterium für die Unterscheidung zwischen Ammoniumionen und Ammoniakmolekülen, besonders dann, wenn nicht alle Wasserstoffatome aus Differenz-Fouriersynthesen gefunden werden können.

Tabelle 22: Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung **9**, mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformation zur Generierung des äquivalenten Atoms: #18) $x+1/2, -y+3/2, -z+3/2$.

D–H \cdots A [Å]	D–H [Å]	H \cdots A [Å]	D \cdots A [Å]	\angle DHA [°]
N(1)–H(1C) \cdots F(1)	0,89(4)	1,88(4)	2,731(2)	159(3)
N(1)–H(1B) \cdots F(2)	0,92(3)	1,76(2)	2,662(1)	168(2)
N(1)–H(1A) \cdots F(1)#18	0,92(4)	1,70(4)	2,621(2)	176(4).

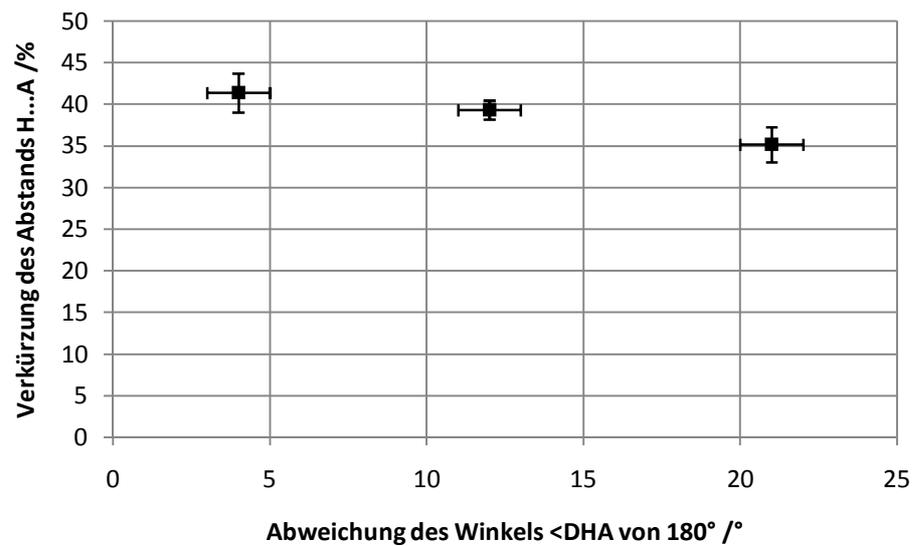


Abbildung 87: Auftragung der Verkürzung des H...F-Abstandes über die Abweichung des Winkels $\angle\text{NHF}$ von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **9**. N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen sind als Quadrate dargestellt. Die Standardabweichungen sind als Fehlerbalken angegeben.

4.4 Zusammenfassung und Diskussion der reaktiven Fluorid-Route

Ein Ansatz für das Umgehen des Problems der niedrigen Löslichkeiten der Fluoride in flüssigem Ammoniak ist der Einsatz von Fluoriden in hohen Oxidationsstufen. Diese werden durch direkte Fluorierungen in Fluorstrom oder Autoklaven hergestellt. Bereits früher konnten so $(\text{N}_2\text{H}_7)(\text{NH}_4)_2[\text{UF}_7(\text{NH}_3)]$ aus UF_6 in flüssigem Ammoniak [50] hergestellt werden. Auch die Synthese der Verbindungen $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-NH}_3)\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{ZrF}_6$ und $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-NH}_3)\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{HfF}_6$ [2] gelang nur dank hochfluorierter Ausgangssubstanzen des Typs $\text{Ag}_3\text{M}_2\text{F}_{14}$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$), oder aus Gemischen von AgF oder AgF_2 und MF_4 ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) [107, 108].

In diesem Fall wurde Cs_2CuF_6 und eine Substanz der nominellen Zusammensetzung „ CsK DyF_6 “ mit flüssigem Ammoniak umgesetzt. Aus diesen Reaktionen entstanden mit $[\text{Cs}_3\text{F}_3(\text{NH}_3)_4]$ und $[\text{NH}_4\text{CsF}_2]$ zum ersten mal zwei bis dahin nicht anderweitig zugängliche Verbindungen des Cäsiumfluorides, welches in flüssigem Ammoniak schwer löslich ist. $[\text{NH}_4\text{CsF}_2]$ enthält zudem das ebenfalls schwerlösliche Ammoniumfluorid, welches bei Reaktionen in flüssigem Ammoniak als $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)]\text{F}$ auskristallisiert [49].

Eine weitere Triebkraft beim Einsatz reaktiver Fluoride neben der Reduktion der Elemente in hohen Oxidationsstufen ist die Bildung schwerlöslicher Fluoride wie sie die Verbindungen $[\text{Cs}_3\text{F}_3(\text{NH}_3)_4]$ und $[\text{NH}_4\text{CsF}_2]$ darstellen. Neben neuen Verbindungen der eingesetzten Fluoride sollte es auch möglich sein, die restlichen fehlenden Ammoniakate der Alkalimetallfluoride zu erhalten.

5 Löslichkeitsstudien im Lösungsmittel flüssiges Ammoniak

5.1 Über die Löslichkeit von Fluoriden in flüssigem Ammoniak

Im Allgemeinen gilt, dass die meisten Fluoride in flüssigem Ammoniak schlecht löslich sind [1]. Bei der Reaktion von Salzen mit Ammoniak muss erst das Kristallgitter aufgeweitet werden, bevor eine Solvataion stattfinden kann [120]. Bedingt durch die niedrigen Temperaturen, bei denen Reaktionen mit dem Lösemittel flüssiges Ammoniak üblicherweise durchgeführt werden, kann die hohe Gitterenergie der Fluoride nur schwer überwunden werden. Setzt man hingegen statt der reinen Fluoride deren Hydrate ein, kann Ammoniak an die Stelle des Wassers treten. Auf diese Art lassen sich Ammoniakate von schwerlöslichen Fluoriden herstellen, wie Biltz und Mitarbeiter zeigen konnten [113]. Ein Beispiel für eine solche Reaktion ist die im Folgenden vorgestellte Reaktion von FeF_3 mit Ammoniak, welche nur in Gegenwart von Wasserspuren stattfinden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden außerdem Untersuchungen zur Löslichkeit von weiteren Verbindungen des UF_4 -Typs in flüssigem Ammoniak angestellt, ausgehend von der Darstellung der isotypen Ammoniakate $[\text{ZrF}_4(\text{NH}_3)_4]\cdot\text{NH}_3$, $[\text{HfF}_4(\text{NH}_3)_4]\cdot\text{NH}_3$ und $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]\cdot\text{NH}_3$ bei der Reaktion von $\text{Ag}_3\text{M}_2\text{F}_{14}$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) [49] beziehungsweise von UF_4 [50] mit flüssigem Ammoniak. In Tabelle 23 ist die Löslichkeit dieser Verbindungen in Wasser aufgelistet, soweit Werte verfügbar waren.

Tabelle 23: Löslichkeit der Verbindungen des UF_4 -Typs in Wasser bei 25 °C.

Verbindung	Löslichkeit [mg/L]
ZrF_4	13000 [121]
HfF_4	-
CeF_4	-
UF_4	38,08 [122]
ThF_4	0,17 [122, 123]

Es fällt auf, dass die Löslichkeit in der Reihe $\text{Zr}\cdots\text{Th}$ drastisch sinkt. Für das Löslichkeitsverhalten in flüssigem Ammoniak wird ein ähnliches Verhalten erwartet. So berichten frühere Studien von Burk und Berthold, dass UF_4 in flüssigem Ammoniak unlöslich ist [124, 125]. Es ist also unklar, ob sich das isotype Ammoniakat des Thorium(IV)-fluorids darstellen lässt. Für das Cer(IV)-fluorid ist dies jedoch gelungen, wie im Folgenden dargelegt wird.

5.2 Darstellung und Charakterisierung von *mer*- Triammintrifluoridoeisen(III) *mer*-[FeF₃(NH₃)₃]

5.2.1 Darstellung von *mer*-[FeF₃(NH₃)₃] (Verbindung 10)

Es wurden 130 mg (1,15 mmol) wasserfreies FeF₃ in ein nicht ausgeheiztes Schlenkrohr eingewogen. In einem ausgeheizten Schlenkrohr reagiert FeF₃ nicht mit flüssigem Ammoniak. Sind jedoch Spuren von Wasser anwesend, wie sie an der Glasoberfläche anhaften, ist eine vollständige Reaktion zu *mer*-[FeF₃(NH₃)₃] nach wenigen Wochen zu beobachten. Nach dem Evakuieren wurden 10 mL wasserfreies flüssiges Ammoniak bei -78 °C aufkondensiert. Nach 9 Wochen waren unter dem Mikroskop farblose, nadelförmige Kristalle zu erkennen. Die Kristalle sind temperaturempfindlich und zersetzen sich bei Erwärmung über -20 °C unter Ammoniakverlust. Einer dieser Kristalle wurde ausgewählt und mittels Einkristallröntgenbeugung untersucht.

5.2.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 10

Aus der Röntgenbeugung ergab sich für die Verbindung eine Zusammensetzung von FeF₃N₃H₉. Die Struktur wurde mittels Direkter Methoden in der Raumgruppe *P*2₁/*n* gelöst und gegen *F*² verfeinert. Alle Atome wurden in Differenz-Fouriersynthesen aufgefunden, Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome isotrop. Die asymmetrische Einheit enthält die Atome Fe(1), F(1), F(2), F(3), N(1), N(2), N(3), H(1A), H(1B), H(1C), H(2A), H(2B), H(2C), H(3A), H(3B) und H(3C), welche alle auf der allgemeinen Wyckoff-Position *4e* sitzen. Weitere kristallographische Daten sind in Tabelle 24 und Atomkoordinaten, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparameter in Tabelle 57 und Tabelle 58 in Abschnitt 12.1.10 zu finden. Das Eisenatom Fe(1) ist von den Stickstoffatomen dreier symmetrieunabhängiger Ammoniakmoleküle sowie von drei symmetrieunabhängigen Fluoratomen oktaederähnlich umgeben. Die Liganden sind dabei meridional angeordnet, wie aus Abbildung 88 ersichtlich ist. Mit Hilfe der VSEPR-Theorie lässt sich begründen, dass das *mer*-Isomer stabiler als das *fac*-Isomer sein sollte. Die Fe–F- und Fe–N-Atomabstände liegen mit 1,9 beziehungsweise 2,1 Å in einem für diese Bindungen aufgrund von Literaturwerten zu erwartenden Bereich [105, 126]. Die Bindungswinkel liegen nahe bei 90 beziehungsweise 180° mit einer maximalen Abweichung von 5° für den Winkel N(1)–Fe–N(3). Eine

Auflistung der Abstände und Winkel zwischen Liganden und Zentralatom findet sich in Tabelle 25.

Tabelle 24: Kristallographische Daten von Verbindung **10**.

Kristalldaten		Datensammlung	
Summenformel	FeF ₃ N ₃ H ₉	Gemessene Reflexe	5527
Formelmasse [g/mol]	163,95	Zahl der unabhängigen Reflexe	1869
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,01 × 0,01	R _{int} /R _σ	0,0596/0,0963
Kristallsystem	monoklin	((sinθ)/λ) _{max} , Å ⁻¹	0,765
Raumgruppe (Nr.)	P2 ₁ /n (14)	h	-6 bis 11
a [Å]	7,3559(8)	k	-14 bis 14
b [Å]	9,5447(9)	l	-11 bis 11
c [Å]	7,7722(7)		
β [°]	92,009(9)	Verfeinerung	
V [Å ³]	545,35(9)	R(F) (alle Daten)	0,0871
Z	4	wR(F ²) (alle Daten)	0,0669
ρ _c [Mg/m ³]	2,00	Reflexe/Parameter/Restraints	1869/101/0
λ [Å]	0,71073	w = [σ ² (F _o ²) + (0,0261P) ² + 0,0000P] ⁻¹	
Detektorabstand [mm]	50	Δρ _{max} [eÅ ⁻³]	0,64
T [K]	123(2)	Δρ _{min} [eÅ ⁻³]	-0,58
F (000)	332	Flack-Parameter x	-
μ(MoKα), mm ⁻¹	2,7		

Für die N–H-Abstände findet man Werte zwischen 0,78(3) und 0,89(3) Å, für die H–N–H-Winkel Werte zwischen 101(2) und 118(3)°. Die Struktur der Verbindung **10** ist von Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Alle Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle sind an intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, wie in Abbildung 89 dargestellt. Dabei baut jedes Molekül N–H⋯F-Wasserstoffbrückenbindungen zu neun weiteren [FeF₃(NH₃)₃]-Molekülen auf. Jeder Fluoridoligand des Moleküls ist dabei Akzeptor von drei Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 90, Tabelle 26). Abbildung 91 zeigt eine Darstellung der Einheitszelle.

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel des *mer*-[FeF₃(NH₃)₃]-Moleküls

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Fe(1)–F(1)	1,8981(15)	F(1)–Fe(1)–F(3)	179,33(8)
Fe(1)–F(2)	1,9088(16)	F(1)–Fe(1)–F(2)	89,87(7)
Fe(1)–F(3)	1,8988(15)	F(3)–Fe(1)–F(2)	89,46(7)
Fe(1)–N(1)	2,139(3)	N(3)–Fe(1)–N(1)	174,95(11)
Fe(1)–N(2)	2,122(2)	N(2)–Fe(1)–N(1)	88,70(11)
Fe(1)–N(3)	2,118(3)	N(3)–Fe(1)–N(2)	87,01(10)

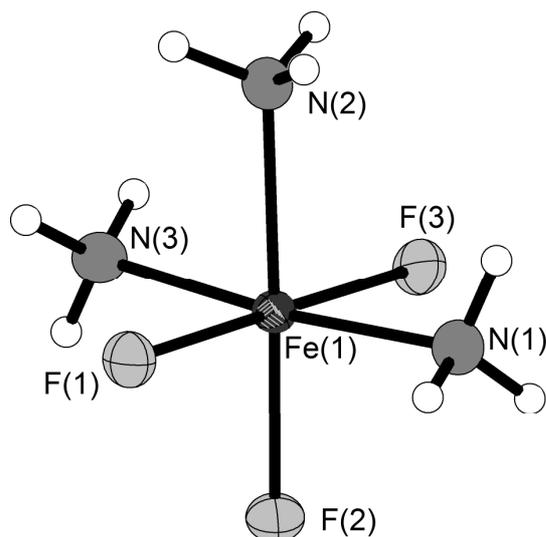


Abbildung 88: Darstellung eines Moleküls der Verbindung *mer*-[FeF₃(NH₃)₃]. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt.

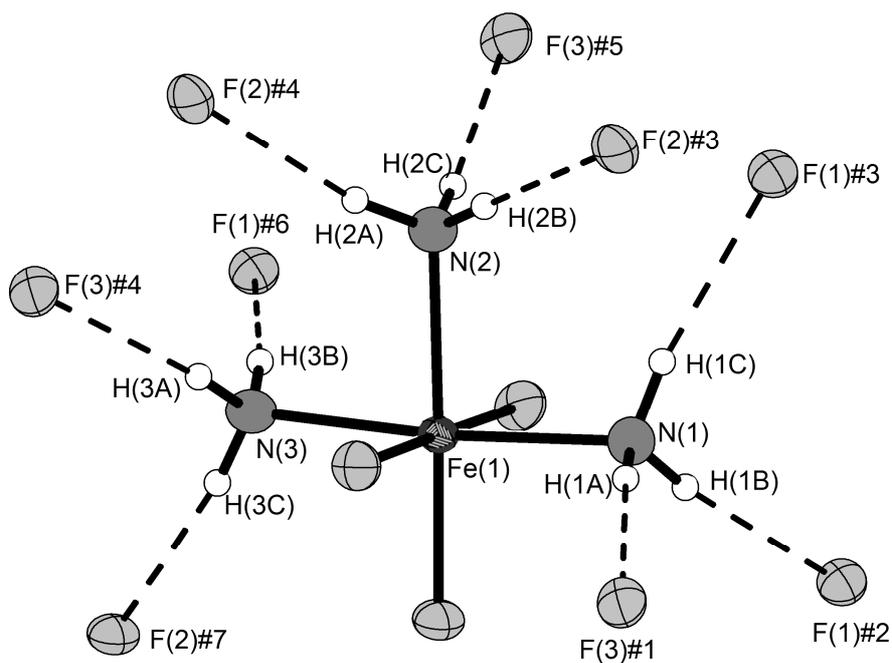


Abbildung 89: Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung **10**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; #2) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; #3) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; #4) $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$; #5) $-x, -y+1, -z+1$; #6) $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$; #7) $-x, -y+2, -z+1$.

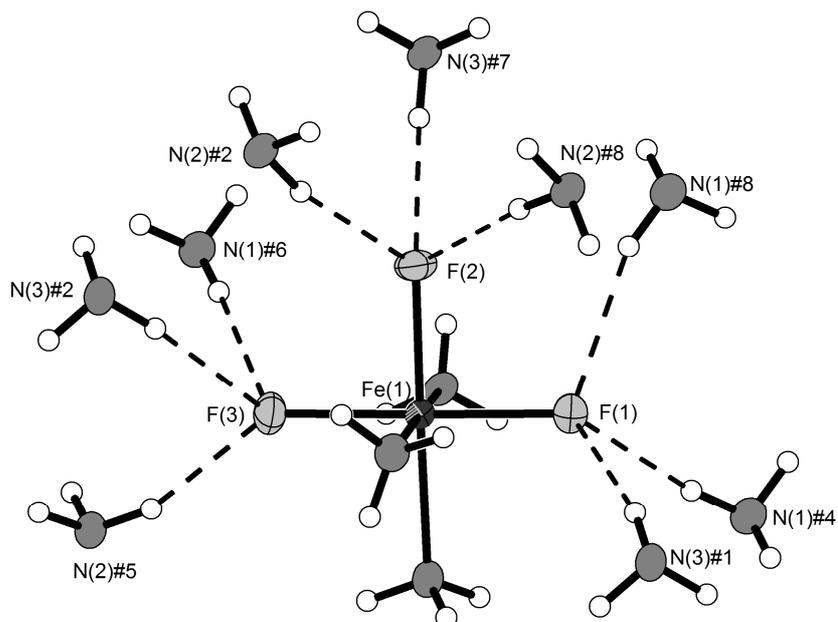


Abbildung 90: Koordinationssphäre der Fluoridliganden F(1), F(2) und F(3) des $\text{FeF}_3(\text{NH}_3)_3$ -Moleküls der Verbindung **10**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; #2) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; #4) $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$; #5) $-x, -y+1, -z+1$; #6) $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$; #7) $-x, -y+2, -z+1$, #8) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$.

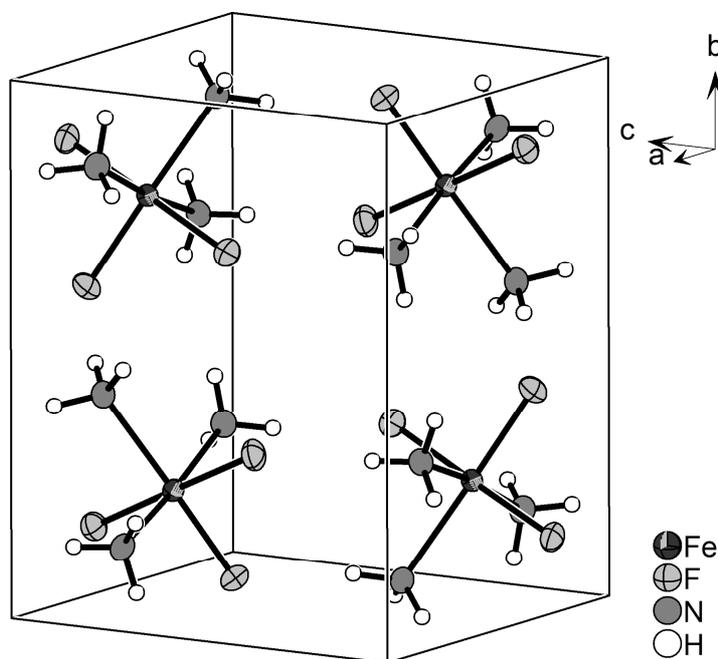


Abbildung 91: Einheitszelle von Verbindung **10**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt.

5.2.3 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 10

Abbildung 92 zeigt eine Auftragung der Verkürzung des H...F-Abstandes über die Abweichung des Winkels N-H...F von 180°. Bemerkenswert ist, dass die Wasserstoffbrückenbindungen eine starke Verkürzung gegenüber der Summe der Van-der-Waals-Radien bei gleichzeitig sehr geringer Abweichung der Bindungswinkel von der Linearität aufweisen. Die Verkürzung des H...F-Abstands liegt zwischen 19(1) und 31(2) %, die Abweichung von einer linearen Bindung zwischen 5(3) und 19(3)°.

Beide Tatsachen deuten auf relativ starke Wasserstoffbrückenbindungen hin. Dies kann auf den Einfluss des Fe³⁺-Zentralatoms zurückgeführt werden, welches die Protonen der Amminliganden deutlich acider macht, wodurch die Amminliganden bessere Protonendonoren werden.

Auffällig ist, dass die übliche Korrelation zwischen der Verkürzung der Bindung und dem Bindungswinkel hier nicht auftritt. Selbst bei 19° Abweichung sind die beobachteten Verkürzungen der Bindungen im gleichen Bereich wie die der annähernd linearen Bindungen. Demnach weist diese Verbindung keine schwachen Wasserstoffbrückenbindungen auf.

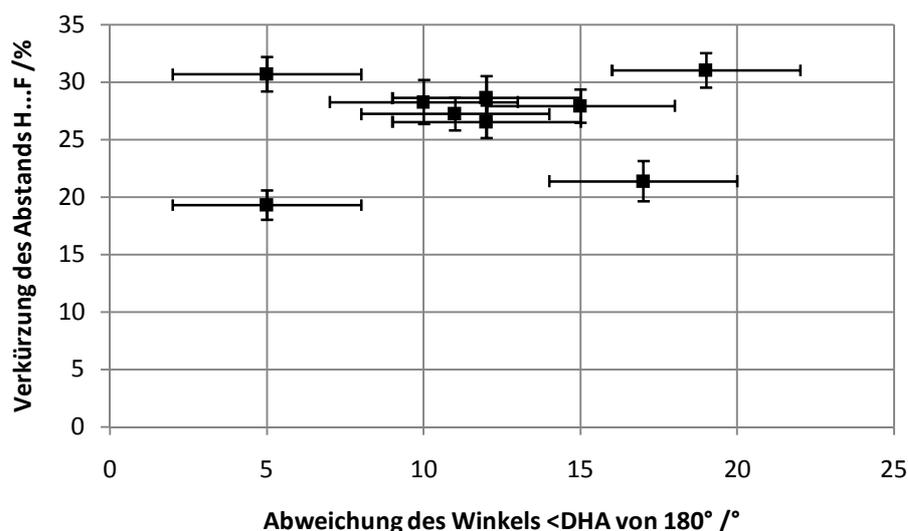


Abbildung 92: Auftragung der Verkürzung des H...A-Abstandes über die Abweichung des Winkels N-H...A von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **10**. N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen sind als Quadrate dargestellt. Die Standardabweichungen sind als Fehlerbalken dargestellt.

Tabelle 26: Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung **10**, mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; #2) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; #3) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; #4) $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$; #5) $-x, -y+1, -z+1$; #6) $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$; #7) $-x, -y+2, -z+1$.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	\angle DHA
N(1)-H(1A)...F(3)#1	0,78(3)	2,34(3)	3,122(3)	175(3)
N(1)-H(1B)...F(1)#2	0,86(4)	2,08(4)	2,929(3)	170(3)
N(1)-H(1C)...F(1)#3	0,86(4)	2,28(4)	3,119(3)	163(3)
N(2)-H(2A)...F(2)#4	0,89(3)	2,11(3)	2,984(3)	169(3)
N(2)-H(2B)...F(2)#3	0,88(3)	2,01(3)	2,892(3)	175(3)
N(2)-H(2C)...F(3)#5	0,87(3)	2,00(3)	2,836(3)	161(3)
N(3)-H(3A)...F(3)#4	0,84(3)	2,09(3)	2,906(3)	165(3)
N(3)-H(3B)...F(1)#6	0,86(3)	2,13(3)	2,976(3)	168(3)
N(3)-H(3C)...F(2)#7	0,84(4)	2,07(4)	2,893(3)	168(3)

5.3 Darstellung und Charakterisierung von

Tetraamminetrafluoridocer(IV) Ammoniak (1/1), $[\text{CeF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$

5.3.1 Darstellung von $[\text{CeF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ (Verbindung 11)

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 94 mg CeF_4 (0,43 mmol) vorgelegt und etwa 10 mL wasserfreies Ammoniak bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ aufkondensiert. Nach drei Monaten Lagerung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ konnten unter dem Mikroskop farblose, quaderförmige Kristalle beobachtet werden, welche oberhalb von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ Ammoniak verlieren und sich zersetzen. Ein Kristall wurde ausgewählt und mittels Einkristallröntgendiffraktometrie charakterisiert.

5.3.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 11

Die Zusammensetzung des untersuchten Einkristalls wurde bestimmt als $\text{CeF}_4\text{H}_{15}\text{N}_5$. Die Verbindung kristallisiert isotyp zu $[\text{MF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ ($M = \text{Zr, Hf, U}$) [50, 117]. Die Struktur wurde mittels Direkter Methoden in der Raumgruppe $P4/ncc$ gelöst und nach F^2 verfeinert. Die Atompositionen wurden aus Differenz-Fouriersynthesen erhalten; Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome isotrop. Die Wasserstoffatome des Kristallammoniakmoleküls N(2) konnten nicht lokalisiert werden, eine Lokalisierung der Wasserstoffatompositionen mit Hilfe eines Reitermodells ist für Kristallammoniakmoleküle nicht möglich. Für weitere kristallographische Daten siehe Tabelle 27, für eine Auflistung der

isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter siehe Tabelle 59 und Tabelle 60 in Abschnitt 12.1.11.

Die asymmetrische Einheit enthält die Atome Ce(1), F(1) N(1), H(1A), H(1B), H(1C) und N(2). Alle Atome liegen auf der Wyckoff-Position 16g, bis auf Ce(1) und N(2), welche auf der Position 4a beziehungsweise 4c liegen.

In der Struktur von Verbindung **11** liegen isolierte $[\text{CeF}_4(\text{NH}_3)_4]$ -Moleküle vor. Das Zentralatom Ce(1) wird dabei von vier symmetrieäquivalenten Fluoridliganden F(1) und vier symmetrieäquivalenten Amminliganden N(1) jeweils in der Form eines Bisphenoids koordiniert. Der Abstand Ce–F liegt bei 2,159(1) Å, der Abstand Ce–N bei 2,586(2) Å. Abstände stimmen gut mit Werten aus der Literatur überein [46].

Zusammen bilden die Liganden ein verzerrtes quadratisches Antiprisma, wie in Abbildung 93 dargestellt. Die $[\text{CeF}_4(\text{NH}_3)_4]$ -Moleküle sind untereinander über N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen verbrückt (Abbildung 94). Eine detaillierte Strukturbeschreibung ist bereits in einer vorangegangenen Veröffentlichung erfolgt [49], so dass an dieser Stelle auf weitere Angaben verzichtet werden soll. Tabelle 28 fasst einige ausgewählte kristallographische Daten der Verbindungen $[\text{M}(\text{NH}_3)_4\cdot\text{NH}_3]$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ce}, \text{U}$) zusammen. Die Einheitszelle von Verbindung **11** ist in Abbildung 95 dargestellt.

Tabelle 27: Kristallographische Daten von Verbindung **11**.

Kristalldaten		Datensammlung	
Summenformel	CeF ₄ H ₁₅ N ₅	Gemessene Reflexe	25738
Formelmasse [g/mol]	301,29	Zahl der unabhängigen Reflexe	721
Kristallgröße [mm ³]	0,03 × 0,03 × 0,03	R_{int}/R_{σ}	0,0340/0,0085
Kristallsystem	tetragonal	$((\sin\theta)/\lambda)_{\max}, \text{Å}^{-1}$	0,724
Raumgruppe (Nr.)	$P4/ncc$ (130)	h	–13 bis 11
a [Å]	9,03215(9)	k	–13 bis 13
c [Å]	10,96404(17)	l	–15 bis 15
V [Å ³]	894,443(19)	Verfeinerung	
Z	4	$R(F)$ (alle Daten)	0,0256
ρ_c [Mg/m ³]	2,24	$wR(F^2)$ (alle Daten)	0,0443
λ [Å]	0,71073	Reflexe/Parameter/Restraints	721/37/0
Detektorabstand [mm]	50	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0182P)^2 + 1,4973P]^{-1}$	
T [K]	123(2)	$\Delta\rho_{\max}$ [eÅ ^{–3}]	0,627
$F(000)$	576	$\Delta\rho_{\min}$ [eÅ ^{–3}]	–0,339
$\mu(\text{MoK}\alpha), \text{mm}^{-1}$	5,1		

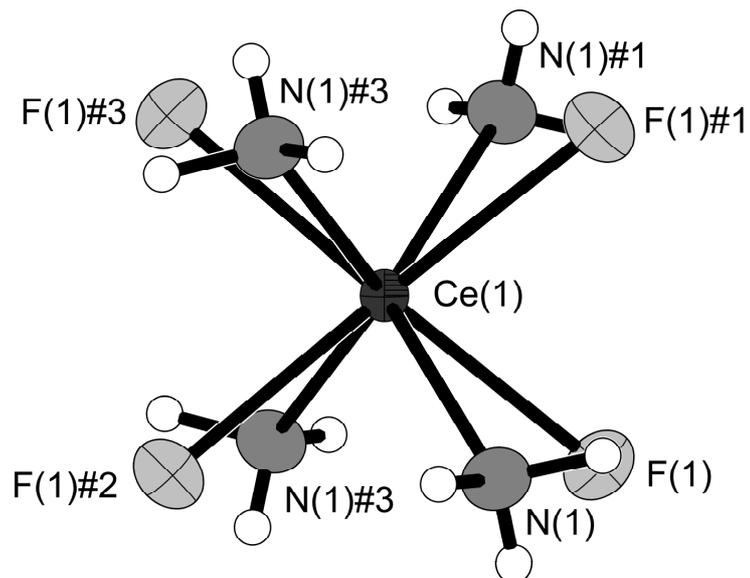


Abbildung 93: Darstellung eines $\text{CeF}_4(\text{NH}_3)_4$ -Moleküls der Verbindung **11**. Darstellung der thermischen Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome : #1) $-y+1, -x+1, -z+1/2$; #2) $-x+3/2, -y+1/2, z$; #3) $y+1/2, x-1/2, -z+1/2$.

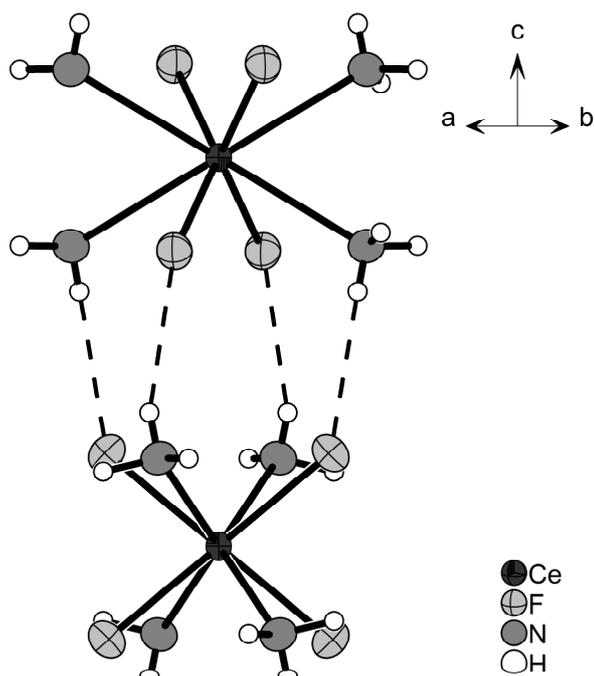


Abbildung 94: Darstellung zweier über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfter $\text{CeF}_4(\text{NH}_3)_4$ -Moleküle der Verbindung **11**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien.

Tabelle 28: Vergleich von ausgewählten kristallographischen Daten und Abständen der Verbindungen vom Typ $[M(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{NH}_3]$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ce}, \text{U}$).

	Zr	Hf	Ce	U
Summenformel	ZrF ₄ H ₁₅ N ₅	HfF ₄ H ₁₅ N ₅	CeF ₄ H ₁₅ N ₅	UF ₄ H ₁₅ N ₅
a [Å]	8,7745(1)	8,7875(7)	9,03215(9)	9,0739(1)
c [Å]	10,6619(4)	10,6766(9)	10,9640(2)	11,0316(4)
V [Å ³]	820,87(4)	824,5(1)	894,44(2)	908,29(4)
M–F	2,036(2)	2,040(5)	2,159(1)	2,188(4)
M–N	2,397(3)	2,381(7)	2,586(2)	2,618(5)
F(1)–M–F(1)#1	85,1(1)	85,0(3)	84,95(8)	85,0(2)
F(1)–M–F(1)#2	105,0(1)	105,1(3)	104,98(8)	104,4(2)
F(1)–M–F(1)#3	145,9(1)	145,8(3)	146,05(8)	147,1(2)
N(1)–M–N(1)#1	140,7(1)	141,2(4)	141,6(1)	141,4(3)
N(1)–M–N(1)#2	121,3(1)	121,0(3)	122,4(1)	122,1(2)
N(1)–M–N(1)#3	72,9(1)	72,9(4)	71,3(1)	71,7(2)

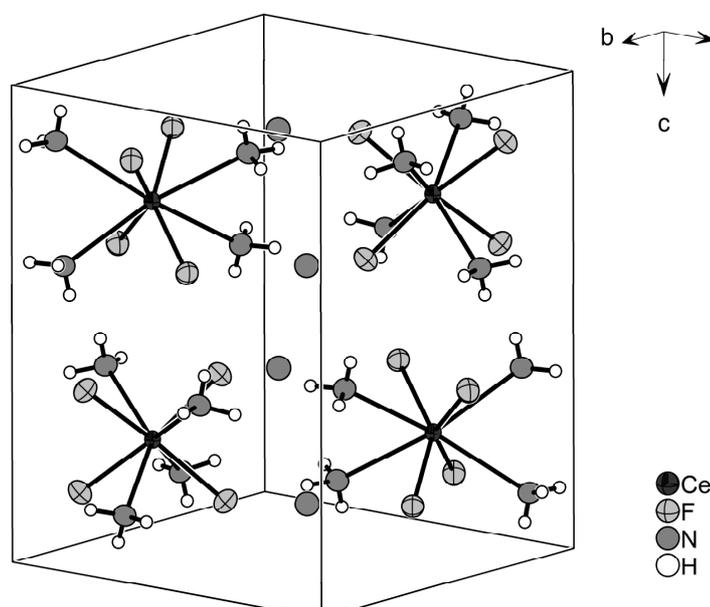


Abbildung 95: Einheitszelle der Verbindung **11**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt.

5.3.3 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **11**

In Abbildung 96 ist eine Auftragung der Verkürzung des $\text{H} \cdots \text{A}$ -Abstandes über die Abweichung des Winkels $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$ von 180° für die bisher bekannten Verbindungen des Typs $[M(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{NH}_3]$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ce}, \text{U}$) dargestellt. Es fällt auf, dass die Werte für die Cer-Verbindung sich deutlich von den restlichen abheben. Diese Diskrepanz rührt daher, dass die Wasserstoffatompositionen für die Cer-Verbindung aus Differenz-Fouriersynthesen bestimmt

wurden, während diese für die übrigen Verbindungen mit Hilfe eines Reitermodells positioniert wurden. Ein Vergleich dieser Wasserstoffbrückenbindungen ist daher nicht ohne weiteres möglich. Dennoch lässt sich deutlich zwischen den N–H···N- den deutlich stärkeren N–H···F- Wasserstoffbrücken unterscheiden. Tabelle 29 listet die relevanten Winkel und Abstände für die in Verbindung **11** vorkommenden Wasserstoffbrückenbindungen auf.

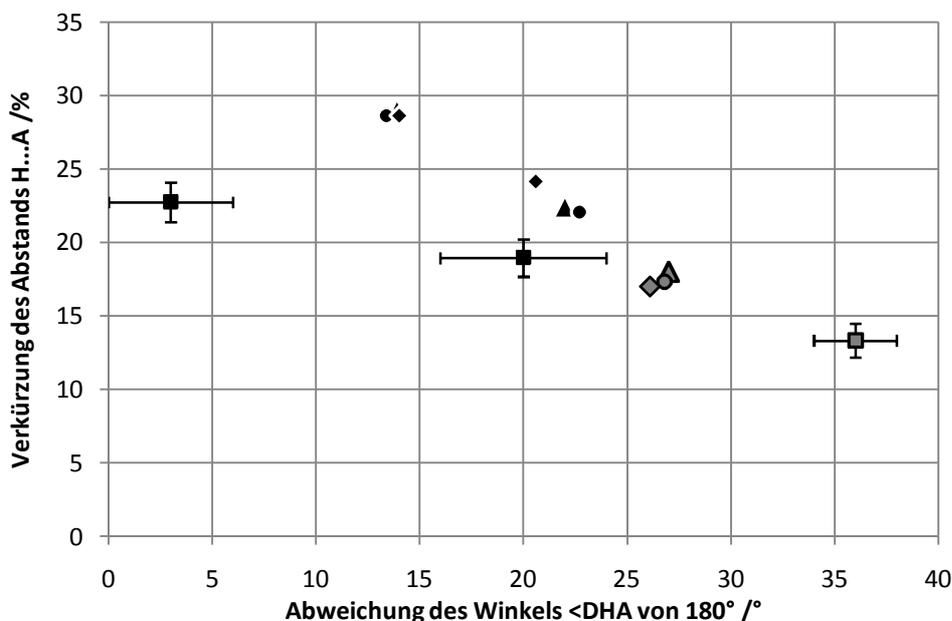


Abbildung 96: Auftragung der Verkürzung des H···A-Abstandes über die Abweichung des Winkels N–H···A von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindungen vom Typ $[M(\text{NH}_3)_4\text{NH}_3]$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ce}, \text{U}$). Dreiecke stehen für die Zr-Verbindung, Kreise für Hf, Quadrate für Ce und Rauten für U. N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen sind als schwarze Symbole dargestellt, N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen als graue Symbole. Für Verbindung **11** sind die Standardabweichungen als Fehlerbalken dargestellt, die Wasserstoffatompositionen der restlichen Verbindungen sind mit Hilfe eines Reitermodells lokalisiert, daher sind keine Standardabweichungen vorhanden.

Tabelle 29: Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung **11**, mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #4) $y+1/2, -x+1, -z$; #5) $-y+1/2, x-1, z$; #6) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$.

D–H···A [Å]	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	$\angle\text{DHA}$ [°]
N(1)–H(1A)···F(1)#4	0,66(3)	2,35(3)	2,975(3)	160(4)
N(1)–H(1B)···F(1)#5	0,84(3)	2,24(3)	3,075(3)	177(3)
N(1)–H(1C)···N(2)#6	0,84(3)	2,60(3)	3,315(4)	144(2)

5.4 Zusammenfassung und Diskussion der Löslichkeitsstudien

Wie bei Löslichkeitsversuchen mit FeF_3 in flüssigem Ammoniak gezeigt wurde, können bereits Spuren von Wasser, wie sie an der Glaswand eines Reaktionsgefäßes anhaften, die Löslichkeit von Fluoriden stark erhöhen. Biltz hat berichtet, dass durch die Umsetzung der Hydrate von in Ammoniak unlöslichen Fluoriden die entsprechenden Ammoniakate dargestellt werden konnten [113, 120]. Hier konnte gezeigt werden, dass in manchen Fällen bereits Spuren von Wasser ausreichend sind.

Die Verbindungen des UF_4 -Typs reagieren in flüssigem Ammoniak zu den Ammoniakaten des Typs $[\text{MF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$. Nach der Zr-, Hf- und U-Verbindung konnte nun auch die isotype Ce-Verbindung $[\text{CeF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ dargestellt werden. Nun sind weitere Versuche nötig, um das Ammoniakat von ThF_4 zu synthetisieren. Ein Einsatz von Hydraten oder Wasserspuren zur Erhöhung der Löslichkeit wie bei FeF_3 bietet sich aufgrund der extrem kleinen Wasserlöslichkeit von ThF_4 nicht an. Möglicherweise können Versuche in Bombenrohren oder Druckautoklaven durch höhere Temperaturen die Löslichkeit von ThF_4 hinreichend erhöhen.

6 Vorversuche zur Synthese von Cu(I)- und Au(I)-Fluoriden

6.1 Binäre Au–F- und Cu–F-Verbindungen

Bereits 1933 wurde von Woitinek und Mitarbeiter von einem Feststoff der Zusammensetzung „CuF“ berichtet, der über direkte Fluorierung von Kupfer im F₂/Cl₂-Strom hergestellt wurde und mit einer Gitterkonstante von 4,26 Å im ZnS-Typ kristallisiert [127]. Bislang ist es jedoch nicht gelungen, diese Synthese zu wiederholen. Quantenmechanischen Rechnungen zufolge existiert für CuF ein energetisches Minimum im HgS-Strukturtyp [128]. Das einzige in der festen Phase darstellbare Kupferfluorid ist derzeit jedoch CuF₂ [129].

Auch für Gold existiert bislang kein einwertiges Fluorid in der festen Phase. Während AuF₃ bereits seit langer Zeit bekannt ist [130] und auch AuF₅ [131] und das gemischtvalente Au(AuF₄)₂ [132] synthetisiert werden konnten, lässt sich AuF₂ bisher lediglich in der Gasphase [133] und in der Matrix nachweisen [134, 135]. Aus quantenmechanischen Rechnungen geht hervor, dass die Dissoziationsenergie von AuF bei 73 kcal/mol liegt [136].

Als alternative Route soll deshalb versucht werden, Gold(I)- und Kupfer(I)-Verbindungen mit Fluoriden in flüssigem Ammoniak bei niedrigen Temperaturen umzusetzen. Auf diese Art sollen stabile Au(I)- und Cu(I)-Fluoride darzustellen werden. Daher wird hier im Folgenden eine Gold(I)- und eine Kupfer(I)-Verbindungen vorgestellt, welche aus Reaktionen in flüssigem Ammoniak als Lösemittel entstanden sind. Diese Verbindungen können als Edukt für weitere Versuche, wie die Umsetzung mit ammoniaklöslichen Fluoriden wie (NMe₄)F, dienen.

6.2 Darstellung und Charakterisierung von Triamminkupfer(I)chlorid [Cu(NH₃)₃]Cl

6.2.1 Darstellung von [Cu(NH₃)₃]Cl (Verbindung 12)

In einem trockenen Reaktionsrohr wurden 280 mg wasserfreies CuCl (2,83 mmol) vorgelegt und bei -78°C mit 10 mL Ammoniak zur Reaktion gebracht. Es resultierte eine klare, farblose Lösung über weiß erscheinendem Bodenkörper, eine Reaktion war nicht zu beobachten. Nach 21 Wochen Lagerung bei -40 °C waren blaugüne Plättchen unter dem Mikroskop sichtbar, von denen eines ausgewählt und mittels Einkristallröntgenbeugung untersucht wurde.

6.2.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 12

Die Untersuchung des Kristalls mit den Abmessungen 0,12 × 0,08 × 0,04 mm³ ergab eine Zusammensetzung von CuClN₃H₉. Die Struktur wurde mittels Direkter Methoden in der Raumgruppe *P*3₁*c* gelöst und nach *F*² verfeinert, jedoch zeigte das Stickstoffatom N(1) des Amminliganden abnormale Auslenkungsparameter. Eine Überprüfung mit PLATON auf höhere Symmetrie ergab die Raumgruppe *P*6̄2*c*. Die Verfeinerung in dieser Raumgruppe liefert bessere *R*-Werte und bessere Auslenkungsparameter des Amminliganden. Weitere kristallographische Daten finden sich in Tabelle 30, detaillierte Auflistungen der Atomkoordinaten, isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 61 und Tabelle 62 in Abschnitt 12.1.12.

Die asymmetrische Einheit enthält die Atome Cu(1), Cl(1), N(1), H(1A) und H(1B). Die Atome liegen auf den Wyckoff-Positionen *2b*, *2d*, *6h*, *12i* und *6h* der Raumgruppe *P*6̄2*c*. Das Kupferatom Cu(1) wird von drei symmetrieäquivalenten Amminliganden mit dem Stickstoffatom N(1) koordiniert, das Kation Cu(NH₃)₃⁺ weist perfekte *D*_{3*h*}-Symmetrie auf (Abbildung 97). Der Cu–N-Abstand beträgt 2,031(2) Å. In der Verbindung Cu₄(NCN)₂NH₃ ist der Cu–N-Abstand zu dem Amminliganden mit 1,98(2) Å nur wenig kürzer [137], in [Cu(NH₃)Cl] ist der Cu–N-Abstand mit 1,894(3) Å ebenfalls etwas kürzer [138], ebenso in der Verbindung [Cu(NH₃)₂]Br, hier beträgt der Cu–N-Abstand 1,898(3) Å [138].

Tabelle 30: Kristallographische Daten von Verbindung **12**.

Kristalldaten		Datensammlung	
Summenformel	CuClH ₉ N ₃	Gemessene Reflexe	9649
Formelmasse g/mol]	150,10	Zahl der unabhängigen Reflexe	471
Kristallgröße [mm ³]	0,12 × 0,08 × 0,04	R_{int}/R_{σ}	0,0394/0,0178
Kristallsystem	hexagonal	$((\sin\theta)/\lambda)_{max}$, Å ⁻¹	0,845
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{6}2c$ (190)	<i>h</i>	-12 bis 12
<i>a</i> [Å]	7,1976(1)	<i>k</i>	-12 bis 11
<i>c</i> [Å]	5,7212(1)	<i>l</i>	-9 bis 9
<i>V</i> [Å ³]	256,681(7)		
<i>Z</i>	2		
ρ_c [Mg/m ³]	1,942	Verfeinerung	
λ [Å]	0,71073	<i>R</i> (<i>F</i>) (alle Daten)	0,0253
Detektorabstand [mm]	50	<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0,0321
<i>T</i> [K]	123(2)	Reflexe/Parameter/Restraints	471/20/0
<i>F</i> (000)	152	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0151P)^2]^{-1}$	
μ (MoK α), [mm ⁻¹]	4,615	$\Delta\rho_{max}$ [eÅ ⁻³]	0,281
		$\Delta\rho_{min}$ [eÅ ⁻³]	-0,374
		Flack-Parameter <i>x</i>	0,26(4)

Der Amminligand mit dem Stickstoffatom N(1) bindet über drei N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen zu drei symmetrieäquivalenten Chloridionen Cl(1), die H···Cl-Abstände betragen 3,374(2) und 3,5777(9) Å, die Winkel 164(2) und 167(2)° (siehe Abbildung 97).

Das Chloridion Cl(1) wird von neun symmetrieäquivalenten Amminliganden N(1) über N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen koordiniert (Abbildung 98a). Die verbrückenden Protonen bilden dabei ein dreifach überkapptes trigonales Prisma (Abbildung 98b). Das Chloridion sitzt in Kanälen entlang der [001]-Richtung, wie aus der Projektion der Einheitszelle entlang [001] in Abbildung 99 ersichtlich wird.

Die Cu(NH₃)₃⁺-Kationen werden über die N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen der Amminliganden zu einem komplexen dreidimensionalen Netz verknüpft. Zudem kommen sich die Cu⁺-Zentralatome der Cu(NH₃)₃⁺-Kationen relativ nahe. So werden für Verbindungen des einwertigen Kupfers attraktive d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkungen analog zu Auro- und Argentophilie diskutiert [139, 140]. Verbindungen wie Verbindung **12** sind dabei von besonderem Interesse, da hier keine verbrückenden Liganden vorliegen, welche den Cu–Cu-Abstand stark beeinflussen können.

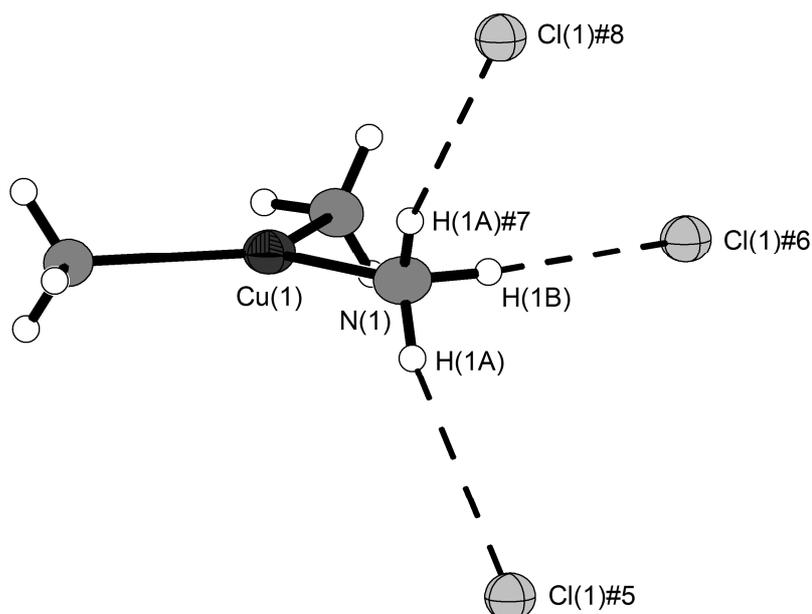


Abbildung 97: Darstellung des $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^+$ -Kations der Verbindung **12**. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #5) $y+1, x+1, z-1/2$; #6) $x, y+1, z$; #7) $x, y, -z+1/2$; #8) $x-y+1, -y+2, z+1$.

Mit $2,8606 \text{ \AA}$ ist der Cu–Cu-Abstand in der Verbindung **12** deutlich kürzer als in den Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$ – hier beträgt der Abstände zwischen benachbarten Kupferatomen $2,979(1) \text{ \AA}$ [138] – und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}]$ (Cu–Cu-Abstand $2,931(1) \text{ \AA}$) [138]. Im Vergleich dazu liegt der Cu–Cu-Abstand in metallischem Kupfer bei $2,56 \text{ \AA}$ [140]]

Für eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Kupferatomen spricht auch die parallele Ausrichtung der $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^+$ Kationen zueinander. So können die d_{z^2} -Orbitale, welche senkrecht zur Ebene durch die Stickstoffatome orientiert sind, optimal in Wechselwirkung treten. Dadurch bilden sich unendliche Ketten der Zusammensetzung $\infty^1[(\text{Cu}(\text{NH}_3)_3)^+]$ entlang [010]. Die Kationen sind – bezogen auf die Orientierung der Amminliganden – zueinander verdreht, es kommt allerdings nicht zu einer vollständig gestaffelten Konformation. Der Torsionswinkel N–Cu–Cu–N zwischen zwei benachbarten Kationen beträgt $47,25^\circ$. Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}]$ zeigt ebenfalls unendliche Ketten der Zusammensetzung $\infty^1[(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2)^+]$, und auch hier sind die Kationen in einer nicht vollständig gestaffelten Konformation angeordnet. Da das Kupferatom in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}]$ lediglich von zwei Liganden koordiniert wird, ist der Torsionswinkel N–Cu–Cu–N hier mit $68,2(4)^\circ$ deutlich größer [138].

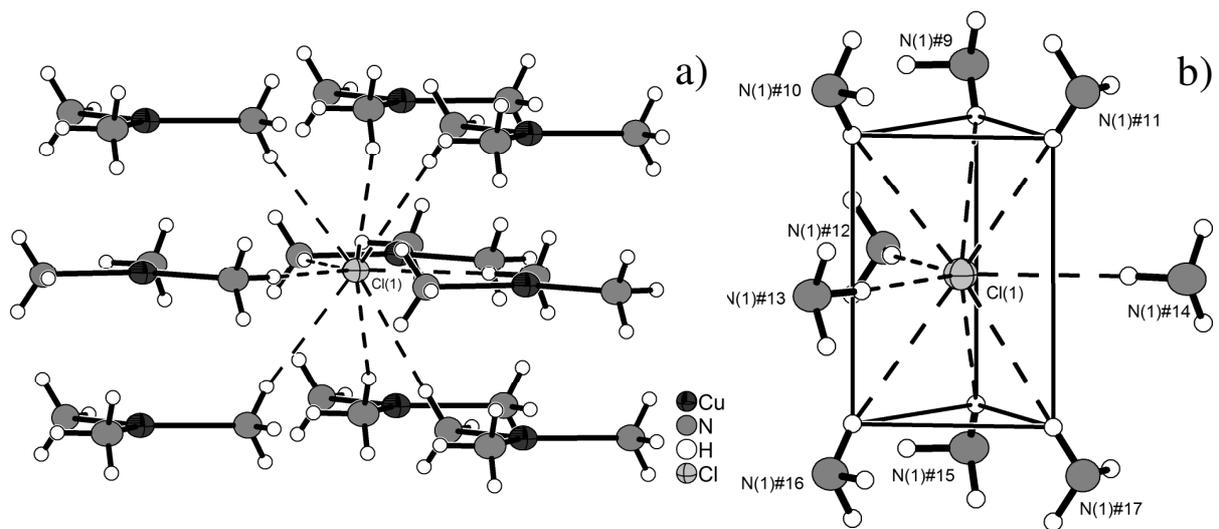


Abbildung 98: Koordinationssphäre des Chloridions Cl(1) der Verbindung **12**. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien.

In Abbildung 100 ist die Koordination von zwei $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^+$ -Kationen dargestellt. Durch den Torsionswinkel zwischen den Kationen beschreiben die Chloridionen eine dreigängige Helix mit Ausrichtung [111] und einem Gang von $3c$ (Abbildung 101).

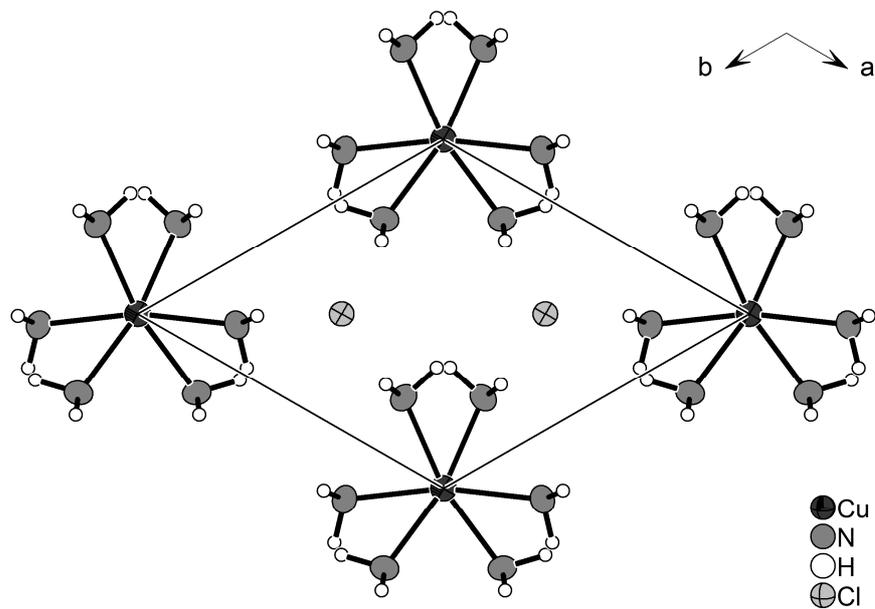


Abbildung 99: Projektion der Elementarzelle der Verbindung **12** entlang [010]. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt.

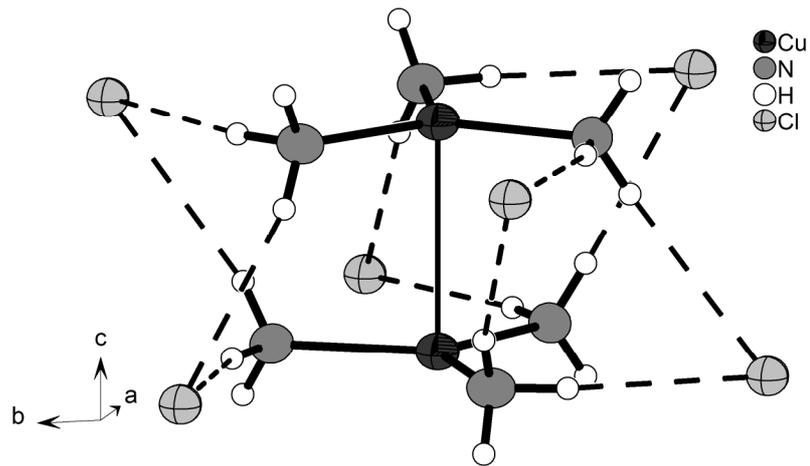


Abbildung 100: Darstellung zweier $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^+$ -Kationen. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien, und Cu-Cu-Bindungen als dünne Linien. Die beiden $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^+$ -Kationen sind – bezogen auf die Orientierung der Amminliganden – um $47,25^\circ$ verdreht (Winkel N–Cu–Cu–N).

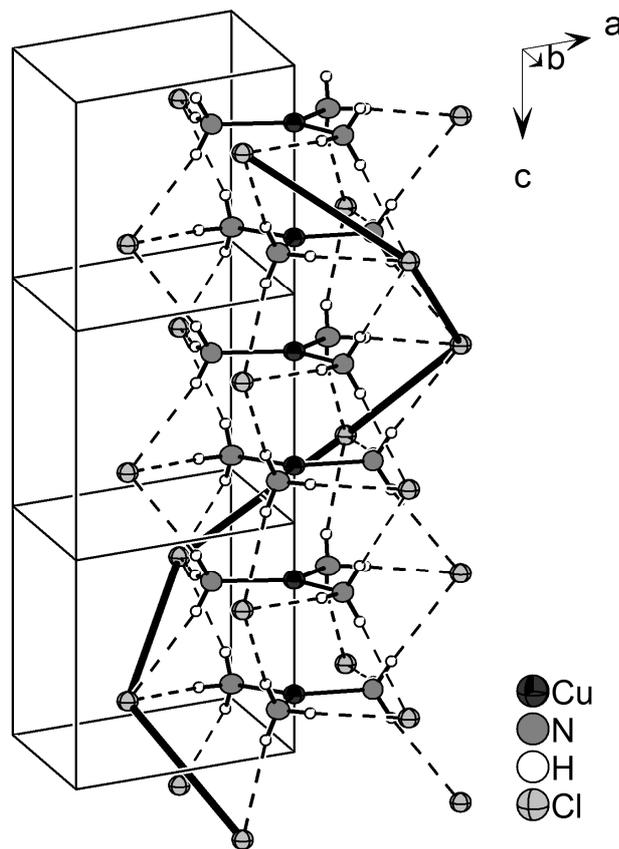


Abbildung 101: Darstellung einer Helix aus Chloridionen, welche entlang $[001]$ verläuft. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien, fette Linien sollen die Lage der Helix verdeutlichen.

6.2.3 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 12

Die beiden Wasserstoffbrückenbindungen, die in der Verbindung **12** beobachtet werden, weisen 13,8(7) beziehungsweise 23(1) % Verkürzung des H...Cl-Abstands gegenüber der Summe der Van-der-Waals-Radien auf, die Abweichung des Winkels \sphericalangle NHCl von 180° beträgt 13(2) beziehungsweise 16(2)°. Abbildung 102 zeigt eine graphische Auftragung der Wasserstoffbrückenbindungsstärke. Die Wasserstoffbrücken in Verbindung **12** liegen in einem Bereich, der für starke N–H...Cl-Bindungen erwartet wird. In der Tabelle 31 sind die relevanten Abstände und Winkel der für Verbindung **12** beobachteten Wasserstoffbrücken aufgelistet.

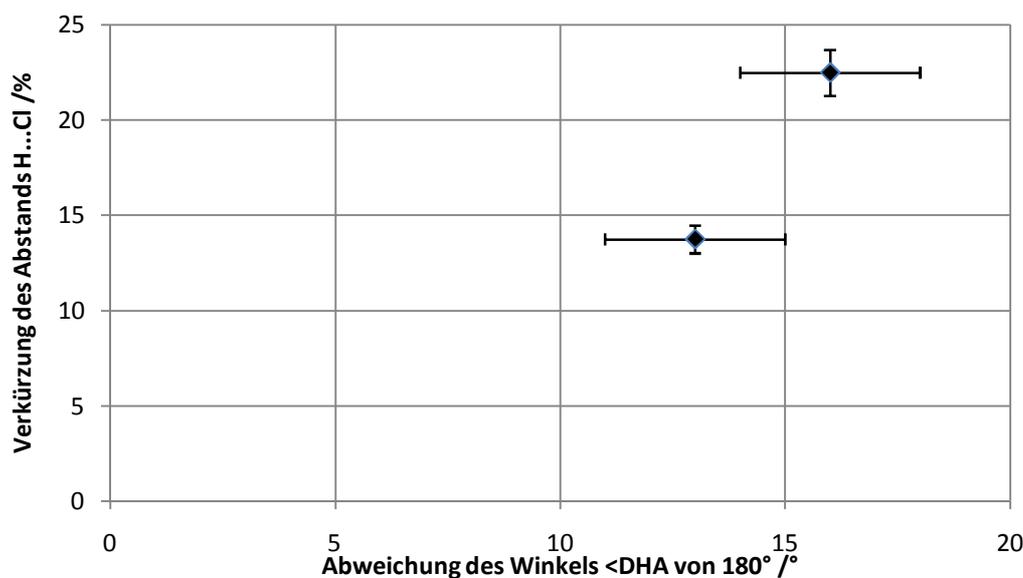


Abbildung 102: Auftragung der Verkürzung des H...Cl-Abstandes über die Abweichung des Winkels N–H...Cl von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **12**. Die Standardabweichungen sind als Fehlerbalken dargestellt.

Tabelle 31: Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung **12**, mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #5) y+1, x+1, z–1/2; #6) x, y+1, z.

D–H...A [Å]	D–H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	\sphericalangle DHA [°]
N(1)–H(1A)...Cl(1)#5	0,84(2)	2,76(2)	3,5777(9)	167(2)
N(1)–H(1B)...Cl(1)#6	0,92(2)	2,48(3)	3,374(2)	164(2)

6.3 Darstellung und Charakterisierung von Diammingold(I)chlorid Tetraammoniak (1/4) $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}\cdot 4\text{NH}_3$

6.3.1 Darstellung von $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}\cdot 4\text{NH}_3$ (Verbindung 13)

103,1 mg (0,44 mmol) AuCl wurden in ein ausgeheiztes Schlenkrohr eingewogen und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 10 mL wasserfreiem Ammoniak zur Reaktion gebracht. Dabei bildete sich eine trübe gelbe Lösung über einem hellgelben Bodenkörper. Nach vier Wochen Lagerung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ konnten unter dem Mikroskop farblose Plättchen beobachtet werden. Eines dieser Plättchen wurde ausgewählt und mittels Röntgenbeugung charakterisiert.

6.3.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 13

Die Untersuchung eines Kristalls der Größe $0,3 \times 0,1 \times 0,1\text{ mm}^3$ ergab für die Substanz eine Zusammensetzung von $\text{AuClN}_6\text{H}_{18}$. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden in der Raumgruppe *Pbcn* gelöst und gegen F^2 verfeinert. Alle Atompositionen wurden aus Differenz-Fouriersynthesen bestimmt. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome isotrop [141].

Die asymmetrische Einheit enthält ein lineares Diammingold(I)-Kation, bestehend aus dem Goldatom Au(1) und zwei symmetrieäquivalenten Amminliganden mit dem Stickstoffatom N(1), das Chloridanion Cl(1) sowie zwei Moleküle Kristallammoniak mit den Stickstoffatomen N(2) und N(3) (Abbildung 103). Die Atome Au(1) und Cl(1) liegen auf der Wyckoff-Position *4a* beziehungsweise *4c* der Raumgruppe *Pbcn*, der Amminligand und die beiden Kristallammoniakmoleküle auf der Wyckoff-Position *8d*. Für weitere kristallographische Daten siehe Tabelle 32, für eine Auflistung der Atomkoordinaten sowie der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter siehe Abschnitt 12.1.13, Tabelle 63 und Tabelle 64.

Der Bindungswinkel N–Au–N ist mit $180,0(1)^\circ$ perfekt linear, der Abstand Au–N beträgt $2,034(2)\text{ \AA}$. Dieser Abstand stimmt gut mit Werten aus der Literatur überein. In der Verbindung $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ liegen die Au–N-Abstände zwischen $2,01(2)$ und $2,03(2)\text{ \AA}$ [142], in den Verbindungen $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$ und $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ betragen diese $2,052(2)$ und $2,053(2)\text{ \AA}$ beziehungsweise $2,039(8)$ und $2,05(1)\text{ \AA}$.

Der Amminligand mit dem Stickstoffatom N(1) bildet zwei N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei symmetrieunabhängigen Kristallammoniakmolekülen N(2) und N(3) mit (Abstand H···N 2,24(3) und 2,27(3) Å, Winkel NHN 171(3) und 158(3)°) sowie eine N–H···Cl-Wasserstoffbrücke zum Chloridion Cl(1) aus (Abstand H···Cl: 2,58 Å, Winkel \angle NHCl 176(3)°), siehe Abbildung 104.

Tabelle 32: Kristallographische Daten der Verbindung **13**.

Kristalldaten		Datensammlung	
Summenformel	AuClN ₆ H ₁₈	Gemessene Reflexe	36640
Formelmass [g/mol]	334,62	Zahl der unabhängigen Reflexe	2863
Kristallgröße [mm ³]	0,3×0,1×0,1	R_{int}/R_{σ}	0,0416/0,0296
Kristallsystem	orthorhombisch	$((\sin\theta)/\lambda)_{max}, \text{Å}^{-1}$	0,889
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pbcn</i> (60)	<i>h</i>	–20 bis 20
<i>a</i> [Å]	11,5614(2)	<i>k</i>	–23 bis 22
<i>b</i> [Å]	13,4841(3)	<i>l</i>	–11 bis 9
<i>c</i> [Å]	6,3512(1)		
<i>V</i> [Å ³]	990,12(3)	Verfeinerung	
<i>Z</i>	4	<i>R</i> (<i>F</i>) (alle Daten)	0,0666
ρ_c [Mg/m ³]	2,245	<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0,0477
λ [Å]	0,71073	Parameter/Restraints	2863/76/1
Detektorabstand [mm]	50	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0262P)^2]^{-1}$	
<i>T</i> [K]	123(2)	$\Delta\rho_{max}$ [eÅ ⁻³]	1,867
<i>F</i> (000)	624	$\Delta\rho_{min}$ [eÅ ⁻³]	–1,498
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, [mm ⁻¹]	15,072	Flack-Parameter <i>x</i>	–

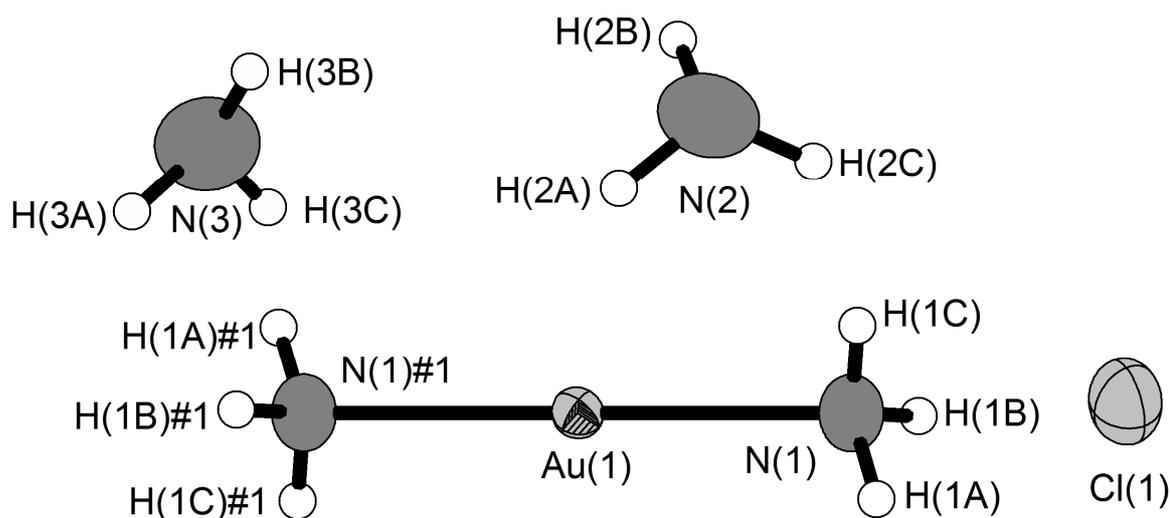


Abbildung 103: Asymmetrische Einheit der Verbindung **13**. Darstellung der thermischen Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x, -y, -z$.

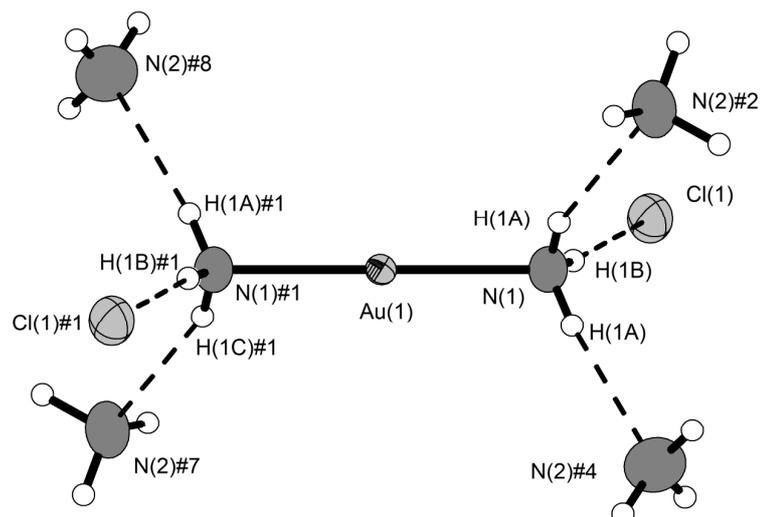


Abbildung 104: Koordinationssphäre des Amminliganden N(1) der Verbindung **13**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x, -y, -z$, #2 $-x, y, -z-1/2$, #7 $x, -y, z+1/2$, #8 $-x+1, -y, -z$.

Das Kristallammoniakmolekül mit dem Stickstoffatom N(2) baut zwei N–H \cdots Cl-Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei äquivalenten Chloridionen Cl(1) auf, die Abstände H \cdots Cl betragen dabei 2,74(4) und 2,90(3) Å, die Winkel sind 156(3) und 151(3)° (Abbildung 105).

Auch das Kristallammoniakmolekül mit dem Stickstoffatom baut lediglich zwei Wasserstoffbrückenbindungen auf, wie bei N(2) sind es zwei N–H \cdots Cl-Bindungen zu zwei äquivalenten Chloridionen Cl(1). Die H \cdots Cl-Abstände betragen hier 2,79(4) und 2,74(4) Å, die Winkel 173(4) und 167(3)° (Abbildung 106).

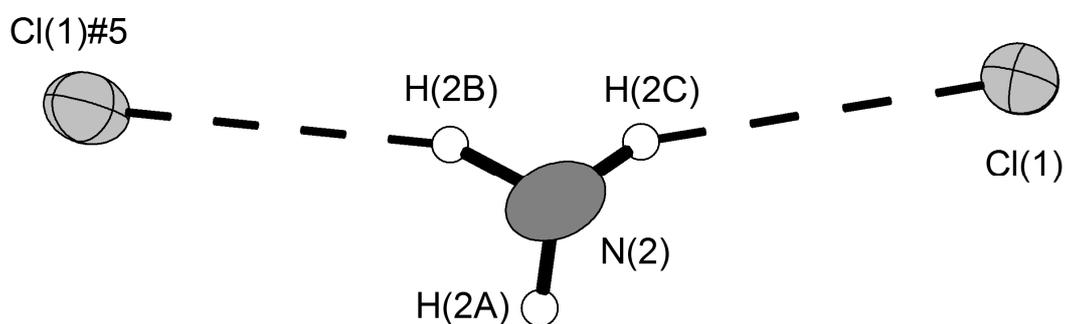


Abbildung 105: Koordinationssphäre des Kristallammoniakmoleküls N(2) der Verbindung **13**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformation zur Generierung des äquivalenten Atoms: #5 $-x+1/2, -y+1/2, z-1/2$.

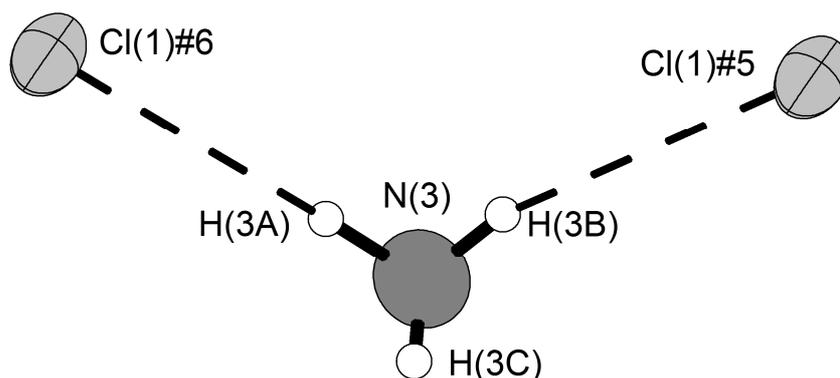


Abbildung 106: Koordinationssphäre des Kristallammoniakmoleküls N(3) der Verbindung **13**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #5 $-x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ #6 $x+1/2, y-1/2, -z+1/2$.

Das Chloridion Cl(1) wird von zehn Ammoniakmolekülen über N–H \cdots Cl-Wasserstoffbrückenbindungen koordiniert, wie in Abbildung 107 dargestellt. Zwei dieser Moleküle sind äquivalente Amminliganden mit dem Stickstoffatom N(1), die restlichen setzen sich aus jeweils vier äquivalenten Molekülen mit den Stickstoffatomen N(2) und N(3) zusammen. Die H \cdots Cl-Abstände liegen zwischen 2,58(3) und 2,90(4) Å, die Winkel \angle NHCl zwischen 151(3) und 176(3)°.

Diese Wasserstoffbrückenbindungen bauen ein komplexes dreidimensionales Netzwerk auf, bei dem die Diammingold(I)-Kationen entweder direkt über Chloridionen oder indirekt über N–H \cdots N-Wasserstoffbrücken zu Kristallammoniakmolekülen mit verbrückt sind, welche an Chloridionen koordinieren.

Neben der indirekten Verknüpfung der Diammingold(I)-Kationen über Wasserstoffbrückenbindungen ist auch eine direkte Wechselwirkung zwischen den Goldatomen zu beobachten. Dieses Phänomen wird als aurophile Wechselwirkung beschrieben [143]. Der Au–Au-Abstand in der Verbindung **13** liegt mit 3,1756 Å in dem Bereich zwischen 2,7 und 3,3 Å, wie es für Verbindungen mit aurophilen Wechselwirkungen, also closed-shell-Wechselwirkungen zwischen Au⁺-Atomen mit der Elektronenkonfiguration 5d¹⁰, zu erwarten ist [144-149]. Er ist ähnlich lang wie der Au–Au-Abstand von 3,141(1) Å, welcher in der Verbindung [Au(NH₃)₂]Br beobachtet wird [142], in den Verbindungen [Au(NH₃)₂]ClO₄ und [Au(NH₃)₂]NO₃ sind die Au–Au-Abstände mit 2,990(1) Å und 3,091(1) Å etwas kürzer [150].

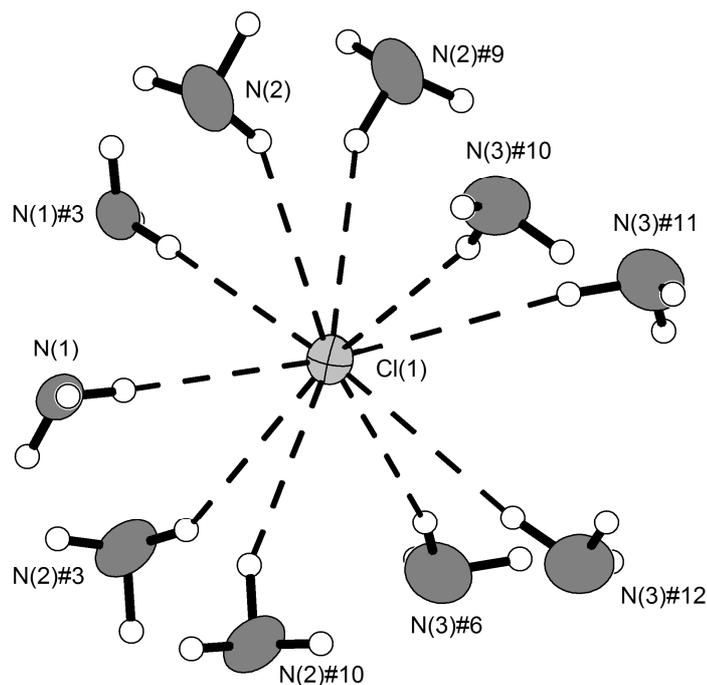


Abbildung 107: Koordinationssphäre des Chloridanions Cl(1) der Verbindung **13**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3 $-x, y, -z+1/2$, #6 $x+1/2, y-1/2, -z+1/2$, #9 $-x+1/2, -y+1/2, z+1/2$, #10 $x-1/2, -y+1/2, -z$, #11 $x-1/2, y+1/2, -z+1/2$, #12 $-x+1/2, y+1/2, z$.

Die Diammingold(I)-Kationen der Verbindung **13** sind zu unendlichen eindimensionalen Ketten der Zusammensetzung $\infty^1[(\text{Au}(\text{NH}_3)_2)^+]$ entlang [001] verknüpft (Abbildung 108). Während die Amminliganden mit einem Winkel N(1)–Au(1)–Au(1) von $87,54(9)^\circ$ beziehungsweise $92,46(9)^\circ$ beinahe rechtwinklig zu der durch die Goldatome gebildeten Achse stehen, sind die $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ -Moleküle zueinander verdreht, die Abfolge ist ABA, wie in Abbildung 108 angedeutet. Der Torsionswinkel N–Au–Au–N zwischen A und B beträgt $78,8^\circ$. Um sterische Wechselwirkungen zu minimieren, würde man eine gestaffelte Konformation erwarten. Es ist daher anzunehmen, dass die vorliegende Konformation zustande kommt, um möglichst starke Wasserstoffbrückenbindungen von den Liganden der Goldatome zum Kristallammoniak und den Chloridionen zu ermöglichen. In vielen Verbindungen, die aurophile Wechselwirkungen zeigen, spielen Wasserstoffbrückenbindungen eine entscheidende Rolle beim räumlichen Aufbau, so weist zum Beispiel die Verbindung $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ eine ähnliche Anordnung von paarweise verknüpften $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ -Molekülen auf, welche ebenfalls über Wasserstoffbrückenbindungen zum Halogenidion verbunden sind.

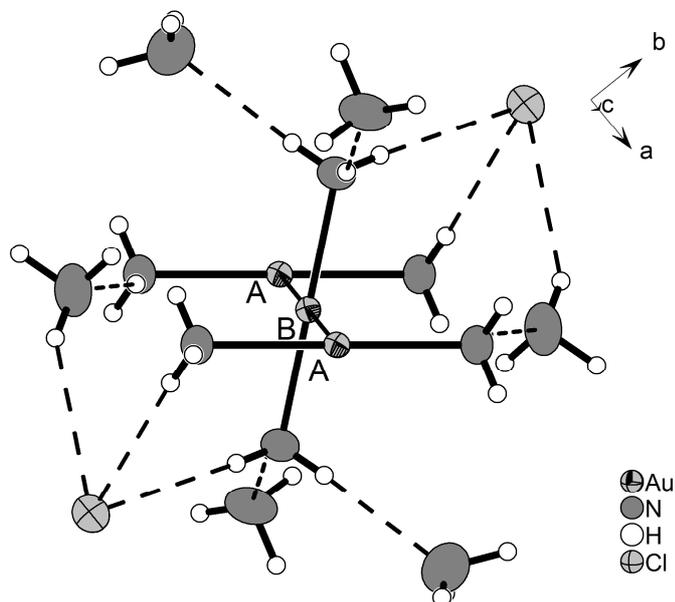


Abbildung 108: Koordinationssphäre eines $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Moleküls der Verbindung **13**. Au–Au-Bindungen sind als dünne Linien dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien, thermische Auslenkungparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K.

Der Au–Au-Abstand zweier benachbarter $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Einheiten beträgt bei dieser Verbindung $3,414(1) \text{ \AA}$, der Torsionswinkel N–Au–Au–N beträgt 90° [142]. Die Verbindungen $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$ und $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ weisen dieselben eindimensionalen Ketten der Zusammensetzung $\infty[(\text{Au}(\text{NH}_3)_2)^+]$ auf, wie sie auch in Verbindung **13** beobachtet werden. Der N–Au–Au–N-Torsionswinkel beträgt $83,7(2)^\circ$ für $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$ beziehungsweise $60,5(3)^\circ$ $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ [150].

Abbildung 109 zeigt eine Projektion der Einheitszelle entlang $[001]$, gut zu erkennen ist der Winkel zwischen den gestaffelt angeordneten $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ -Molekülen.

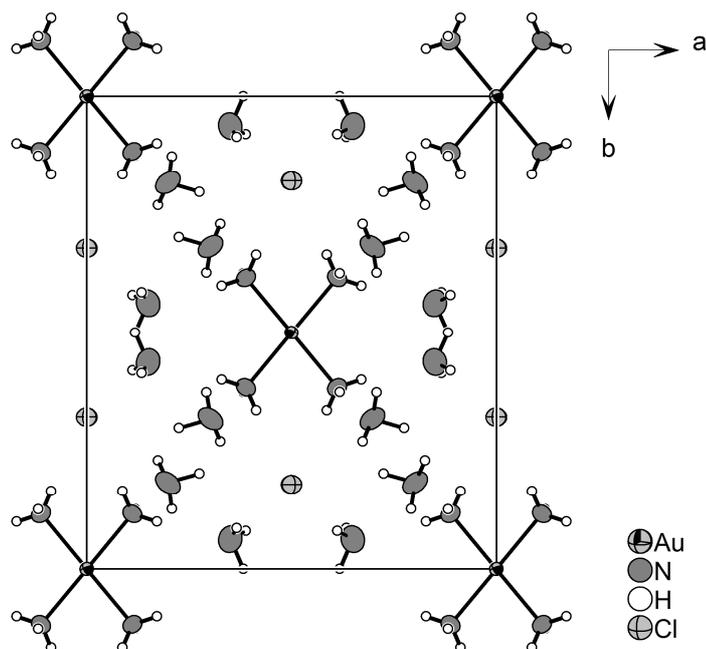


Abbildung 109: Projektion der Einheitszelle der Verbindung **13** entlang [001]. Darstellung der thermischen Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K.

6.3.3 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **13**

Aus der Auftragung der Wasserstoffbrückenbindungsstärke in Abbildung 110 geht hervor, dass die in Verbindung **13** beobachteten N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen wesentlich stärker sind als die N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen. Die Verkürzung gegenüber der Summe der Van-der-Waals-Radien beträgt für die N–H···N-Wasserstoffbrücken 24(1) beziehungsweise 25(1) %, für die N–H···Cl-Wasserstoffbrücken liegen diese Werte zwischen 9(1) und 19(1) %. Die Wasserstoffbrücken die in der Verbindung $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Cl}_4 \cdot 17\text{NH}_3$ (**3**, Abschnitt 3.6.5) beobachtet werden, zeigen eine ähnliche Verteilung der Brückenbindungsstärke, abhängig vom Akzeptoratom. Die N–H···Cl-Wasserstoffbrücken erreichen dort maximal eine Verkürzung gegenüber der Summe der Van-der-Waals-Radien von 22,2(4) %, während dieser Wert für N–H···N-Wasserstoffbrücken bis zu 26,3(9) % beträgt [44]. Tabelle 33 listet alle relevanten Winkel und Abstände für die in Verbindung **13** auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen auf.

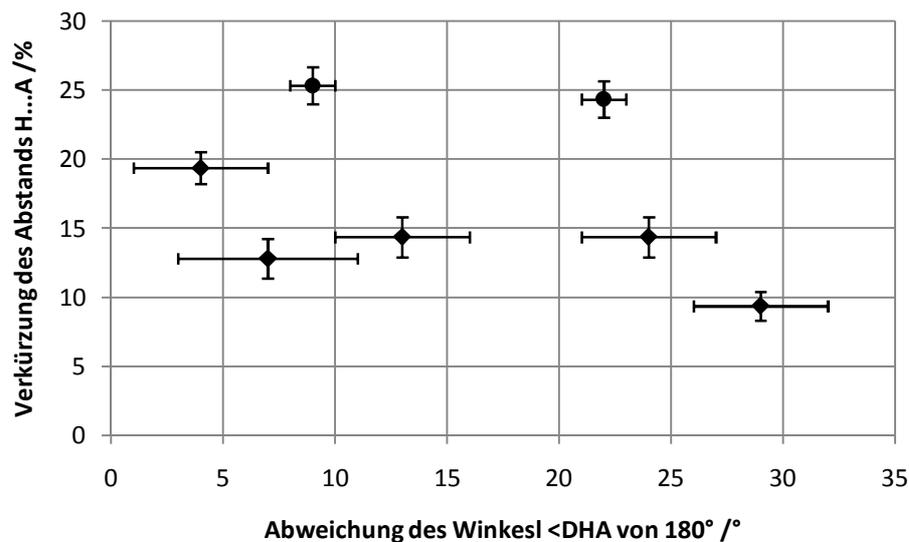


Abbildung 110: Auftragung der Verkürzung des H...A-Abstandes über die Abweichung des Winkels N-H...A von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **13**. N-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen sind als Rauten dargestellt, N-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen als Kreise. Die Standardabweichungen sind als Fehlerbalken dargestellt.

Tabelle 33: Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung **13**, mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2) $-x, y, -z-1/2$; #4) $x-1, y, z$; #5) $-x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; #6) $x+1/2, y-1/2, -z+1/2$.

D-H...A [Å]	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	$\angle DHA$ [°]
N(1)-H(1A)...N(3)#4	0,80(3)	2,24(3)	3,033(4)	171(3)
N(1)-H(1B)...Cl(1)	0,82(3)	2,58(3)	3,395(3)	176(3)
N(1)-H(1C)...N(2)#2	0,73(3)	2,27(3)	2,963(4)	158(3)
N(2)-H(2B)...Cl(1)#5	0,94(3)	2,74(4)	3,624(3)	156(3)
N(2)-H(2C)...Cl(1)	0,87(3)	2,90(3)	3,687(3)	151(3)
N(3)-H(3A)...Cl(1)#6	0,93(4)	2,79(4)	3,721(4)	173(4)
N(3)-H(3B)...Cl(1)#5	0,85(4)	2,74(4)	3,575(4)	167(3)

6.4 Zusammenfassung und Diskussion der Reaktionen mit Cu^+ und Au^+

Die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ und $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}\cdot 4\text{NH}_3$ wurden aus Reaktionen in flüssigem Ammoniak synthetisiert. Dies zeigt, dass einwertige Verbindungen von Gold und Kupfer prinzipiell in flüssigem Ammoniak darstellbar sind. Reaktionen wie diese sind in wässrigen Medien nicht durchführbar, da sowohl Cu^+ als auch Au^+ in das zweiwertigen Kation und das elementare Metall disproportionieren [5]. In flüssigem Ammoniak hingegen findet dagegen eine Komproportionierung von Cu und Cu^{2+} zu Cu^+ statt [151].

Die Bildung von Kristallen belegt, dass beide Substanzen in flüssigem Ammoniak eine gewisse Löslichkeit aufweisen. Somit sollte es möglich sein, diese mit ammoniaklöslichen Fluoriden umzusetzen, um Kupfer(I)- und Gold(I)-fluoride zu erhalten. Die Tatsache, dass diese Umsetzungen bei niedrigen Temperaturen stattfinden, könnte zur Stabilisierung der Produkte beitragen.

Aufbauend auf die hier vorgestellten Ergebnisse müssen in Zukunft Reaktionen der vorgestellten Verbindungen mit Fluoriden in flüssigem Ammoniak folgen. Dabei können Fluoride verschiedener Löslichkeit eingesetzt werden, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen. Desweiteren kann die Temperatur in einem Bereich von $-77,7$ bis $-33,4$ °C, dem Flüssigkeitsbereich von Ammoniak, variiert werden [5, 6]. Bei Umsetzungen in Bombenrohren kann die Temperatur bis zur kritischen Temperatur von Ammoniak von $132,05$ °C werden, oder sogar darüber hinaus [6]. Aufgrund dieser Variabilität ist diese Route vielversprechend, um bislang unbekannte Kupfer(I)- und Gold(I)-fluoride in der festen Phase zu synthetisieren.

7 Reaktionen von Uranhalogeniden in flüssigem Ammoniak

7.1 Bedeutung stickstoffhaltiger Uranverbindungen

Uran-Stickstoff-Verbindungen sind von großer Relevanz für kerntechnische Anwendungen. Die Urannitride UN, UN₂ und U₂N₃ sind in der Vergangenheit ausführlich untersucht worden [152], da Nitride eine Vielzahl von positiven Eigenschaften haben, wie die höchste Metaldichte und den höchsten Schmelzpunkt der keramischen Brennstoffmatrices, sowie eine bedeutend höhere thermische Leitfähigkeit als oxidische Kernbrennstoffe. Dies macht sie zu potentiellen Kernbrennstoffen für Reaktoren der Generation IV [152].

Aber auch andere Anwendungen sind denkbar. Licht emittierenden Dioden beispielsweise bestehen aus einem GaN-Chip, der Licht der Wellenlänge 430 bis 470 nm emittiert, und einer Schicht die Phosphor genannt wird und die dazu dient, einen Teil des blauen Lichts in andere Wellenlängen umzuwandeln [153]. Während in kommerziell erhältlichen Licht emittierenden Dioden derzeit Nitride der Zusammensetzung M₂Si₅N₈:Eu²⁺ (M = Ca, Sr, Ba) [153-156] als Phosphore eingesetzt werden, sind Urannitride potentielle Kandidaten für zukünftige Phosphore mit höheren Konversionsraten und besserer Lichtfarbe.

Es besteht daher großes Interesse an Nitriden mit neuen Eigenschaften. In der Vergangenheit sind bei Reaktionen von Uranfluoriden in flüssigem Ammoniak, die Verbindungen [UF₄(NH₃)₄]·NH₃ und (N₂H₇)(NH₄)₂[UF₇(NH₃)] synthetisiert worden [50]. Im Folgenden werden zwei weitere Versuche vorgestellt, aus denen Uran-Stickstoff-Verbindungen hervorgegangen sind, welche gegebenenfalls als Vorstufe für neuartige uranhaltige Nitride dienen könnten. Bei dem ersten Versuch handelt es sich um die Umsetzung von Urantetrachlorid mit einem Überschuss an Lithiumamid in flüssigem Ammoniak zu einem zweikernigen, mit Amidionen verbrückten Urankomplex. Dieser zeichnet sich durch einen sehr kurzem U–U-Abstand, aus, zudem stellt er quantenmechanischen Berechnungen zufolge einen molekularen Magneten dar. Molekulare Magnete sind von großem Interesse für Anwendungen in Wissenschaft und Technik. Mögliche Anwendungen für Verbindungen dieses Typs erstrecken sich von der Quanteninformationsverarbeitung und Spintronik über molekülbasierte Informationsspeicher bis hin zu magnetokalorischer Kühlung [157-162].

Das Edukt des zweiten Versuchs stammt aus der Synthese von Uranpentabromid, bei der es zu einer Verunreinigung mit Luftsauerstoff kam. Es entstand ein dreikerniger Urankomplex dessen genaue Zusammensetzung noch nicht vollständig aufgeklärt ist.

7.2 Darstellung und Charakterisierung von Tri- μ -amido-bis(hexamminuran(IV))chlorid Ammoniak (1/7,5) $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\mu\text{-NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_5 \cdot 7,5\text{NH}_3$

7.2.1 Darstellung von $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_5 \cdot 7,5\text{NH}_3$ (**14**)

In einem Schlenkrohr wurden 150 mg Urantetrachlorid (0,395 mmol) und 11 mg Lithiumamid (0,479 mmol, 1,21 Äquivalente) mit 10 mL flüssigem Ammoniak bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht. Die Reaktionslösung nahm schon beim Kondensieren des Ammoniaks eine hellbraune opake Farbe an, was auf eine direkte Reaktion hindeutet. Nach 62 Wochen Lagerung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ konnten unter dem Mikroskop transparente grüne Plättchen beobachtet werden. Eines dieser Plättchen wurde bei tiefen Temperaturen präpariert und mittels Röntgenbeugung am Einkristall untersucht.

7.2.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung **14**

Der Kristall der Größe $0,6 \times 0,3 \times 0,01\text{ mm}^3$ weist die Zusammensetzung $\text{U}_2\text{Cl}_5\text{N}_{22,5}\text{H}_{64,5}$ auf. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden in der Raumgruppe $P2/c$ gelöst und gegen F^2 verfeinert. Die Positionen der Nicht-Wasserstoffatome stammen aus Differenz-Fouriersynthesen und wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden, soweit möglich, aus Differenz-Fouriersynthesen bestimmt und isotrop verfeinert. War dies nicht möglich, wurde die Position der Wasserstoffatome mittels eines Reitermodells bestimmt. Weitere kristallographische Daten der Verbindung **14** finden sich in der Tabelle 34. In Tabelle 65 und Tabelle 66 in Abschnitt 12.1.14 befinden sich die Atomkoordinaten sowie die isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter.

Die asymmetrische Einheit enthält mit dem $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]$ -Molekül einen zweikernigen Urankomplex, in dem die beiden vierwertigen Uranatome U(1) und U(2) von

drei Amidliganden N(1), N(2) und N(3) verbrückend koordiniert werden (Abbildung 113). Jedes Uranatom wird von sechs symmetrieunabhängigen Amminliganden koordiniert: N(4) bis N(9) für U(1) (siehe Abbildung 114), N(10) bis N(15) für U(2) (siehe Abbildung 115). Desweiteren befinden sich in der asymmetrischen Einheit die Kristallammoniakmoleküle N(16) bis N(23), sowie sechs Chlorid-Anionen Cl(1) bis Cl(6). Bis auf die Chlorid-Anionen Cl(1) und Cl(5), welche die Wyckoff-Positionen $2f$ beziehungsweise $2e$ einnehmen, liegen alle Atome auf der Position $4g$ der Raumgruppe $P2/c$.

Das $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]^{5+}$ -Kation ist in Abbildung 111 dargestellt. Beide Uranatome werden von neun Liganden in der Form eines verzerrten, einfach überkappten quadratischen Antiprismas koordiniert. Das Amidion N(3) ist dabei für beide Antiprismen der überkappende Ligand. Beide Antiprismen sind durch die Fläche verknüpft, die durch die Amidionen N(1), N(2) und N(3) gebildet wird. Abbildung 112 zeigt eine Darstellung des resultierenden Polyeders.

Tabelle 34: Kristallographische Daten der Verbindung **14**.

Kristalldaten		Datensammlung	
Summenformel	$\text{U}_2\text{Cl}_5\text{N}_{22,5}\text{H}_{64,5}$	Gemessene Reflexe	50963
Formelmasse [g/mol]	1033,55	Zahl der unabhängigen Reflexe	9752
Kristallgröße [mm^3]	$0,6 \times 0,3 \times 0,01$	R_{int}/R_σ	0,0706/0,0841
Kristallsystem	monoklin	$((\sin\theta)/\lambda)_{\max}$, \AA^{-1}	0,718
Raumgruppe (Nr.)	$P2/c$ (13)	h	-30, 30
a [\AA]	22,5206(4)	k	-12, 12
b [\AA]	8,9137(1)	l	-18, 25
c [\AA]	17,5750(3)	Verfeinerung	
β [$^\circ$]	101,640(2)	$R(F)$ (alle Daten)	0,0616
V [\AA^3]	3455,48(9)	$wR(F^2)$ (alle Daten)	0,0692
Z	4	Reflexe/Parameter/Restraints	9752/398/26
ρ_c [Mg/m^3]	1,987	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0329P)^2]^{-1}$	
λ [\AA]	0,71073	$\Delta\rho_{\max}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	2,308
Detektorabstand [mm]	50	$\Delta\rho_{\min}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	-1,848
T [K]	123(2)	Flack-Parameter x	-
$F(000)$	1964		
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, [mm^{-1}]	9,78		

Die U–N-Abstände liegen zwischen 2,398(5) und 2,490(4) \AA für die verbrückenden Amidoliganden N(1), N(2) und N(3). Die Winkel U(1)–N–U(2) für die verbrückenden Amidionen liegen zwischen 96,5(1) und 99,83°. Für die Verbindung $[\text{U}(\text{NMe}_2)_4]_3$ liegen die U–N-Abstände für verbrückende Amidionen zwischen 2,39 und 2,67 \AA [163].

Für die Amminliganden N(4) bis N(15) findet man Abstände zwischen 2,562(4) und 2,661(5) \AA . In der Substanz $\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{NH}_3$ wird mit 2,618(5) \AA ein vergleichbarer U–N-

Abstand beobachtet, in der Verbindung $(\text{N}_2\text{H}_7)(\text{NH}_4)_2[\text{UF}_7(\text{NH}_3)]$ ist der U–N-Abstand mit $2,698(3) \text{ \AA}$ etwas länger [50]. Der Abstand $\text{U}(1)\text{--}\text{U}(2)$ ist mit $3,6880(3) \text{ \AA}$ deutlich länger als der Abstand von $3,084 \text{ \AA}$ im Uranmetall [5], aber wesentlich kürzer als in der Verbindung $[\text{Ta}_7(\text{Se}_2)_{14}][\text{U}_2\text{I}_{10}]_2$, in der man U–U-Abstände von $4,719$ und $4,653 \text{ \AA}$ beobachtet [164], oder in der Verbindung $[\{\text{U}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{I})(^t\text{Bu}_2\text{bpy})\}_2]$ ($t\text{Bu}_2\text{bpy} = 4,4'$ -di-tert-Butyl-2,2'-bipyridyl), die einen U–U-Abstand von $3,58 \text{ \AA}$ aufweist [165]. Für $[\{\text{U}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{I})(^t\text{Bu}_2\text{bpy})\}_2]$ wurden sowohl in magnetischen Messungen als auch in quantenmechanischen Rechnungen magnetische Kation-Kation-Wechselwirkungen nachgewiesen. Für Verbindung **14** ergaben quantenmechanische Berechnungen (PBE0/TZVP, COSMO) ein Quintett, es liegen demnach vier ungepaarte Elektronen vor, magnetische Messungen wurden vorgenommen, deren Ergebnisse sind allerdings nicht auswertbar [166].

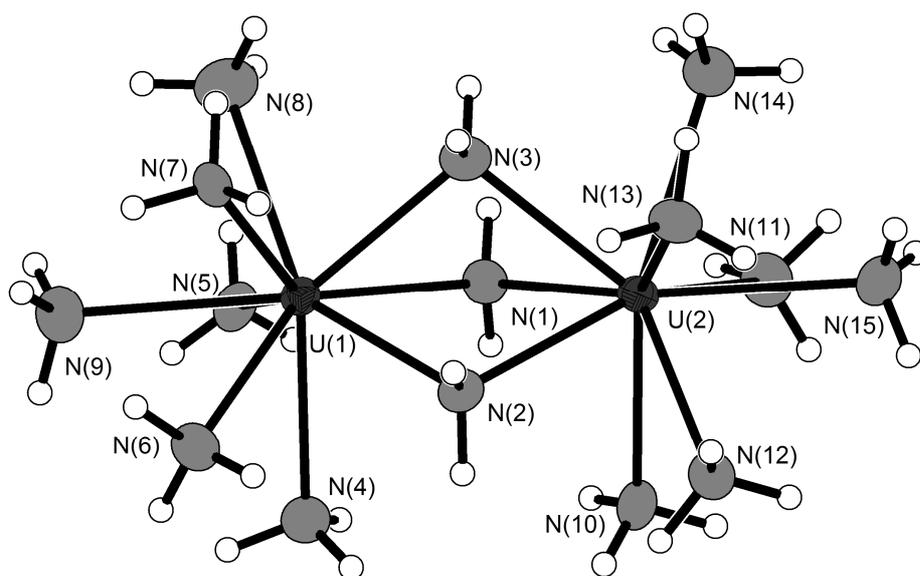


Abbildung 111: Darstellung des $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]$ -Moleküls der Verbindung **14**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt.

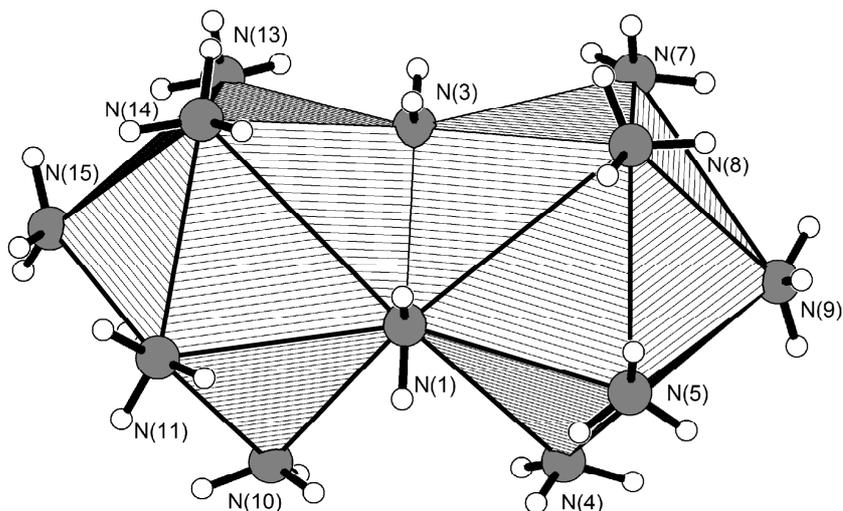


Abbildung 112: Darstellung des $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]$ -Moleküls der Verbindung **14** als Polyeder. Kanten der Antiprismen sind durch dickere Linien hervorgehoben. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt.

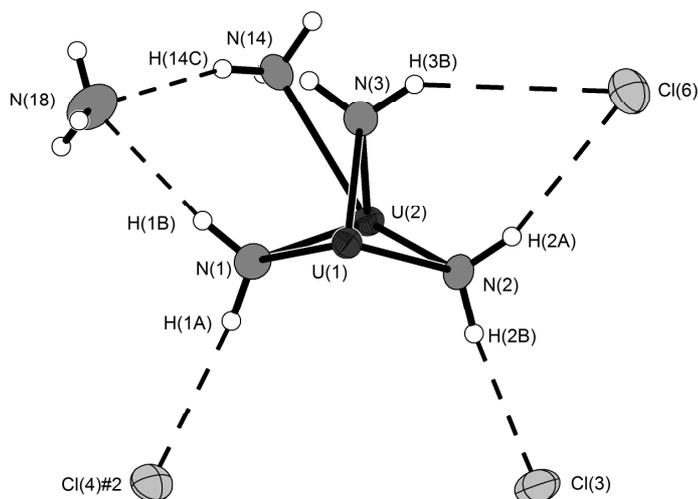


Abbildung 113: Koordinationssphäre der Amidionen N(1), N(2) und N(3) der Verbindung **14**. Der Übersicht halber sind die übrigen Amminliganden nicht abgebildet. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformation zur Erzeugung des äquivalenten Atoms: #2) $x, -y+1, z-1/2$.

Der Amidoligand N(1) baut eine $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrückenbindung zu dem Chloridanion Cl(4) und eine $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücke zum Stickstoffatom N(18) eines Kristallammoniakmoleküls auf. Von N(2) gehen zwei $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrücken-

bindungen zu den symmetrieunabhängigen Chloridionen Cl(3) und Cl(6) aus, von N(2) eine N–H···Cl-Wasserstoffbrücke, ebenfalls zu Cl(6) (Abbildung 113).

Die übrigen Amminliganden des Uranatoms U(1) bauen allesamt Wasserstoffbrücken zu Akzeptoratomen auf, wie in Abbildung 114 dargestellt ist. N(4) ist mit den drei Chloridionen Cl(2), Cl(3) und Cl(4) verbunden. N(5) baut eine reguläre N–H···Cl-Bindung zu Cl(4) und eine reguläre N–H···N-Bindung zu N(21) sowie eine gegabelte Wasserstoffbrückenbindung zu N(16) und Cl(5) auf. N(6) bindet über Wasserstoffbrückenbindungen an Cl(2), Cl(4) und N(17), N(7) über drei N–H···Cl-Wasserstoffbrücken an Cl(2), Cl(4) und Cl(6). N(8) ist über zwei N–H···Cl-Brücken mit den Chloridionen Cl(2) und Cl(5) sowie über eine N–H···N-Bindung zu N(23) verbunden. N(9) bindet über zwei N–H···Cl-Wasserstoffbrücken an die Chloridionen Cl(2) und Cl(4) und über eine N–H···N-Bindung an N(16). Bemerkenswert sind dabei die N–H···N-Wasserstoffbrücken sowohl von N(4) als auch N(9) zum Kristallammoniakmolekül N(16). Dies ist einer der wenigen Fälle, bei dem ein N-Akzeptoratom Ziel zweier Wasserstoffbrücken ist. Dies wird sonst hauptsächlich bei Anionen beobachtet, da dort die negative Ladung die Bildung von Wasserstoffbrücken begünstigt.

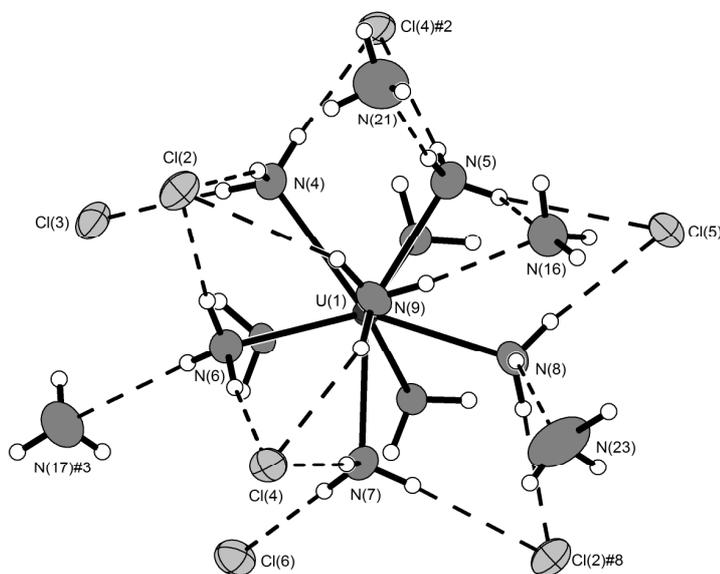


Abbildung 114: Koordinationssphäre der Amminliganden N(4) bis N(9), welche an das Uranatom U(1) der Verbindung **14** koordinieren. Zur besseren Übersicht sind nur die Liganden von U(1) abgebildet. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2) $x, -y+1, z-1/2$; #3) $x, -y+1, z+1/2$; #4) $x, y+1, z$.

Auch die Amminliganden des Uranatoms U(2) sind über Wasserstoffbrückenbindungen mit Akzeptoratomen verbunden (Abbildung 115). N(10) baut zwei N–H···Cl-Wasserstoffbrücken zu den Chloridionen Cl(3) und Cl(4) sowie eine N–H···N-Wasserstoffbrücke zu N(17) auf. N(11) baut ebenfalls zwei N–H···Cl-Wasserstoffbrücke, hier zu Cl(2) und Cl(4), und eine N–H···N-Wasserstoffbrücke auf, ebenfalls zum Kristallammoniakmolekül N(17). Dieses ist damit wie N(16) Akzeptor von zwei Wasserstoffbrückenbindungen. Der Amminligand N(12) bildet zwei N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen zu Cl(1) und Cl(3) sowie eine N–H···N-Wasserstoffbrückenbindung zum Kristallammoniakmolekül N(20), ebenso wie der Amminligand N(13), der an Cl(3) und Cl(6) sowie N(19) bindet. Für N(14) werden ebenfalls zwei N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen zu Cl(3) und Cl(6) und eine N–H···N-Wasserstoffbrücke zu N(18) beobachtet. N(15) baut N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen zu Cl(1) und Cl(6) sowie eine N–H···N-Wasserstoffbrücke zu N(22) auf.

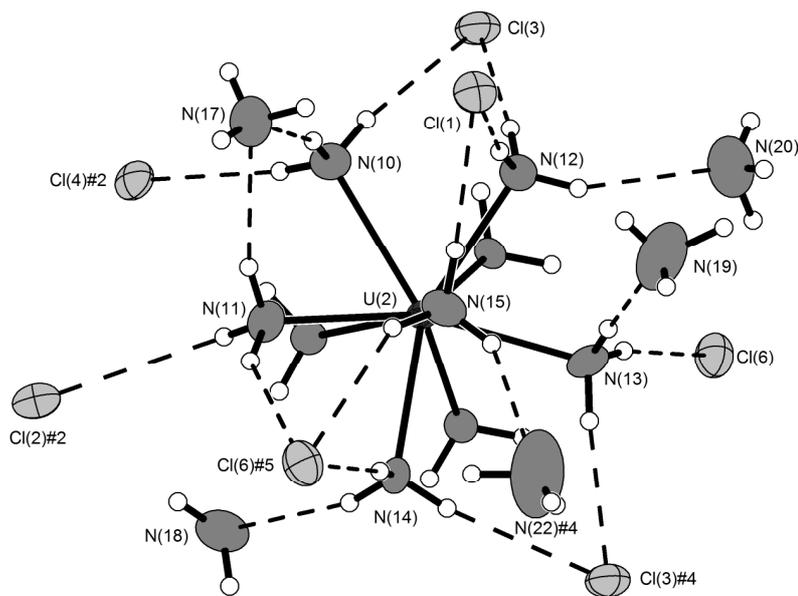


Abbildung 115: Koordinationssphäre der Amminliganden N(10) bis N(15), welche an das Uranatom U(2) der Verbindung **14** koordinieren. Zur besseren Übersicht sind nur die Liganden von U(2) abgebildet. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2) $x, -y+1, z-1/2$; #4) $x, y+1, z$, #5) $x, -y+2, z-1/2$.

Neben den Amminliganden N(4) bis N(15) enthält die Verbindung **14** die Kristallammoniakmoleküle N(16) bis N(23). Alle sieben Kristallammoniakmoleküle sind über jeweils drei N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen mit den Chloridionen von Verbindung

14 verbunden (siehe Tabelle 35). Die Abstände H···Cl liegen dabei zwischen 2,48(8) und 2,94(8) Å, die Winkel \angle DHA zwischen 123(9) und 177(8).

Die Struktur der Verbindung **14** weist ein komplexes dreidimensionales Netz von Wasserstoffbrückenbindungen auf, in dem die $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]^{5+}$ -Kationen durch N–H···Cl-Bindungen zu den Chloridionen miteinander verbunden sind. Abbildung 122 zeigt die Verknüpfung der Komplexkationen über N–H···Cl-Wasserstoffbrücken.

Die Koordinationssphäre der Chloridionen besteht aus den Amid- und Amminliganden der $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]^{5+}$ -Kationen sowie den Kristallammoniakmolekülen. Das Chloridion Cl(1) ist dabei von sechs Ammoniakmolekülen und vier Amminliganden umgeben, jeweils zwei symmetrieäquivalente Amminliganden N(12) und N(15) sowie Kristallammoniakmoleküle N(17), N(19) und N(22) (siehe Abbildung 116).

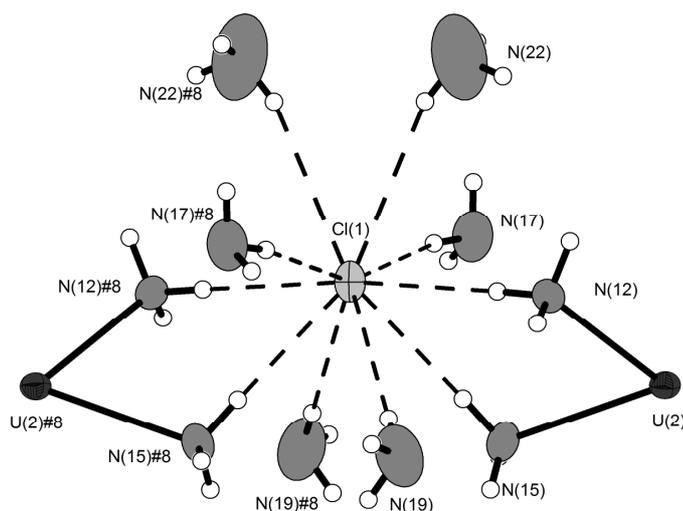


Abbildung 116: Koordinationssphäre des Chloridions Cl(1) der Verbindung **14**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #8) $-x+1, y, -z+0,5$.

Die Abbildung 117 stellt die Koordinationssphäre des Chloridions Cl(2) dar. Cl(2) wird von zehn Ammoniakmolekülen koordiniert. Vier davon sind die Kristallammoniakmoleküle N(16), N(18), N(21) und N(23). Darüber hinaus baut Cl(2) sechs N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen zu drei symmetrieäquivalenten $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]^{5+}$ -

Kationen auf N(9), N(4) und N(6) sind Amminliganden des ersten Komplexkations, N(11) ein Ligand des zweiten Komplexkations und N(7) und N(8) sind Liganden des dritten Komplexkations.

Das Chloridion Cl(3) ist Ziel von acht Wasserstoffbrückenbindungen. Zwei davon stammen von den Kristallammoniakmolekülen, die übrigen sechs stammen von den Liganden zweier symmetriäquivalenter $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]^{5+}$ -Kationen. Das erste Komplexkation koordiniert über die Amminliganden N(4), N(10) und N(12) sowie den Amidliganden N(2) an Cl(3). Das zweite Komplexkation koordiniert über die Amminliganden N(13) und N(14) (siehe Abbildung 118).

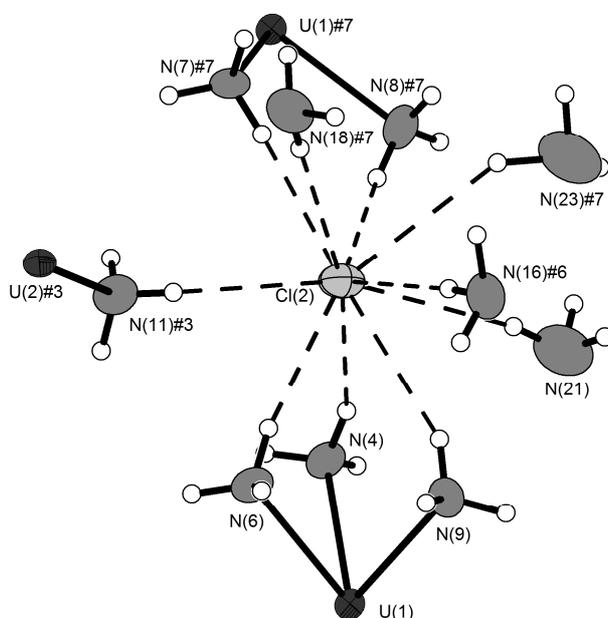


Abbildung 117: Koordinationssphäre des Chloridions Cl(2) der Verbindung **14**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3) $x, -y+1, z+1/2$; #6) $-x, -y+1, -z+1$; #7) $x, y-1, z$.

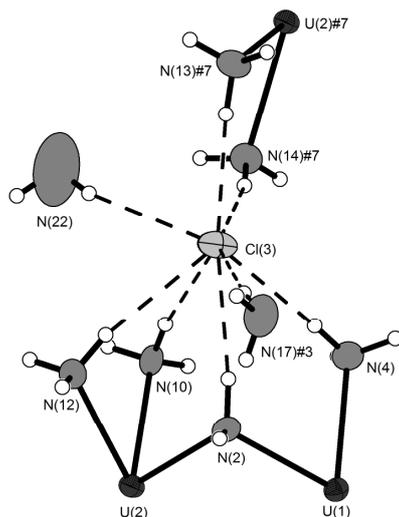


Abbildung 118: Koordinationssphäre des Chloridions Cl(3) der Verbindung **14**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3) $x, -y+1, z+1/2$; #7) $x, y-1, z$.

Die Koordinationssphäre des Chloridions Cl(4) ist sehr ähnlich zu der von Cl(3): Zwei der insgesamt neun Koordinationspartner sind die beiden Kristallammoniakmoleküle N(16) und N(18). Zwei Komplexkationen $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]^{5+}$ koordinieren an Cl(4) – das erste über die Amminliganden N(6), N(7) und N(9), das zweite über die Amminliganden N(4), N(5) und N(10) und den Amidliganden N(1) (siehe Abbildung 119).

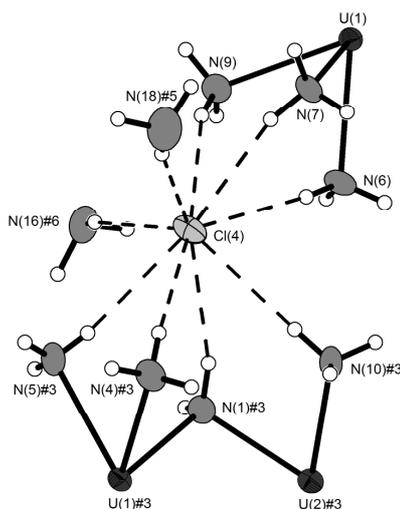


Abbildung 119: Koordinationssphäre des Chloridions Cl(4) der Verbindung **14**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3) $x, -y+1, z+1/2$; #5) $x, -y+2, z-1/2$; #6) $-x, -y+1, -z+1$.

Die Koordinationssphäre von Cl(5) ist analog der des Chloridions Cl(1). Cl(5) ist zehnfach koordiniert, sechs Koordinationspartner sind Kristallammoniakmoleküle, die übrigen vier Amminliganden. Beim Kristallammoniak handelt es sich um je drei symmetrieäquivalente Moleküle N(16), N(18) und N(21), bei den Amminliganden um je zwei symmetrieäquivalente Moleküle N(5) und N(8) (siehe Abbildung 120)

Das Chloridion Cl(6) ist an zehn Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, wie in Abbildung 121 dargestellt. Neben den Kristallammoniakmolekülen N(17), N(20) und N(22) koordinieren Liganden zweier symmetrieäquivalenter $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]^{5+}$ -Kationen über N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen an Cl(6). N(11), N(14) und N(15) sind Teil des ersten Komplexations, N(7), N(13) und die Amidionen N(2) und N(3) Teil des zweiten.

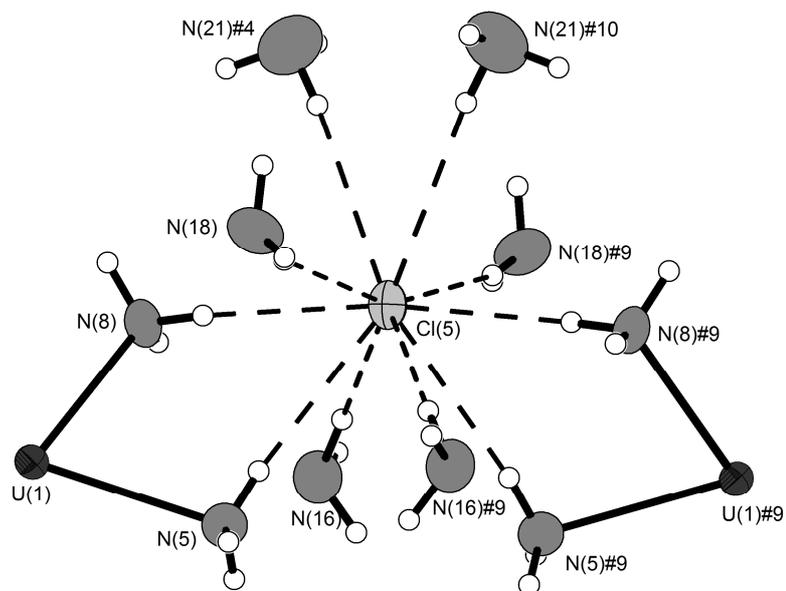


Abbildung 120: Koordinationssphäre des Chloridions Cl(5) der Verbindung **14**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #4) $x, y+1, z$; #9) $-x, y, -z+1/2$; #10) $-x, y+1, -z+1/2$.

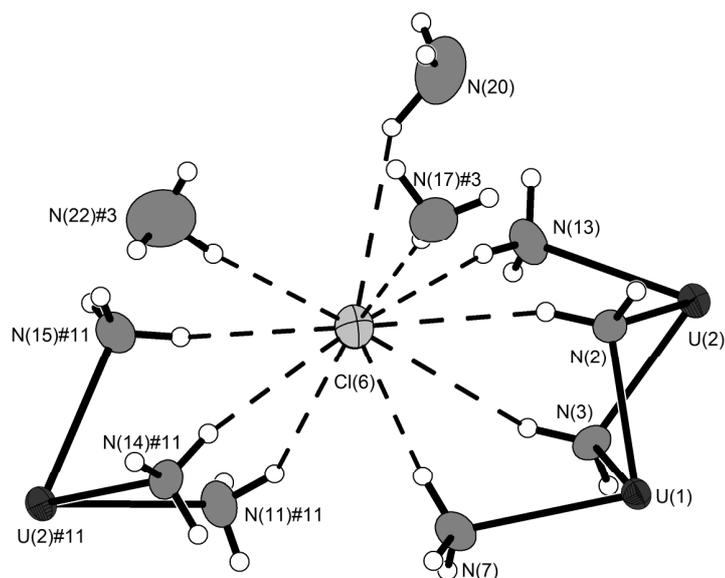


Abbildung 121: Koordinationssphäre des Chloridions Cl(6) der Verbindung **14**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: 3) $x, -y+1, z+1/2$; #11) $x, -y+2, z+1/2$.

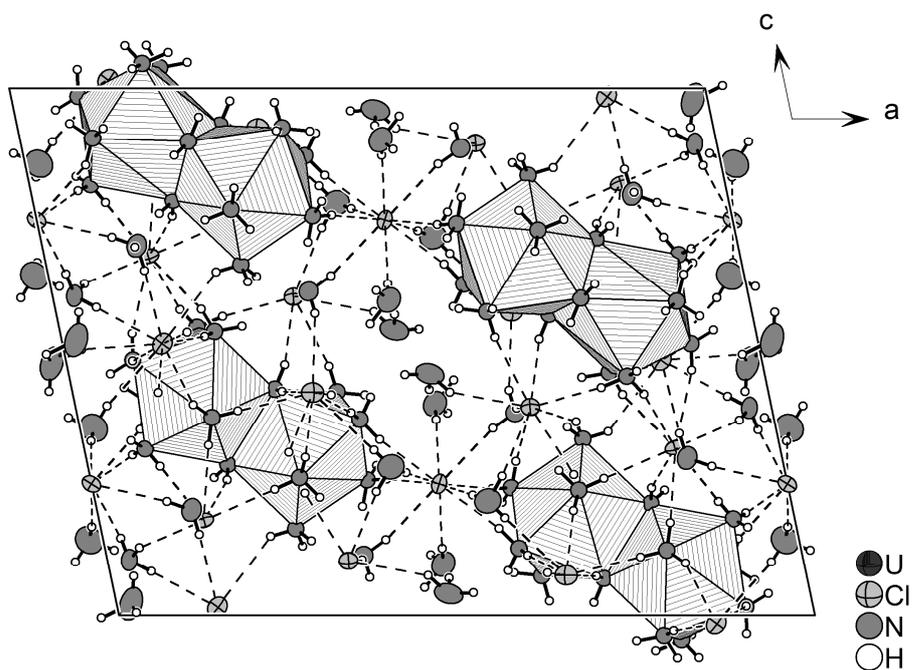


Abbildung 122: Projektion der Elementarzelle der Verbindung **14** entlang [010]. Das $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]$ -Kation ist als Polyeder dargestellt, der Übersicht halber sind nur N-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen gezeigt. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien.

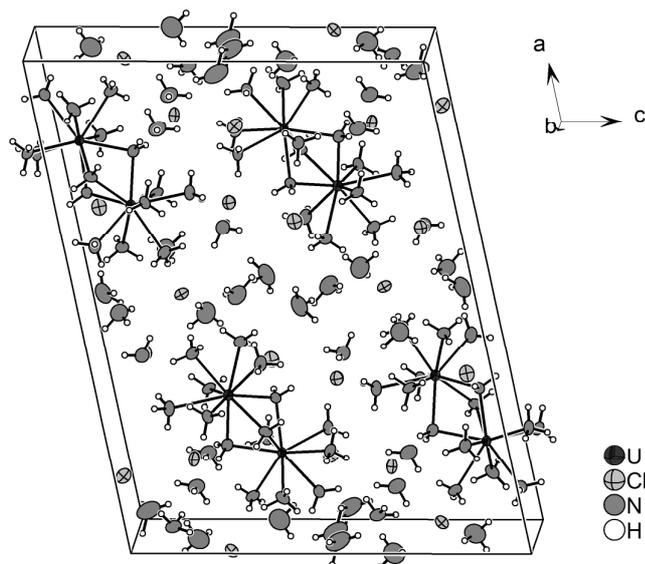


Abbildung 123: Einheitszelle der Verbindung **14**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt.

7.2.3 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **14**

Vergleicht man die Stärke der unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung **14**, so fällt auf, dass der Großteil der N–H···N-Wasserstoffbrücken sich im linken oberen Quadranten der Auftragung in Abbildung 124 befinden, die Verkürzung des H···A-Abstandes ist für diese Sorte der Wasserstoffbrücken deutlich größer als für den Durchschnitt der N–H···Cl-Wasserstoffbrücken. Betrachtet man die Wasserstoffbrückenbindungen der Amidliganden gesondert, so fällt auf, dass diese etwa dieselbe Stärke aufweisen wie die regulären N–H···N-Wasserstoffbrücken.

Die H···Cl-Anstände der N–H···Cl-Wasserstoffbrücken sind größtenteils weniger verkürzt, und die Abweichung des Winkels $\angle DHA$ ist für diese deutlich größer. So lässt sich sagen, dass die N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **14** erwartungsgemäß schwächer sind als die N–H···N-Bindungen.

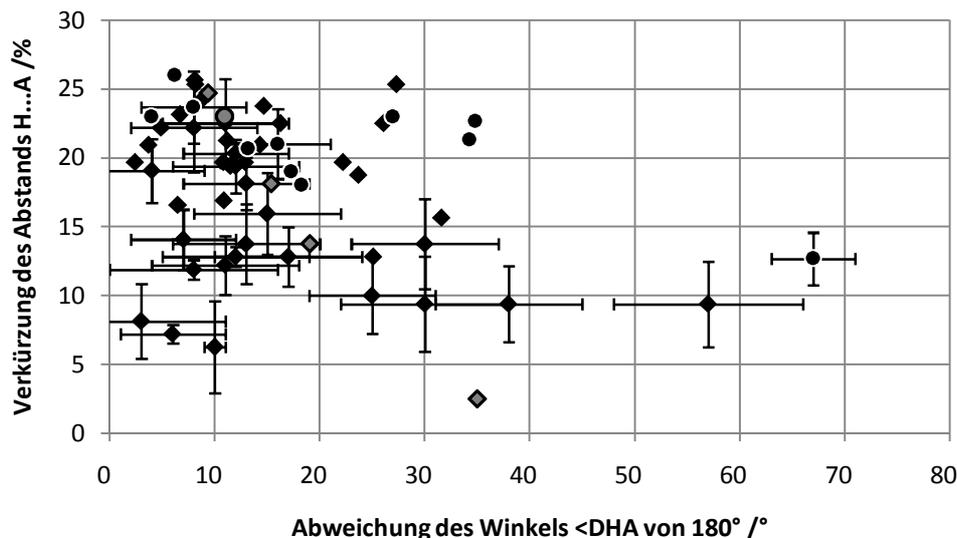


Abbildung 124: Auftragung der Verkürzung des Abstands H...A über der Abweichung des Winkels $\angle DHA$ von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **14**. N-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen von Ammoniummolekülen sind als schwarze Kreise dargestellt, N-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen von Amidliganden als graue Kreise, N-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen von Ammoniummolekülen als schwarze Rauten und N-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen von Amidliganden als graue Rauten. Da einige Wasserstoffatome mit Hilfe eines Reitermodells lokalisiert worden sind, sind nicht für alle Datenpunkte Fehlerbalken angegeben.

Tabelle 35: Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **14**, mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $-x, -y+2, -z+1$; #2) $x, -y+1, z-1/2$; #3) $x, -y+1, z+1/2$; #4) $x, y+1, z$; #5) $x, -y+2, z-1/2$; #6) $-x, -y+1, -z+1$; #7) $x, y-1, z$.

D-H...A [Å]	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	$\angle DHA$ [°]
N(1)-H(1A)...Cl(4)#2	0,92	2,62	3,518(5)	164,6
N(1)-H(1B)...N(18)	0,92	2,31	3,219(7)	169
N(2)-H(2A)...Cl(6)	0,92	2,76	3,640(5)	160,9
N(2)-H(2B)...Cl(3)	0,92	2,41	3,324(4)	170,6
N(3)-H(3B)...Cl(6)	0,92	3,12	3,913(5)	145
N(4)-H(4A)...Cl(4)#2	0,91	2,46	3,363(5)	173,3
N(4)-H(4B)...Cl(2)	0,91	2,60	3,451(5)	156,3
N(4)-H(4C)...Cl(3)	0,91	2,57	3,475(5)	177,6
N(5)-H(5A)...N(8)	0,85(6)	2,62(5)	3,056(7)	113(4)
N(5)-H(5A)...Cl(5)	0,85(6)	2,75(6)	3,598(6)	173(5)
N(5)-H(5B)...N(21)	0,86(6)	2,29(6)	3,149(8)	172(5)
N(5)-H(5C)...Cl(4)#2	0,79(8)	2,69(8)	3,464(6)	165(7)
N(6)-H(6A)...Cl(2)	0,91	2,44	3,325(5)	165,3
N(6)-H(6B)...Cl(4)	0,91	2,48	3,362(5)	163,7
N(6)-H(6C)...N(17)#3	0,91	2,46	3,336(8)	161,7
N(7)-H(7A)...Cl(6)	0,91	2,39	3,295(5)	171,8
N(7)-H(7B)...Cl(4)	0,91	2,53	3,416(4)	165,7
N(7)-H(7C)...Cl(2)#4	0,91	2,53	3,443(4)	176,3
N(8)-H(8A)...Cl(2)#4	0,91	2,48	3,321(5)	153,9

N(8)–H(8B)···N(23)	0,91	2,32	3,11(1)	145,2
N(8)–H(8C)···Cl(5)	0,91	2,39	3,229(5)	152,7
N(9)–H(9A)···Cl(2)	0,91	2,79	3,636(5)	154,9
N(9)–H(9B)···N(16)	0,91	2,22	3,126(7)	173,8
N(9)–H(9C)···Cl(4)	0,91	2,57	3,435(5)	157,8
N(10)–H(10A)···Cl(3)	0,91	2,52	3,416(5)	168,8
N(10)–H(10B)···N(17)	0,91	2,38	3,274(7)	166,8
N(10)–H(10C)···Cl(4)#2	0,91	2,67	3,574(5)	173,5
N(11)–H(11A)···Cl(6)#5	0,97(9)	2,76(9)	3,634(6)	150(7)
N(11)–H(11B)···N(17)	0,93(6)	2,37(6)	3,278(8)	164(5)
N(11)–H(11C)···Cl(2)#2	0,86(8)	2,90(8)	3,622(6)	142(7)
N(12)–H(12A)···Cl(3)	0,91	2,57	3,470(4)	169,2
N(12)–H(12B)···N(20)	0,91	2,31	3,153(8)	153,0
N(12)–H(12C)···Cl(1)	0,91	2,43	3,330(5)	171,4
N(13)–H(13A)···Cl(3)#4	0,91	2,38	3,285(4)	171,9
N(13)–H(13B)···N(19)	0,91	2,31	3,217(9)	176
N(13)–H(13C)···Cl(6)	0,91	2,57	3,467(5)	167,1
N(14)–H(14A)···Cl(6)#5	0,91	2,66	3,554(5)	169,1
N(14)–H(14B)···Cl(3)#4	0,91	2,58	3,478(4)	168,5
N(14)–H(14C)···N(18)	0,91	2,43	3,306(8)	162,7
N(15)–H(15A)···Cl(1)	0,91	2,49	3,397(5)	175,1
N(15)–H(15B)···N(22)#4	0,91	2,36	3,15(1)	145,7
N(15)–H(15C)···Cl(6)#5	0,91	2,70	3,504(5)	148,4
N(16)–H(16A)···Cl(2)#6	0,88(6)	2,59(6)	3,471(6)	176(5)
N(16)–H(16B)···Cl(5)	1,05(8)	2,48(8)	3,518(6)	169(6)
N(16)–H(16C)···Cl(4)#6	0,89(7)	2,88(8)	3,702(6)	155(6)
N(17)–H(17A)···Cl(3)#2	0,83(6)	2,79(6)	3,595(6)	163(7)
N(17)–H(17B)···Cl(6)#2	0,84(6)	2,81(6)	3,637(6)	169(7)
N(17)–H(17C)···Cl(1)	0,88(6)	2,58(5)	3,452(6)	168(6)
N(18)–H(18A)···Cl(5)	0,91(2)	2,55(2)	3,449(6)	168(5)
N(18)–H(18B)···Cl(2)#2	0,93(2)	2,82(2)	3,742(6)	172(8)
N(18)–H(18C)···Cl(4)#5	0,85(5)	2,62(5)	3,451(5)	167(6)
N(19)–H(19B)···Cl(1)	0,76(8)	2,94(8)	3,700(8)	177(8)
N(20)–H(20B)···Cl(6)	1,05(9)	2,9(1)	3,800(8)	150(8)
N(21)–H(21A)···Cl(2)	0,90(2)	2,79(2)	3,674(8)	168(7)
N(21)–H(21B)···Cl(5)#7	0,90(2)	2,97(2)	3,864(7)	174(5)
N(22)–H(22A)···Cl(6)#2	0,97(8)	2,49(8)	3,454(9)	172(6)
N(22)–H(22B)···Cl(3)	0,82(8)	2,76(8)	3,56(1)	167(7)
N(22)–H(22C)···Cl(1)	0,9(1)	3,0(1)	3,81(1)	170(1)
N(23)–H(23A)···Cl(2)#4	0,94(9)	2,90(9)	3,51(2)	123(9)

7.3 Darstellung und Charakterisierung von Octaamminuran(IV)- μ -Oxidopentaamminuran(V)- μ -oxido-tetraamindioxidouran(V)bromid

Ammoniak (1/18) $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2)]\text{Br}_6 \cdot 18\text{NH}_3$

7.3.1 Darstellung von $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2)]\text{Br}_6 \cdot 18\text{NH}_3$ (Verbindung 15)

Bei vorhergehenden Versuchen wurde Uran mit elementarem Brom zur Reaktion gebracht mit dem Ziel, UBr_5 zu synthetisieren. Bei der Synthese kam es offenbar zu einer Verunreinigung mit Luftsauerstoff, so dass das Produkt vermutlich neben Uranbromiden auch Uranyl bromide enthalten hat. Das Produkt war zudem röntgenamorph. Es wurden 50,1 mg dieses verunreinigten Produkts 10 mL wasserfreiem Ammoniak bei -78°C zur Reaktion gebracht. Die Lösung verfärbte sich beim Kontakt mit der Substanz gelb. Bereits nach wenigen Tagen waren gelbgrüne Kristalle zu erkennen, deren Qualität aber nicht für eine Strukturbestimmung ausreichte. Erst bei erneuten Testmessungen nach 25 Wochen konnte ein Exemplar ausgewählt werden, das sich für eine Untersuchung mittels Röntgenbeugung eignete.

7.3.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 15

Das Beugungsexperiment ergab die Zusammensetzung $\text{Br}_6\text{H}_{105}\text{N}_{35}\text{O}_4\text{U}_3$. Die Verbindung **15** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Für weitere kristallographische Daten siehe Tabelle 36. Die Struktur wurde mittels Direkter Methoden in der Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst und gegen F^2 verfeinert. Die Atompositionen der Nichtwasserstoffatome wurden aus Differenz-Fouriersynthesen bestimmt, Wasserstoffatome am Komplexkation wurden mit Hilfe eines Reitermodells positioniert. Wasserstoffatome an Kristallammoniakmolekülen konnten nicht lokalisiert werden. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich in Tabelle 67 und Tabelle 68 im Abschnitt 12.1.15.

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Verbindung **15** enthält neben den Bromidionen Br(1) bis Br(6) und den Kristallammoniakmolekülen N(18) bis N(35) ein Komplexkation, bestehend aus den Uranatomen U(1), U(2) und U(3), welche von den Sauerstoffatomen O(1) und O(2) verbrückt, sowie von den Oxidoliganden O(3) und O(4) und

den Amminliganden N(1) bis N(17) koordiniert werden. Alle Atome sitzen auf der Wyckoff-Position $4e$ der Raumgruppe $P2_1/c$. Das Uranatom U(1) wird vom Oxidoliganden O(1) und den Amminliganden N(1) bis N(7) in der Form eines einfach überkappten, verzerrten quadratischen Antiprismas koordiniert. Eine Vierecksfläche des Antiprismas wird dabei von den Amminliganden N(2), N(3), N(6) und N(7) gebildet, die andere von den Amminliganden N(1), N(5) und N(8) sowie dem Sauerstoffatom O(1). Diese Vierecksfläche wird von dem Amminliganden N(4) überkappt. Die U(1)–N-Abstände liegen zwischen 2,567(4) und 2,675(4) Å, der Abstand U(1)–O(1) bei 2,276(4) Å.

Tabelle 36: Kristallographische Daten von Verbindung **15**.

Kristalldaten		Datensammlung	
Summenformel	Br ₆ H ₁₀₅ N ₃₅ O ₄ U ₃	Gemessene Reflexe	170432
Formelmasse [g/mol]	1853,74	Zahl der unabhängigen Reflexe	31421
Kristallgröße [mm ³]	0,3 × 0,2 × 0,2	R_{in}/R_{σ}	0,0796/0,2311
Kristallsystem	monoklin	$((\sin\theta)/\lambda)_{\max}$, Å ⁻¹	0,891
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)	h	-17 bis +21
a [Å]	11,974(1)	k	-55 bis +53
b [Å]	31,992(2)	l	-23 bis +30
c [Å]	17,809(4)		
β [°]	117,69(1)	Verfeinerung	
V [Å ³]	6041 (2)	$R(F)$ (alle Daten)	0,1412
Z	4	$wR(F^2)$ (alle Daten)	0,0756
ρ_c [Mg/m ³]	2,038	Reflexe/Parameter/Restraints	31421/451/0
λ [Å]	0,71073	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0278P)^2]^{-1}$	
Detektorabstand [mm]	50	$\Delta\rho_{\max}$ [eÅ ⁻³]	4,372
T [K]	123(2)	$\Delta\rho_{\min}$ [eÅ ⁻³]	-4,127
$F(000)$ [e ⁻]	3472	Flack-Parameter x	-
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, [mm ⁻¹]	12,037		

Über den Oxidoliganden O(1) ist das quadratische Antiprisma um U(1) eckenverknüpft mit der pentagonalen Bipyramide, die von den Liganden des Uranatoms U(2) gebildet wird. Der Winkel U(1)–O(1)–U(2) liegt bei 178,8(2). Die Amminliganden N(9) bis N(13), welche an U(2) koordinieren, sind äquatorial angeordnet, die Winkel N–U(2)–N liegen zwischen 69,7(1) und 73,5(1)°, die U–N-Abstände zwischen 2,577(4) und 2,626(4) Å. Die Sauerstoffatome O(1) und O(2) sind axial angeordnet und bilden somit die Spitzen der pentagonalen Bipyramide. Der Winkel O(1)–U(2)–O(2) ist mit 179,6(2)° beinahe linear, die U(2)–O-Abstände betragen 1,813(4) und 1,858(4) Å.

Das Uranatom U(2) ist über das Sauerstoffatom O(2) zu dem Uranatom U(3) verbrückt, der Winkel U(2)–O(2)–U(3) fällt mit 164,5(2)° allerdings deutlich kleiner aus als der beinahe

lineare U(1)–O(2)–U(2)-Winkel. U(3) wird wie U(2) in der Form einer pentagonalen Bipyramide koordiniert. Bei U(3) ist jedoch einer der äquatorialen Amminliganden durch den verbrückenden Oxidoliganden O(3) ersetzt. Der U–O-Abstand für U(3)–O(2) ist mit 2,337(4) Å auch deutlich länger als die der axialen Oxido-Liganden O(3) und O(4), diese betragen 1,768(3) und 1,782(3) Å. Der Winkel O(3)–U(3)–O(4) liegt wie der Winkel O(1)–U(2)–O(2) mit 176,3(2)° nahe an 180°. Die U(3)–N-Abstände liegen zwischen 2,527(4) und 2,600(5) Å, die Winkel zwischen den äquatorialen Liganden der Koordinationssphäre von U(3) zwischen 69,4(2) und 75,5(1)°.

Insgesamt werden für das Komplekxkation in der Verbindung **15** U–N-Abstände zwischen 2,549(4) und 2,675(4) Å beobachtet. In der Verbindung [(NH₃)₆U(NH₂)₃U(NH₃)₆]Cl₅·7,5NH₃ (**14**) liegen die beobachteten U–N-Abstände zwischen 2,562(4) und 2,661(5) Å und somit im selben Bereich (*vide supra*), ebenso der U–N-Abstand in der Substanz UF₄(NH₃)₄·NH₃ mit 2,618(5) Å [50]. Der U–N-Abstand in der Verbindung (N₂H₇)(NH₄)₂[UF₇(NH₃)] ist mit 2,698(3) Å etwas länger [50]. Betrachtet man ausschließlich die U–N-Abstände der Amminliganden, die an Uranyleinheiten koordinieren, so sind diese mit 2,527(4) bis 2,626(4) Å zum Teil deutlich länger als beispielsweise in der Verbindung [UO₂(NH₃)₅]Cl₂·NH₃, bei der die U–N-Abstände zwischen 2,506(1) und 2,551(3) Å liegen [167].

Die U–O-Abstände in der Verbindung **15** liegen in zwei unterschiedlichen Bereichen. Wenn zwei Sauerstoffatome beinahe linear an ein Uranatom koordinieren, beobachtet man einen U–O-Abstand zwischen 1,768(3) und 1,858(4) Å. Diese Abstände liegen im für Uranylkationen zu erwartenden Bereich. So weist das Ammoniakat [UO₂(NH₃)₅]Cl₂·NH₃ U–O-Abstände von 1,768(3) Å auf [167], in den Uranylnitraten der Zusammensetzung M[UO₂(NO₃)₃] (M = Na, K, Cs und Rb) beobachtet man Abstände von 1,778 Å [168], 1,795 Å [169, 170], 1,794 Å [170] beziehungsweise 1,746 Å [171].

Längere Sauerstoffabstände von 2,276(4) und 2,337(4) Å treten bei andersartiger Koordination des Sauerstoffs an das Uranatom auf. An U(3) ersetzt O(2) einen axialen Amminliganden, wohingegen U(1) in der Oxidationsstufe +IV vorliegt und zudem von acht Amminliganden koordiniert wird, wodurch der Abstand U(1)–O(1) noch größer ausfällt als U(3)–O(2).

Die Abbildung 125 zeigt das Komplekxkation [(NH₃)₈U(O)(NH₃)₅U(O)(NH₃)₄UO₂]⁶⁺ der Verbindung **15**. Aus dieser Abbildung geht hervor, dass die Sauerstoffatome O(1) und O(2)

deutlich größere thermische Auslenkungsparameter aufweisen als O(3) und O(4). Es wäre also denkbar, dass es sich bei diesen beiden Atomen nicht um Sauerstoff-sondern um Stickstoffatome handelt. Daher wurde die Struktur von Verbindung **15** mit den Stickstoffatomen N(*1) und N(*2) anstelle der Sauerstoffatome O(1) und O(2) verfeinert. Die *R*-Werte sind für diese Verfeinerung geringfügig besser, der Unterschied liegt jedoch in der vierten Nachkommastelle. Wie in Abbildung 126 zu sehen ist, sind die thermischen Auslenkungsparameter für N(*1) und N(*2) deutlich besser. Nimmt man statt der Oxid-Imidliganden an, so wären kleinere U–N–U-Winkel als beobachtet zu erwarten. Es lassen sich keine Wasserstoffatome aus Differenz-Fouriersynthesen lokalisieren, die für die Anwesenheit von Imidliganden sprechen würden.

Möglicherweise handelt es sich also bei N(*1) und N(*2) also um Nitriddliganden. Um die Ladung des Komplexes beizubehalten würde man in diesem Fall für das Uranatom U(1) eine Oxidationsstufe von +VI annehmen. Schlussendlich lässt die Qualität des Kristalls jedoch eine definitive Entscheidung über die Elementzugehörigkeit der verbrückenden Atome nicht zu. Es ist daher notwendig, diese Verbindung erneut zu synthetisieren, um Kristalle mit besserer Qualität zu erhalten. Im Folgenden werden die verbrückenden Atome als Sauerstoffatome behandelt.

Um die Koordinationssphären der Uranatome zu verdeutlichen, sind diese in Abbildung 127 als Polyeder dargestellt. Gut zu erkennen sind die zwei pentagonalen Bipyramiden um U(2) und U(3) sowie das einfach überkappte Antiprisma um U(1).

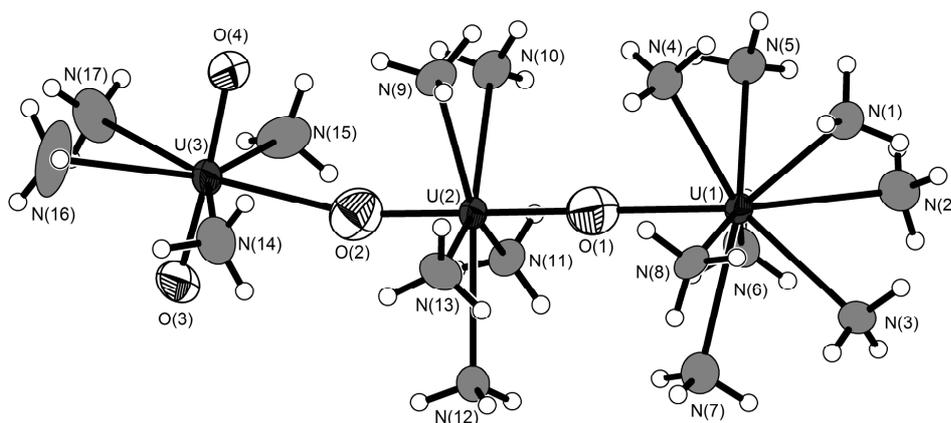


Abbildung 125: $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2]^{6+}$ -Kation der Verbindung **15**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt.

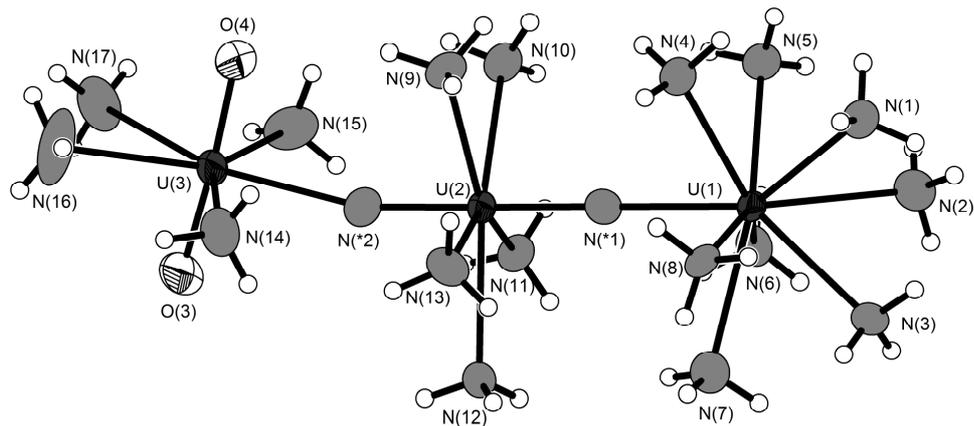


Abbildung 126: $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2]^{6+}$ -Kation der Verbindung **15**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt.

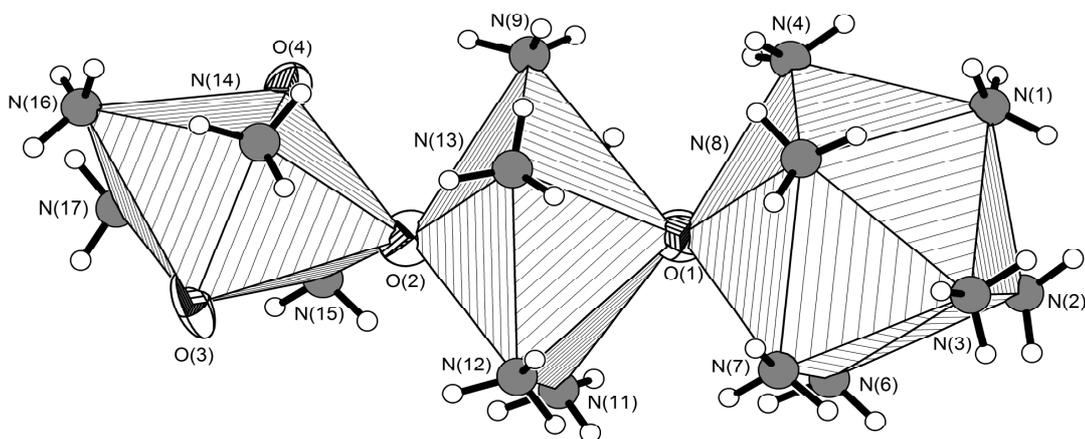


Abbildung 127: $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2]^{6+}$ -Kation der Verbindung **15**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, das Komplexkation als Polyeder.

Aufgrund der schlechten Kristallqualität war es nicht möglich, die Positionen der Wasserstoffatome zu bestimmen. Für das Komplexkation konnten diese mit Hilfe eines Reitermodells positioniert werden, aber für die Kristallammoniakmoleküle, denen ohne Koordination an ein anderes Atom keine feste Orientierung zugewiesen werden kann, ist dies nicht möglich. Daher muss die Beschreibung der Wasserstoffbrücken in der Verbindung **15** auf die Bindungen der Amminliganden zu den Bromidionen beschränkt bleiben.

Das Bromidion Br(1) wird von den vier symmetrieunabhängigen Amminliganden koordiniert, von denen N(4), N(9) und N(10) einem $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\text{O})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2]^{6+}$ -Kation angehören und N(15) einem weiteren symmetrieäquivalenten Komplexkation (siehe Abbildung 128).

In Abbildung 129 ist die Koordinationssphäre des Bromidions Br(2) dargestellt. Br(2) wird von acht Amminliganden koordiniert, die zu zwei symmetrieäquivalenten Komplexkationen gehören. N(6), N(7), N(11) und N(12) sind Teil des ersten Komplexkations, N(2), N(3) und die symmetrieäquivalenten Amminliganden N(6) und N(7) Teil des zweiten Komplexkations.

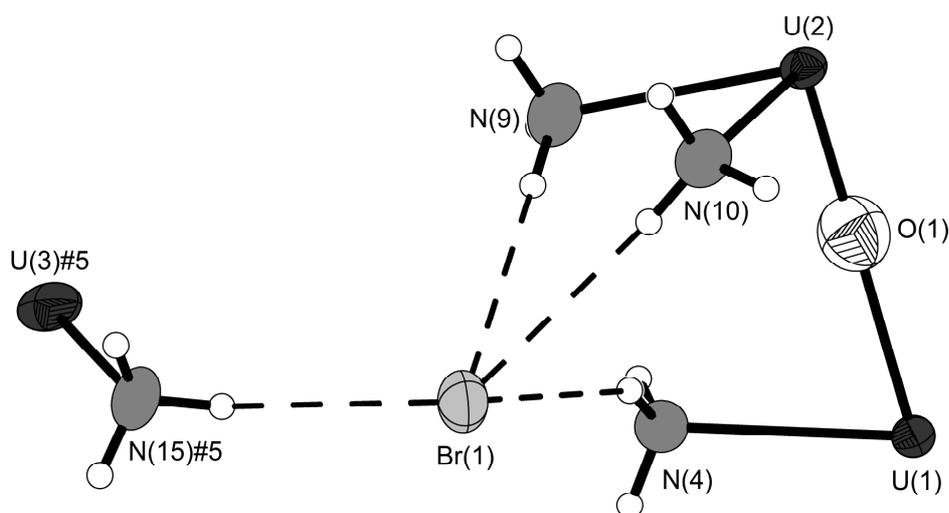


Abbildung 128: Koordinationssphäre des Bromidions Br(1) der Verbindung **15**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #5) $x, -y+3/2, z-1/2$.

Das Bromidion Br(3) wird von fünf Amminliganden koordiniert, die zu zwei symmetrieäquivalenten $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\text{O})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2]^{6+}$ -Kationen gehören. N(17) ist Teil des ersten Komplexkations, N(4), N(8), N(9) und N(13) Teil des zweiten, wie aus Abbildung 130 ersichtlich wird.

Auch das Bromidion Br(4) wird von vier Amidionen zweier symmetrieäquivalenter Komplexkationen koordiniert, die drei Amminliganden N(1), N(2) und N(3) gehören dem einen Kation an, N(17) dem anderen (siehe Abbildung 131).

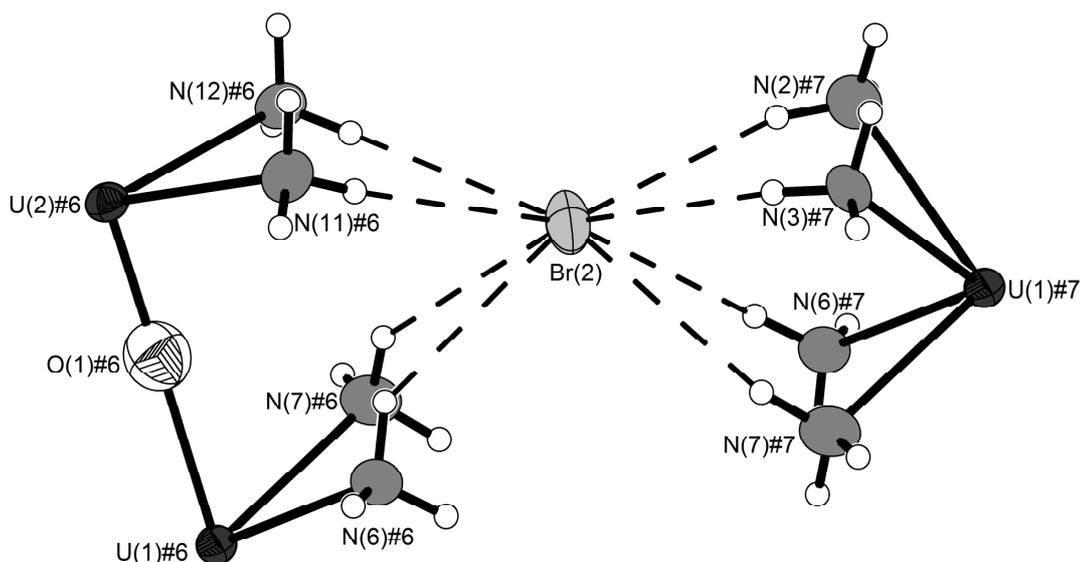


Abbildung 129: Koordinationssphäre des Bromidions Br(2) der Verbindung **15**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #6) $x-1, y, z-1$, #7) $-x, -y+2, -z+1$.

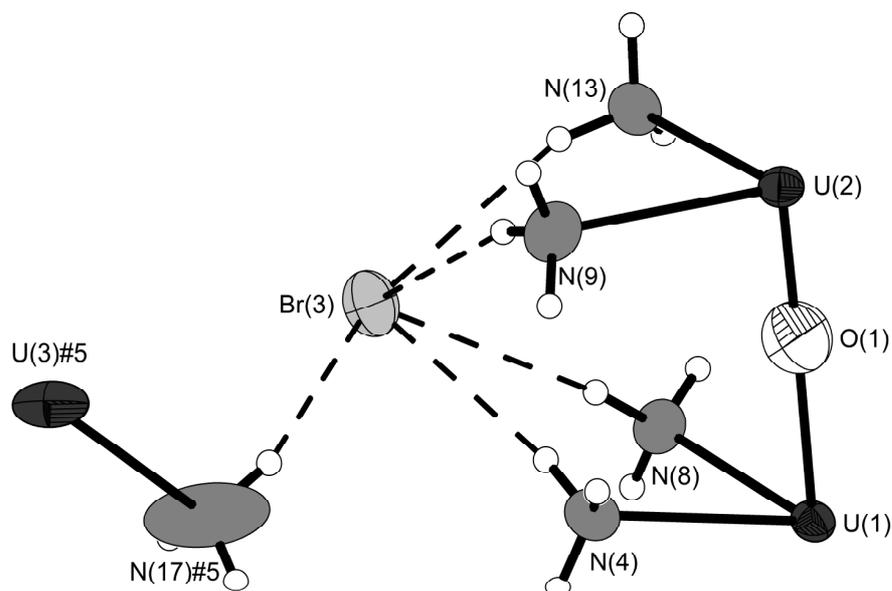


Abbildung 130: Koordinationssphäre des Bromidions Br(3) der Verbindung **15**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #5) $x, -y+3/2, z-1/2$.

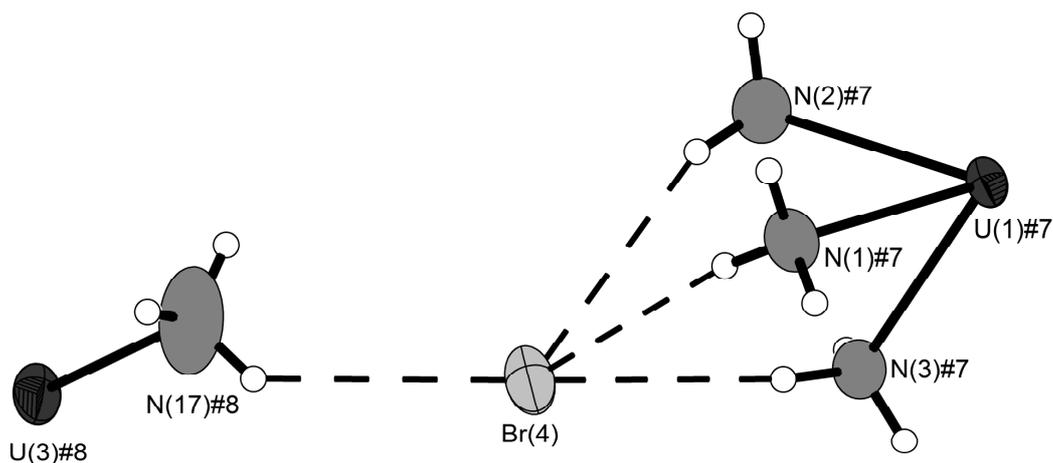


Abbildung 131: Koordinationssphäre des Bromidions Br(4) der Verbindung **15**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #7) $-x, -y+2, -z+1$; #8) $x-1, -y+3/2, z-1/2$.

Br(5) baut dagegen nur Wasserstoffbrückenbindungen zu den Amminliganden N(6), N(10) und N(11) eines einzelnen Komplexations auf (Abbildung 132), ebenso wie Br(6), bei dem es sich um die Amminliganden N(7), N(12) und N(13) handelt (Abbildung 133).

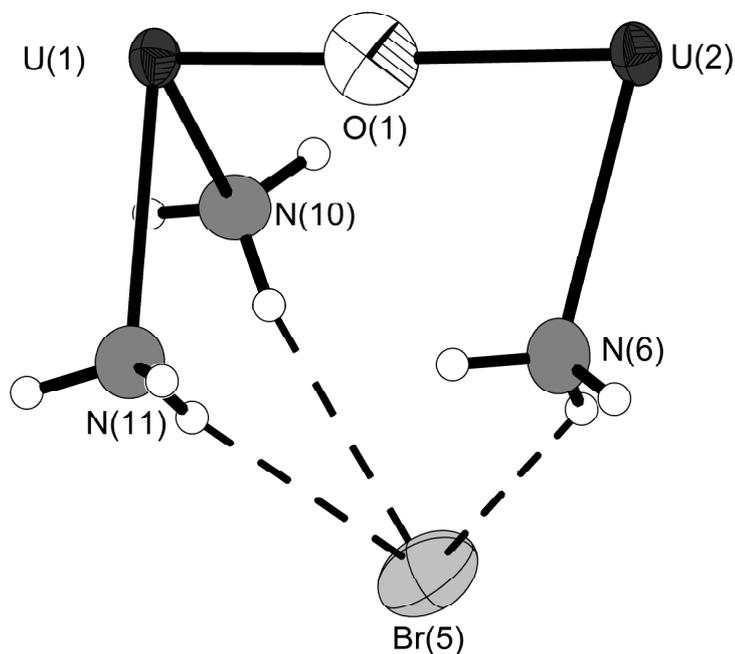


Abbildung 132: Koordinationssphäre des Bromidions Br(5) der Verbindung **15**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien.

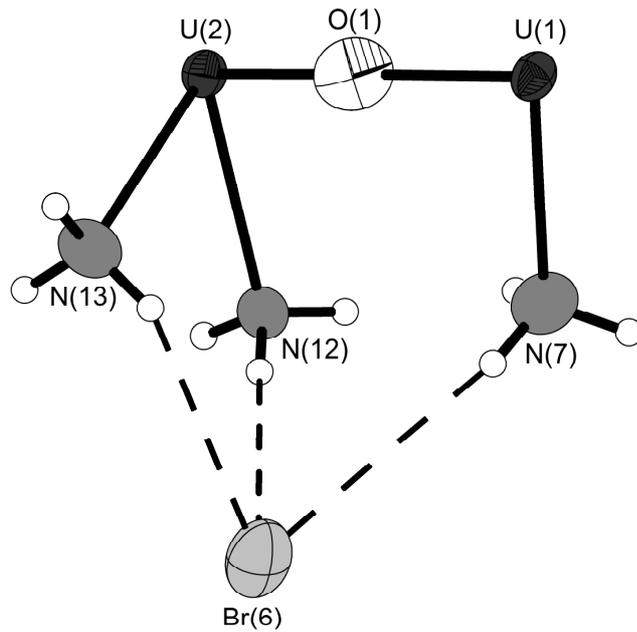


Abbildung 133: Koordinationssphäre des Bromidions Br(6) der Verbindung **15**. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien.

In Abbildung 134 ist eine Projektion der Einheitszelle entlang [100] dargestellt. Die Abbildung 135 zeigt dieselbe Projektion, nur sind die Koordinationssphären der Uranatome dort als Polyeder dargestellt und über Wasserstoffbrücken zu den Bromidionen verbunden.

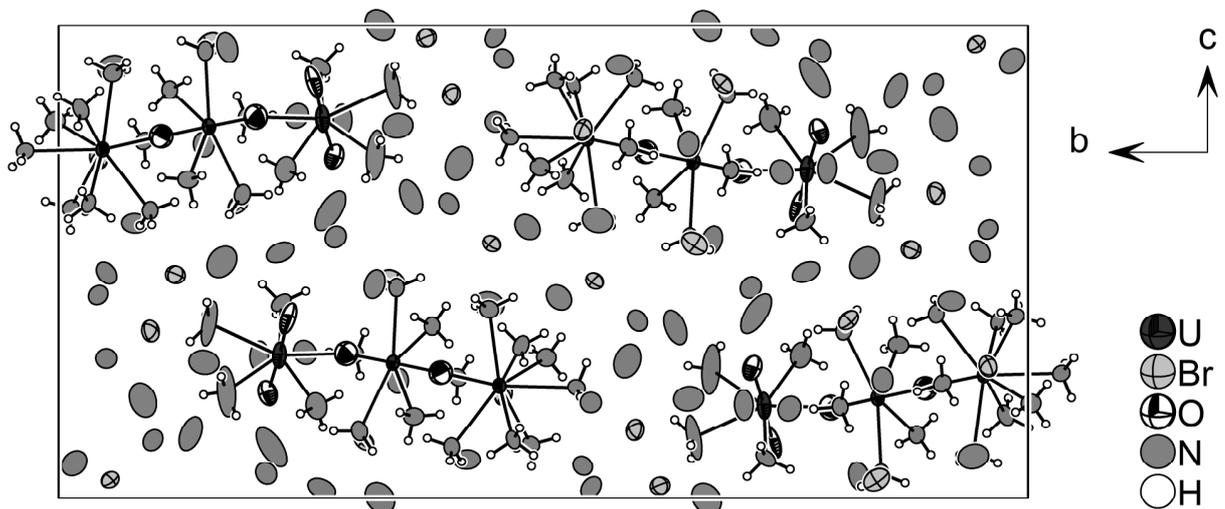


Abbildung 134: Projektion der Einheitszelle der Verbindung **15** entlang [100]. Darstellung der thermischen Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K.

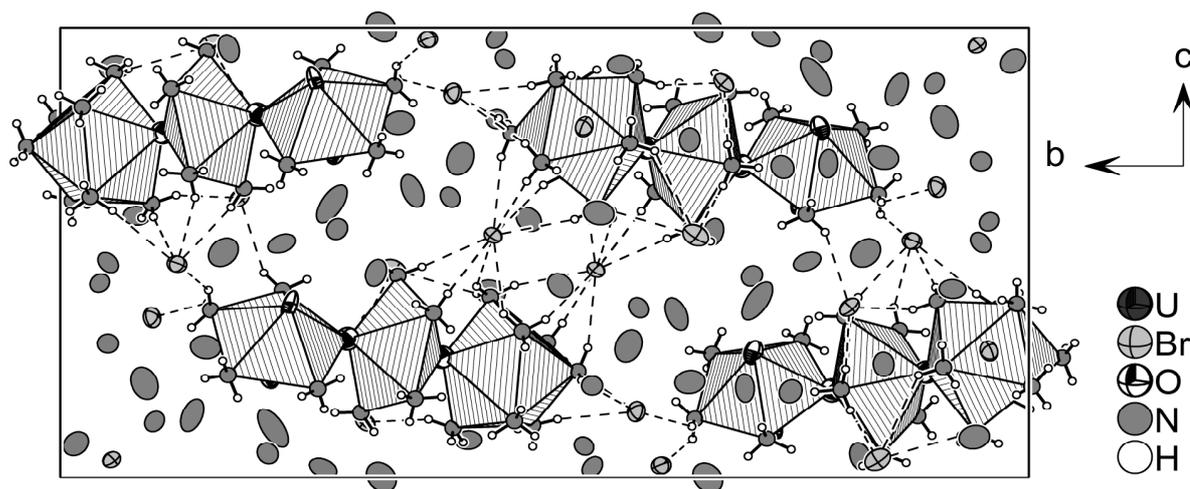


Abbildung 135: Projektion der Einheitszelle der Verbindung **15** entlang [100]. Thermische Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien und das $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\text{O})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2]^{6+}$ -Molekül als Polyeder.

7.3.3 Betrachtung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **15**

Da die Wasserstoffatompositionen in der Struktur von Verbindung **15** lediglich für das $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\text{O})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2]^{6+}$ -Molekül unter Zuhilfenahme eines Reitermodells lokalisiert werden konnten, kann nur die Stärke der N–H \cdots Br-Wasserstoffbrückenbindungen diskutiert werden. Abbildung 136 zeigt eine Auflistung der N–H \cdots Br-Wasserstoffbrückenbindungen, die in der Verbindung **15** auftreten. Es lässt sich sagen, dass die Bindungsstärke zum Bromidion ist schwächer als zum Chloridion. Die kürzeste in der Verbindung **15** beobachtete Wasserstoffbrückenbindung ist um 21,5 % gegenüber der Summe der Van-der-Waals-Radien verkürzt. Die Wasserstoffbrücken, die in der Verbindung $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Cl}_4 \cdot 17\text{NH}_3$ (**3**, Abschnitt 3.6.5) beobachtet werden, zeigen dagegen eine Verkürzung von bis zu 22,2(4) %, in der Verbindung $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_5 \cdot 7,5\text{NH}_3$ (**14**, Abschnitt 7.2.3) sogar bis zu 25,6 %. Tabelle 37 enthält eine Aufstellung der relevanten Winkel und Abstände für die N–H \cdots Br-Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **15**.

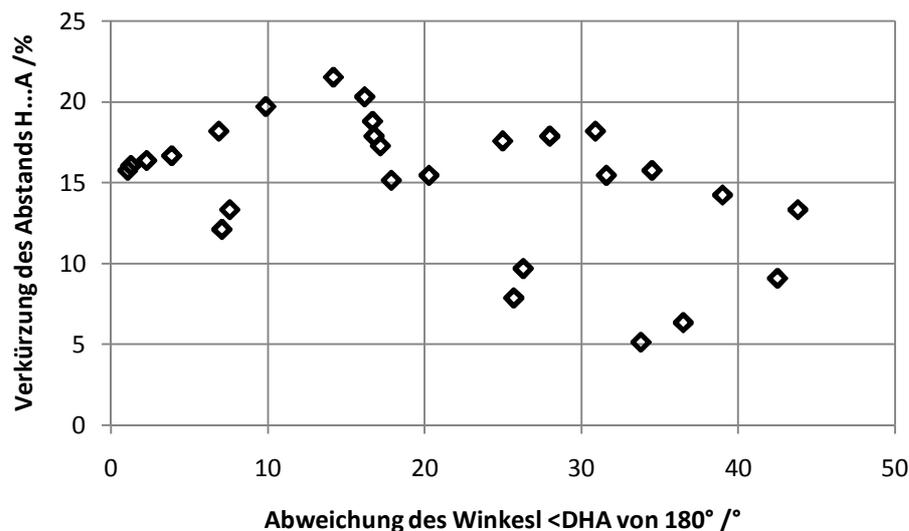


Abbildung 136: Auftragung der Verkürzung des H \cdots Br-Abstandes über die Abweichung des Winkels N–H \cdots Br von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **15**. Die Standardabweichungen sind als Fehlerbalken dargestellt

Tabelle 37: Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **15**, mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1) $-x, -y+2, -z+1$; #2) $x+1, y, z+1$; #3) $x, -y+3/2, z+1/2$; #4) $x+1, -y+3/2, z+1/2$.

D–H \cdots A [Å]	D–H [Å]	H \cdots A [Å]	D \cdots A [Å]	\angle DHA [°]
N(1)–H(1B) \cdots Br(4)#1	0,89	2,65	3,533	170,1
N(2)–H(2A) \cdots Br(2)#1	0,89	2,71	3,575	163,2
N(2)–H(2B) \cdots Br(4)#1	0,89	2,98	3,797	153,7
N(3)–H(3B) \cdots Br(4)#1	0,89	2,68	3,540	163,3
N(3)–H(3C) \cdots Br(2)#1	0,89	2,80	3,657	162,1
N(4)–H(4A) \cdots Br(1)	0,89	2,70	3,496	149,1
N(4)–H(4C) \cdots Br(3)	0,89	2,63	3,489	163,8
N(6)–H(6A) \cdots Br(2)#2	0,89	3,00	3,703	137,5
N(6)–H(6B) \cdots Br(2)#1	0,89	2,79	3,642	159,7
N(6)–H(6C) \cdots Br(5)	0,89	3,09	3,845	143,5
N(7)–H(7A) \cdots Br(6)	0,89	3,04	3,859	154,3
N(7)–H(7B) \cdots Br(2)#1	0,89	3,13	3,906	146,2
N(7)–H(7C) \cdots Br(2)#2	0,89	2,83	3,564	141,0
N(8)–H(8A) \cdots Br(3)	0,89	2,86	3,744	172,4
N(9)–H(9B) \cdots Br(1)	0,89	2,77	3,661	178,7
N(9)–H(9C) \cdots Br(3)	0,89	2,73	3,595	162,8
N(10)–H(10A) \cdots Br(5)	0,89	2,59	3,459	165,8
N(10)–H(10B) \cdots Br(1)	0,89	2,70	3,585	173,1
N(11)–H(11B) \cdots Br(2)#2	0,89	2,75	3,634	176,1
N(11)–H(11C) \cdots Br(5)	0,89	2,90	3,783	172,9
N(12)–H(12B) \cdots Br(6)	0,89	2,76	3,647	177,7
N(12)–H(12C) \cdots Br(2)#2	0,89	2,78	3,666	178,9
N(13)–H(13A) \cdots Br(3)	0,89	2,72	3,549	155,0
N(13)–H(13B) \cdots Br(6)	0,89	2,71	3,523	152,0
N(15)–H(15C) \cdots Br(1)#3	0,89	2,79	3,583	148,4
N(17)–H(17A) \cdots Br(3)#3	0,89	2,78	3,547	145,5
N(17)–H(17B) \cdots Br(4)#4	0,89	2,86	3,554	136,2

7.4 Produkte der Reaktionen von Uranhalogeniden mit Ammoniak -

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass UCl_4 mit LiNH_2 in flüssigem Ammoniak reagiert und die Verbindung **14** mit dem amidverbrückten Kation $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]^{5+}$ bildet. Es ist daher anzunehmen, dass auf diese Weise weitere Uran-Amid-Komplexe zugänglich sind, möglicherweise auch über die in situ-Synthese von Amidien mit elementaren Alkalimetallen. Die Ergebnisse quantenmechanischer Berechnungen legen nahe, dass es sich bei der Verbindung **14** um einen molekularen Magneten handelt, bei dem sich vier ungepaarte Elektronen auf zwei Urankationen verteilen. Das magnetische Verhalten konnte indessen noch nicht ausgewertet werden. Die Synthese von verbrückten mehrkernigen Urankomplexen in flüssigem Ammoniak stellt jedoch eine vielversprechende Methode dar, um weitere Substanzen mit interessanten magnetischen Eigenschaften herzustellen.

Um die Zusammensetzung und Struktur von $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2)]\text{Br}_6 \cdot 18\text{NH}_3$ vollständig aufzuklären, muss die Synthese wiederholt werden. Sollte es sich bei Verbindung **15** tatsächlich um $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-NH})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-NH})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2)]\text{Br}_6 \cdot 18\text{NH}_3$ oder $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2)]$ handeln, wären Uranbromide der Einstieg zur Niedertemperatursynthese von Urannitriden.

Die Untersuchung der Reaktionen von Uran- und Uranylhalogeniden in verschiedenen Oxidationsstufen mit flüssigem Ammoniak sind daher derzeit Ziel intensiver Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe.

8 Aufbau eines Tensieudiometers

8.1 Einführung

Bei Reaktionen von Verbindungen mit flüssigem Ammoniak erhält man in der Regel Produkte, welche einen engen Stabilitätsbereich aufweisen. Den größten limitierenden Faktor stellt hierbei sicher die Temperatur dar – es ist beispielsweise nur selten möglich, Ammoniakate weit über den Siedepunkt von flüssigem Ammoniak zu erwärmen, ohne dass diese sich spontan zersetzen. Die Temperatur ist allerdings nicht die einzige Größe, die in Betracht gezogen werden muss: eine wichtige Rolle spielt auch der Druck, sowohl der Ammoniakpartialdruck über Ammoniakaten und anderen ammoniakhaltigen Verbindungen als auch der Absolutdruck. Im Allgemeinen können nur Ammoniakate untersucht werden, die auch bei Normaldruck stabil sind. Allerdings zersetzen sich auch anderweitig stabile Ammoniakate bei zu niedrigem Ammoniakpartialdruck der Umgebung. Dem lässt sich durch das Abkühlen auf tiefe Temperaturen entgegenwirken. Dennoch sind meist nur die stabilsten Ammoniakatspezies bekannt. Um eine Aussage über andere mögliche Zusammensetzungen machen zu können, sind spezielle Techniken und Gerätschaften notwendig [23, 24].

Die ersten Untersuchungen hierzu beziehen sich auf die Messung des Drucks, der sich über bestimmten Verbindungen aufbaut. Diese Messungen wurden mit dem Tensiometer durchgeführt, ein Gerät, wie es beispielsweise heutzutage immer noch zur genauen Bestimmung des Blutdrucks verwendet wird (Quecksilbermanometer). In seiner einfachsten Form ist das Tensiometer eine Quecksilbersäule, die mit dem zu untersuchenden System verbunden ist und an deren Stand der Druck abgelesen werden kann. Für eine Bestimmung der freiwerdenden Stoffmenge ist jedoch nicht nur die Ermittlung des Drucks, sondern auch des Volumens des Gases nötig

Beim Eudiometer handelt es sich um ein Gerät zur Volumenbestimmung freigewordener Gase. Im einfachsten Fall ist dieses als graduiertes Glasgefäß ausgeführt, welches mit einer chemisch inerten Sperrflüssigkeit gefüllt ist, in der sich das zu untersuchende Gas möglichst nicht löst (Paraffin, Quecksilber). Das Volumen des freigewordenen Gases kann dann anhand der Graduierung des Glasgefäßes abgelesen werden. Der Hofmann'sche Zersetzungsapparat beispielsweise verfügt über zwei Eudiometer, um das Verhältnis der Gasvolumina zu demonstrieren, die bei der Elektrolyse von Wasser freiwerden [172]. Für die genaue

Bestimmung der Stoffmenge fehlt beim Eudiometer allerdings die Kenntnis über den Druck, unter dem die Gase stehen.

G. F. Hüttig schließlich konstruierte einen „Apparat zur gleichzeitigen Druck- und Raummessung von Gasen“, das Tensieudiometer [24]. Der Schlüssel zur Konstruktion eines Tensieudiometers ist die genaue Kenntnis des inneren Volumens der Apparatur. Wichtig ist nicht nur das Gesamtvolumen sondern auch die Teilvolumina, in die die Apparatur unterteilt werden kann. Dazu zählt auch das Volumen von Rührfisch und Substanz [23, 25, 26].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Konstruktion eines funktionstüchtigen Tensieudiometers nach Hüttig mit moderner Thermostatisierung, Druck- und Temperaturüberwachung angestrebt. Eine ausführliche Beschreibung der Arbeitsweisen im Umgang mit dem Tensieudiometer findet sich im Kapitel „Allgemeine Arbeitstechniken“, Abschnitt 2.2.4. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Volumenbestimmung sowie erste Messungen diskutiert.

8.2 Volumenbestimmung

Wie bereits erwähnt ist die Kenntnis des inneren Volumens der Apparatur von entscheidender Bedeutung für die Qualität der Messergebnisse. Um dieses zu bestimmen sind mehrere Methoden denkbar/möglich.

Für eine gravimetrische Volumenbestimmung wird die Apparatur mit einer Substanz befüllt, deren Dichte bekannt ist. Aus der Differenz des Gewichtes vor und nach dem Befüllen kann das Volumen berechnet werden. Am einfachsten lässt sich dies mit einem Gas bekannter Dichte durchführen, beispielsweise Argon. Aufgrund der geringen Gewichts Differenz ist hierbei nicht mit einem allzu genauen Ergebnis zu rechnen, es ist allenfalls für eine grobe Abschätzung geeignet. Idealerweise wird eine gravimetrische Volumenbestimmung mit einem Medium möglichst hoher Dichte durchgeführt. Aus diesem Grund bietet sich Quecksilber an. Dies ist jedoch in manchen Fällen nicht durchführbar, beispielsweise wenn durch große Volumina enorme Mengen Quecksilber nötig sind, oder es nicht sichergestellt werden kann, dass eine Apparatur der großen Gewichtsbelastung standhält. Demineralisiertes Wasser stellt einen Kompromiss dar. Es ist leicht verfügbar und einfach in der Handhabung, seine Dichte ist allerdings bei weitem nicht so hoch wie die des Quecksilbers. Zudem ist der Wärmeausdehnungskoeffizient des Wassers höher als beim Quecksilber. Ein weiteres Problem bei der Verwendung von Wasser sind die darin gelösten Gase, die die Dichte

verändern und beim Entweichen innerhalb der Apparatur zu störender Blasenbildung führen. Deshalb empfiehlt es sich, das verwendete Wasser vor Benutzung im Ultraschallbad etwa eine Stunde zu entgasen [173]. Um zu vermeiden dass, sich die Temperatur des Wassers beim Auffüllen der zu vermessenden Apparatur stark ändert, ist es ratsam, Wasser bei Zimmertemperatur zu verwenden. Um schwierig zu befüllende Volumina vollständig von Luftblasen zu befreien sind oft Kanülen und sehr dünne flexible Plastikschläuche nötig. In jedem Fall sind solche Volumenbestimmungen mehrfach durchzuführen, um etwaige Fehler auszugleichen.

Manche Teilvolumina sind allerdings nicht über das Befüllen mit Flüssigkeiten zu bestimmen, in diesem Fall das Volumen des zentralen Bauteils an dem die Drucksensoren angeschlossen sind (Teilvolumen 2, Abbildung 13). Der Rauminhalt dieses Anlagenteils kann dann über die Expansion eines Gases bestimmt werden. Dazu wird ein direkt angrenzender Teil bekannten Volumens mit Gas eines gekannten Drucks befüllt und dieses in den Teil expandiert, dessen Volumen gesucht wird, oder umgekehrt. Wird nach der Expansion der Druck gemessen, so lässt sich über das ideale Gasgesetz das Gesamtvolumen berechnen (siehe Gleichungen (4) bis (6)). Auch diese Methode muss mehrfach durchgeführt werden um statistisch repräsentative Werte zu erhalten. Als Gase für die Expansion bieten sich Edelgase wie Helium oder Argon an, die in ihren Eigenschaften denen eines idealen Gases am nächsten kommen.

$$pV = nRT = \text{const.} \quad (4)$$

$$p_1 V_1 = p_2 (V_1 + V_2) \quad (5)$$

$$V_2 = V_1 (p_2 - p_1) / p_2 \quad (6)$$

p = Druck in mBar, V = Volumen in mL, n = Stoffmenge in mmol, R = Allgemeine Gaskonstante in $J/(\text{mol} \cdot \text{K})$,
 T = Temperatur in K.

Sowohl die gravimetrische Methode als auch die Expansion von Gasen aus bekannten Volumina ist im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden. Dabei zeigte sich, dass die gravimetrische Volumenbestimmung Werte mit geringeren Fehlern liefert (siehe Tabelle 38). Im Folgenden sind daher soweit möglich diese Werte für Berechnungen herangezogen worden.

Tabelle 38: Volumenbestimmung einzelner Anlagenteile des Tensieudimeters. Angaben der Volumina in mL bei 24 °C, Standardabweichung in Klammern. Benennung der Teilvolumina bezieht sich auf Abbildung 13.

Teilvolumen	Wasser	Argon	Helium
1	4394(1)	-	-
A	10,28(2)	-	-
E	11,04(4)	-	-
6	242,67(7)	-	-
E'	10,06(4)	-	-
6'	30,17(5)	-	-
4C	57,88(7)	58(3)	58,7(1)
2	-	89,6(2)	-
1A	4405(2)	4341(87)	4359(49)
E6	253,7(1)	249(8)	254(3)
E'6'	40,2(1)	-	40,19(5)

8.3 Erprobung des Tensieudimeters

8.3.1 Isotherme Messungen

Um die Funktion des Tensieudimeters zu überprüfen, wurden einige Analysen an literaturbekannten Verbindungen vorgenommen, die relativ schnell herzustellen sind und bereits mit dem Tensieudimeter charakterisiert wurden. Ausgewählt wurden die Ammoniakate von NH_4Cl und NH_4I , deren Ammoniakate bereits mit tensieudimetrischen Messungen untersucht wurden [77, 174, 175].

8.3.1.1 Analyse des Ammoniakats von Ammoniumchlorid

In den ausgeheizten Probenkolben 4C des Tensieudimeters wurden 175 mg (3,3 mmol) Ammoniumchlorid eingewogen. Eine Abschätzung des Volumens von Substanz und Rührfisch wurde nicht vorgenommen, da die Bestimmung der Stoffmenge des Ammoniaks ausschließlich über das entnommene Gasvolumen durchgeführt wurde. Über den Kolben 1A wurde ein 30,4-facher Überschuss an Ammoniak abgemessen und auf das Ammoniumchlorid aufkondensiert. Nach drei Tagen Reaktionszeit bei -55 °C wurde mit dem isothermen Abbau begonnen. In Abbildung 137 ist eine graphische Auftragung der Ergebnisse dargestellt. Zu Beginn der Messung entspricht der Druck in etwa dem Ammoniakdampfdruck bei der

gegebenen Temperatur. Sobald die Lösung im Probenkolben durch Ammoniakentnahme so weit einreduziert ist, dass nur noch das Ammoniakat zurückbleibt, erkennt man ein Sinken des Drucks auf den Gleichgewichtsdampfdruck des Ammoniakats am Fuße der Stufe. Erst wenn auch dieses abgebaut ist, sinkt der Druck weiter. Nicholls berichtet für Ammoniumchlorid von einem Ammoniakat mit einem $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ Verhältnis von 3 [77]. Dieses nicht zufriedenstellend reproduziert werden, $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ Verhältnis beträgt etwa 4,5. Die Messwerte dieser Messung befinden sich in Tabelle 69 im Abschnitt 12.2.1. Die Messung wurde deshalb nach dem Erwärmen und Evakuieren des Probenkolbens mit derselben Ammoniumchloridprobe und einem 6,2-fachen Ammoniaküberschuss wiederholt. Dabei wurde statt Gasmaus 6 die kleinere Gasmaus 6' verwendet, um mehr Datenpunkte für den Abbauvorgang zu sammeln. Diese Messung ist in Abbildung 138 dargestellt. Hier konnte das $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ Verhältnis aus der Literatur konnte bestätigt werden. Die Messwerte befinden sich in Tabelle 70 im Abschnitt 12.2.1.

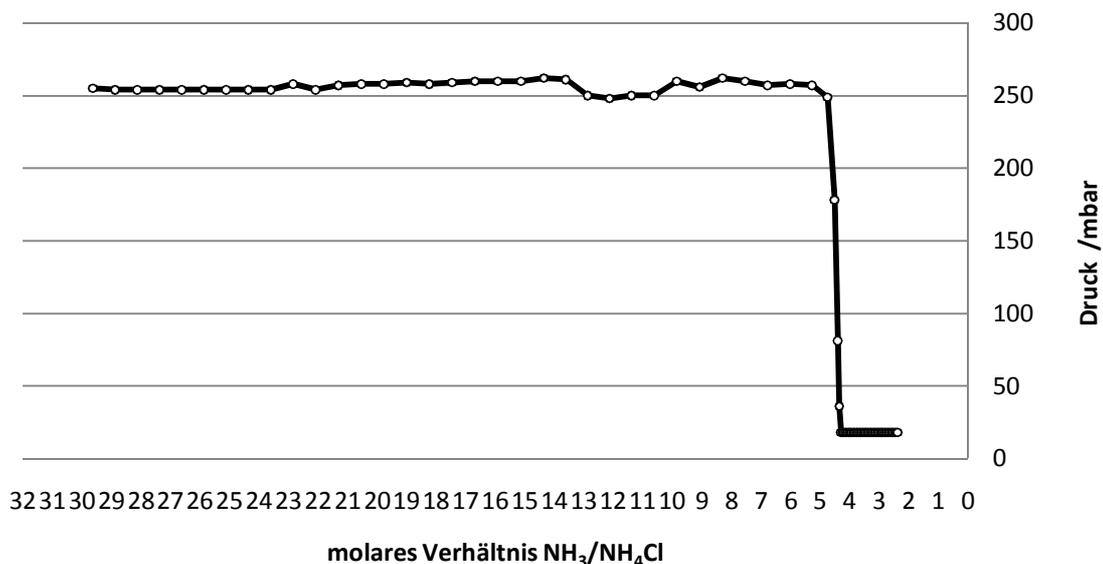


Abbildung 137: Graphische Auftragung der Analyse des Ammoniakats von NH_4Cl bei -55°C . Gasentnahme erfolgte mit Gasmaus 6. Der Größtfehler für die einzelnen Messwerte des molaren Verhältnisses beträgt 0,25 %, derjenige für den Druck 5,6 mbar.

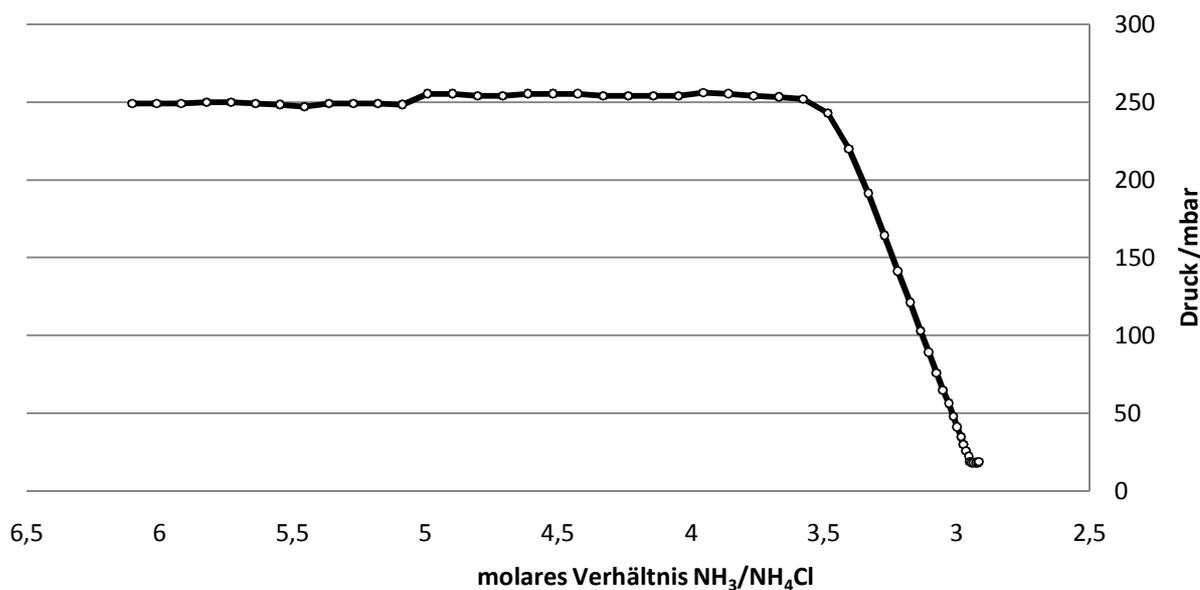


Abbildung 138: Graphische Auftragung der Analyse des Ammoniakats von NH_4Cl bei -55 °C . Gasentnahme erfolgte mit Gasmaus 6'. Der Größtfehler für die einzelnen Messwerte des molaren Verhältnisses beträgt 0,26 %, derjenige für den Druck 5,6 mbar.

8.3.1.2 Analyse der Ammoniakate von Ammoniumiodid

Weiters wurde eine analoge Reaktion mit 145 mg Ammoniumiodid und einem 89-fachen Ammoniaküberschuss bei -36 °C durchgeführt. Das Ammoniumiodid bildet laut Nicholls mehrere Ammoniakate mit der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{I}\cdot 6\text{NH}_3$, $\text{NH}_4\text{I}\cdot 4\text{NH}_3$, $\text{NH}_4\text{I}\cdot 3\text{NH}_3$, $\text{NH}_4\text{I}\cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{NH}_4\text{I}\cdot \text{NH}_3$ [77]. Abbildung 139 zeigt die graphische Darstellung der Messung für die Ammoniakate des Ammoniumiodids. Der relevante Bereich ist in Abbildung 140 vergrößert dargestellt. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgte bei dieser Messung zum Teil erst im Verlauf vieler Stunden, die Plateaus der Ammoniakate $\text{NH}_4\text{I}\cdot 6\text{NH}_3$ und $\text{NH}_4\text{I}\cdot 4\text{NH}_3$ sind aber dennoch erkennbar. Da bei niedrigen Drücken pro Zyklus nur noch sehr wenig Ammoniak entnommen wird, wären für den vollständigen Abbau der Ammoniakate des Ammoniumiodids noch mehrere Monate Messzeit notwendig gewesen. Daher wurde die Messung nach mehr als 400 Datenpunkten abgebrochen. Die Messwerte befinden sich in der Tabelle 71 im Abschnitt 12.2.2.

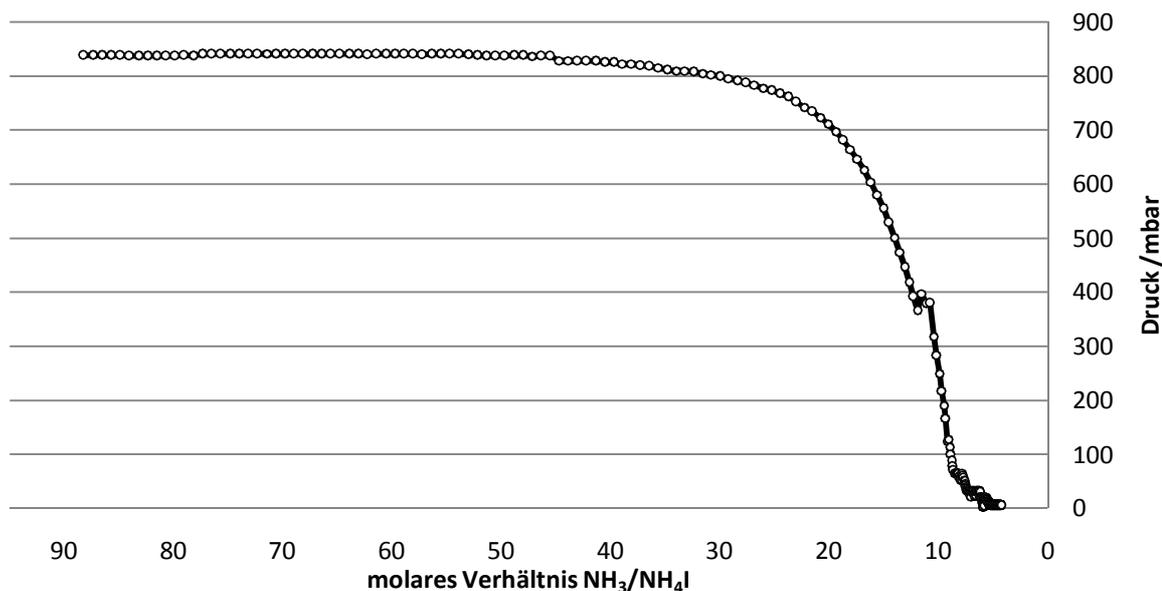


Abbildung 139: Graphische Auftragung der Analyse des Ammoniakats von NH₄I bei -36 °C. Gasentnahme erfolgte mit Gasmaus 6'. Der Größtfehler für die einzelnen Messwerte des molaren Verhältnisses beträgt 0,16 %, derjenige für den Druck 5,6 mbar.

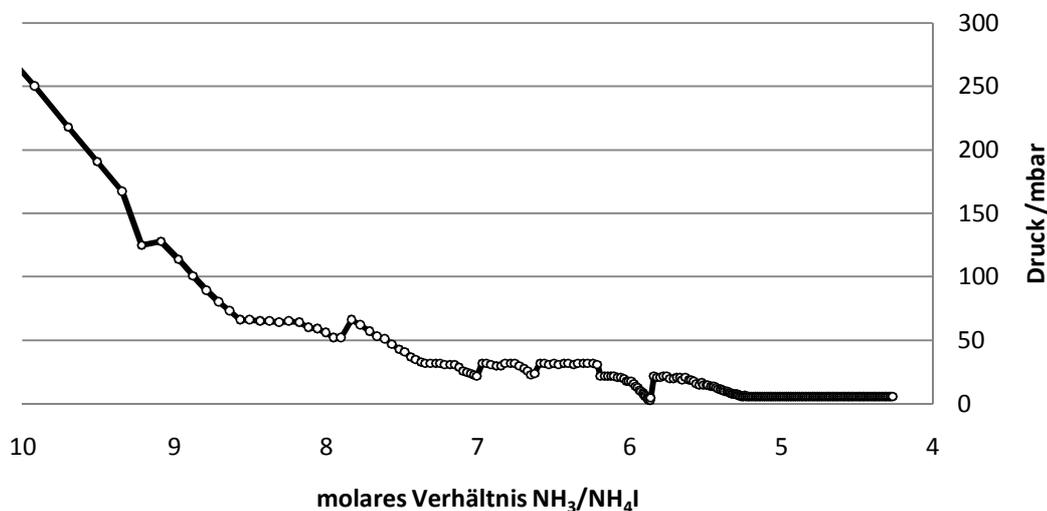


Abbildung 140: Ausschnitt aus Abbildung 139.

8.3.1.3 Bestimmung des Stabilitätsbereichs von [UF₄(NH₃)₄] \cdot NH₃

Die Verbindung [UF₄(NH₃)₄] \cdot NH₃ verliert bereits knapp oberhalb von -30 °C ein Äquivalent Kristallammoniak [50]. Eine thermogravimetrische Messung mit gleichzeitiger Differentialthermoanalyse zeigte, dass das resultierende grüne Pulver aus dem Amminkomplex UF₄(NH₃)₄ besteht, der bei Zimmertemperatur stabil ist. Bei 147 °C wird ein

Äquivalent Ammoniak abgespalten, zwei weitere Äquivalente zwischen 210 und 325 °C, und das vierte Äquivalent bei 400 °C. Es bleibt reines UF₄ zurück [50]. Der Zersetzungspunkt der Verbindung [UF₄(NH₃)₄]·NH₃, bei der das Kristallammoniak entweicht, ist allerdings noch nicht bekannt. Um daher die genaue Zersetzungstemperatur des Ammoniakats [UF₄(NH₃)₄]·NH₃ zu bestimmen, wurden 307,3 mg UF₄ (1,02 mmol) mit 186,9 mmol, Ammoniak versetzt und für 3 Tage bei -36 °C zur Reaktion gebracht. Eine Abschätzung des Volumens von Substanz und Rührfisch ist hier nicht notwendig, da lediglich die Entwicklung des Druckanstiegs beobachtet wurde. Die Temperatur wurde in Schritten von einem Grad erhöht. Beim Erreichen eines konstanten Drucks wurde dieser notiert und die Temperatur erneut erhöht. Der Druck in der Apparatur steigt so lange an bis kein Ammoniak mehr aus dem Feststoff austritt. Aus der Auftragung des Drucks gegen die Temperatur lässt sich ablesen, dass der Verlust des Kristallammoniaks bei 5 °C abgeschlossen ist

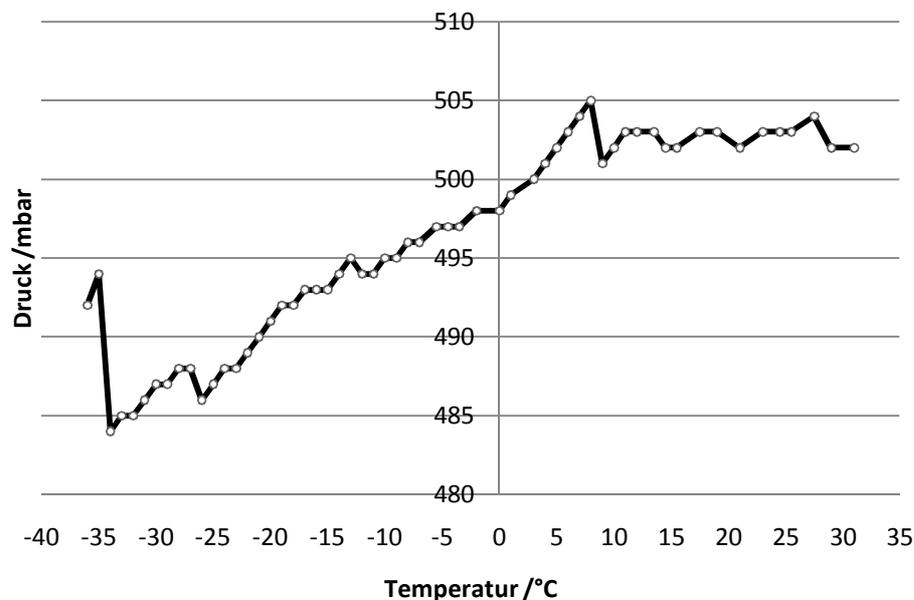


Abbildung 141: Isochorer Abbau der Verbindung [UF₄(NH₃)₃]·NH₃. Der Größtfehler für die Temperatur beträgt 0,25 °C, derjenige für den Druck 5,6 mbar.

8.4 Fehlerdiskussion

Herkömmlich kalibrierte Flüssigkeitsthermometer sind für das Eintauchen des kompletten Flüssigkeitsfadens in das Medium bestimmt, dessen Temperatur gemessen werden soll. Ragt der Flüssigkeitsfaden über das Medium hinaus, verfälscht dies das Messergebnis durch thermische Ausdehnung oder Kontraktion. Für die Korrektur dieses Fehlers verwendet man die sogenannte Fadenkorrektur (Gleichung (7)) [176].

$$\Delta T = n\gamma(\vartheta_a - \vartheta_f) \quad (7)$$

Gleichung 3: Fadenkorrektur für Flüssigkeitsthermometer, mit n = Anzahl der aus dem Medium herausragenden Grad-Teilstriche, γ = Ausdehnungskoeffizient (Glas und Flüssigkeit), ϑ_a = abgelesene Temperatur, ϑ_f = mittlere Fadentemperatur

Für die Materialkonstante γ setzt man für Thermometer mit nichtmetallischen Flüssigkeiten als Durchschnittswert $0,0013 \text{ grad}^{-1}$ aus Kohlrausch [177]. Die Fehler der Druckmessgeräte sind bereits im Abschnitt 2.2.4.2 diskutiert worden.

Um einen Größtfehler für die einzelnen Messungen angeben zu können, wurde dieser mittels des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes berechnet (Gleichung (8)).

$$\Delta y = \frac{\delta y}{\delta x_1} \cdot x_1 + \frac{\delta y}{\delta x_2} \cdot x_2 + \dots \Rightarrow u_y = \sqrt{\left(\frac{\delta y}{\delta x_1} \cdot u_1\right)^2 + \left(\frac{\delta y}{\delta x_2} \cdot u_2\right)^2 + \dots} \quad (8)$$

Es gibt auch Fehlerquellen apparativer Art, die es zu vermeiden gilt. Beispielsweise absorbieren Kleinflanschdichtungen zum Teil erhebliche Mengen Ammoniak, so dass nach einer Messung die Anlage so lange evakuiert werden sollte, bis sie statisches Vakuum hält.

Desweiteren muss die Art der Messung für jede Substanz angepasst werden. So muss die richtige Substanz- und Ammoniakmenge gewählt werden, damit die Messung brauchbare Ergebnisse liefert. Genauso muss das Volumen der Gasmaus zur Entnahme für die entstehende Gasmenge passend sein: Ist das Volumen der Gasmaus zu klein, dauert eine Messung extrem lange, ist es zu groß, sind eventuell die Abbaustufen in der Auftragung nicht gut aufgelöst.

8.5 Zusammenfassung und Diskussion der tensieudiometrischen Untersuchungen

Das Tensieudiometer stellt ein taugliches Werkzeug zur Synthese und Charakterisierung von Ammoniakaten bei tiefen Temperaturen dar. Herkömmliche Analysemethoden, wie Thermogravimetrie, Differentialthermoanalyse oder dynamische Differenzkalorimetrie, welche zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Substanzen dienen, sind für Ammoniakate nicht einsetzbar. Im Normalfall sind diese Geräte nur für Messungen ab Zimmertemperatur ausgelegt, so dass sich die meisten Ammoniakate bereits vor Beginn der

Messungen zersetzen würden. Auch für die Synthese von Ammoniakaten sind solche Geräte aufgrund fehlender Kühlung und unzureichender Beständigkeit gegen flüssiges Ammoniak nicht geeignet. Für die genaue Charakterisierung von Ammoniakaten ist ein Tensieudiometer also unverzichtbar. Die durchgeführten Testmessungen haben gezeigt, dass sich Werte aus der Literatur mit guter Genauigkeit reproduzieren lassen.

Für eine Neukonstruktion des hier vorgestellten Geräts werden allerdings folgende Vorschläge gemacht: Hochvakuumhähne haben sich zwar als tauglicher erwiesen, doch jedoch haben sich Durchgangshähne für die Volumenbestimmung als unpraktisch erwiesen, da sie ein abgeschlossenes Innenvolumen enthalten, das nicht separat evakuieren kann. Eckhähne sind hier besser geeignet.

Die Bestimmung einer Dampfdruckkurve mit dem Tensieudiometer kann zeitlich sehr aufwendig sein, da die Einstellung eines Gleichgewichtsdampfdrucks Stunden bis Tage dauert. Daher wäre es sinnvoll, die Apparatur so weit zu automatisieren, dass nach der Initiierung des Versuchs die Expansionszyklen nicht mehr die ständige Anwesenheit eines Experimentators erforderlich ist.

Um einen automatischen Betrieb zu ermöglichen, müssen am Tensieudiometer die Vakuumhähne E/E' und der Hahn von der Gasmaus zur Vakuumlinie durch Magnetventile ersetzt werden. Die Temperatur- und Druckerfassung erfolgt bereits über eine Schnittstelle zum PC. Nach einer Anpassung des Auswerteprogramms kann die Anlage über die elektronisch angesteuerten Magnetventile selbsttätig Ammoniak aus der Gasmaus abpumpen und aus der Anlage in diese expandieren lassen, sobald der Druck für einen gegebenen Messpunkt konstant ist. Dies würde auch eine deutliche Zeitersparnis bedeuten, da rund um die Uhr Messpunkte aufgenommen werden können.

9 Diskussion über die Wasserstoffbrückenbindungsstärke aller vorgestellten Verbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen von Hydraten und Aquakomplexen sind wesentlich ausführlicher beschrieben als diejenigen von Ammoniakaten und Amminkomplexen [21]. Dabei können im System flüssiges Ammoniak mit $N-H\cdots F$, $N-H\cdots N$, $N-H\cdots Cl$ und $N-H\cdots Br$, um nur einige Beispiele zu nennen, eine Vielzahl unterschiedlicher Wasserstoffbrückenbindungstypen beobachtet werden. Im Folgenden werden daher die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen aller bisher diskutierten Verbindungen verglichen.

In der Abbildung 142 ist eine Auftragung aller im Rahmen dieser Arbeit anhand von Kristallstrukturen ermittelten Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt. Die Verkürzung des Abstands zwischen Wasserstoffatom und Akzeptoratom relativ zur Summe der Van-der-Waals-Radien ist über der Abweichung des Winkels $\angle DHA$ von den idealen 180° aufgetragen.

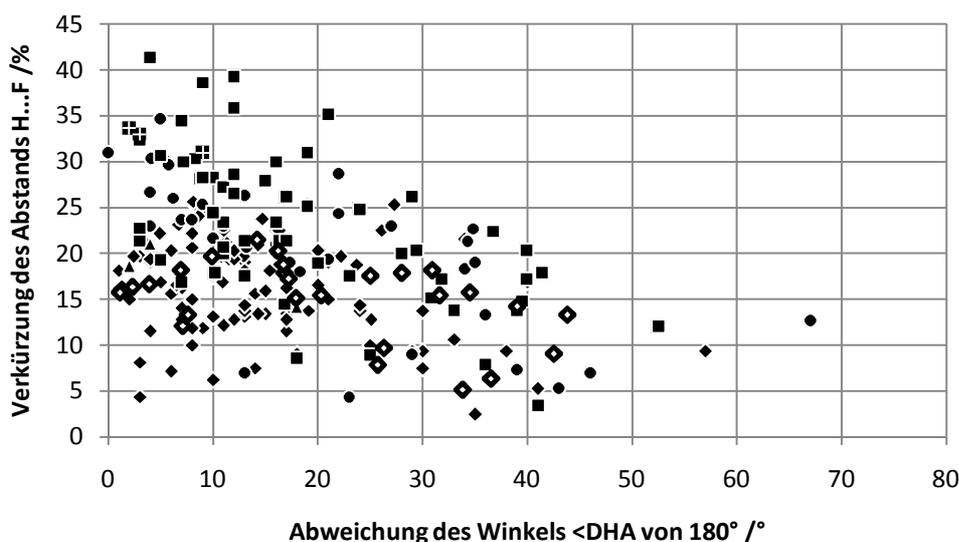


Abbildung 142: Auftragung der Verkürzung des $H\cdots A$ -Abstandes über die Abweichung des Winkels $N-H\cdots A$ von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen aller in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen. $N-H\cdots Cl$ -Wasserstoffbrückenbindungen sind als Rauten dargestellt, $N-H\cdots N$ -Wasserstoffbrückenbindungen als Kreise, $N-H\cdots F$ -Wasserstoffbrückenbindungen als Quadrate, $N-H\cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen als Dreiecke und $O-H\cdots N$ -Wasserstoffbrückenbindungen als durchkreuzte Quadrate. Der Größtfehler kann mit 4,3 % beziehungsweise 9° angegeben werden.

In dieser Auftragung sind sehr starke Wasserstoffbrückenbindungen bei geringer Abweichung des Bindungswinkels von 180° und bei kurzen $H\cdots A$ -Abständen zu finden, also

im Graphen oben links. Schwache Bindungen mit hoher Abweichung von der Linearität und langem H...A-Abstand finden sich dagegen unten rechts. Die übrigen Bindungen, also schwache und mittelstarke, liegen unterhalb dieser Diagonale. Auffällig ist außerdem, dass kaum Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden, deren Abweichung des Winkels $\angle DHA$ größer als 40° ist. Dieser Zusammenhang ist unabhängig vom Akzeptoratom.

Die stärksten hier beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen sind N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen. Zwar existieren auch hier relativ schwache Bindungen, es fällt aber doch auf, dass die besonders starken Bindungen Wasserstoffbrückenbindungen zu Fluoridionen sind. Abbildung 143 Dies lässt sich leicht durch die negative Ladung und große Härte des Fluoridions erklären. Im arithmetischen Mittel schlägt sich das für die Verkürzung der Bindungen mit durchschnittlich 22,7 % nieder, dem größten Wert für N-H...A-Wasserstoffbrückenbindungen

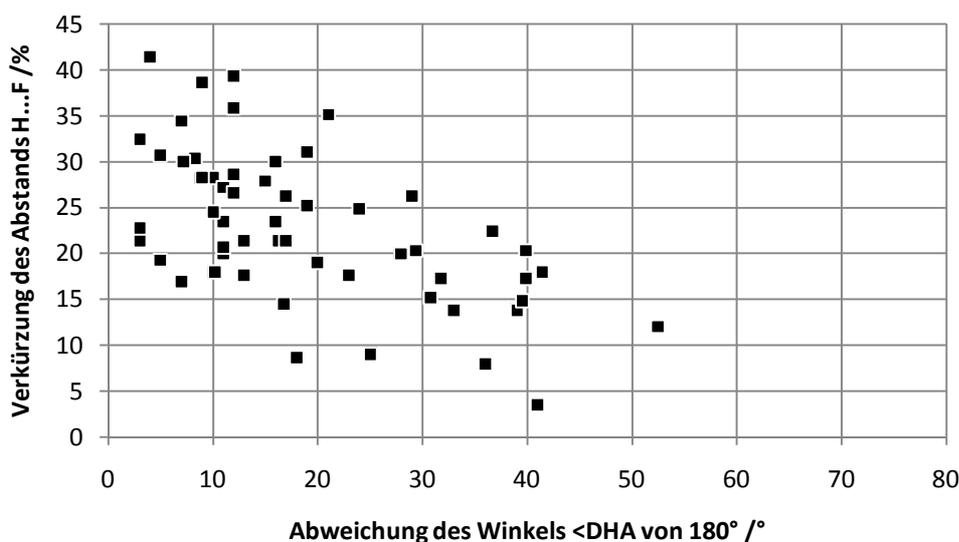


Abbildung 143: Auftragung der Verkürzung des H...F-Abstandes über die Abweichung des Winkels N-H...F von 180° für alle N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen. Der Größtfehler kann mit 4,3 % beziehungsweise 9° angegeben werden.

Die Stärke der N-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen ist zwischen der der Fluorid- und der Chloridionen einzuordnen, siehe Abbildung 144. Der kürzeste beobachtete Abstand ist 34,7 % kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien und der Mittelwert der Verkürzung über alle beobachteten N-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen ist mit 20,7 % nur geringfügig niedriger als bei den N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen. An den kürzesten N-H...N-Bindungen sind ebenfalls geladene Teilchen beteiligt, hierbei sind die Stickstoff-Donoratome

Teil von Ammoniumionen, wodurch die Wasserstoffatome deutlich azider sind als im Ammoniakmolekül. Dennoch ist es bemerkenswert, dass im Durchschnitt die N–H···N-Bindungen stärker sind als die N–H···Cl-Bindungen.

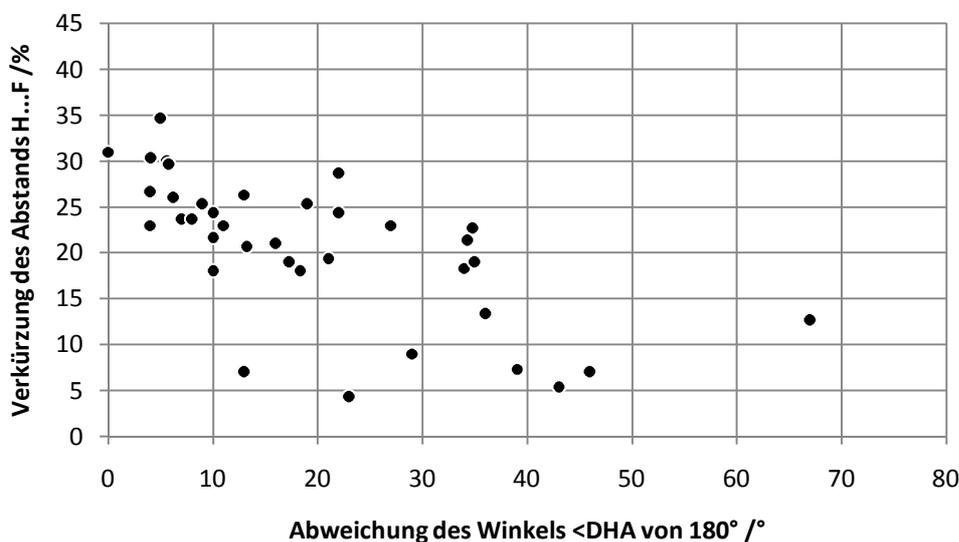


Abbildung 144: Auftragung der Verkürzung des H···N-Abstandes über die Abweichung des Winkels N–H···N von 180° für alle N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen. Der Größtfehler kann mit 2,6 % beziehungsweise 5° angegeben werden.

Betrachtet man dagegen die Wasserstoffbrückenbindungen, an denen Chloridionen beteiligt sind, fällt auf dass die Bindungen hier deutlich schwächer sind (Abbildung 145). Keine der Bindungen dieses Typs weist eine stärkere Verkürzung des H···A-Bindungsabstands als 25,6 % auf. Im Gegensatz zum Fluoridion, das dieselbe Ladung trägt, ist das Chloridion wesentlich weicher, und dies spiegelt sich deutlich in der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen wider. So beträgt der Mittelwert der Verkürzung der Bindungslängen hier lediglich 16,2 %.

In der graphischen Auftragung der Stärke der N–H···Br-Wasserstoffbrückenbindungen zeigt sich, dass sich der Trend zu schwächerer Wasserstoffbrückenbindung mit steigender Periode fortsetzt (Abbildung 146). Die maximale Verkürzung beträgt hier noch 21,5 %, der Mittelwert der Verkürzung sogar nur 15 %. Dies lässt sich durch einen im Vergleich mit dem Chloridion noch weichen Charakter des Bromidions erklären.

Für N–H···O- und O–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen lässt sich keine statistisch fundierte Aussage treffen, da diese nur in einer einzigen Verbindung mit jeweils drei Exemplaren beobachtet wurden. Bei den Donoratomen der O–H···N-

Wasserstoffbrückenbindungen handelt es sich um die Sauerstoffatome der verbrückenden Hydroxidoliganden des $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]$ -Sechsrings der Verbindung **4**. Aufgrund der Koordination an die Berylliumkationen sind die Hydroxidoliganden deutlich azider, was in vergleichsweise starken Wasserstoffbrückenbindungen resultiert.

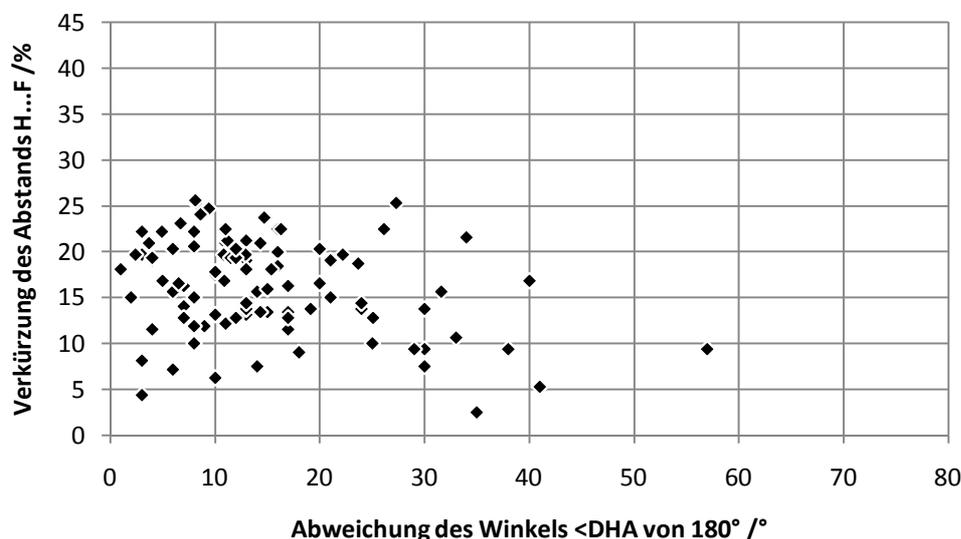


Abbildung 145: Auftragung der Verkürzung des $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Abstandes über die Abweichung des Winkels $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ von 180° für alle $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrückenbindungen der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen. Der Größtfehler kann mit 3,4 % beziehungsweise 9° angegeben werden.

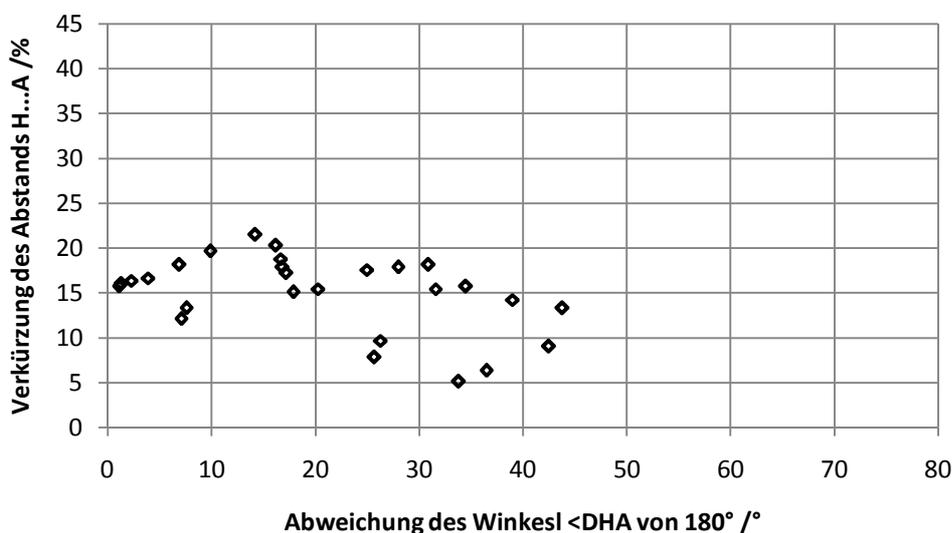


Abbildung 146: Auftragung der Verkürzung des $\text{H}\cdots\text{Br}$ -Abstandes über die Abweichung des Winkels $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}$ von 180° für alle $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}$ -Wasserstoffbrückenbindungen der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen. Eine Fehlerabschätzung kann in diesem Fall nicht angestellt werden, da alle Wasserstoffatompositionen mit Hilfe eines Reitermodells lokalisiert wurden.

So liegt die Verkürzung des H··N-Abstandes zwischen 31 und 33,7 %, und die Abweichung des Winkels \angle OHN von 180° lediglich bei 2 bis 9°. Die Stärke der N–H··O-Wasserstoffbrücken ist dagegen mit einer Verkürzung der Bindung nur mittelmäßig, vermutlich weil die negative Ladung der Hydroxidoliganden, an die die Wasserstoffatome der Amminliganden binden, zum Teil über dative Bindungen an die Berylliumkationen weitergegeben werden

10 Allgemeine Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass Berylliumfluorid und Berylliumchlorid mit flüssigem Ammoniak reagieren. Die Verbindungen $[\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Cl}_4 \cdot 17\text{NH}_3$, $(\text{N}_2\text{H}_7)[\text{BeF}_3(\text{NH}_3)]$ und $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot 7\text{NH}_3$ wurden mit Röntgenbeugung am Pulver und Einkristall, sowie mit Infrarot- Raman- und Kernspinresonanzspektroskopie untersucht. Die Entstehung der Verbindung $(\text{N}_2\text{H}_7)[\text{BeF}_3(\text{NH}_3)]$ zeigt außerdem, dass sich Berylliumhalogenide als Fluoridakzeptoren im Lösungsmittel flüssiges Ammoniak eignen. Die Untersuchungen zur Fluoridionenakzeptorfähigkeit von Beryllium hat somit zu einer reichhaltigen allgemeinen Berylliumchemie in flüssigem Ammoniak geführt.

Die Ammoniakate $[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{NH}_3$ und $[\text{BF}_3(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{NH}_3$ wurden mittels Röntgenbeugung am Einkristall untersucht, sie stellen vielversprechende Kandidaten für die Weiterführung des Fluoridionenakzeptorkonzepts in flüssigem Ammoniak dar. Fluoridionenakzeptoren wie AsF_5 und SbF_5 , welche sich in flüssigem Fluorwasserstoff bewährt hatten, zersetzten sich im Kontakt mit in flüssigem Ammoniak zersetzen sich unter Bildung orangefarbener Pulver [34]. Bei der Reaktion von $\text{Sr}(\text{HF})_3(\text{TaF}_6)_2$ mit flüssigem Ammoniak zeigte sich, dass das Hexafluoridotantallat im Gegensatz zu Reaktionen in flüssigem Fluorwasserstoff nicht stabil ist und ein Fluoridion verliert. Die Struktur der entstehenden Verbindung $[\text{TaF}_5(\text{NH}_3)_3]$ konnte am Einkristall aufgeklärt werden.

In vorangehenden Arbeiten konnten durch den Einsatz reaktiver Fluoride Verbindungen wie $(\text{N}_2\text{H}_7)(\text{NH}_4)_2[\text{UF}_7(\text{NH}_3)]$ [50] $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-NH}_3)\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{ZrF}_6$ oder $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-NH}_3)\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{HfF}_6$ [2, 107, 108] hergestellt werden. Hier werden nun die bislang unbekanntenen Verbindungen $\text{Cs}_3\text{F}_3(\text{NH}_3)_4$ und $(\text{NH}_4)\text{CsF}_2$ vorgestellt, welche aus Reaktionen von Cs_2CuF_6 und einer Substanz der nominellen Zusammensetzung „ CsKDyF_6 “ mit flüssigem Ammoniak entstanden sind. Diese Reaktionen demonstrieren mit der Bildung schwerlöslicher Fluoride eine Triebkraft der Reaktionen von reaktiven Fluoriden mit flüssigem Ammoniak. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte mittels Röntgenbeugung am Einkristall.

Die Ammoniakate *mer*- $[\text{FeF}_3(\text{NH}_3)_3]$ und $[\text{CeF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ waren Produkte von Löslichkeitsversuchen in flüssigem Ammoniak. Auch hier erfolgte die Charakterisierung mittels Röntgenbeugung am Einkristall. Wie bereits früher gezeigt werden konnte, kristallisieren die Ammoniakate der Verbindungen des UF_4 -Typs isotyp als $[\text{MF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$

($M = \text{Zr, Hf, U}$). Mit der Verbindung $[\text{CeF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ konnte ein weiteres Ammoniakat dieses Typs kristallisiert werden.

Die Synthese von Kupfer(I)- und Gold(I)-Fluoriden wird seit langer Zeit vergeblich versucht. Daher wurden die Verbindungen $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}] \cdot 4\text{NH}_3$ und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ synthetisiert, in denen die Metalle in der Oxidationsstufe +I vorliegen. Beide Verbindungen konnten mit Röntgenbeugung am Einkristall charakterisiert werden. In zukünftigen Experimenten sollen diese Verbindungen als Vorstufen für Kupfer(I)- und Gold(I)-Fluoride dienen.

Aus Uranhalogeniden in flüssigem Ammoniak wurden die beiden neuartigen Verbindungen $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_5 \cdot 7,5\text{NH}_3$ und $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2)]\text{Br}_6 \cdot 18\text{NH}_3$ hergestellt, die Charakterisierung erfolgte mit Röntgenbeugung am Einkristall.

Mit der Konstruktion eines Tensieudimeters wurde die Grundlage für umfassendere Charakterisierungen von Ammoniakaten geschaffen. Dies ist deshalb nötig, weil thermische Analysemethoden wie Thermogravimetrie, Differentialthermoanalyse oder dynamische Differenzkalorimetrie für Messungen ab Zimmertemperatur konzipiert sind. Dies bedeutet, dass Ammoniakate nicht unzersetzt in solche Messgeräte überführt werden können. Theoretisch wäre es möglich, Ammoniakate direkt in diesen Messgeräten herzustellen, im Normalfall sind diese jedoch weder für die Kühlung der Messzelle ausgelegt, noch gegen Ammoniak beständig. Das Tensieudimeter ist daher ein wertvolles Instrument für die Untersuchung des thermischen Verhaltens von Ammoniakaten und deren gezielter Synthese.

11 Literatur

- [1] E. C. Franklin, C. A. Kraus, *Am. Chem. J.* **1898**, 20, 820-853.
- [2] W. Meng, F. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3068-3074.
- [3] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie in drei Bänden*, 3 ed., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart **1975**.
- [4] H. L. Krauss, H. Stach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 366, 34-42.
- [5] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 ed., Walter de Gruyter, Berlin, New York **2007**.
- [6] H. W. Xiang, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2004**, 33, 1005-1011.
- [7] Farrer, R. L., Jr.; Barber, E. J. Enrichment Technology Division Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant; **1979**.
- [8] P. Hagenmüller, *Inorganic Solid Fluorides*, Academic Press, Inc., Orlando, San Diego, New York, London, Toronto, Montreal, Sydney, Tokyo **1985**.
- [9] R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, 20, 63-87.
- [10] W. Meng, Diplomarbeit, Technische Universität München, **2008**.
- [11] A. A. Opalovsky, V. E. Fedorov, T. D. Fedotova, *J. Therm. Anal.* **1979**, 2, 373-378.
- [12] T. Nakajima, B. Zemva, A. Tressaud, *Advanced Inorganic Fluorides*, first ed., Elsevier, Amsterdam-Lausanne-New York-Oxford-Shannon-Singapore-Tokyo **2000**.
- [13] J. Gordon, F. L. Holloway, *J. Ind. Eng. Chem.* **1960**, 52, 63-69.
- [14] W. Rossner, M. Ostertag, F. Jerman, Properties and Applications of Gadolinium Oxysulfide based Ceramic Scintillators, in *Physics and Chemistry of luminescent Materials*, Struck, C. W.; Mishra, K. C.; Di Bartolo, B., editors; The Electrochemical Society: Pennington, New Jersey, **1999**; Chapter 5, pp. 187-192.
- [15] Oxford Diffraction Ltd., CrysAlis CCD, Version 1.171.33.34d, **2009**.
- [16] Oxford Diffraction Ltd., CrysAlis RED, Version 1.171.33.34d, **2009**.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen: Göttingen (Germany), **1997**.
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen: Göttingen (Germany), **1997**.
- [19] A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **2009**, D65, 148-155.
- [20] K. Brandenburg, Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact GbRw: Bonn (Germany), Version 3.2h, **2012**.
- [21] G. Gilli, P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond*, 1 ed., Oxford University Press, Oxford, New York, **2009**.
- [22] STOE & CIE, WinXPOW, STOE & CIE: Darmstadt, Version 2.08, **2003**.
- [23] H. Lux, *Anorganisch-chemische Experimentierkunst*, 3. ed., Johann Ambrosius Barth, Leipzig **1970**.
- [24] G. F. Hüttig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1920**, 114, 161-173.
- [25] W. Biltz, W. Stollenwerk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1920**, 114, 174-202.
- [26] G. F. Hüttig, E. v. Schroeder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1922**, 121, 243-253.
- [27] *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents. Vol. 1: Principles and Techniques.*, 1 ed., Academic Press, New York, London **1966**.
- [28] H. Günzler, H. Heise, *IR-Spektroskopie*, 3. ed., Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim **1996**.

- [29] W. Brügel, *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*, IV. Auflage ed., Dr. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt **1969**.
- [30] H. Volkmann, *Handbuch der Infrarot-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim **1972**.
- [31] G. Kemmer, *Infrarotspektroskopie*, Frank'sche Verlagshandlung, Stuttgart **1969**.
- [32] H. Günzler, H. Böck, *IR-Spektroskopie, Taschentext 43/44*, Verlag Chemie, Weinheim **1975**.
- [33] P. Pyykkö, *Mol. Phys.* **2008**, *106*, 1965-1974.
- [34] F. Kraus, Persönliche Mitteilung, **2012**.
- [35] R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 403-425.
- [36] H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente*, Hirzel, Stuttgart **1999**.
- [37] C. Allègre, G. Manhès, É. Lewin, *Earth Planet. Sci. Lett.* **2001**, *185*, 49-69.
- [38] O. Kumberger, H. Schmidbaur, *Chem. Unserer Zeit* **1993**, *27*, 310-316.
- [39] Z. Wang, G. M. Farris, L. S. Newman, Y. Shou, L. A. Maier, H. N. Smith, B. L. Marrone, *Toxicology* **2001**, *165*, 27-38.
- [40] Z. Wang, P. S. White, M. Petrovic, O. L. Tatum, L. S. Newman, L. A. Maier, B. L. Marrone, *J. Immunol.* **1999**, *163*, 1647-1653.
- [41] B. L. Scott, T. M. McCleskey, A. Chaudhary, E. Hong-Geller, S. Gnanakaran, *Chem. Commun.* **2008**, 2837-2847.
- [42] C. Strupp, *Ann. Occup. Hyg.* **2010**, *55*, 30-42.
- [43] C. Strupp, *Ann. Occup. Hyg.* **2010**, *55*, 43-56.
- [44] F. Kraus, S. A. Baer, M. R. Buchner, A. J. Karttunen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2131-2142.
- [45] F. Kraus, S. A. Baer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 414-422.
- [46] *International Tables for Crystallography Volume C*, 3rd ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London **2004**.
- [47] A. J. Karttunen, Persönliche Mitteilung, **2008**.
- [48] F. Kraus, S. A. Baer, *Z. Naturforsch.* **2011**, *66b*, 868-870.
- [49] F. Kraus, S. A. Baer, M. B. Fichtl, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 441-447.
- [50] F. Kraus, S. A. Baer, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8269-8274.
- [51] D. F. Gaines, K. M. Coleson, D. F. Hillenbrand, *J. Magn. Res.* **1981**, *44*, 84-88.
- [52] R. A. Kovar, G. L. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5067-5072.
- [53] M. Schmidt, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 1294-1300.
- [54] A. I. Grigor'ev, V. A. Sipachev, A. V. Novoselova, *Russ. J. Anorg. Chem.* **1967**, *12*, 319-321.
- [55] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6 ed., John Wiley & Sons, Inc.; Hoboken, New Jersey **2009**.
- [56] K. H. Schmidt, A. Müller, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *19*, 41-97.
- [57] H. J. Berthold, W. Preibsch, E. Vonholdt, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1581-1583.
- [58] H. J. Berthold, E. Vonholdt, R. Wartchow, T. Vogt, *Z. Kristallogr.* **1993**, *203*, 199-214.
- [59] H. J. Berthold, E. Vonholdt, R. Wartchow, T. Vogt, *Z. Kristallogr.* **1992**, *200*, 225-235.
- [60] Y. S. Jain, *Proc. Indian Acad. Sci.* **1978**, *87A*, 45-48.
- [61] S. A. Baer, F. Kraus, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 1177-1184.
- [62] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 515-517.
- [63] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1767-1771.
- [64] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1516-1521.
- [65] S. Chadwick, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3007-3009.
- [66] S. Chadwick, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **1999**, *110*, 3204-3206.

- [67] P. G. Plieger, K. D. John, T. S. Keizer, T. M. McCleskey, A. K. Burrel, R. L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14651-14658.
- [68] W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1366-1370.
- [69] M. Prytz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1929**, *180*, 355-369.
- [70] M. Prytz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1931**, *197*, 103-112.
- [71] M. Prytz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *231*, 238-248.
- [72] H. Diebler, M. Eigen, *Z. Phys. Chem.* **1959**, *20*, 299-302.
- [73] H. Ohtaki, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 808-813.
- [74] R. A. Gilbert, A. B. Garret, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5501-5505.
- [75] M. Herlem, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 1687-1692.
- [76] J. Badoz-Lambling, M. Herlem, A. Thiebault, *Analytical Letters* **1969**, *2*, 35-39.
- [77] D. Nicholls, *Topics in Inorganic and General Chemistry, Monograph 17: Inorganic Chemistry in liquid Ammonia*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York **1979**.
- [78] F. W. Bergstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 657-662.
- [79] R. Eßmann, *J. Mol. Struct.* **1995**, *351*, 91-94.
- [80] H. Kakihana, L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.* **1956**, *10*, 985-1005.
- [81] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, A. Mederos, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 146-148.
- [82] R. Puchta, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1196-1199.
- [83] R. Puchta, R. Kolbig, F. Weller, B. Neumüller, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2364-2371.
- [84] Y. Sohrin, H. Kokusen, S. Kihara, M. Matsui, Y. Kushi, M. Shiro, *Chem. Lett.* **1992**, 1461-1464.
- [85] E. Wolska, W. Szajda, *J. Appl. Spectrosc.* **1983**, *38*, 137-140.
- [86] J. A. Tossel, *J. Magn. Res.* **1998**, *135*, 203-207.
- [87] P. E. Hansen, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1988**, *20*, 207-255.
- [88] W. H. Casey, B. L. Phillips, M. Karlsson, S. Nordin, J. P. Nordin, D. J. Sullivan, S. Neugebauer-Crawford, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*, 2951-2964.
- [89] B. L. Phillips, A. P. Lee, W. H. Casey, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, *66*, 577-587.
- [90] J. Davy, *Phil. Trans.* **1812**, *102*, 352.
- [91] D. B. Miller, H. H. Sisler, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4998-5000.
- [92] B. J. Aylett, I. A. Ellis, C. J. Porritt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, *18*, 1953-1958.
- [93] H. Bürger, W. Sawodny, F. Häfler, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 1437-1445.
- [94] U. Wannagat, H. Bürger, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 497-498.
- [95] U. Wannagat, H. Bürger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 446.
- [96] A. V. Sakharov, V. F. Sukhoverkhov, A. A. Ennan, V. O. Gel'mbol'dt, *Zh. Neorg. Khim.* **1989**, *34*, 1914-1918.
- [97] C. Plitzko, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1646-1650.
- [98] J. L. Gay-Lussac, J. L. Thenard, *Mem. phys. chim. Soc. d'Arcueil* **1809**, *2*, 210-211.
- [99] C. A. Kraus, E. H. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2690-2696.
- [100] S. Rideal, *Ber.* **1889**, *22*, 992.
- [101] H. C. Brown, S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1978-1979.
- [102] D. Göbbels, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1799-1805.
- [103] J. L. Hoard, S. Geller, W. M. Cashin, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 396-398.
- [104] F. Kraus, M. B. Fichtl, S. A. Baer, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 257-262.
- [105] F. Kraus, S. A. Baer, *Z. Naturforsch.* **2011**, *66b*, 865-867.
- [106] S. A. Brewer, A. K. Brisdon, J. Fawcett, P. J. Holliman, J. H. Holloway, E. G. Hope, D. R. Russel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 325-329.
- [107] B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 196-204.

- [108] B. G. Müller, *J. Fluorine Chem.* **1985**, *29*, 69.
- [109] F. Friedrichs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1921**, *116*, 141-160.
- [110] W. Biltz, W. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1922**, *127*, 1-33.
- [111] W. Biltz, *Naturwiss.* **1925**, *23*, 500-506.
- [112] W. Biltz, H. G. Grimm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *143*, 63-87.
- [113] W. Biltz, E. Rahlfs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1927**, *166*, 351-376.
- [114] D. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *559*, 40-48.
- [115] W. Harnischmacher, R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 582-583.
- [116] W. Harnischmacher, R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 590.
- [117] F. Kraus, S. A. Baer, M. B. Fichtl, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 441-447.
- [118] W. H. Zachariasen, *Z. Phys. Chem.* **1927**, *127*, 218-224.
- [119] H. W. W. Adrian, D. Feil, *Acta Crystallogr.* **1969**, *A25*, 438-443.
- [120] W. Biltz, H. G. Grimm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *145*, 63-87.
- [121] L. Marjanovic, R. I. McCrindle, W. Augustyn, *10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, Anic, S.; Cupic, Z., editors, Belgrad, 2010, p. 649.
- [122] J. Hála, H. Miyamoto, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2007**, *36*, 1417-1736.
- [123] Y. A. Buslaev, M. P. Gustyakova, *Zh. Neorg. Khim* **1965**, *10*, 662.
- [124] W. Burk, *Z. Chem.* **1969**, *9*, 233.
- [125] H. J. Berthold, H. Knecht, *Naturwissenschaften* **1966**, *53*, 305.
- [126] R. Eßmann, G. Kreiner, A. Niemann, D. Rechenbach, A. Schmieding, T. Sichla, U. Zachwieja, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1161-1166.
- [127] F. Ebert, H. Woitinek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *210*, 269-272.
- [128] A. Walsh, C. R. A. Catlow, R. Galvelis, D. O. Scanlon, F. Schiffmann, A. A. Sokol, S. M. Woodley, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2565-2569.
- [129] J. Billy, H. M. Haendler, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1049-1051.
- [130] F. B. W. Einstein, P. R. Rao, J. Trotter, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. A.* **1967**, 478-482.
- [131] I.-C. Hwang, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3690-3693.
- [132] R. Schmidt, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 605-608.
- [133] D. Schröder, J. Hrušák, I.-C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 223-225.
- [134] X. Wang, L. Andrews, K. Willmann, F. Brosi, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10628-10632.
- [135] X. Wang, A. Lester, F. Brosi, S. Riedel, *Chem. Eur. J.* **2012**, *00*, 0.
- [136] P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, R. L. Stephens, M. J. Liddell, M. Dolg, B. A. Hess, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *218*, 362-366.
- [137] X. Liu, P. Müller, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1071-1074.
- [138] G. Margraf, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2003**, *2003*, 956-957.
- [139] M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 1098-1110.
- [140] K. M. Merz, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2120-2127.
- [141] L. M. Scherf, S. A. Baer, F. Kraus, S. M. Bawaked, H. Schmidbaur, *In Vorbereitung* **2013**.
- [142] D. M. P. Mingos, J. Yau, S. Menzer, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 319-320.
- [143] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **2000**, *33*, 3-10.
- [144] P. G. Jones, *Gold Bull.* **1981**, *14*, 102-118.
- [145] P. G. Jones, *Gold Bull.* **1983**, *16*, 114-124.
- [146] P. G. Jones, *Gold Bull.* **1986**, *19*, 46-57.
- [147] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11-21.
- [148] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391-400.

- [149] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597-636.
- [150] S. L. Zheng, C. L. Nygren, M. Messerschmidt, P. Coppens, *Chem. Commun.* **2006**, 3711-3713.
- [151] J. Jander, V. Doetsch, U. Engelhardt, J. Fischer, C. Lafrenz, H. Nagel, W. Renz, G. Türk, T. von Volkmann, G. Weber, *Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln - Chemie in wasserfreiem flüssigem Ammoniak*, 1 ed., Vol. 1.1 Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig **1966**.
- [152] F. Poineau, C. B. Yeaman, G. W. C. Silva, G. S. Cereface, A. P. Sattelberger, K. R. Czerwinski, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2012**, *292*, 989-994.
- [153] C. Feldmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2169-2171.
- [154] C. M. Fang, H. T. Hintzen, G. de With, R. A. de Groot, *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, *13*, 67-76.
- [155] X. Piao, T. Horikawa, H. Hanzawa, K. Machida, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 161908-1-161908-3.
- [156] H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Sellmeier, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 2001-2006.
- [157] A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 057203.
- [158] R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7994.
- [159] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789-793.
- [160] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* **2000**, *25*, 66-71.
- [161] M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4672-4676.
- [162] M. Manoli, R. D. L. Johnstone, S. Parsons, M. Murrie, M. Affronte, M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4456-4460.
- [163] J. C. Berthet, M. Ephritikhine, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 83-116.
- [164] D. M. Wells, J. A. Ibers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 440-443.
- [165] L. P. Spencer, E. J. Schelter, P. Yang, R. L. Gdula, B. L. Scott, J. D. Thompson, J. L. Kiplinger, E. R. Batista, J. M. Boncella, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3795-3798.
- [166] A. J. Karttunen, F. Kraus, Persönliche Mitteilung, **2012**.
- [167] P. Woidy, A. J. Karttunen, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2044-2052.
- [168] T. Bäcker, A. Mudring, V. Z. Anorg. Allg. Chem. **2010**, *636*, 1002-1005.
- [169] L. J. Jouffret, S. V. Krivovichev, P. C. Burns, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1475-1480.
- [170] S. V. Krivovichev, P. C. Burns, *Radiochemistry* **2004**, *46*, 16-19.
- [171] G. A. Barclay, T. M. Sabine, T. C. Taylor, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 205-209.
- [172] A. W. Hofmann, *Einleitung in die moderne Chemie*, 4 ed., Friedrich Vieweg und Sohn; Braunschweig **1869**.
- [173] M. Strasberg, *J. Acoust. Soc. Am.* **1959**, *31*, 163-176.
- [174] I. Olovsson, *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 1453-1465.
- [175] I. Olovsson, *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 1466-1474.
- [176] E. Berl, A. Kullmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A+B* **1927**, *60*, 815-817.
- [177] F. Kohlrausch, *Praktische Physik*, 22 ed., Vol. 1 B. G. Teubner, Stuttgart **1968**.

12 Anhang

12.1 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindungen 1 bis 15

12.1.1 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2$

Tabelle 39: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung $\text{BeF}_2(\text{NH}_3)$.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Be(1)	3589(2)	1370(2)	8153(1)	17(1)	H(1A)	2538	3357	9769	28
F(1)	6681(1)	1346(1)	8457(1)	20(1)	H(1B)	344	3453	8741	28
F(2)	2992(1)	1437(1)	6705(1)	22(1)	H(1C)	2956	4527	8586	28
N(1)	2188(1)	3425(1)	8903(1)	19(1)	H(2A)	2804	-1807	8377	29
N(2)	2125(1)	-741(1)	8780(1)	19(1)	H(2B)	273	-697	8647	29
					H(2C)	2535	-817	9641	29

Tabelle 40: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung $\text{BeF}_2(\text{NH}_3)$. U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Be(1)	14(1)	23(1)	14(1)	0(1)	1(1)	1(1)
F(1)	12(1)	27(1)	22(1)	4(1)	0(1)	0(1)
F(2)	24(1)	31(1)	11(1)	1(1)	0(1)	2(1)
N(1)	17(1)	26(1)	13(1)	1(1)	1(1)	2(1)
N(2)	15(1)	27(1)	16(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)

12.1.2 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung (N₂H₇)[BeF₃(NH₃)]

Tabelle 41: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung (N₂H₇)[BeF₃(NH₃)].

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Be(1)	10448(2)	3594(1)	3935(1)	15(1)	H(1C)	10407(18)	854(15)	3549(12)	24(3)
N(1)	10523(1)	1437(1)	4205(1)	17(1)	H(2A)	18080(20)	6680(20)	4514(15)	40(4)
N(2)	17525(1)	7604(1)	4095(1)	22(1)	H(2B)	17090(20)	8420(20)	4675(16)	44(4)
N(3)	14240(1)	6791(1)	2487(1)	18(1)	H(2C)	18600(30)	8018(19)	3647(15)	43(4)
F(1)	9064(1)	3927(1)	2814(1)	20(1)	H(3A)	15310(30)	7070(20)	2952(15)	47(4)
F(2)	12638(1)	4173(1)	3704(1)	20(1)	H(3B)	13237(19)	7647(19)	2424(13)	31(3)
F(3)	9644(1)	4401(1)	5137(1)	19(1)	H(3C)	13590(20)	5886(17)	2840(13)	33(3)
H(1A)	11680(20)	1101(17)	4548(14)	30(3)	H(3D)	14630(20)	6496(18)	1711(14)	38(4)
H(1B)	9550(20)	1127(16)	4703(12)	24(3)					

Tabelle 42: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung (N₂H₇)[BeF₃(NH₃)]. U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Be(1)	18(1)	14(1)	14(1)	2(1)	-1(1)	-2(1)
N(1)	19(1)	14(1)	17(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
N(2)	25(1)	18(1)	22(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
N(3)	17(1)	19(1)	18(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
F(1)	20(1)	21(1)	19(1)	4(1)	-6(1)	-2(1)
F(2)	17(1)	21(1)	23(1)	5(1)	1(1)	-5(1)
F(3)	25(1)	16(1)	16(1)	-1(1)	2(1)	0(1)

12.1.3 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Be(NH₃)₄]₂Cl₄·17NH₃

Tabelle 43: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung [Be(NH₃)₄]₂Cl₄·17NH₃.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Cl(1)	0	0	1707(1)	21(1)	H(3B)	5210(20)	1425(19)	2250(6)	34(5)
Cl(2)	6820(1)	-62(1)	190(1)	24(1)	H(3C)	6060(20)	1001(19)	2451(5)	30(4)
Be(1)	3333	-3333	819(1)	17(1)	H(4A)	7477(17)	4183(17)	3223(4)	28(4)
N(1)	4419(1)	-1415(1)	982(1)	20(1)	H(5A)	5855(18)	-3798(18)	3228(4)	15(3)
N(2)	3333	-3333	311(1)	19(1)	H(5B)	6414(18)	-2440(20)	3216(5)	30(4)
Be(2)	6667	3333	2620(1)	18(1)	H(5C)	7030(20)	-3250(20)	3257(6)	33
N(3)	5538(1)	1424(1)	2452(1)	20(1)	H(6A)	1640(20)	-780(20)	707(6)	40(5)
N(4)	6667	3333	3127(1)	17(1)	H(6B)	2660(20)	820(20)	712(5)	40(4)
N(5)	6544(2)	-3206(1)	3164(1)	25(1)	H(6C)	1690(20)	-70(20)	1082(6)	43(5)
N(6)	2214(1)	-88(1)	871(1)	25(1)	H(7A)	8360(20)	820(20)	2705(7)	58(6)
N(7)	7827(2)	167(2)	2528(1)	31(1)	H(7B)	7430(20)	-720(20)	2603(6)	51(6)
N(8)	4366(2)	1899(2)	1644(1)	34(1)	H(7C)	8420(20)	137(19)	2341(6)	37(4)
N(9)	1876(2)	-2460(2)	1769(1)	33(1)	H(8A)	3260(30)	1570(30)	1690(6)	79(7)
N(10)	6667	3333	710(1)	56(1)	H(8B)	4420(30)	1630(30)	1454(8)	61(8)
N(11)	3333	-3333	2629(1)	57(1)	H(8C)	4800(30)	2800(30)	1646(7)	68(7)
H(1A)	5240(20)	-977(19)	824(5)	36(4)	H(9A)	1670(30)	-2850(30)	2013(8)	70(7)
H(1B)	3860(20)	-967(17)	986(5)	29(4)	H(9B)	1470(30)	-1910(30)	1781(7)	85(8)
H(1C)	4783(18)	-1335(18)	1216(5)	27(4)	H(9C)	2840(30)	-1860(30)	1794(7)	69(7)
H(2A)	2601(15)	-3251(16)	235(4)	20(3)	H(10)	6660(30)	2620(20)	606(7)	65(7)
H(3A)	4781(19)	921(17)	2582(5)	21(4)	H(11)	3610(80)	-2630(20)	2696(10)	181(19)

Tabelle 44: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung [Be(NH₃)₄]₂Cl₄·17NH₃. U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl(1)	23(1)	23(1)	17(1)	0	0	12(1)
Cl(2)	17(1)	23(1)	28(1)	4(1)	3(1)	9(1)
Be(1)	16(1)	16(1)	20(1)	0	0	8(1)
N(1)	19(1)	19(1)	23(1)	-2(1)	0(1)	9(1)
N(2)	15(1)	15(1)	27(1)	0	0	7(1)
Be(2)	16(1)	16(1)	22(1)	0	0	8(1)
N(3)	19(1)	20(1)	21(1)	-2(1)	-1(1)	10(1)
N(4)	16(1)	16(1)	19(1)	0	0	8(1)
N(5)	36(1)	8(1)	24(1)	0(1)	11(1)	5(1)
N(6)	26(1)	26(1)	25(1)	-3(1)	-1(1)	14(1)
N(7)	35(1)	40(1)	25(1)	-4(1)	-1(1)	24(1)
N(8)	33(1)	35(1)	32(1)	-9(1)	-9(1)	17(1)
N(9)	36(1)	38(1)	30(1)	-2(1)	6(1)	21(1)
N(10)	60(1)	60(1)	47(2)	0	0	30(1)
N(11)	64(1)	64(1)	43(2)	0	0	32(1)

12.1.4 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung



Tabelle 45: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot 7\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Cl(1)	5019(1)	2363(1)	857(1)	24(1)	H(4B)	2732(15)	8901(15)	4986(9)	35(5)
Cl(2)	3538(1)	733(1)	3454(1)	22(1)	H(4C)	3015(15)	9040(16)	4322(8)	34(4)
Cl(3)	737(1)	7228(1)	6930(1)	25(1)	H(5A)	3407(15)	4329(16)	6445(9)	33(4)
Be(1)	2907(1)	5011(1)	3938(1)	16(1)	H(5B)	3297(17)	3226(19)	6034(9)	54(5)
N(1)	3760(1)	3981(1)	3544(1)	18(1)	H(5C)	4376(18)	4083(17)	6131(9)	50(5)
N(2)	1481(1)	5206(1)	3354(1)	18(1)	H(6A)	1025(15)	5920(15)	5166(9)	34(4)
Be(2)	3815(1)	7190(1)	4766(1)	15(1)	H(6B)	1039(14)	4755(15)	5565(8)	26(4)
N(3)	5282(1)	7798(1)	4965(1)	17(1)	H(6C)	1480(15)	5877(16)	5953(9)	39(5)
N(4)	2838(1)	8507(1)	4610(1)	19(1)	HO1A	3579(16)	6682(17)	3756(9)	43(5)
Be(3)	2878(1)	5097(2)	5391(1)	17(1)	HO2A	3610(15)	6706(16)	5723(9)	29(5)
N(5)	3588(1)	4091(1)	6082(1)	21(1)	HO3A	2440(15)	3812(15)	4622(8)	30(5)
N(6)	1451(1)	5420(1)	5546(1)	20(1)	H(7A)	919(16)	2560(14)	2340(8)	28(4)
O(1)	3598(1)	6333(1)	4079(1)	16(1)	H(7B)	2104(18)	2262(17)	2445(10)	44(5)
O(2)	3615(1)	6383(1)	5418(1)	16(1)	H(7C)	1717(16)	3315(19)	2056(9)	47(5)
O(3)	2760(1)	4412(1)	4657(1)	17(1)	H(8A)	5884(18)	1840(20)	3258(10)	57(6)
N(7)	1521(1)	2574(1)	2167(1)	24(1)	H(8B)	6970(20)	2480(20)	3179(12)	78(7)
N(8)	6231(1)	2562(2)	3277(1)	31(1)	H(8C)	5817(19)	3053(19)	2992(10)	75(8)
N(9)	1566(1)	2164(1)	4495(1)	29(1)	H(9A)	944(17)	2246(16)	4133(10)	44(5)
N(10)	6176(1)	-1006(1)	3725(1)	29(1)	H(9B)	1337(18)	1953(19)	4835(10)	51(6)
N(11)	4403(1)	4659(1)	2128(1)	30(1)	H(9C)	1953(18)	1595(19)	4363(10)	54(6)
N(12)	1305(1)	9487(1)	5693(1)	28(1)	H(10A)	6313(18)	-1403(19)	3307(11)	66(6)
N(13)	2350(2)	4521(2)	7209(1)	56(1)	H(10B)	6776(19)	-577(18)	3827(10)	51(6)
H(1A)	3923(13)	4207(13)	3128(8)	22(4)	H(10C)	5520(20)	-420(20)	3624(10)	62(6)
H(1B)	3496(14)	3189(16)	3480(8)	31(4)	H(11A)	4581(17)	4146(18)	1849(10)	43(5)
H(1C)	4530(15)	3922(15)	3843(8)	33(4)	H(11B)	3669(17)	4955(16)	1902(9)	39(5)
H(2A)	1015(15)	4578(15)	3308(8)	28(4)	H(11C)	4855(17)	5372(19)	2111(9)	50(5)
H(2B)	1486(15)	5424(15)	2961(9)	32(5)	H(12A)	840(16)	9123(16)	5297(9)	38(5)
H(2C)	1116(13)	5803(14)	3537(7)	22(4)	H(12B)	937(16)	10183(18)	5754(9)	41(5)
H(3A)	5448(12)	8263(13)	5332(7)	13(3)	H(12C)	1168(16)	8955(17)	6025(10)	43(5)
H(3B)	5459(13)	8154(14)	4627(8)	20(4)	H(13A)	2988(12)	5223(13)	7510(7)	10(3)
H(3C)	5780(14)	7208(14)	5064(8)	20(4)	H(13B)	1910(20)	5250(20)	7341(12)	91(8)
H(4A)	2096(15)	8232(15)	4424(8)	30(4)	H(13C)	2720(20)	4100(20)	7624(15)	109(10)

Tabelle 46: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot 7\text{NH}_3$. U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl(1)	24(1)	21(1)	28(1)	0(1)	8(1)	0(1)
Cl(2)	28(1)	17(1)	20(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
Cl(3)	24(1)	24(1)	26(1)	1(1)	6(1)	0(1)
Be(1)	18(1)	15(1)	15(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
N(1)	21(1)	16(1)	16(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
N(2)	19(1)	19(1)	17(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
Be(2)	17(1)	14(1)	15(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
N(3)	19(1)	17(1)	15(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
N(4)	20(1)	17(1)	19(1)	1(1)	5(1)	0(1)
Be(3)	19(1)	16(1)	15(1)	2(1)	3(1)	-2(1)
N(5)	26(1)	20(1)	18(1)	3(1)	6(1)	1(1)
N(6)	19(1)	21(1)	20(1)	1(1)	5(1)	-3(1)
O(1)	21(1)	15(1)	11(1)	2(1)	3(1)	-2(1)
O(2)	21(1)	15(1)	12(1)	-1(1)	5(1)	-4(1)
O(3)	23(1)	14(1)	16(1)	-1(1)	5(1)	-6(1)
N(7)	31(1)	23(1)	19(1)	-2(1)	5(1)	4(1)
N(8)	32(1)	37(1)	26(1)	-8(1)	6(1)	3(1)
N(9)	27(1)	24(1)	34(1)	-1(1)	5(1)	-7(1)
N(10)	29(1)	30(1)	27(1)	6(1)	5(1)	-7(1)
N(11)	38(1)	29(1)	24(1)	2(1)	7(1)	2(1)
N(12)	23(1)	29(1)	30(1)	3(1)	6(1)	-1(1)
N(13)	69(1)	63(1)	47(1)	27(1)	35(1)	32(1)

12.1.5 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{NH}_3$

Tabelle 47: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung $[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si(1)	5000	0	5000	11(1)
F(1)	3315(1)	862(1)	4280(1)	18(1)
N(1)	5000	1911(1)	5834(1)	14(1)
N(2)	5000	1092(1)	7970(1)	24(1)
H(1A)	4012(12)	2534(10)	5734(7)	28(2)
H(1B)	5000	1671(14)	6470(9)	20(3)
H(2A)	5000	2050(20)	8270(13)	49(4)
H(2B)	5952(15)	517(13)	8186(8)	52(3)

Tabelle 48: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung $[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{NH}_3$. U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si(1)	9(1)	11(1)	15(1)	-1(1)	0	0
F(1)	17(1)	17(1)	21(1)	-3(1)	-6(1)	5(1)
N(1)	12(1)	13(1)	18(1)	-2(1)	0	0
N(2)	28(1)	24(1)	22(1)	-1(1)	0	0

12.1.6 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{BF}_3(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{NH}_3$

Tabelle 49: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung $[\text{BF}_3(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
B(1)	7733(1)	9572(1)	4223(1)	26(1)	H(1C)	6871(8)	9287(10)	1577(15)	33(2)
F(1)	8490(1)	8779(1)	5351(1)	40(1)	H(2A)	8836(9)	6450(11)	4888(17)	51(3)
F(2)	6771(1)	9897(1)	5405(1)	38(1)	H(2B)	9870(10)	5631(10)	4854(17)	55(3)
F(3)	8292(1)	10725(1)	3605(1)	45(1)	H(2C)	8967(9)	5426(11)	3580(20)	52(3)
N(1)	7320(1)	8774(1)	2337(1)	26(1)	H(3A)	6367(10)	6194(12)	5060(20)	60(3)
N(2)	9098(1)	5604(1)	4780(1)	33(1)	H(3B)	5385(13)	6289(12)	3870(20)	76(4)
N(3)	6152(1)	6350(1)	3844(1)	34(1)	H(3C)	6374(10)	5658(13)	3180(20)	61(3)
N(4)	10739(1)	12179(1)	4740(1)	35(1)	H(4A)	10044(13)	11821(14)	4640(20)	84(4)
H(1A)	6954(7)	8085(10)	2699(15)	37(2)	H(4B)	10994(10)	12045(12)	3450(20)	67(4)
H(1B)	7913(8)	8547(9)	1607(16)	35(2)	H(4C)	10640(11)	12991(15)	4870(20)	75(4)

Tabelle 50: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung $[\text{BF}_3(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{NH}_3$. U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
B(1)	24(1)	31(1)	24(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
F(1)	37(1)	52(1)	31(1)	1(1)	-10(1)	12(1)
F(2)	31(1)	47(1)	35(1)	-9(1)	4(1)	5(1)
F(3)	54(1)	43(1)	38(1)	2(1)	-4(1)	-22(1)
N(1)	24(1)	28(1)	24(1)	3(1)	0(1)	-1(1)
N(2)	32(1)	38(1)	29(1)	4(1)	2(1)	-1(1)
N(3)	33(1)	32(1)	37(1)	3(1)	2(1)	-1(1)
N(4)	39(1)	32(1)	32(1)	-1(1)	-3(1)	-1(1)

12.1.7 Atomkoordinaten und thermische

Auslenkungsparameter der Verbindung [TaF₅(NH₃)₃]

Tabelle 51: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung TaF₅(NH₃)₃.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
F(1)	1902(6)	5837(2)	8779(3)	16(1)	H(1B)	2500(120)	4830(60)	5760(70)	21(17)
F(2)	6316(5)	4895(3)	8174(3)	16(1)	H(1C)	1820(120)	4300(60)	6930(70)	17(16)
F(3)	6487(6)	5948(3)	6088(3)	17(1)	H(2A)	5670(170)	6190(60)	10270(90)	30(20)
F(4)	2486(6)	7161(2)	6324(3)	15(1)	H(2B)	7260(150)	7180(70)	10010(80)	30(20)
F(5)	7317(5)	7511(2)	7613(3)	14(1)	H(2C)	8140(170)	6260(60)	9790(90)	20(20)
N(1)	2071(9)	5015(4)	6545(5)	16(1)	H(3A)	3230(150)	8540(50)	8100(70)	16(18)
N(2)	6614(10)	6498(4)	9767(5)	16(1)	H(3B)	1550(160)	7840(70)	8350(80)	30(20)
N(3)	2867(10)	7925(4)	8549(5)	15(1)	H(3C)	3080(130)	8100(70)	9280(80)	24(18)
H(1A)	430(120)	5230(60)	6580(70)	22(17)					

Tabelle 52: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung TaF₅(NH₃)₃. U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ta(1)	12(1)	8(1)	11(1)	0(1)	2(1)	0(1)
F(1)	18(1)	14(2)	15(1)	1(1)	5(1)	-3(1)
F(2)	15(1)	10(2)	21(2)	-2(1)	0(1)	3(1)
F(3)	17(1)	15(2)	18(2)	-4(1)	5(1)	-1(1)
F(4)	24(2)	12(2)	10(2)	1(1)	1(1)	1(1)
F(5)	12(1)	12(2)	19(2)	1(1)	3(1)	-3(1)
N(1)	21(2)	12(2)	16(2)	-1(2)	-1(2)	-3(2)
N(2)	20(2)	13(2)	15(2)	2(2)	1(2)	2(2)

12.1.8 Atomkoordinaten und thermische

Auslenkungsparameter der Verbindung [Cs₃F₃(NH₃)₄]

Tabelle 53: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung Cs₃F₃(NH₃)₄.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cs(1)	0	7500	1250	12(1)
F(1)	0	12500	-1250	15(1)
N(1)	985(2)	10985(2)	985(2)	13(1)
H(1)	680(50)	11480(60)	210(60)	49(16)

Tabelle 54: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung $\text{Cs}_3\text{F}_3(\text{NH}_3)_4$. U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs(1)	12(1)	12(1)	12(1)	0	0	0
F(1)	15(1)	15(1)	14(1)	0	0	0
N(1)	13(1)	13(1)	13(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)

12.1.9 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{NH}_4\text{CsF}_2]$

Tabelle 55: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung NH_4CsF_2 .

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cs(1)	1051(1)	2500	6450(1)	13(1)
F(1)	3595(2)	7500	7423(1)	17(1)
F(2)	7594(2)	12500	5002(1)	19(1)
N(1)	6371(2)	7500	6054(1)	14(1)
H(1A)	7200(60)	7500	6570(30)	39(11)
H(1B)	6630(30)	9290(60)	5678(16)	33(6)
H(1C)	5280(70)	7500	6370(20)	34(11)

Tabelle 56: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung NH_4CsF_2 . U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs(1)	14(1)	12(1)	13(1)	0	0(1)	0
F(1)	15(1)	22(1)	16(1)	0	2(1)	0
F(2)	27(1)	15(1)	16(1)	0	4(1)	0
N(1)	14(1)	15(1)	14(1)	0	1(1)	0

12.1.10 Atomkoordinaten und thermische

Auslenkungsparameter der Verbindung *mer*-[FeF₃(NH₃)₃]

Tabelle 57: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung *mer*-[FeF₃(NH₃)₃].

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe(1)	1273(1)	7486(1)	3560(1)	11(1)	H(1B)	4570(50)	6690(40)	4270(40)	38(10)
F(1)	1402(2)	8352(2)	1369(2)	16(1)	H(1C)	3790(40)	5710(40)	3190(40)	33(10)
F(2)	2219(2)	9148(2)	4624(2)	17(1)	H(2A)	-730(40)	5840(30)	1580(40)	11(7)
F(3)	1156(2)	6638(2)	5764(2)	17(1)	H(2B)	950(40)	5240(30)	1690(40)	18(8)
N(1)	3925(3)	6600(3)	3337(3)	15(1)	H(2C)	-240(40)	5100(30)	3120(40)	30(10)
N(2)	167(4)	5668(3)	2350(3)	15(1)	H(3A)	-1960(40)	8190(30)	2820(40)	26(9)
N(3)	-1441(3)	8181(3)	3804(3)	15(1)	H(3B)	-2000(40)	7620(30)	4480(40)	21(8)
H(1A)	4440(40)	7030(30)	2640(40)	21(9)	H(3C)	-1520(40)	8990(40)	4220(40)	28(9)

Tabelle 58: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung *mer*-[FeF₃(NH₃)₃]. U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe(1)	13(1)	10(1)	9(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
F(1)	18(1)	16(1)	13(1)	2(1)	0(1)	0(1)
F(2)	21(1)	13(1)	17(1)	-4(1)	-3(1)	-1(1)
F(3)	20(1)	19(1)	13(1)	4(1)	-3(1)	-2(1)
N(1)	17(1)	16(1)	13(1)	1(1)	0(1)	0(1)
N(2)	19(1)	14(1)	11(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)
N(3)	19(1)	14(1)	10(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)

12.1.11 Atomkoordinaten und thermische

Auslenkungsparameter der Verbindung [CeF₄(NH₃)₄] \cdot NH₃

Tabelle 59: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung [CeF₄(NH₃)₄] \cdot NH₃.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ce(1)	7500	2500	2500	10(1)
F(1)	9240(2)	1747(2)	1301(1)	18(1)
N(1)	6521(3)	190(3)	1365(2)	17(1)
N(2)	2500	2500	1742(4)	20(1)
H(1A)	6720(40)	180(40)	780(30)	21(10)
H(1B)	5620(40)	-50(30)	1370(30)	11(7)
H(1C)	6980(30)	-590(30)	1540(30)	7(7)

Tabelle 60: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung $[\text{CeF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$. U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce(1)	9(1)	9(1)	11(1)	0	0	0(1)
F(1)	18(1)	18(1)	19(1)	-3(1)	4(1)	-1(1)
N(1)	17(1)	20(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
N(2)	20(1)	20(1)	19(2)	0	0	0

12.1.12 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$

Tabelle 61: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	10000	10000	2500	17(1)
N(1)	11306(2)	13239(2)	2500	18(1)
Cl(1)	6667	3333	2500	16(1)
H(1A)	11890(50)	13910(20)	1270(30)	29(4)
H(1B)	10230(40)	13570(30)	2500	24(7)

Tabelle 62: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$. U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu(1)	19(1)	19(1)	14(1)	0	0	9(1)
N(1)	19(1)	17(1)	16(1)	0	0	7(1)
Cl(1)	17(1)	17(1)	15(1)	0	0	9(1)

12.1.13 Atomkoordinaten und thermische

Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}\cdot 4\text{NH}_3$

Tabelle 63: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}\cdot 4\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Au(1)	0	0	0	15(1)	H(1C)	1180(30)	1260(20)	-990(40)	24(10)
N(1)	-1116(2)	1165(2)	137(5)	20(1)	H(2A)	2080(40)	1272(18)	-390(50)	62(15)
N(2)	1980(3)	1825(2)	-975(4)	29(1)	H(2B)	2750(30)	2020(20)	1240(50)	45(10)
N(3)	6498(3)	628(3)	1762(6)	35(1)	H(2C)	1740(30)	2300(20)	-150(40)	38(12)
Cl(1)	0	3211(1)	2500	24(1)	H(3A)	6180(50)	0(20)	1910(70)	59(17)
H(1A)	1710(30)	999(19)	690(40)	11(8)	H(3B)	6120(30)	800(20)	670(50)	42(11)
H(1B)	-870(20)	1650(20)	760(40)	22(8)	H(3C)	6340(30)	860(20)	2680(40)	17(11)

Tabelle 64: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}\cdot 4\text{NH}_3$. U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Au(1)	15(1)	14(1)	15(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
N(1)	20(1)	17(1)	24(1)	0(1)	2(1)	3(1)
N(2)	33(2)	27(1)	27(2)	1(1)	-1(1)	-10(1)
N(3)	30(2)	40(2)	35(2)	2(2)	2(2)	-3(1)
Cl(1)	23(1)	18(1)	32(1)	0	3(1)	0

12.1.14 Atomkoordinaten und thermische

Auslenkungsparameter der Verbindung

$[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_5 \cdot 7,5\text{NH}_3$

Tabelle 65: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_5 \cdot 7,5\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
U(1)	1836(1)	6767(1)	4177(1)	13(1)	H(7C)	1824	9196	5367	27
U(2)	3070(1)	7892(1)	3199(1)	14(1)	H(8A)	1231	9741	4230	36
Cl(1)	5000	6107(2)	2500	23(1)	H(8B)	760	8628	4324	36
Cl(2)	1440(1)	1866(1)	5156(1)	25(1)	H(8C)	867	8984	3537	36
Cl(3)	3449(1)	2972(1)	4232(1)	26(1)	H(9A)	958	4734	4824	30
Cl(4)	1502(1)	6055(1)	6809(1)	22(1)	H(9B)	601	6118	4585	30
Cl(5)	0	9186(2)	2500	23(1)	H(9C)	1033	6062	5346	30

Cl(6)	3461(1)	8636(2)	6042(1)	26(1)	H(10A)	3153	4481	3002	28
N(1)	2020(2)	7198(5)	2871(3)	18(1)	H(10B)	3242	5096	2247	28
N(2)	2916(2)	6438(5)	4296(3)	16(1)	H(10C)	2620	4925	2399	28
N(3)	2415(2)	9069(5)	3987(3)	18(1)	H(11A)	2850(40)	8790(90)	1320(50)	70(30)
N(4)	1929(2)	3980(5)	3756(3)	20(1)	H(11B)	2990(30)	7220(60)	1420(30)	17(15)
N(5)	879(2)	5896(6)	3162(3)	20(1)	H(11C)	2420(40)	7840(80)	1510(50)	60(30)
N(6)	2222(2)	5053(5)	5387(2)	19(1)	H(12A)	3941	5388	3849	28
N(7)	1984(2)	8261(5)	5463(3)	18(1)	H(12B)	4269	6783	4145	28
N(8)	1046(2)	8869(5)	4046(3)	24(1)	H(12C)	4271	6257	3343	28
N(9)	964(2)	5754(5)	4842(3)	20(1)	H(13A)	3712	10390	4190	32
N(10)	3011(2)	5149(5)	2616(3)	19(1)	H(13B)	4191	9245	4185	32
N(11)	2803(3)	7960(6)	1654(3)	23(1)	H(13C)	3765	9084	4724	32
N(12)	4047(2)	6325(5)	3719(3)	19(1)	H(14A)	3038	10839	2322	27
N(13)	3803(2)	9396(5)	4244(3)	22(1)	H(14B)	2931	11281	3099	27
N(14)	2825(2)	10625(5)	2697(2)	18(1)	H(14C)	2421	10709	2496	27
N(15)	3974(2)	8870(5)	2575(3)	22(1)	H(15A)	4253	8125	2588	33
N(16)	-317(3)	6751(7)	3942(3)	28(1)	H(15B)	4153	9673	2849	33
N(17)	3693(3)	5403(7)	1142(3)	31(1)	H(15C)	3829	9147	2074	33
N(18)	1361(3)	10117(6)	2009(3)	30(1)	H(16A)	-600(30)	7150(60)	4160(30)	17(16)
N(19)	5179(3)	9037(10)	4020(5)	48(2)	H(16B)	-260(40)	7570(90)	3530(50)	60(20)
N(20)	4808(3)	6800(8)	5415(4)	46(2)	H(16C)	-500(30)	5940(80)	3710(40)	50(20)
N(21)	200(4)	3003(7)	3563(4)	50(2)	H(17A)	3720(40)	5840(80)	730(40)	70(30)
N(22)	4352(4)	2266(12)	2822(5)	68(3)	H(17B)	3660(40)	4480(70)	1060(40)	80(30)
N(23)	210(8)	9482(15)	5221(9)	51(4)	H(17C)	4060(30)	5510(70)	1440(30)	50(20)
H(1A)	1961	6343	2572	21	H(18A)	1031(19)	9730(60)	2170(40)	40(20)
H(1B)	1783	7961	2620	21	H(18B)	1400(50)	9710(90)	1540(30)	120(40)
H(2A)	3130	6819	4756	19	H(18C)	1330(40)	11070(60)	1980(40)	70(30)
H(2B)	3017	5446	4251	19	H(19A)	5520(40)	8820(80)	4470(50)	50(20)
H(3A)	2171	9805	3721	22	H(19C)	5330(50)	9790(110)	3840(60)	90(40)
H(3B)	2631	9447	4448	22	H(19B)	5150(40)	8410(90)	3720(50)	50(30)
H(4A)	1795	3898	3233	30	H(20A)	4860(40)	5990(70)	5710(50)	80(30)
H(4B)	1700	3385	4004	30	H(20B)	4570(50)	7440(100)	5760(70)	122
H(4C)	2323	3687	3883	30	H(20C)	5170(20)	7250(110)	5430(60)	122
H(5A)	680(30)	6710(60)	3050(30)	12(15)	H(21A)	460(30)	2650(70)	3980(30)	60(30)
H(5B)	700(30)	5130(60)	3320(30)	11(14)	H(21B)	120(30)	2130(40)	3310(30)	40(20)
H(5C)	1040(40)	5620(90)	2830(40)	60(30)	H(21C)	-130(20)	3070(90)	3760(40)	100(40)
H(6A)	2068	4113	5290	29	H(22A)	4070(40)	2030(80)	2350(50)	50(20)
H(6B)	2098	5440	5808	29	H(22B)	4160(40)	2580(80)	3140(50)	40(20)
H(6C)	2634	5012	5483	29	H(22C)	4550(50)	3020(120)	2710(60)	110(50)
H(7A)	2386	8335	5673	27	H(23A)	260(50)	10470(110)	5050(50)	76
H(7B)	1792	7778	5801	27	H(23B)	330(80)	9500(200)	5750(18)	76

Tabelle 66: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_5 \cdot 7,5\text{NH}_3$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
U(1)	14(1)	14(1)	11(1)	0(1)	3(1)	1(1)
U(2)	16(1)	12(1)	13(1)	1(1)	4(1)	0(1)
Cl(1)	18(1)	27(1)	26(1)	0	9(1)	0
Cl(2)	30(1)	17(1)	31(1)	0(1)	11(1)	-1(1)
Cl(3)	35(1)	16(1)	28(1)	1(1)	5(1)	5(1)
Cl(4)	30(1)	21(1)	15(1)	2(1)	8(1)	-1(1)
Cl(5)	22(1)	27(1)	19(1)	0	-1(1)	0
Cl(6)	25(1)	32(1)	21(1)	-3(1)	4(1)	0(1)
N(1)	19(3)	17(2)	17(2)	1(2)	5(2)	0(2)
N(2)	15(2)	17(2)	14(2)	1(2)	2(2)	3(2)
N(3)	14(2)	17(2)	22(3)	-1(2)	0(2)	0(2)

N(4)	23(3)	19(2)	18(3)	3(2)	6(2)	4(2)
N(5)	16(3)	22(3)	25(3)	-1(2)	9(2)	1(2)
N(6)	27(3)	19(2)	13(2)	3(2)	6(2)	2(2)
N(7)	22(3)	15(2)	19(3)	3(2)	10(2)	-1(2)
N(8)	22(3)	26(3)	21(3)	-1(2)	-3(2)	5(2)
N(9)	19(3)	26(2)	15(2)	1(2)	2(2)	-2(2)
N(10)	15(2)	20(2)	24(3)	0(2)	9(2)	0(2)
N(11)	30(3)	24(3)	14(3)	-1(2)	6(2)	-1(2)
N(12)	16(3)	18(2)	22(3)	1(2)	4(2)	-1(2)
N(13)	32(3)	14(2)	20(3)	-2(2)	9(2)	0(2)
N(14)	21(3)	19(2)	13(2)	-2(2)	0(2)	-1(2)
N(15)	21(3)	25(2)	23(3)	5(2)	10(2)	6(2)
N(16)	19(3)	32(3)	33(3)	0(3)	8(2)	1(2)
N(17)	26(3)	42(4)	25(3)	-4(3)	6(3)	0(3)
N(18)	29(3)	25(3)	38(4)	9(2)	11(3)	2(2)
N(19)	41(5)	62(5)	43(5)	-19(4)	15(4)	-18(4)
N(20)	54(5)	51(4)	30(4)	4(3)	-2(3)	-2(3)
N(21)	51(5)	41(4)	54(4)	0(3)	4(4)	-13(3)
N(22)	50(5)	114(8)	43(5)	-13(5)	11(4)	-20(5)
N(23)	45(9)	35(7)	80(10)	-16(7)	30(8)	-8(6)

12.1.15 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung



Tabelle 67: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\text{O})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2]\text{Br}_6 \cdot 18\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
U(1)	4243(1)	9547(1)	7386(1)	15(1)	H(1C)	3833	9877	5680	34
U(2)	2880(1)	8449(1)	7876(1)	14(1)	H(2A)	6333	10185	8415	40
U(3)	1589(1)	7278(1)	8035(1)	27(1)	H(2B)	6257	10200	7577	40
Br(1)	5384(1)	8149(1)	6227(1)	27(1)	H(2C)	6981	9873	8170	40
Br(2)	-5810(1)	9468(1)	393(1)	27(1)	H(3A)	2948	10384	7144	31
Br(3)	546(1)	8795(1)	4737(1)	28(1)	H(3B)	4038	10474	7018	31
Br(4)	-5342(1)	9052(1)	3542(1)	29(1)	H(3C)	4175	10448	7871	31
Br(5)	7726(1)	8440(1)	9606(1)	38(1)	H(4A)	3996	8803	6281	35
Br(6)	-530(1)	9588(1)	7200(1)	35(1)	H(4B)	3996	9159	5774	35
O(1)	3509(3)	8942(1)	7667(2)	39(1)	H(4C)	2841	9038	5795	35
O(2)	2266(3)	7966(1)	8073(2)	41(1)	H(5A)	6866	9240	7949	34
O(3)	1087(4)	7369(1)	8810(2)	41(1)	H(5B)	6180	9104	7072	34
O(4)	2033(3)	7157(1)	7233(2)	32(1)	H(5C)	6112	8861	7739	34
N(1)	4565(4)	9875(1)	6153(2)	23(1)	H(6A)	5309	9298	9227	37
N(2)	6296(4)	10032(1)	7987(2)	27(1)	H(6B)	5948	9688	9253	37
N(3)	3774(3)	10345(1)	7349(2)	21(1)	H(6C)	6400	9299	9073	37
N(4)	3676(4)	9056(1)	6097(2)	23(1)	H(7A)	2246	9799	7881	39
N(5)	6164(3)	9118(1)	7566(2)	23(1)	H(7B)	3374	10012	8494	39
N(6)	5717(3)	9441(1)	9000(2)	24(1)	H(7C)	3171	9575	8619	39
N(7)	3065(4)	9770(1)	8235(2)	26(1)	H(8A)	1625	9460	5933	31

N(8)	1940(3)	9689(1)	6247(2)	21(1)	H(8B)	1929	9899	5916	31
N(9)	2486(3)	8103(1)	6437(2)	24(1)	H(8C)	1475	9755	6500	31
N(10)	4877(3)	8064(1)	8053(2)	21(1)	H(9A)	2274	7836	6432	35
N(11)	4479(3)	8487(1)	9469(2)	22(1)	H(9B)	3187	8119	6382	35
N(12)	1812(3)	8854(1)	8642(2)	20(1)	H(9C)	1865	8238	6008	35
N(13)	635(3)	8664(1)	6743(2)	24(1)	H(10A)	5543	8157	8514	32
N(14)	-342(4)	7659(1)	6961(3)	35(1)	H(10B)	4990	8110	7600	32
N(15)	3905(4)	7297(1)	9142(2)	33(1)	H(10C)	4789	7791	8105	32
N(16)	-190(5)	6731(2)	7266(5)	88(2)	H(11A)	4314	8284	9746	33
N(17)	2293(5)	6554(2)	8704(4)	69(2)	H(11B)	4416	8734	9675	33
N(18)	682(4)	8259(2)	9539(3)	43(1)	H(11C)	5257	8455	9533	33
N(19)	8712(4)	9438(2)	9111(3)	47(1)	H(12A)	1446	8672	8839	29
N(20)	2582(4)	9591(1)	4306(2)	32(1)	H(12B)	1233	9027	8278	29
N(21)	2603(4)	10974(1)	8762(3)	35(1)	H(12C)	2393	8999	9072	29
N(22)	1026(5)	9130(2)	2087(4)	65(2)	H(13A)	546	8608	6228	36
N(23)	8708(4)	8501(2)	7493(3)	36(1)	H(13B)	525	8936	6786	36
N(24)	6275(4)	9213(2)	5824(2)	36(1)	H(13C)	64	8521	6825	36
N(25)	1031(4)	10493(1)	7033(2)	31(1)	H(14A)	-1015	7495	6798	53
N(26)	3745(4)	7857(2)	532(3)	39(1)	H(14B)	-236	7726	6513	53
N(27)	-2329(4)	7458(2)	3094(3)	44(1)	H(14C)	-455	7891	7194	53
N(28)	-2675(5)	8315(2)	5008(3)	65(2)	H(15A)	4090	7548	9386	49
N(29)	-354(4)	7713(2)	5206(3)	48(1)	H(15B)	4386	7247	8893	49
N(30)	1831(4)	10495(1)	5228(3)	34(1)	H(15C)	4047	7103	9535	49
N(31)	8715(4)	9837(2)	10746(3)	46(1)	H(16A)	-577	6679	7579	132
N(32)	5154(5)	7930(2)	3019(3)	46(1)	H(16B)	143	6496	7192	132
N(33)	-2876(5)	7803(2)	1089(4)	77(2)	H(16C)	-745	6832	6764	132
N(34)	2413(6)	11501(2)	7114(3)	70(2)	H(17A)	2145	6530	9148	103
N(35)	3078(7)	8637(2)	1377(4)	79(2)	H(17B)	3114	6523	8873	103
H(1A)	5122	9723	6070	34	H(17C)	1864	6358	8323	103
H(1B)	4851	10135	6289	34					

Tabelle 68: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) der Verbindung $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\text{O})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2]\text{Br}_6 \cdot 18\text{NH}_3$. U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
U(1)	19(1)	12(1)	16(1)	0(1)	10(1)	-2(1)
U(2)	16(1)	12(1)	16(1)	1(1)	8(1)	-1(1)
U(3)	31(1)	13(1)	50(1)	2(1)	30(1)	0(1)
Br(1)	26(1)	29(1)	27(1)	-9(1)	15(1)	-3(1)
Br(2)	36(1)	23(1)	20(1)	-3(1)	12(1)	3(1)
Br(3)	31(1)	29(1)	24(1)	2(1)	12(1)	6(1)
Br(4)	34(1)	23(1)	34(1)	3(1)	19(1)	-5(1)
Br(5)	26(1)	49(1)	39(1)	-11(1)	14(1)	-2(1)
Br(6)	36(1)	23(1)	34(1)	4(1)	7(1)	3(1)
O(1)	41(2)	39(3)	39(2)	1(2)	20(2)	3(2)
O(2)	39(2)	38(3)	42(2)	0(2)	15(2)	3(2)
O(3)	59(3)	20(2)	70(3)	19(2)	52(2)	12(2)
O(4)	32(2)	26(2)	45(2)	-7(2)	23(2)	-3(2)
N(1)	29(2)	21(2)	19(2)	-3(2)	12(2)	-4(2)
N(2)	29(2)	29(3)	25(2)	0(2)	14(2)	-2(2)
N(3)	26(2)	22(2)	19(2)	-2(2)	15(2)	-1(2)
N(4)	31(2)	18(2)	25(2)	-1(2)	17(2)	-2(2)
N(5)	25(2)	22(2)	23(2)	-3(2)	12(2)	-2(2)
N(6)	27(2)	26(2)	23(2)	-1(2)	14(2)	-6(2)
N(7)	33(2)	19(2)	30(2)	7(2)	19(2)	3(2)

N(8)	25(2)	14(2)	25(2)	-5(2)	13(2)	-1(2)
N(9)	23(2)	19(2)	29(2)	-3(2)	11(2)	3(2)
N(10)	21(2)	18(2)	23(2)	1(2)	8(2)	3(2)
N(11)	23(2)	17(2)	26(2)	0(2)	11(2)	1(2)
N(12)	18(2)	18(2)	24(2)	0(2)	10(2)	-1(2)
N(13)	21(2)	31(2)	21(2)	1(2)	11(2)	0(2)
N(14)	25(2)	32(3)	50(3)	-4(2)	19(2)	-7(2)
N(15)	48(3)	28(3)	23(2)	10(2)	17(2)	15(2)
N(16)	50(4)	25(3)	191(7)	-13(4)	58(4)	-16(3)
N(17)	85(4)	19(3)	150(6)	27(3)	94(4)	14(3)
N(18)	45(3)	33(3)	63(3)	10(2)	36(3)	5(2)
N(19)	27(3)	69(4)	47(3)	-6(3)	18(2)	-2(3)
N(20)	38(3)	28(3)	28(2)	-4(2)	12(2)	4(2)
N(21)	35(3)	29(3)	34(2)	-6(2)	9(2)	-3(2)
N(22)	68(4)	55(4)	87(4)	15(3)	48(3)	13(3)
N(23)	34(3)	32(3)	49(3)	1(2)	24(2)	1(2)
N(24)	36(3)	53(3)	29(2)	1(2)	23(2)	3(2)
N(25)	29(2)	33(3)	30(2)	0(2)	13(2)	10(2)
N(26)	61(3)	33(3)	36(2)	4(2)	34(2)	5(2)
N(27)	46(3)	39(3)	44(3)	5(2)	19(2)	2(2)
N(28)	61(4)	66(4)	72(4)	-16(3)	35(3)	4(3)
N(29)	50(3)	56(4)	32(3)	-14(2)	14(2)	-2(3)
N(30)	41(3)	31(3)	36(2)	10(2)	23(2)	11(2)
N(31)	47(3)	47(3)	48(3)	-10(3)	25(2)	1(3)
N(32)	63(3)	26(3)	68(3)	-2(2)	46(3)	-10(2)
N(33)	34(3)	70(5)	120(5)	56(4)	29(3)	15(3)
N(34)	89(4)	68(4)	45(3)	4(3)	23(3)	-46(4)
N(35)	148(6)	40(4)	88(4)	-24(3)	87(4)	-11(4)

12.2 Zusatzmaterial Tensieudiometer

12.2.1 Messwerte für das Ammoniakat von NH_4Cl

Tabelle 69: Messwerte der Ammonolyse des Ammoniakates von NH_4Cl , erste Messung. Gasentnahme über Gasmaus 6.

Entnahme Nr.	Druck [mbar]	Temperatur [°C]	Entnahme Nr.	Druck [mbar]	Temperatur [°C]
1	0,255	27,5	39	0,018	27
2	0,254	27,5	40	0,018	27
3	0,254	27,5	41	0,018	27
4	0,254	27,5	42	0,018	27
5	0,254	27,5	43	0,018	27
6	0,254	27,5	44	0,018	27
7	0,254	27,5	45	0,018	27
8	0,254	27,5	46	0,018	27
9	0,254	27,5	47	0,018	27
10	0,258	27,5	48	0,018	27
11	0,254	27,5	49	0,018	27
12	0,257	25,5	50	0,018	27
13	0,258	25,5	51	0,018	27
14	0,258	25,5	52	0,018	27
15	0,259	26	53	0,018	27
16	0,258	26	54	0,018	27
17	0,259	26,5	55	0,018	27
18	0,260	26,5	56	0,018	27
19	0,260	26,5	57	0,018	27
20	0,260	26,5	58	0,018	27
21	0,262	26,5	59	0,018	27
22	0,261	26,5	60	0,018	27
23	0,250	26	61	0,018	27
24	0,248	26	62	0,018	27
25	0,250	26	63	0,018	27
26	0,250	27	64	0,018	27
27	0,260	27	65	0,018	27
28	0,256	27	66	0,018	27
29	0,262	27	67	0,018	27
30	0,260	27	68	0,018	27
31	0,257	27	69	0,018	27
32	0,258	27	70	0,018	27
33	0,257	27	71	0,018	27
34	0,249	27	72	0,018	27
35	0,178	27	73	0,018	27
36	0,081	27	74	0,018	27
37	0,036	27	75	0,018	27
38	0,018	27			

Tabelle 70: Messwerte der Ammonolyse des Ammoniakates von NH_4Cl , zweite Messung. Gasentnahme über Gasmaus 6'.

Entnahme Nr.	Druck [mbar]	Temperatur [°C]	Entnahme Nr.	Druck [mbar]	Temperatur [°C]
1	249	25,5	43	30	25
2	249	25,5	44	26	25
3	249	25,5	45	22	25
4	250	25,5	46	19	25
5	250	25,5	47	18	25
6	249	25,5	48	18	25
7	248	25,5	49	18	25
8	247	25,5	50	18	25
9	249	25,5	51	19	25
10	249	25,5	52	20	25,5
11	249	25,5	53	20	25,5
12	248	25,5	54	20	25,5
13	255	25,5	55	19	25,5
14	255	25,5	56	19	25,5
15	254	25	57	19	25,5
16	254	25	58	19	25,5
17	255	25	59	19	25,5
18	255	25	60	19	25,5
19	255	25	61	19	25,5
20	254	25	62	20	25,5
21	254	25	63	20	25,5
22	254	25	64	20	25,5
23	254	25	65	20	25,5
24	256	25	66	20	25,5
25	255	25	67	20	25,5
26	254	25	68	19	25,5
27	253	25	69	20	25,5
28	252	25	70	20	25,5
29	243	25	71	20	25,5
30	220	25	72	20	25,5
31	191	25	73	20	25,5
32	164	25	74	20	25,5
33	141	25	75	20	25,5
34	121	25	76	20	25,5
35	103	25	77	20	25,5
36	89	25	78	19	25,5
37	76	25	79	19	25,5
38	65	25	80	19	25,5
39	56	25	81	19	25,5
40	48	25	82	19	25,5
41	41	25	83	19	25,5
42	35	25	84	20	25,5

12.2.2 Messwerte für die Ammoniakate von NH_4I

Tabelle 71: Messwerte der Ammonolyse der Ammoniakate von NH_4I . Gasentnahme über Gasmaus 6'.

Entnahme Nr.	Druck [mbar]	Temperatur [°C]	Entnahme Nr.	Druck [mbar]	Temperatur [°C]
1	838	24,5	208	21	24,2
2	838	24,5	209	22	24,2
3	838	24,5	210	22	24,2
4	838	24,5	211	20	24,2
5	838	24,5	212	20	24,2
6	837	24,5	213	21	24,3
7	837	24,5	214	21	24,3
8	837	24,5	215	19	24,3
9	837	24,5	216	21	24,0
10	837	24,5	217	19	24,0
11	837	24,5	218	19	24,2
12	838	24,5	219	18	24,2
13	837	24,5	220	16	24,2
14	840	24,5	221	15	24,2
15	840	24,5	222	17	24,2
16	840	24,5	223	15	24,2
17	840	24,5	224	15	24,2
18	840	24,5	225	15	24,2
19	840	24,5	226	14	24,2
20	840	24,5	227	14	24,3
21	841	24,5	228	14	24,3
22	840	24,5	229	13	24,3
23	840	24,5	230	12	24,3
24	840	24,5	231	12	24,3
25	840	24,5	232	11	24,0
26	840	24,5	233	11	24,0
27	840	24,5	234	10	24,0
28	840	24,5	235	10	24,0
29	840	24,5	236	10	24,0
30	840	24,5	237	9,0	24,2
31	840	24,5	238	9,0	24,2
32	839	24,5	239	8,0	24,2
33	840	24,5	240	8,0	24,2
34	840	24,5	241	8,0	24,2
35	840	24,5	242	8,0	24,2
36	840	24,5	243	8,0	24,2
37	840	24,5	244	7,0	24,2
38	839	24,5	245	7,0	24,3
39	840	24,5	246	7,0	24,3
40	840	24,5	247	6,0	24,3
41	840	24,5	248	6,0	24,3
42	840	24,5	249	6,0	24,3
43	839	24,5	250	6,0	24,3
44	838	24,5	251	7,0	24,0
45	837	24,5	252	6,0	24,0
46	837	24,5	253	6,0	24,0
47	837	24,5	254	6,0	24,0
48	838	24,5	255	6,0	24,0
49	838	24,5	256	6,0	24,0
50	836	24,5	257	6,0	24,0
51	837	24,5	258	6,0	24,0
52	837	24,5	259	6,0	24,0
53	828	24,0	260	6,0	24,0
54	828	24,0	261	6,0	24,0
55	827	24,0	262	6,0	24,4

56	827	24,0	263	6,0	24,4
57	827	24,0	264	6,0	24,4
58	825	24,0	265	6,0	24,4
59	825	24,0	266	6,0	24,4
60	822	24,0	267	6,0	24,4
61	822	24,0	268	6,0	24,4
62	819	24,0	269	6,0	24,4
63	818	24,0	270	6,0	24,4
64	815	24,0	271	6,0	24,4
65	811	24,0	272	6,0	24,4
66	809	24,0	273	6,0	24,4
67	809	24,0	274	6,0	24,4
68	807	24,0	275	6,0	24,4
69	804	24,0	276	6,0	24,4
70	802	24,0	277	6,0	24,4
71	799	24,0	278	6,0	24,4
72	795	24,0	279	6,0	24,4
73	791	24,0	280	6,0	24,4
74	787	24,0	281	6,0	24,4
75	783	24,0	282	6,0	24,4
76	777	24,0	283	6,0	24,4
77	773	24,0	284	6,0	24,4
78	767	24,0	285	6,0	24,4
79	761	24,0	286	6,0	24,4
80	752	24,0	287	6,0	24,4
81	742	24,0	288	6,0	24,4
82	734	24,0	289	6,0	24,4
83	723	24,0	290	6,0	24,4
84	711	24,0	291	6,0	24,4
85	697	24,0	292	6,0	24,4
86	681	24,0	293	6,0	24,4
87	664	24,0	294	6,0	24,4
88	646	24,0	295	6,0	24,4
89	626	24,0	296	6,0	24,4
90	604	24,0	297	6,0	24,4
91	580	24,0	298	6,0	24,4
92	555	24,0	299	6,0	24,4
93	529	24,0	300	6,0	24,2
94	501	24,0	301	6,0	24,2
95	474	24,0	302	6,0	24,2
96	446	24,0	303	6,0	24,2
97	418	24,0	304	6,0	24,2
98	392	24,0	305	6,0	24,2
99	366	24,0	306	6,0	24,2
100	397	24,0	307	6,0	24,2
101	379	24,0	308	6,0	24,2
102	380	24,2	309	6,0	24,2
103	318	24,2	310	6,0	24,2
104	284	24,2	311	6,0	24,2
105	250	24,2	312	6,0	24,2
106	218	24,2	313	6,0	24,2
107	191	24,2	314	6,0	24,2
108	167	24,2	315	6,0	24,2
109	125	24,2	316	6,0	24,2
110	128	24,2	317	6,0	24,2
111	114	24,0	318	6,0	24,2
112	101	24,0	319	6,0	24,2
113	89	24,0	320	6,0	24,2

114	80	24,0	321	6,0	24,2
115	73	24,0	322	6,0	24,2
116	66	24,0	323	6,0	24,2
117	66	24,0	324	6,0	24,2
118	65	24,0	325	6,0	24,2
119	65	24,0	326	6,0	24,2
120	64	24,0	327	6,0	24,2
121	65	24,0	328	6,0	24,2
122	64	24,0	329	6,0	24,2
123	60	24,0	330	6,0	24,2
124	59	24,0	331	6,0	24,2
125	56	24,0	332	6,0	24,2
126	52	24,0	333	6,0	24,2
127	52	24,0	334	6,0	24,2
128	66	24,0	335	6,0	24,2
129	62	24,0	336	6,0	24,2
130	57	24,0	337	6,0	24,2
131	53	24,0	338	6,0	24,2
132	51	24,0	339	6,0	24,2
133	47	24,0	340	6,0	24,5
134	43	24,0	341	6,0	24,5
135	41	24,0	342	6,0	24,5
136	37	24,0	343	6,0	24,5
137	35	24,0	344	6,0	24,5
138	33	24,0	345	6,0	24,5
139	32	24,0	346	6,0	24,5
140	32	24,0	347	6,0	24,5
141	32	24,0	348	6,0	24,5
142	32	24,0	349	6,0	24,5
143	31	24,0	350	6,0	24,5
144	31	24,0	351	6,0	24,5
145	31	24,0	352	6,0	24,5
146	29	24,0	353	6,0	24,5
147	26	24,0	354	6,0	24,5
148	25	24,0	355	6,0	24,5
149	24	24,0	356	6,0	24,5
150	23	24,0	357	6,0	24,5
151	22	24,0	358	6,0	24,5
152	32	24,0	359	6,0	24,5
153	32	24,0	360	6,0	24,5
154	31	24,0	361	6,0	24,5
155	30	24,0	362	6,0	24,5
156	30	24,0	363	6,0	24,5
157	32	24,0	364	6,0	24,5
158	32	24,0	365	6,0	24,5
159	32	24,0	366	6,0	24,5
160	30	24,0	367	6,0	24,5
161	28	24,0	368	6,0	24,5
162	26	24,0	369	6,0	24,5
163	23	24,0	370	6,0	24,5
164	24	24,0	371	6,0	24,0
165	32	24,0	372	6,0	24,0
166	32	24,0	373	6,0	24,0
167	31	24,0	374	6,0	24,0
168	32	24,0	375	6,0	24,0
169	31	24,0	376	6,0	24,0
170	32	24,0	377	6,0	24,0
171	32	24,0	378	6,0	24,0

172	31	24,1	379	6,0	24,0
173	32	24,1	380	6,0	24,0
174	32	24,1	381	6,0	24,0
175	32	24,1	382	6,0	24,0
176	32	24,1	383	6,0	24,0
177	31	24,1	384	6,0	24,0
178	22	24,2	385	6,0	24,0
179	22	24,2	386	6,0	24,0
180	22	24,2	387	6,0	24,0
181	22	24,2	388	6,0	24,0
182	22	24,2	389	6,0	24,0
183	21	24,2	390	6,0	24,0
184	21	24,2	391	6,0	24,0
185	20	24,2	392	6,0	24,0
186	18	24,2	393	6,0	24,0
187	18	24,2	394	6,0	24,0
188	18	24,2	395	6,0	24,0
189	16	24,2	396	6,0	24,0
190	14	24,2	397	6,0	24,0
191	13	24,2	398	6,0	24,0
192	11	24,2	399	6,0	24,0
193	10	24,2	400	6,0	24,0
194	9,0	24,2	401	6,0	24,0
195	8,0	24,2	402	6,0	24,0
196	7,0	24,2	403	6,0	24,0
197	6,0	24,2	404	6,0	24,0
198	5,0	24,2	405	6,0	24,0
199	4,5	24,2	406	6,0	24,0
200	4,0	24,2	407	6,0	24,0
201	4,0	24,2	408	6,0	24,0
202	3,5	24,2	409	6,0	24,0
203	3,0	24,2	410	6,0	24,0
204	3,0	24,2	411	6,0	24,0
205	5,0	24,2	412	6,0	24,0
206	22	24,2	413	6,0	24,0
207	21	24,2	414	6,0	24,0

12.2.3 Messwerte für dem isochoren Abbau von [UF₄(NH₃)₄]**·NH₃**

Tabelle 72: Isochorer Abbau des Ammoniakates [UF₄(NH₃)₄]**·NH₃**

Temperatur [°C]	Druck [mbar]	Temperatur [°C]	Druck [mbar]
-36	492	-7	496
-35	494	-5,5	497
-34	484	-4,5	497
-33	485	-3,5	497
-32	485	-2	498
-31	486	0	498
-30	487	1	499
-29	487	3	500
-28	488	4	501
-27	488	5	502
-26	486	6	
-25	487	7	504
-24	488	8	505
-23	488	9	501
-22	489	10	502
-21	490	11	503
-20	491	12	503
-19	492	13,5	503
-18	492	14,5	502
-17	493	15,5	502
-16	493	17,5	503
-15	493	19	503
-14	494	21	502
-13	495	23	503
-12	494	24,5	503
-11	494	25,5	503
-10	495	27,5	504
-9	495	29	502
-8	496	31	502

12.3 Verzeichnis der aus dieser Arbeit hervorgegangenen

Veröffentlichungen

F. Kraus, S. A. Baer, M. B. Fichtl, **The Reactions of Silver, Zirconium, and Hafnium Fluorides with Liquid Ammonia: Synthesis and Crystal Structures of $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{F}_2\text{NH}_3$, $[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{F}_4]\cdot\text{NH}_3$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$), and $(\text{N}_2\text{H}_7)\text{F}$** , *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 441-447.

F. Kraus, M. B. Fichtl, S. A. Baer, **Beryllium Diammine Difluoride $[\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2]$** , *Z. Naturforsch.* **2009**, 64b, 257-262.

F. Kraus, S. A. Baer, **UF_6 and UF_4 in liquid ammonia: $[\text{UF}_7(\text{NH}_3)]^{3-}$ and $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]$** , *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8269-8274.

F. Kraus, S. A. Baer, **Higher Ammoniates of BF_3 and SiF_4 : Syntheses, Crystal Structures and Theoretical Calculations**, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2010**, 636, 414-422.

S. A. Baer, F. Kraus, **The First Ammoniates of Alkali Metal Fluorides: Cesium Fluoride Ammonia (3/4) $[\text{Cs}_3\text{F}_3(\text{NH}_3)_4]$ and Ammonium Cesium Difluoride $[\text{NH}_4\text{CsF}_2]$** , *Z. Naturforsch.* **2010**, 65b, 1177-1184

F. Kraus, S. A. Baer, A. J. Karttunen, **The Complex Amide $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{NH}_2)_6]$** , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1122-1130.

F. Kraus, S. A. Baer, **Tetraammine Tetrafluorido Cerium(IV) Ammonia (1/1)**, **[CeF₃(NH₃)₄]·NH₃**, *Z. Naturforsch.* **2011**, *66b*, 868-870.

F. Kraus, S. A. Baer, **mer-Triammine Trifluorido Iron(III)**, **mer-[FeF₃(NH₃)₃]**, *Z. Naturforsch.* **2011**, *66b*, 865-867.

M. B. Fichtl, L. M. Scherf, S. A. Baer, F. Kraus, **μ-Oxido-bis(pentammineisen(III))-tetrachlorid-Ammoniak (1/8)** **[Fe₂(μ-O)(NH₃)₁₀]Cl₄·8NH₃**, *Z. Naturforsch.* **2011**, *66b*, 784-792.

F. Kraus, S. A. Baer, M. R. Buchner, A. J. Karttunen, **Reactions of Beryllium Halides in Liquid Ammonia: The Tetraammine Beryllium Cation [Be(NH₃)₄]²⁺, its Hydrolysis Products, and the Action of Be²⁺ as a Fluoride Ion Acceptor**, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2131-2142.

L. M. Scherf, S. A. Baer, F. Kraus, S. M. Bawaked, H. Schmidbaur, **Implications of the crystal structure of the ammonia solvate [Au(NH₃)₂]Cl·4NH₃**, In Vorbereitung.