

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Anorganische Chemie mit Schwerpunkt Neue Materialien

AG Fluorchemie

Chemische Reaktionen in wasserfreiem Ammoniak – Umsetzung von Haupt-, Nebengruppen- und Actinoidverbindungen

Patrick Woidy

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. Thomas Nilges

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Florian Kraus, Philipps-Universität Marburg
2. Univ.-Prof. Dr. Thomas Brück

Die Dissertation wurde am 07.08.2014 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 28.10.2014 angenommen.

Wenn man auf ein Ziel zugeht, ist es äußerst wichtig, auf den Weg zu achten. Denn der Weg lehrt uns am besten, ans Ziel zu gelangen, und er bereichert uns, während wir ihn zurücklegen.

– Paulo Coelho, Auf dem Jakobsweg –

Mein aufrichtiger Dank gilt:

Herrn Priv.-Doz. Dr. Florian Kraus für die vielfältigen und interessanten Aufgabenstellungen, die engagierte Betreuung, das entgegengebrachte Vertrauen und die Unterstützung bei den kleinen und großen chemischen Unwägbarkeiten.

Herrn Prof. Dr. Thomas F. Fässler für die Bereitstellung des Laborplatzes an seinem Lehrstuhl.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Genehmigung des Forschungsvorhabens und die damit verbundene finanzielle Unterstützung.

Der Gesellschaft der Deutschen Chemiker, der Wilhelm-Klemm-Stiftung und der TUM Graduate School für die großzügige finanzielle Beihilfe zum Besuch wissenschaftliche Tagungen

Herrn Stefan Rudel, M. Sc., Herrn Thomas Müller, M. Sc. und Sergey Ivlev, M. Sc. für die gute Zusammenarbeit und das freundschaftliche Miteinander im Labor und darüber hinaus.

Herrn Dr. Sebastian Baer für die gute Zusammenarbeit im Labor und den vielen Diskussionen.

Herrn Matthias Fichtl, M. Sc., für thermogravimetrische Messungen und Lösungsvorschläge für Computer- und Softwareprobleme.

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

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

Allen Forschungspraktikanten und den Auszubildenden, vor allem Frau Antonia Lex, für die geleistet experimentelle Arbeit.

Den Gruppen von Prof. Fässler und Prof. 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 Donaubauer für die Hilfestellung in organisatorischen Angelegenheiten.

Den Glasbläsern, der Elektronikwerkstatt, den feinmechanischen Werkstätten und der Teil-Bücherei Chemie 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

Eine Untersuchung von (Übergangs-)Metall- und Actinoidverbindungen auf ihre Löslichkeit und Reaktivität in flüssigem Ammoniak hin kann zu neuen Ansatzpunkten für die Synthese von Fluoriden in niedriger Oxidationsstufe oder von Nitriden auf einer „Tieftemperaturroute“ führen. In diesem Zusammenhang ist auch das Verhalten von Metall- oder Actinoidhalogeniden als Akzeptor oder Donor für Fluoridionen von Interesse.

In dieser Arbeit wurden vier unterschiedliche Systeme untersucht. Im ersten Abschnitt erfolgte die Synthese und Charakterisierung von neuen Verbindungen im System CuX/NH_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ und CN) mit einem liganden-stabilisierten einwertigen Kupferfluorid. Im zweiten Abschnitt wurden im System UO_2X_2 bzw. UX_4/NH_3 Lösungsversuche unterschiedlicher Uranyl- bzw. Uranverbindungen durchgeführt und die Produkte röntgenographisch charakterisiert. Der dritte Abschnitt widmete sich der Darstellung von Alkalimetall-Thoraten und deren Löslichkeits- und Akzeptor-Verhalten in flüssigem Ammoniak gegenüber Fluoriden. Im vierten Abschnitt werden die Ergebnisse einer Untersuchung des Löslichkeits- und Koordinationsverhaltens von Übergangsmetallen in flüssigem Ammoniak vorgestellt.

Im System CuX/NH_3 gelang es mehrere neue Verbindungen wie $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{X}$ ($X = \text{Br}, \text{I}$ oder CN) zu synthetisieren. Deren Reaktionen mit Fluoridionen-Donoren (NH_4F oder Me_4NF) zur Synthese von Kupfer(I)-fluorid blieben jedoch erfolglos. Aus einer Komproportionierungsreaktion von CuF_2 mit Cu in $\text{NH}_3(\text{l})$ waren die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 4 \text{NH}_3$ und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ zugänglich. Zur Darstellung von CuF wurden verschiedene Zersetzungsversuche der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ durchgeführt, welche zu unterschiedlichen Zersetzungsprodukten führten. Neben verschiedenen zweiwertigen Hexamminkupfer-Komplexen konnte anhand der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2 \cdot \text{NH}_3$ gezeigt werden, dass sich Fluoride in Ammoniak prinzipiell auflösen können, was durch die meist hohen Gitterenergien nicht immer gegeben ist.

Untersuchungen von sechs- und vierwertigen Uranverbindungen führten zu der Charakterisierung von Pentamminkomplexen, die, über Sauerstoffatome verbrückt, zwei-,

vier- oder achtkernige Netzwerke ausbilden. Als Besonderheit konnte sowohl für die vier- als auch für die achtkernige Uranylverbindung gezeigt werden, dass pentavalente und hexavalente Uranyl-Kationen nebeneinander vorliegen. Versuche zum Akzeptor- bzw. Donor-Verhalten zeigt für die Umsetzung von TiCl_3 mit UF_4 einen Tausch der Halogenide ($[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{ NH}_3$). Auch kann das Uranyl-Kation als potentieller Fluoridionenakzeptor vorgestellt werden. In der Reaktion von $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ mit CuF_2 werden vom Uranylkationen drei Fluoridionen akzeptieren ($\text{Cs}[\text{UO}_2\text{F}_3(\text{NH}_3)_2]$). Neben diesen Verbindungen gelang es eine neue Darstellungsmethode für Uranylchlorid UO_2Cl_2 zu etablieren.

Zur Darstellung von einheitlichen, wasserfreien Edukten wurden Alkalimetall-Thoriumverbindungen $M_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ hergestellt und die farblosen Kristalle des Reaktionsprodukts von CsNO_3 bzw. LiNO_3 mit $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ charakterisiert. Die Reaktion von $\text{K}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ mit UF_4 führte zu einem zehnkernigen Thoriumcluster $[\text{Th}_{10}\text{F}_{16}\text{O}_8(\text{NH}_3)_{32}](\text{NO}_3)_8 \cdot 19,6 \text{ NH}_3$. Anhand dieses Clusters wurde ebenfalls gezeigt, dass sich das vierwertige Th^{4+} als Fluoridionen-Akzeptor im Solvens NH_3 eignet.

Weiterhin wurden Metallhalogenide der Gruppe 2, 4 und 5 in flüssigem Ammoniak auf ihre Löslichkeits- und Koordinationsverhalten hin untersucht. So konnte anhand der Verbindungen $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}$ und I) eine Strukturrevision durchgeführt werden. In $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{ NH}_3$ wurde das Ti^{3+} -Kation in einer ungewöhnlichen Koordinationszahl beobachtet. Mit der Verbindung *mer*- $[\text{VF}_3(\text{NH}_3)]$ konnte ein Amminkomplex einer in $\text{NH}_3(\text{l})$ eigentlich nicht löslichen gedachten Substanz isoliert werden.

Die Charakterisierung der neuen Verbindungen erfolgte über Röntgenbeugung am Einkristall und Pulver, durch Infrarot- und Ramanspektroskopie, Thermogravimetrie sowie Massenspektrometrie.

Abstract

The solubility and reactivity of metal halides, transition metal halides, and actinoid halides in liquid ammonia can lead to new starting materials for the synthesis of fluorides in low oxidation states or for nitrides via a "low-temperature route". In this context the ability of metal and actinoid halides to act as an acceptor for or donor of fluoride ions is also of interest.

Four different systems were investigated in this study. In the first section, the synthesis and characterization of new compounds were carried out in the system CuX/NH_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I},$ and CN) and lead to a ligand stabilized monovalent copper fluoride as a main result. In the second section, the solubility of uranyl compounds and uranium halides in liquid ammonia was investigated and the products were characterized. In the third section, alkali metal thorates were synthesized. Their solubility in liquid ammonia and their behavior as an acceptor for fluoride ions was investigated. In the last section, the results on the solubility behavior of transition metal halides in liquid ammonia and their coordination behavior are presented.

In the first system CuX/NH_3 several new compounds, such as $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{X}$ ($X = \text{Br}, \text{I}$ or CN) were synthesized and characterized. The reactions of this compounds with fluoride ion donors (NH_4F or Me_4NF) led unfortunately not to the monovalent copper fluoride CuF . The comproportionation reaction of Cu and CuF_2 in liquid ammonia lead to the compounds $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 4 \text{NH}_3$ and $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$. For the preparation of binary CuF , various decomposition experiments were executed on the compound $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ which resulted in different decomposition products. In additional studies various complexes of divalent copper was investigated and with the compound $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2 \cdot \text{NH}_3$ the solubility of fluoride containing substances in liquid ammonia could be shown.

Studies of six- and tetravalent uranium compounds led to the characterization of pentaammine complexes of the dioxidouranium cation which also was shown to form di-, tetra- or octanuclear networks via oxygen bridges. In the tetra- and octanuclear compounds, penta- and hexavalent uranyl cations seem to be present in one compound. The reactions of TiCl_3 and UF_4 and the reaction of $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ and CuF_2 , yielded the new compounds

[UF(NH₃)₈]Cl₃ · 3,5 NH₃ and Cs[UO₂F₃(NH₃)₂], respectively. Both compounds demonstrated on the one hand the possibility of the exchange of halides and on the other hand the ability to accept fluoride ions. Additionally, a new method for the synthesis of uranyl chloride is presented.

Experiments regarding the solubility of metal halides of group 2, 4, and 5 of the periodic table yielded the ammonia complexes of [Ca(NH₃)₈]X₂ (X = Br and I), [Ti(NH₃)₈]Cl₃ · 6 NH₃, and *mer*-[VF₃(NH₃)₃]. Instead of the expected tetragonal antiprism for the eightfold coordinated Ca²⁺ ion, a coordination polyhedron best described as a twofold capped trigonal prism and for the Ti³⁺ ion an untypical eightfold coordination can be observed.

Characterization of the novel compounds was carried out by single crystal and powder X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy, thermogravimetry and mass spectrometry.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Allgemeine Arbeitsmethoden.....	3
2.1	Schutzgastechnik	3
2.2	Arbeiten mit flüssigem Ammoniak	8
2.3	Arbeiten mit Fluorwasserstoff.....	10
2.4	Arbeiten mit elementarem Fluor	13
2.5	Tieftemperaturpräparation von Kristallen	15
2.6	Zersetzungen von Substanzen bei Geringen Drücken.....	18
2.7	Analytik.....	20
2.7.1	Einkristalldiffraktometrie.....	20
2.7.2	Pulverdiffraktometrie.....	22
2.7.3	Infrarot- und Ramanspektroskopie	24
2.7.4	Thermogravimetrie.....	25
3	Münzmetallchemie in flüssigem Ammoniak.....	26
3.1	Einführung	26
3.2	Versuche zur Darstellung von Kupfer(I)-fluorid CuF in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel.....	28
3.2.1	Einleitung	28
3.2.2	Darstellung und Charakterisierung der Triamminkupfer(I)-Halogenide $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}$ (1) und I (2)).....	30
3.2.3	Darstellung und Charakterisierung von Triamminkupfer(I)-cyanid, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ (3)	37
3.2.4	Darstellung und Charakterisierung von Bis(triamminkupfer(I))-tetrammindikupfer(I)-tetrafluorid-Ammoniak (1/4), $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]\text{F}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$ (4)	47
3.2.5	Darstellung und Charakterisierung von Diamminkupfer(I)-fluorid-Ammoniak (1/1) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (5)	57
3.2.6	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Darstellung von Kupfer(I)-fluorid CuF in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel	74

3.3	Untersuchung von zweiwertigen oder gemischtvalenten Kupferverbindungen in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel.....	76
3.3.1	Einleitung.....	76
3.3.2	Darstellung und Charakterisierung von Pentamminkupfer(II)-fluorid-Ammoniak (1/1), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2 \cdot \text{NH}_3$ (6).....	78
3.3.3	Darstellung und Charakterisierung von Hexamminkupfer(II)-bis(diammindicyanidocuprat(I))-Ammoniak (1/2), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (7).	87
3.3.4	Darstellung und Charakterisierung der Verbindung Hexamminkupfer(II)-bromid-Ammoniak (1/4), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ (8).....	98
3.3.5	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Untersuchung von zweiwertigen und gemischtvalenten Kupferverbindungen in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel.....	105
3.4	Untersuchung von einwertigen Silberverbindungen in flüssigem Ammoniak.....	106
3.4.1	Einleitung.....	106
3.4.2	Darstellung und Charakterisierung von Diamminsilber(I)-acetat, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OAc})$ (9).....	107
3.4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Untersuchung von Silberacetat in flüssigem Ammoniak.....	121
3.5	Diskussion über die Wasserstoffbrückenbindungsstärke der vorgestellten Amminmünzmetall-Verbindungen.....	122
3.6	Zusammenfassung der Münzmetallchemie in flüssigem Ammoniak.....	125
4	Chemie der Actinoiden in flüssigem Ammoniak.....	126
4.1	Untersuchung der Löslichkeit von Uranylverbindungen in flüssigem Ammoniak und der Ausbildung von sauerstoffverbrückten Netzwerken.....	126
4.1.1	Einleitung.....	126
4.1.2	Modifizierte Synthese von wasserfreiem Uranylchlorid UO_2Cl_2	128
4.1.3	Darstellung und Charakterisierung von Pentammindioxidouran(VI)-chlorid-Ammoniak (1/1) $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (10).....	130
4.1.4	Darstellung und Charakterisierung von Triammindioxidouran(VI)-chlorid, $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_3]$ (11).....	135
4.1.5	Darstellung und Charakterisierung von Triammindifluoridodioxidouran(VI)-Ammoniak (2/2) $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (12).....	139

4.1.6 Darstellung und Charakterisierung der Verbindung Triammindioxidouran(VI) [UO ₂ F ₂ (NH ₃) ₃] (13).....	149
4.1.7 Darstellung und Charakterisierung von Pentammindioxidouran(VI)-bromid-Ammoniak (1/1) [UO ₂ (NH ₃) ₅]Br ₂ · NH ₃ (14)	155
4.1.8 Darstellung und Charakterisierung von Pentammindioxidouran(V)-nitrat-Ammoniak (1/1) [UO ₂ (NH ₃) ₅]NO ₃ · NH ₃ (15)	160
4.1.9 Darstellung und Charakterisierung von Tetrammindioxidouran(VI)-μ-oxido-tetrammindioxidouran(VI)-chlorid-Ammoniak (1/4) [(UO ₂ (NH ₃) ₄)(μ-O)(UO ₂ (NH ₃) ₄)]Cl ₂ · 4 NH ₃ (16)	168
4.1.10 Darstellung und Charakterisierung von Dodecammin-decaoxido-diuran(VI)-diuran(V)-bromid-Ammoniak (1/6) [U ₄ O ₁₀ (NH ₃) ₁₂]Br ₂ · 6 NH ₃ (17)	179
4.1.11 Darstellung und Charakterisierung von Doeicosammin-eicosaoxido-tetrauran(VI)-tetrauran(V)-bromid-Ammoniak (1/16) [U ₈ O ₂₀ (NH ₃) ₂₂]Br ₄ · 16 NH ₃ (18)...	188
4.1.12 Darstellung und Charakterisierung von Octamminisopropanolatouran(IV)-chlorid-Ammoniak (1/5) [U(NH ₃) ₈ (OC ₃ H ₇)]Cl ₃ · 5 NH ₃ (19).....	198
4.2 Zusammenfassung der Untersuchung der Löslichkeit von Uranylverbindungen in flüssigem Ammoniak.....	207
4.3 Untersuchung zu Fluoridionenakzeptoreigenschaften von Uran- und Uranylverbindungen.....	210
4.3.1 Einleitung	210
4.3.2 Darstellung und Charakterisierung von Octamminfluoridouran(IV)-chlorid-Ammoniak (1/3,5) [UF(NH ₃) ₈]Cl ₃ · 3,5 NH ₃ (20).....	211
4.3.3 Darstellung und Charakterisierung von Cäsium-diammintrifluorodioxidouranat(VI) Cs[UO ₂ F ₃ (NH ₃) ₂] (21)	220
4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Untersuchung von Fluoridionenakzeptoreigenschaften von Uran- und Uranyl-Verbindungen	226
4.5 Charakterisierung von Alkalimetall-Thoriumnitratverbindungen und Untersuchungen zur Reaktion in flüssigem Ammoniak	227
4.5.1 Darstellung und Charakterisierung von Dicäsiumhexanitratthorat(IV), Cs ₂ [Th(NO ₃) ₆] (22).....	228
4.5.2 Darstellung und Charakterisierung von Tris(triaqualithium(I)-diaquapentanitratthorat(IV))-Wasser (3/16), [Li(H ₂ O) ₃ Th(NO ₃) ₅ (H ₂ O) ₂] ₃ · 16 H ₂ O (23).....	236

4.5.3	Darstellung und Charakterisierung von Dotriacontammin-hexadeca- μ -fluorido-tetra- μ_3 -oxido-tetra- μ_4 -oxido-decathorium(IV)-nitrat-Ammoniak (1/19,6), $[\text{Th}_{10}\text{F}_{16}\text{O}_8(\text{NH}_3)_{32}](\text{NO}_3)_8 \cdot 19,6 \text{ NH}_3$ (24)	245
4.6	Zusammenfassung der Ergebnisse über die Charakterisierung von Alkalimetall-Thoriumnitratverbindungen und Untersuchungen zur Reaktion in flüssigem Ammoniak .	252
5	Allgemeine Löslichkeitsuntersuchungen im Lösungsmittel flüssiges Ammoniak und die Untersuchung von ungewöhnlichen Koordinationssphären	254
5.1	Einleitung.....	254
5.2	Darstellung und Charakterisierung von <i>mer</i> -Triammintrifluoridovanadium(III), <i>mer</i> - $[\text{VF}_3(\text{NH}_3)_3]$ (25)	256
5.2.1	Darstellung von VF_3	256
5.2.2	Darstellung von $[\text{VF}_3(\text{NH}_3)_3]$ (25)	257
5.2.3	Kristallographische Charakterisierung von Verbindung 25.....	257
5.3	Darstellung und Charakterisierung von Octammintitan(III)-chlorid-Ammoniak (1/6), $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{ NH}_3$ (26)	264
5.3.1	Darstellung von $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{ NH}_3$ (26).....	264
5.3.2	Kristallographische Charakterisierung von Verbindung 26.....	264
5.4	Darstellung und Charakterisierung von Octammincalcium(II)-bromid, $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_2$ (27) 273	
5.4.1	Darstellung von $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_2$ (27).....	273
5.4.2	Kristallographische Charakterisierung von Verbindung 27	273
5.5	Darstellung und Charakterisierung von Octammincalcium(II)-iodid, $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$ (28)	282
5.5.1	Darstellung von $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$ (28)	282
5.5.2	Kristallographische Charakterisierung von Verbindung 28.....	282
5.5.3	Betrachtung der Verbindung 28 bei Zimmertemperatur	290
5.6	Darstellung und Charakterisierung von Diammincalcium(II)-chlorid, $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (29)	297
5.6.1	Darstellung von $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (29).....	297
5.6.2	Charakterisierung von $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (29).....	297
5.7	Zusammenfassung der Löslichkeitsuntersuchungen im Lösungsmittel flüssiges Ammoniak und die Untersuchung von ungewöhnlichen Koordinationssphären.....	301

6	Sonstige Verbindungen aus flüssigem Ammoniak	304
6.1	Darstellung und Charakterisierung von ([18]-Krone-6)-Cäsiumnitrat, [[18]-Krone-6)(CsNO ₃) ₂ (30)	304
6.1.1	Darstellung von [[18]-Krone-6)(CsNO ₃) ₂ (30)	304
6.1.2	Kristallographische Charakterisierung von Verbindung 30	304
7	Allgemeine Zusammenfassung der Ergebnisse	307
8	Literaturverzeichnis	309
9	Anhang	317
9.1	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindungen 1 bis 30	317
9.1.1	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Cu(NH ₃) ₃]Br (1)	317
9.1.2	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Cu(NH ₃) ₃]I (2)	318
9.1.3	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Cu(NH ₃) ₃ (CN)] (3)	319
9.1.4	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Cu(NH ₃) ₂] ₂ [Cu ₂ (NH ₃) ₄]F ₄ · 4 NH ₃ (4)	320
9.1.5	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Cu(NH ₃) ₂]F · NH ₃ (5)	322
9.1.6	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Cu(NH ₃) ₅]F ₂ · NH ₃ (6)	323
9.1.7	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Cu(NH ₃) ₆][Cu(CN) ₂ (NH ₃) ₂] ₂ · 2 NH ₃ (7)	325
9.1.8	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Cu(NH ₃) ₆]Br ₂ · 4 NH ₃ (8)	327
9.1.9	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Ag(NH ₃) ₂](OAc) (9)	329
9.1.10	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [UO ₂ (NH ₃) ₅]Cl ₂ · NH ₃ (10)	330
9.1.11	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [UO ₂ F ₂ (NH ₃) ₃] ₂ · 4 NH ₃ (12)	331

9.1.12	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_3$ (14).....	333
9.1.13	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_3$ (15).....	334
9.1.14	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)_2\text{O}]\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ (16)	336
9.1.15	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{U}_4\text{O}_{10}(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ (17).....	338
9.1.16	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{U}_8\text{O}_{20}(\text{NH}_3)_{22}]\text{Br}_4 \cdot 16 \text{NH}_3$ (18).....	341
9.1.17	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{U}(\text{NH}_3)_8(\text{OC}_3\text{H}_7)]\text{Cl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ (19).....	343
9.1.18	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{NH}_3$ (20).....	346
9.1.19	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $\text{Cs}[\text{UO}_2\text{F}_3(\text{NH}_3)_2]$ (21)	348
9.1.20	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ (22).....	349
9.1.21	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\text{Th}(\text{NO}_3)_5]_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ (23).....	350
9.1.22	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Th}_{10}\text{F}_{16}\text{O}_8(\text{NH}_3)_{32}](\text{NO}_3)_8 \cdot 19,6 \text{NH}_3$ (24).....	355
9.1.23	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{VF}_3(\text{NH}_3)_3]$ (25).....	358
9.1.24	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ (26).....	359
9.1.25	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_2$ (27)	361
9.1.26	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$ (28).....	362
9.1.27	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ (28a).....	364

9.1.28	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [[18]-Krone-6)(CsNO ₃) ₂ (30).....	365
9.2	Verzeichnis der aus dieser Arbeit hervorgegangen Veröffentlichungen	369

1 Einführung

Flüssiges Ammoniak kann viele Substanzen verschiedenster Art lösen, so unter anderem auch Metallhalogenide, häufig jedoch mit Ausnahme der Fluoride.^[1] Reagiert die Substanz mit dem Solvens, bilden sich in der Regel Amminkomplexe und/oder Ammoniakaten. Diese Verbindungen sind nicht selten sensibel gegen Temperatur- oder Druckänderungen und lassen sich oft thermisch zersetzen. Besonders interessant bei der Zersetzung von Metallamminkomplexen ist die Darstellung von Nitriden. Diese zeichnen sich im Allgemeinen durch ein recht breites Anwendungsfeld aus. Sie finden zum Beispiel Anwendung als Hart- und Hochtemperaturwerkstoffe (Si_3N_4 ^[2]), LED-Material (GaN ^[3,4]) oder in der Halbleiterindustrie (AlN und InN ^[4]). Auch in der Kerntechnik wird über die Verwendung von Uran(III)-nitrid als Kernbrennstoff diskutiert. Hier ist vor allem die große Dichte des Materials und die gute thermische Leifähigkeit von Interesse.^[5] Zur Darstellung dieser Verbindung wurden schon unterschiedliche Verfahren in der Literatur beschrieben, welche aber bei hohen Temperaturen durchgeführt werden müssen.^[6] Eine Syntheseroute in flüssigem Ammoniak mit anschließender Zersetzung zum gewünschten Urannitrid könnte energetisch günstiger sein.

Das Solvens flüssiges Ammoniak, welches viele Ähnlichkeiten mit dem wässrigen System hat,^[7] eignet sich außerdem gut als Modellsystem, da Verbindungen, die im wässrigen System nicht kristallisierbar sind, in NH_3 häufig kristallin erhalten werden.. So kann eine Untersuchung von Actinoidverbindungen in diesem Solvens zu neuen strukturellen Erkenntnissen führen und das Wissen über die Chemie von Actinoidverbindungen in wässriger Lösung im Bezug auf den Kernbrennstoffkreislauf oder die Radioökologie erweitern.^[8,9]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es gelungen neuartige Amminkomplexe von Übergangsmetallen und Actinoiden bei unterschiedlichen Temperaturen (-40 bis $+40$ °C) zu synthetisieren und zu charakterisieren.

2 Allgemeine Arbeitsmethoden

2.1 Schutzgastechnik

Die Verwendung von luft- und wasserempfindlichen Substanzen erfordert die Handhabung unter Schutzgasatmosphäre. Hierfür wurde zum einen ein Handschuhkasten der Firma MBraun (Argon 4.8, Reinheit: 99,998 Vol.-%, Westfalen AG) verwendet oder die Arbeiten wurden an einer Schutzgasapparatur (Abbildung 1) durchgeführt, welche komplett aus Borosilikatglas und entsprechenden Normschliffen gearbeitet ist. Als Schutzgas wird Argon verwendet, welches in einer Trocknungsstrecke aufbereitet wird. Der Vakuum-Strang der Apparatur wird mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe (RZ6, Vacuubrand) betrieben und die Drucküberwachung erfolgt durch die Verwendung eines Pirani-Drucksensors (z. B.: Typ TPR 010, Anzeigegerät VAP5, Vacuubrand). Dieser Drucksensor ermöglicht die Druckmessung in einem Bereich von Atmosphärendruck bis zu einem Druck von $8 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die Kühlfalle (Kühlung mit $N_2(l)$) zwischen der Drehschieberpumpe und der Schutzgasapparatur stellt sicher, dass weder Ölnebel von der Pumpe in den Vakuum-Strang gelangen kann, noch reaktive Gase in das Pumpenöl gelangen können.

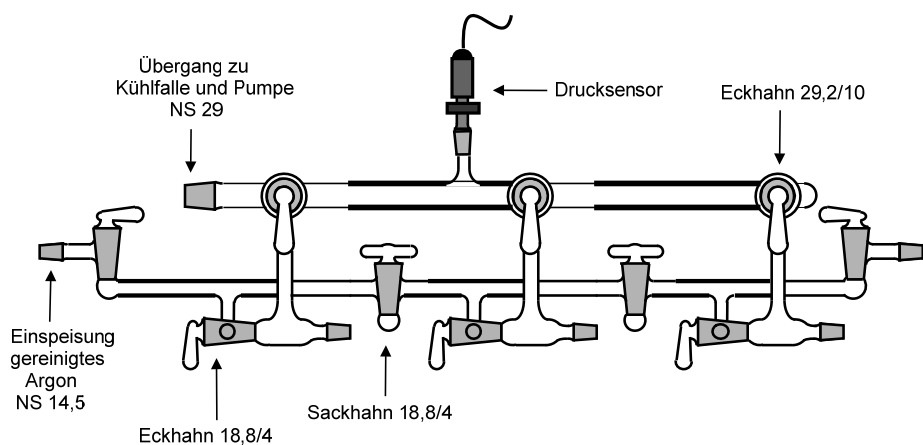


Abbildung 1. Schutzgasapparatur aus Borosilikatglas und Glasschliffen für Arbeiten unter Schutzgas.^[10]

Die Aufreinigung des verwendeten Argon 4.8 (Reinheit: 99,998 Vol.-%, $N_2 \leq 10$ Vol.-ppm, $H_2O \leq 5$ Vol.-ppm, $O_2 \leq 3$ Vol.-ppm, Kohlenwasserstoffe ≤ 1 Vol.-ppm, Westfalen AG) erfolgte stufenweise über fünf Glaszylinder mit unterschiedlicher Befüllung (Abbildung 2). Im ersten Glaszylinder passiert das Argon Blaugel beziehungsweise Orangegel (Silicagel mit Feuchtigkeitsindikator Cobalt(II)-chlorid oder Ammoniumeisen(III)-sulfat), gefolgt von Kaliumhydroxidplättchen (KOH), Molsieb (Zeolith mit einer Porenweite von 3 Å) und als letztes Trocknungsmittel Sicapent® (Phosphorpentoxid auf inertem Trägermaterial mit Farbindikator). Die Anordnung der Trocknungsmaterialien ist entsprechend ihrer Wasserpartialdrücke gewählt, von einem hohen Wasserpartialdruck für Silicagel ($p(H_2O) = 0,002$ Torr bei 25 °C^[11]) zu einem niedrigen Wasserpartialdruck für Phosphorpentoxid ($p(H_2O) = 0,00002$ Torr bei 25 °C^[11]), um eine optimale Entfernung der Feuchtigkeit aus dem Schutzgas sicherzustellen. Im fünften Glaszylinder (hier aus Kieselglas) werden gasförmige Verunreinigungen wie Phosphan, Arsan, Stickstoff und Kohlenwasserstoff aus dem Argon entfernt. Dieser Glaszylinder ist mit Titanschwamm beladen und wird mit Hilfe eines Rohrofens (Widerstandsheizung) auf einer Temperatur von 800 °C gehalten. Man erhält Argon in einer vergleichbaren Reinheit von kommerziellen Argon der Reinheit 5.0 (Reinheit: 99,999 Vol.-% $N_2 \leq 5$ Vol.-ppm, $H_2O \leq 3$ Vol.-ppm, $O_2 \leq 2$ Vol.-ppm, Kohlenwasserstoffe ≤ 1 Vol.-ppm, Westfalen AG). Zum Schutz gegen Überdrücke im System wird ein, mit elementarem Quecksilber befülltes, Überdruckventil in die Anlage integriert.

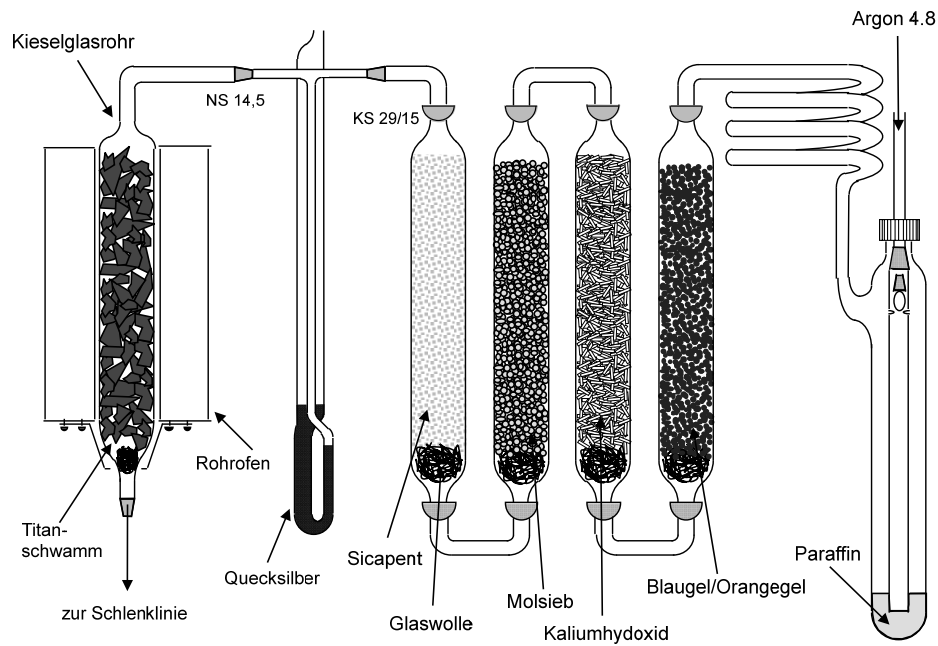


Abbildung 2. Apparatur für die Trocknung und Aufreinigung des Schutzgases zur Verwendung an einer Schutzgasapparatur.^[10]

Als Reaktionsbehältnisse werden Reaktionsrohre (Abbildung 3) aus Borosilikatglas mit Hochvakuumhahn und Glasschliffen verwendet. Vor der Befüllung dieser Reaktionsrohre mit den entsprechenden Edukten, werden diese im dynamischen Vakuum mit der entleuchteten Bunsenbrennerflamme ausgeheizt, um den Wassergehalt auf der Glasoberfläche zu reduzieren. Ausgenommen sind hier alle Glasschliffe und Hähne, da der Schmelzpunkt des verwendeten Schlifffettes (Ramsayfett, weich, maximale Arbeitstemperatur 30 °C, Leybold) überschritten wird. Das Reaktionsrohr lässt man unter dynamischen Vakuum abkühlen und spült es mit Argon. Nach erneutem Evakuieren wird diese Prozedur noch zwei Mal wiederholt. Diese Art der Trocknung der Reaktionsrohre ist ausreichend, dass ein Cäsiumspiegel im Reaktionsrohr über Tage hinweg bestehen bleibt, ohne Anzulaufen.

In Kombination mit dem Ramsayfett können diese Reaktionsrohre für Arbeiten bei Temperaturen von 30 °C bis zu tiefen Temperaturen problemlos verwendet werden, ohne über lange Zeit undicht zu werden.

Edukte für entsprechende Reaktionen werden entweder einzeln (eventuell auch gemörsert) in das Reaktionsrohr gegeben oder in Form einer gepressten Tablette. Die Bestückung erfolgt im Handschuhkasten oder unter Argon-Gegenstrom an der Schutzgasapparatur.

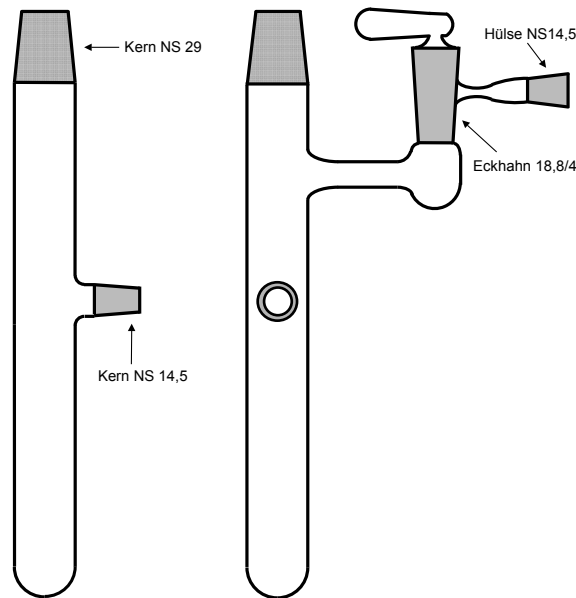


Abbildung 3. Reaktionsrohr zur Verwendung im Temperaturbereich von 30 bis $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Kombination mit Ramsayfett, gearbeitet aus Borosilikatglas und Normschliffen.^[10]

Für Anwendungen bei denen Reaktionstemperaturen über dem Siedepunkt von Ammoniak gefordert und hohe Drücke zu erwarten sind, muss auf andere Reaktionsgefäße zurückgegriffen werden. Sollen Reaktionen in flüssigem Ammoniak oder Schwefeldioxid durchgeführt werden, kommen sogenannte Bombenrohre aus Borosilikatglas (Wandstärke: 1,5 mm, Außendurchmesser: 8 mm) zum Einsatz (Abbildung 4). Es ist eine Vorbereitung wie bei den Reaktionsrohren möglich. Nach Einfüllen der Edukte und Aufkondensieren des Lösungsmittels werden diese mit der Hilfe eines Erdgas-Sauerstoff-Brenners verschlossen. Das Verschließen erfolgt drucklos. Das Lösungsmittel wird vor diesem Schritt eingefroren ($S_{mp}(\text{NH}_3) = -77,76\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[12]) und der Gasraum evakuiert. Die Lagerung erfolgt in Papierhüllen und in, nach oben offenen, Stahlhüllen. Bei einem spannungsfreien Verschluss dieser Bombenrohre, können diese bis zu einem maximalen Dampfdruck des Lösungsmittels von $32,3 \pm 1,9\text{ bar}$ verwendet werden.

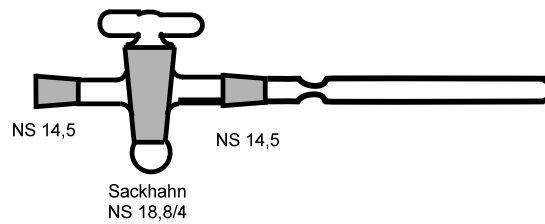


Abbildung 4. Glasampulle für Reaktionen in flüssigem Ammoniak mit Glasadapter zum Aufkondensieren von Lösungsmittel und Abschmelzen unter Schutzgasatmosphäre oder Vakuum.

Festkörperreaktionen können in Glasampullen (Borosilikatglas, Kieselglas), graphitisierten Glasampullen oder Metallampullen durchgeführt werden. Die Wahl der Ampulle wird entsprechend der Reaktionstemperatur getroffen. Außerdem muss auf die Empfindlichkeit der Edukte oder des Produktes gegenüber Feuchtigkeit und gegenüber dem Ampullenmaterial geachtet werden. Glasampullen werden wie oben beschrieben behandelt. Bei der Verwendung von Metallampullen werden diese vor dem Gebrauch gereinigt und wenn nötig passiviert, um eine Verunreinigung des Produktes mit reagiertem Ampullenmaterial zu verhindern. Die Edukte werden in die Ampulle eingefüllt, meist als Pressling, und die Ampulle so dicht wie möglich mit einem Schraubstock zusammengepresst. Die entstandenen Metallkanten werden in einem Lichtbogenschweißgerät endgültig verschlossen. Diese Arbeiten können in Gänze unter Schutzgas durchgeführt werden, wenn dies erforderlich ist. Zum Schutz der Ampulle gegen Oxidation und um ein Abdampfen des Ampullenmaterials bei hohen Temperaturen zu verhindern, werden diese Metallampullen in evakuierte Glasampullen (Borosilikatglas, Kieselglas) eingeschmolzen. Das Gewicht der Ampullen wird jeweils vor und nach der Reaktion bestimmt. Als Ampullenmaterial werden in dieser Arbeit vor allem Nickel- und Kupfermetall verwendet.

2.2 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak

Viele der Untersuchungen erfolgten unter der Verwendung von flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel. Bei Zimmertemperatur (25 °C) und Normaldruck (1013 hPa) handelt es sich um ein farbloses, charakteristisch riechendes Gas. Durch Kühlung auf unter $-33,4$ °C oder Komprimierung auf etwa 8,5 bar bei Zimmertemperatur, kann Ammoniak relativ leicht verflüssigt werden.^[12] Zur Entfernung des Wassers im verwendeten Ammoniak 3.8 (Reinheit: 99,98 Vol.-%, Feuchtigkeit: ≤ 100 ppm, AIR LIQUIDE) wird das Ammoniak, unter der Verwendung einer Isopropanol/ $\text{CO}_2(\text{s})$ -Kältemischung (-78 °C), über elementarem Natrium gelagert (Abbildung 5). Beim Aufkondensieren von Ammoniak sollte sich eine blau gefärbte Lösung bilden. Diese resultiert aus der Bildung von solvatisierten Elektronen.^[13] Hat sich das Ammoniak entfärbt, wurde das Natrium vollständig mit dem Wasser zu NaOH umgesetzt. Auch eine Umsetzung von Natrium mit Ammoniak zu Natriumamid ist möglich. Nach einer Entfärbung der Lösung muss die Kühlfalle entfernt, gesäubert und mit neuem Natrium bestückt werden, bevor wieder getrocknetes Ammoniak entnommen werden kann.

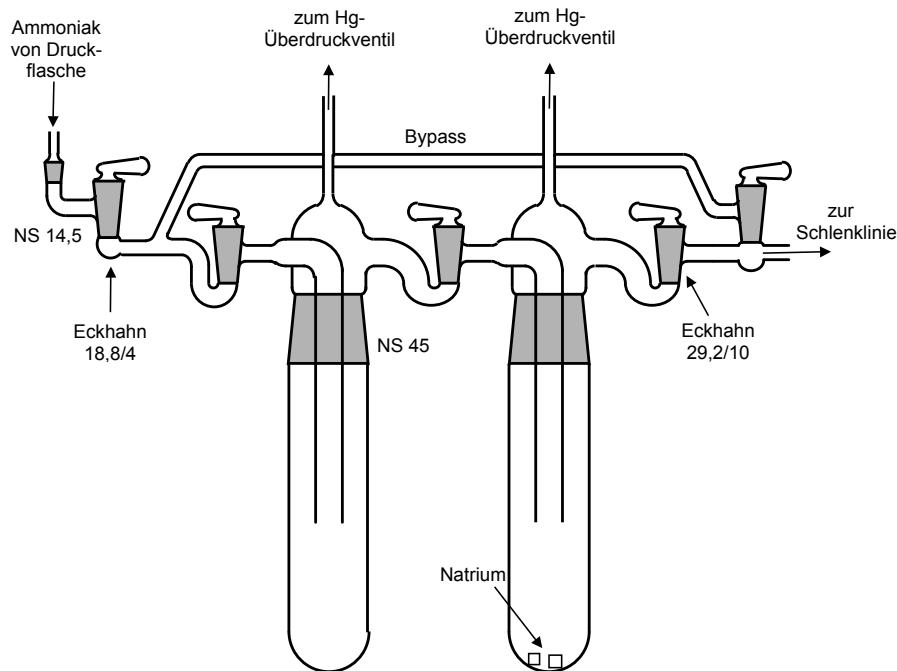


Abbildung 5. Kühlfallen zur Lagerung und Trocknung von flüssigem Ammoniak.^[10]

Zur Entnahme des getrockneten Ammoniaks wird ein entsprechendes Reaktionsgefäß an die Anlage angeschlossen, der Abgriff dreimal sekuriert und das Reaktionsgefäß und der Abgriff evakuiert. Zum Einkondensieren von Ammoniak in das Reaktionsgefäß wird dieses evakuiert und mit Isopropanol/CO₂(s) oder N₂(l) eingekühlt. Anschließend wird die Kühlung der Vorratsfalle entfernt, die entsprechenden Hähne werden geöffnet und Ammoniak in das Reaktionsgefäß kondensiert. Für eine Bestimmung der verwendeten Menge an flüssigem Ammoniak kann eine graduierte Ammoniakpipette verwendet werden (Abbildung 6).

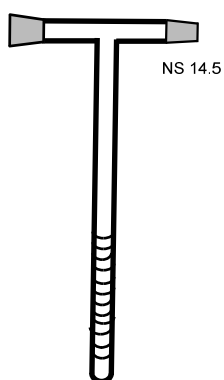


Abbildung 6. Graduierte Ammoniakpipette zum Abmessen definierter Mengen flüssigen Ammoniaks.

Gegen Druckschwankungen ist die Apparatur mit einem Quecksilberüberdruckventil abgesichert.

Für die Untersuchungen von Reaktionsprodukten mittels IR- und Ramanspektroskopie wurden einige Umsetzungen mit Deuteroammoniak (ARMAR Chemicals, Ammoniak-d₃, 99 Atom% D) durchgeführt. Die Trocknung des Deuteroammoniaks erfolgte wie oben beschrieben.

2.3 Arbeiten mit Fluorwasserstoff

Für die Darstellung einiger Fluoride und die Umsetzung verschiedener Edukte ist der Umgang mit Fluorwasserstoff notwendig. Bei Zimmertemperatur und Normaldruck ist Fluorwasserstoff ein farbloses, an Luft nebelbildendes Gas (Sdp.(HF): 19,5 °C).^[12]

Der verwendete Fluorwasserstoff (Reinheit: 99,9 %, H₂O-Gehalt unter 0,05 %, Fluka) wird für gasförmige Anwendungen ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Für die Anwendung als Lösungsmittel wird Fluorwasserstoff auf K₂NiF₆ aufkondensiert und über diesem gelagert. Im Fluorwasserstoff enthaltenes Wasser wird durch die Umsetzung von Dikaliumhexafluoridonickelat(IV) (K₂NiF₆) zu Kaliumfluorid, Nickeldioxid und HF entfernt. Verfärbt sich der fliederfarbene Feststoff (K₂NiF₆) zu einem grauem Feststoff, muss zur Trocknung neues K₂NiF₆ eingesetzt werden.

Die Durchführung von Reaktionen mit gasförmigem oder flüssigem Fluorwasserstoff erfolgte an einer speziellen Fluorwasserstoff-Anlage (Abbildung 7). Diese ist ähnlich aufgebaut wie eine Schutzgasapparatur aus Borosilikatglas, mit dem Unterschied, dass auf Grund der korrosiven Eigenschaften von Fluorwasserstoff alle Leitungen, Ventile und Dichtungen aus speziellem Metall gearbeitet sind. Die Leitungen sind aus Edelstahl 316L angefertigt und über VCR-Verschraubungen und Klemmringverschraubungen miteinander verbunden. Die eingebauten Dichtscheiben bestehen dabei aus mit Silber beschichteten Edelstahl 316L. Bei allen Ventilen handelt es sich um Faltenbalgventile. Die Vakuumstrecke ist mit Hilfe von Flanschverbindungen (O-Ringe aus Fluorkautschuk) mit dem Hauptstrang der Anlage verbunden. Der Vakuum-Strang wird mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe (RZ9, Vacuubrand) betrieben und die Drucküberwachung erfolgt durch die Verwendung eines Pirani-Drucksensors (Typ TPR 010, Anzeigerät VAP5, Vacuubrand). Der Vakuum-Strang wird sowohl von einer Kühlfalle (N₂(l)-Kühlung) und durch einen Absorber-Turm, gefüllt mit Soda-Lime® (> 80 % Ca(OH)₂, < 3 % KOH, < 2% NaOH und < 1 % Ethylviolett, Sigma-Aldrich) vom Rest der Apparatur abgetrennt. Hierdurch wird verhindert, dass reaktive Fluoride in die Pumpe gelangen. Alle Leitungen der Anlage werden mit einer Widerstandsheizung auf 40 °C temperiert, um ein Niederschlagen von HF in der Anlage zu vermeiden.

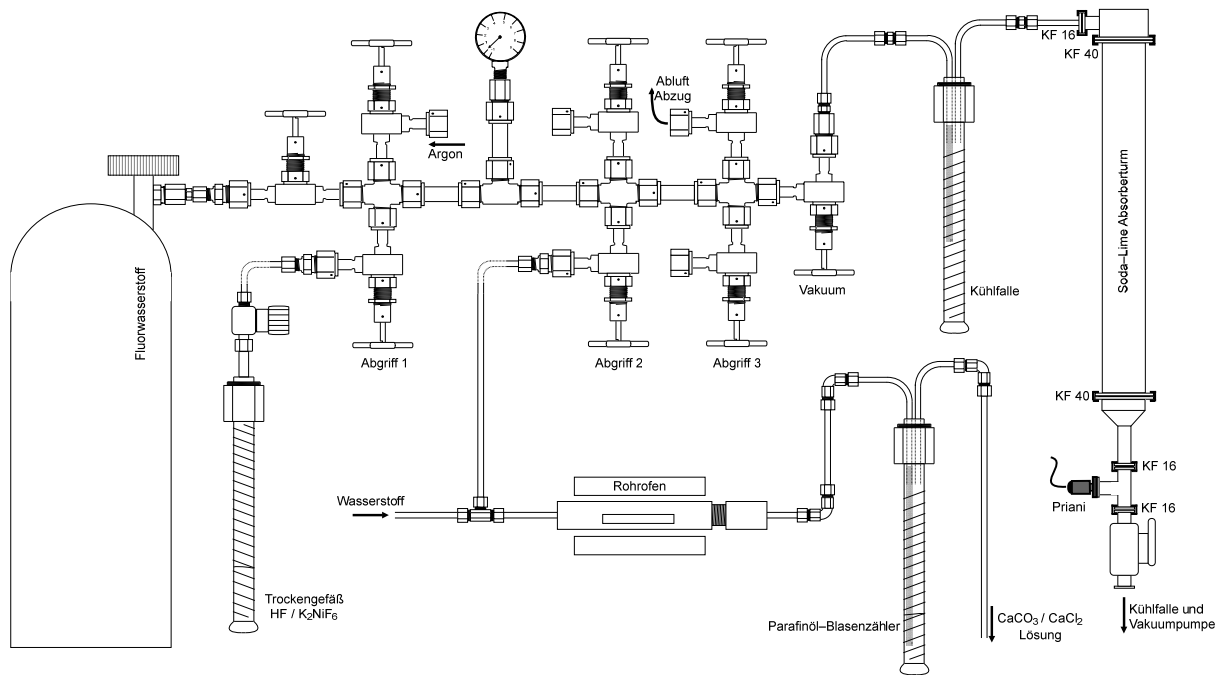


Abbildung 7. Schematischer Aufbau der Schutzgasanlage für die Arbeiten mit gasförmigem (Abgriff 2) und flüssigem Fluorwasserstoff (Abgriff 1).^[14]

Die Entnahme von gasförmigem HF ist in Abbildung 7 gezeigt und das Entnehmen von flüssigem HF erfolgt analog zu der Entnahme von $\text{NH}_3(\text{l})$ an der Ammoniakanlage.

Als Reaktionsgefäße kommen Reaktionsrohre aus fluoriertem Kunststoff (PFA, Durchmesser: 19 mm, Wandstärke: 2 mm) und Edelstahl zur Verwendung, wie in Abbildung 8 gezeigt.

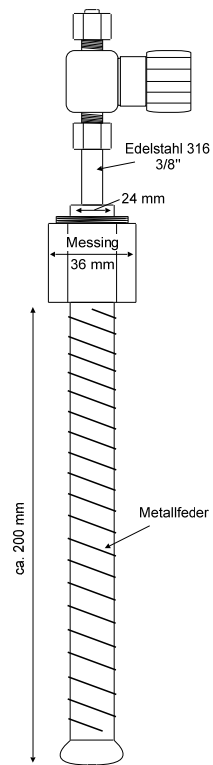


Abbildung 8. Reaktionsrohr für Umsetzungen von Edukten mit flüssigem Fluorwasserstoff aus Perfluoralkoxy-Polymer (PFA).^[14]

2.4 Arbeiten mit elementarem Fluor

Die Darstellung einiger Verbindungen erforderte eine Umsetzung der Edukte mit elementarem Fluor. Die einfachste Möglichkeit einer Umsetzung mit elementarem Fluor stellt ein Fluorierungs-ofen (Widerstandsheizung) dar. Hierbei wird über das Edukt eine Mischung aus Fluor und Argon geleitet. Die beiden Gase werden, über Masseflussregler (2 ccm F_2 und 18 ccm Ar) gesteuert, gemischt und in den Ofen geleitet. Das Gasmischung strömt durch das Innenrohr über die zu fluorierende Substanz und wird zwischen Innen- und Außenrohr wieder zurückgeführt. Die Innen- und Außenrohre bestehen beide entweder aus Korund oder aus Nickel. Eine Abbildung des Fluorierungs-ofens ist in Abbildung 9 gezeigt.

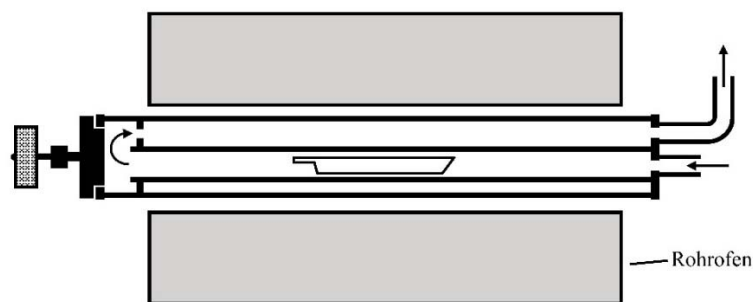


Abbildung 9. Fluorierungsanlage für Umsetzungen mit elementarem Fluor. Die Flussrichtung der Argon/Fluor-Gemisches ist mit Pfeilen angedeutet.^[10]

Die Edukte werden in Schiffchen aus unterschiedlichem Material in den Ofen eingebracht. Die Wahl des Schiffchenmaterials hängt stark von der maximalen Temperatur der Fluorierung und der zu fluorierenden Substanz ab. Es kommen entweder Korundschiffchen, passivierte Magnesiumschiffchen oder passivierte Kupferschiffchen zu Anwendung, (abhängig von der Synthesetemperatur). Die entsprechenden Materialien sind unterschiedlich temperaturbeständig. So können Korundschiffchen nicht über einer Temperatur von 450 °C eingesetzt werden, da sich diese darüber zu AlF_3 umsetzen. Kupfer als Schiffchenmaterial kann bis zu einer Temperatur von 500 °C eingesetzt werden (Korrosion von 4.9 mm/Monat bei 500 °C)^[15] und Magnesium bis zu einer Temperatur von 650 °C, wobei bei einer Temperatur

von 618 K die Korrosion mit 0,02 mm/a beginnt^[16]. Bei den beiden Metallschiffchen ist auf eine gründliche Passivierung vor der eigentlichen Umsetzung zu achten. Diese Passivierung sollte bei höheren Temperaturen durchgeführt werden, als die eigentliche Synthese. Oft werden wasserhaltige Edukte im Fluorierungssofen umgesetzt, wodurch HF entsteht, welches mit dem Korundschiffchen reagieren kann, nicht aber mit den passivierten Metallschiffchen.

Bevor Fluor dem Argon zugemischt wird, erfolgte eine Abtrennung von HF, welches üblicherweise in Druckflaschen mit vorliegt. Hierfür wird das elementare Fluor durch ein mit NaF befülltes Kupferrohr (Länge: 50 cm, Durchmesser: 5 cm) geleitet.

Während der Umsetzung im Fluorofen wird der Feststoff regelmäßig aus diesem entnommen und in einem Mörser verrieben. Dies erhöht die Reaktivität des Feststoffes, da neue Oberflächen geschaffen werden, die noch nicht mit Fluor (vollständig) abreagiert haben. Die Temperatur wird in nur kleinen Schritten erhöht, um eine spontane Reaktion der Ausgangsstoffe zu vermeiden. Ansätze sind erst in einem kleinen Maßstab durchzuführen.

2.5 Tieftemperaturpräparation von Kristallen

Die Präparation von Kristallen, welche aus Ansätzen in flüssigem Ammoniak erhalten wurden, erfordert eine spezielle Handhabung. Diese sind oft sehr temperatursensibel. Je höher die Temperatur, desto größer wird der Dampfdruck des in der Verbindung enthaltenen Ammoniaks was zu einer (schlagartigen) Zersetzung führen kann. Für eine gekühlte Präparation dieser Kristalle stand eine speziell konstruierte Anlage zur Verfügung, wie in folgender Abbildung (Abbildung 10) gezeigt.

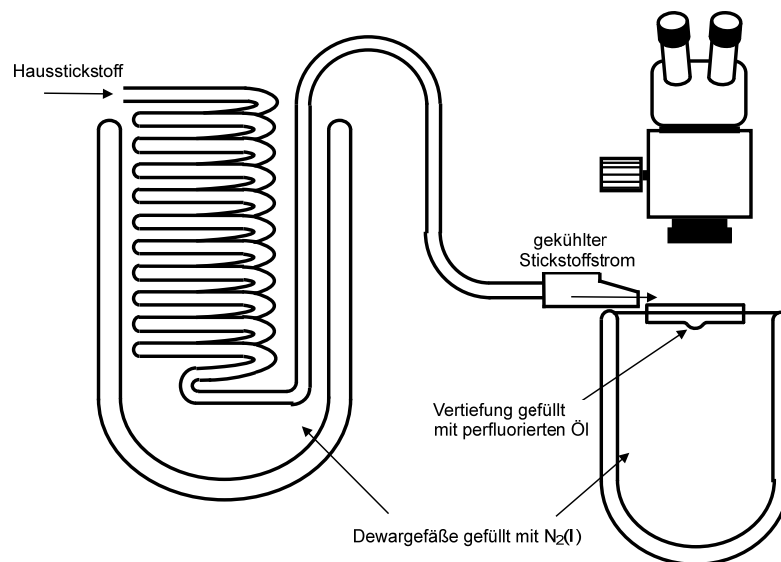


Abbildung 10. Anlage zur Tieftemperaturpräparation von Kristallen für die Röntgenbeugung an Einkristallen.^[10]

Neben der Anlage zur Präparation von Einkristallen steht an dieser Anlage auch eine Schutzgasapparatur zur Verfügung. Ein entsprechendes Reaktionsrohr wird an diese Anlage angeschlossen und mit Hilfe einer Isopropanol/ $CO_2(s)$ -Mischung gekühlt. Für die Präparation wird Probesubstanz mit Hilfe eines Mikrolöffels im Argon-Gegenstrom aus dem Reaktionsrohr entnommen und in eine Vertiefung auf einem Glasträger transferiert. Diese Vertiefung ist mit einem fluoridierten Öl (Galden LS230, Solvay Solexis) befüllt, welches die Eigenschaft besitzt, dass es transparent und röntgenamorph ist. Eine weitere Eigenschaft des Öls ist, dass dieses bei -40 °C zähflüssig wird, was für die Befestigung eines Kristalls auf dem Probeträger

(MicroLoops, MiTeGen) notwendig ist und zum weitgehenden Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit führt. Die Kühlung der Probe erfolgt sowohl von oben und als auch von unten. Über den Glasträger wird ein, mit flüssigem Stickstoff gekühlter Stickstoffstrom geleitet, die Kühlung von unten erfolgt durch ein Dewargefäß, welches knapp unterhalb des Glasträgers angebracht ist und mit flüssigem Stickstoff befüllt ist. Die Auswahl der Kristalle erfolgt optisch mit Hilfe eines Stereomikroskops (Motic W10X/23). Ausgewählte Kristalle werden mit dem Probenträger aufgenommen und bei -196 °C eingekühlt. Mit einer speziellen, gekühlten Zange wird dieser Probeträger auf den Goniometerkopf des Diffraktometers transferiert und der Einkristall im Röntgenstrahl zentriert.

Die Öffnung von Bombenrohren kann auf zwei unterschiedliche Wege erfolgen. Zum einen kann eine ausgewählte Ampulle in einem Reaktionsrohr geöffnet werden. Hierfür wird ein solches Reaktionsrohr mit etwas Glaswolle gefüllt und dreimal ausgeheizt. Die entsprechende Ampulle wird bei -196 °C gekühlt, bis das Ammoniak fest ist (Smp.(NH₃): $-77,76\text{ °C}$ ^[12]) und diese somit drucklos ist. Zum Öffnen wird das Bombenrohr anschließend in das geöffnete Reaktionsrohr (im Argon-Gegenstrom) gehalten, das Glas wird mit einem Glasschneider angeschnitten und die Ampulle mit einem heißen Glasstab aufgesprengt. Beide Teile der Glasampulle fallen in das Reaktionsrohr auf die Glaswolle. Das Reaktionsrohr wird mit einer Isopropanol/CO₂(s)-Mischung gekühlt und mit einem Mikrolöffel kann Probensubstanz zur Präparation eines Messpräparates entnommen werden.

Ein zweiter Weg für die Öffnung der Bombenrohre ist die Verwendung eines sogenannten „Ampullenknackers“ (Abbildung 11). Hierbei handelt es sich um ein Glasgerät, das ähnlich einem Schlenkrohr aufgebaut ist, mit dem Unterschied, dass ein Bombenrohr mit Hilfe eines Gewinderohrs, einer Dichtung aus Gummi und einer Schraubkappe fixiert werden kann. Das Bombenrohr wird ebenfalls bei -196 °C gekühlt, bis das Ammoniak fest ist. Einkondensiertes Argon wird abgepumpt. Nach Entfernung der Kühlung und Öffnung der Glasapparatur wird im Argon-Gegenstrom mit einem Metaldorn das Glas des Bombenrohrs angeritzt. Mit Hilfe einer Verlängerung wird die Ampulle dann aufgebrochen. Die Probenpräparation kann wie oben

beschrieben durchgeführt werden, wobei der „Ampullenknacker“ mit einer Isopropanol/CO₂(s)-Mischung gekühlt wird.

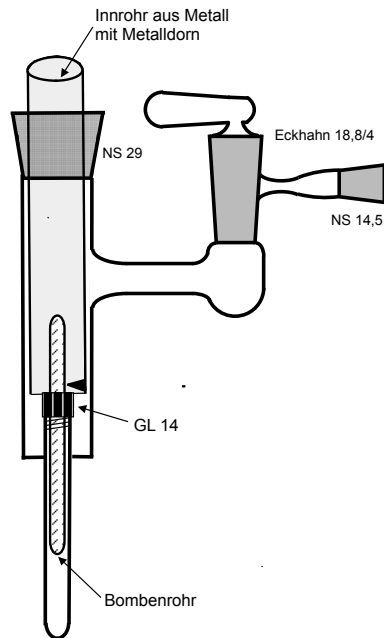


Abbildung 11. Schematische Darstellung der Glasapparatur zur Öffnung von Bombenrohren unter Schutzgas für die Präparation von Kristallen für die Röntgenbeugung.

2.6 Zersetzungen von Substanzen bei Geringen Drücken

Für einige Anwendungen ist ein Fein-Vakuum bis 10^{-3} mbar, dass mit zweistufigen Drehschieberpumpen erreicht werden kann, nicht ausreichend. So kann es für die Zersetzung von Verbindungen mit Amminliganden notwendig werden, bei noch geringeren Drücken zu arbeiten. Für die Erzeugung eines Hochvakuums (10^{-3} bis 10^{-7} mbar) verwendete man daher entweder eine Turbomolekular- oder eine Öldiffusionspumpe.

Die Zersetzungsversuche wurden an einer speziellen Glasapparatur (Abbildung 12) mit einer Öldiffusionspumpe (Diffstak 100/300M, Edwards) durchgeführt. Die Druckmessung erfolgte mit einem Penning-Drucksensor (Typ CP25-K, Anzeigegerät 1005, Edwards). Die Dichtigkeit der Planschliffe wurde durch die Verwendung des Hochvakuum-Fettes Lithelen (Dampfdruck 10^{-10} mbar bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, Arbeitstemperatur 0 bis $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, Leybold) sichergestellt.

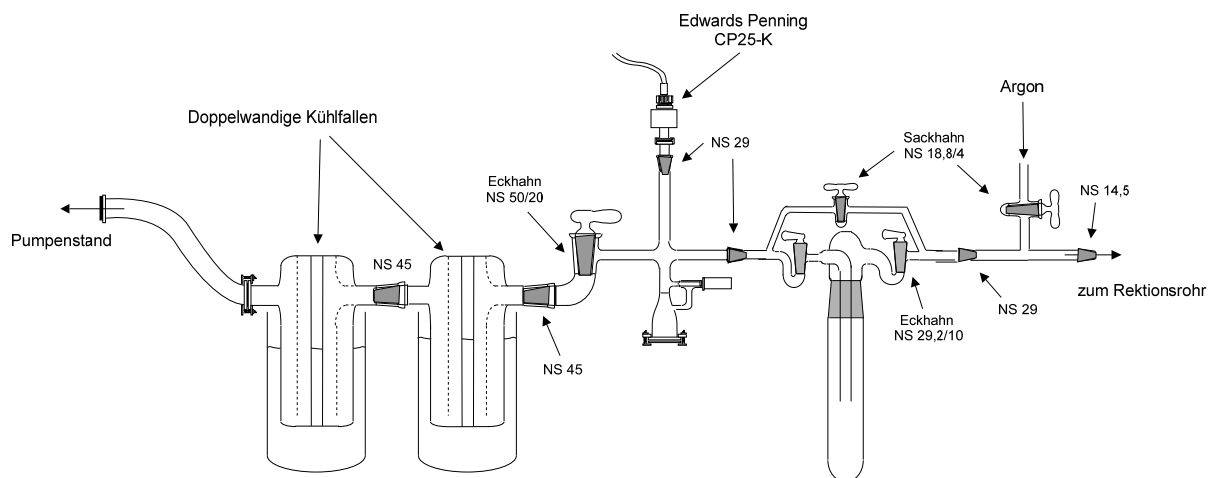


Abbildung 12. Schematischer Aufbau der Hochvakuumanlage.

Da für die Inbetriebnahme einer Öldiffusionspumpe diese erst auf die entsprechende Betriebstemperatur gebracht werden muss, können erste Arbeitsschritte nur im Feinvakuum (zweistufige Drehschieberpumpe, E2M8, Edwards) durchgeführt werden. Nach einem ersten Evakuieren der Apparatur, werden die Kühlfallen mit $\text{N}_2(\text{l})$ gekühlt und das Reaktionsrohr mit der entsprechenden, zu zersetzenden Probe an die Vakuumapparatur angeschlossen. Der Abgriff wird fünfmal sekuriert und wenn nötig das Reaktionsgefäß mittels eines Kühlbades

temperiert (Isopropanol, gekühlt über eine Kupferwendel, angeschlossen an einen externen Kryostaten). Nachdem die Öldiffusionspumpe ihre Arbeitstemperatur erreicht hat, wird auf diese umgeschaltet, wobei der Eckhahn am Reaktionsrohr noch geschlossen bleibt. Dieser wird erst geöffnet, wenn ein Vakuum unter 10^{-5} mbar erreicht wurde. Während des Experimentes muss auf den Füllstand des $N_2(l)$ in den Kühlfallen geachtet werden und eventuell nachgefüllt werden. Nach beendetem Zersetzungsexperiment werden sowohl die Kühlfallen als auch das Reaktionsgefäß geschlossen und der Teil vor dem Eckhahn NS50/20 der Apparatur mit Argon geflutet. Das Reaktionsgefäß kann von der Apparatur entfernt werden und in einem Handschuhkasten für weiter Untersuchungen der Substanz überführt werden.

2.7 Analytik

2.7.1 Einkristalldiffraktometrie

Die Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen Einkristalle erfolgte auf zwei Einkristalldiffraktometern verschiedener Hersteller. Ein Teil der Kristalle wurde auf einem Diffraktometer des Typs Xcalibur3 (Oxford Diffraction) vermessen, der andere Teil auf einem Diffraktometer des Typs APEX-II (Bruker Diffraction). Beide Geräte sind mit einer Molybdän-Röntgenröhre ausgerüstet, deren Graphit-Monochromator die K_{α} -Strahlung des Molybdäns ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) isoliert. Der folgende Kollimator schneidet diesen Strahl auf einen Durchmesser von 0,5 mm zu. Der Röntgenstrahl trifft im Folgenden auf den Kristall, der mit Hilfe des Goniometerkopfes mittig im Röntgenstrahl positioniert wird. Der gewählte Kristall wird auf einer Polymer-Schleife (MicroLoops, MiTeGen) unter Verwendung eines fluorierten Öls (Galden LS230 PFPE, Solvey Solenix) fixiert. Da die Probe während des gesamten Röntgenexperimentes konstant gekühlt wird, ist eine sichere Fixierung des Kristalles in der Polymer-Schleife sichergestellt. Typischerweise wurde die Kühlung in einem Temperaturbereich von 123 bis 150 K eingestellt.

Eine Abbildung der erhaltenen Reflexe aus dem Röntgenbeugungsexperiment erfolgt in beiden Fällen auf einem CCD-Detektor.

Wurden die Messwerte mit dem Diffraktometer der Firma Oxford Diffraction aufgenommen, erfolgte eine Bearbeitung der Daten mit den Programmen CRYVALIS CCD^[17] und CRYVALIS RED^[18]. Für das Gerät der Firma Bruker kamen die Programme APEX-II Control Software^[19] und SAINT^[20] zum Einsatz. Für die Absorptionskorrektur wurde in beiden Fällen die in den Programmen hinterlegte Software SADABS^[21] verwendet.

Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte unter der Verwendung der Software SHELXS^[22] entweder mit Direkten Methoden oder der Schweratommethode und die Verfeinerung erfolgte im Least Square-Verfahren gegen F_o^2 unter Zuhilfenahme der Software SHELXL^[23]. Auch das Softwarepaket ShelXle^[24], welches das Programm SHELXL mit einer Eingabemaske und einem Visualisierungsprogramm vereint, wurde verwendet. Die Güte der erhaltenen

Strukturmodelle wurde anhand der Zuverlässigkeitsfaktoren R_1 und wR_2 , des *Flack*-Parameters, der thermischen Auslenkungsparameter und über chemische Plausibilität beurteilt. Mit dem Softwarepaket PLATON^[25] wurde auf fehlende Symmetrie und Verzwilligung getestet. Die graphische Darstellung der Lösungen erfolgte mittels der Software DIAMOND^[26], zur Erstellung von cif-files und Tabellen wurde das Programm pubCIF^[27] verwendet.

Für eine Diskussion der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Donor (*D*) und einem Akzeptor (*A*) wurde die räumliche Ausrichtung der Bindung ($\angle DHA$) und die Verkürzung des *D*...*A*- beziehungsweise des H...*A*-Abstandes untersucht. Eine starke Wasserstoffbrückenbindung ist gekennzeichnet durch eine geringe Abweichung des $\angle DHA$ -Winkels von 180° und einer großen Verkürzung des H...*A*-Abstandes gegenüber der Summe der Van-der-Waals-Radien dieser beiden Atome.^[28] Analog zur Arbeit von *Roßmeier*^[29] wurde die Stärke der Wechselwirkung durch das Auftragen der Verkürzung des H...*A*-Abstandes zur Abweichung des $\angle DHA$ -Winkels von 180° optisch dargestellt. Starke Wasserstoffbrücken finden sich in einem solchen Diagramm links oben, schwache Wasserstoffbrücken sind hingegen rechts unten abgebildet.

2.7.2 Pulverdiffraktometrie

Mikrokristalline Proben wurden auf einem Pulverdiffraktometer des Typs STOE STADI P (STOE & CIE GmbH, Darmstadt) untersucht, wobei auf einem Gerät monochromatische $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) und auf einem zweiten monochromatische $\text{Mo}_{K\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) zur Verfügung stand. Als Monochromator wurde in beiden Fällen ein gebogener $\text{Ge}(111)$ -Einkristall verwendet und die Parallelität im Strahlenbündel wurde durch zwei Kollimatoren sichergestellt. Eine schematische Darstellung des Strahlengangs vom Verlassen der Röntgenröhre bis zum Erreichen der Probe ist in Abbildung 13 gezeigt. Da ein großer Teil der Strahlung an der Probe nicht gestreut wird, erfolgt dessen Absorption am Primärstrahlfänger, welcher aus Blei und Wolfram besteht. Bei beiden Systemen handelt es sich um sogenannte Vollschutzgeräte. Beide Geräte sind somit durch eine Abschirmung vollständig umbaut und ein Öffnen dieser Abschirmung hat eine sofortige Unterbrechung des Röntgenstrahles zur Folge. Diese Unterbrechung wird durch das Schließen des Shutters realisiert.

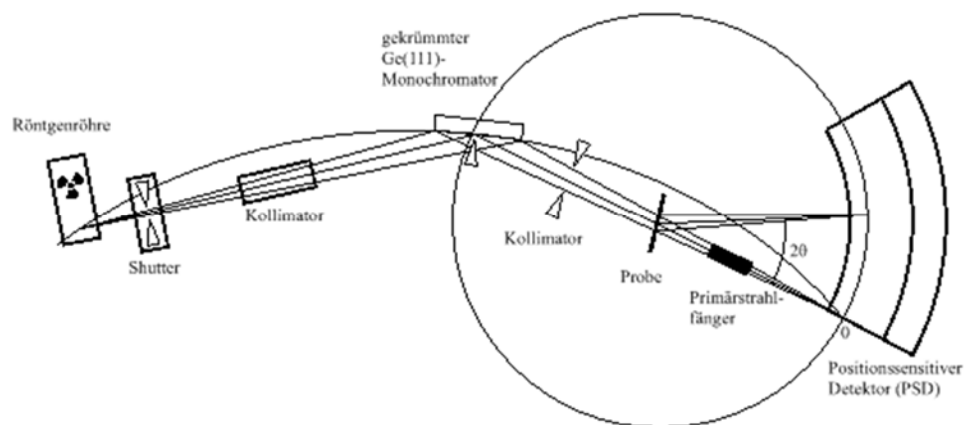


Abbildung 13. Schematische Darstellung für die Röntgenbeugung an mikrokristallinen Proben in der Flachträgergeometrie (nach STOE, Stadi P).

Die Bestimmung der Lage und Intensität der Reflexe erfolgte mit drei unterschiedlichen Detektorsystemen. Verwendung fand ein Image Plate Detector (IPDS), ein linear Position Sensitive Detector (PSD) oder ein Szintillations-Detektor Mythen 1K.

Entsprechend der Stabilität der mikrokristallinen Substanz gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit könne zwei unterschiedlichen Probengeometrien verwendet werden. Ist die Probe stabil gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit, kann die Transmissionsgeometrie verwendet werden. Hierfür wird feingemörserte Substanz auf die Klebefläche eines transparenten und röntgenamorphen Klebebandes (Scotch Magic Tape, 3M) gegeben, wobei eine kreisförmige Fläche von etwa 5 mm Durchmesser mit der Substanz bedeckt sein sollte. Das Klebeband wird in einem weiteren Schritt so gefaltet, dass die beiden klebenden Flächen aufeinander zu liegen kommen und so zugeschnitten, dass dieser Zuschnitt in den Probenträger eingespannt werden kann. Proben, die nicht gegen Luft und Luftfeuchtigkeit stabil sind, werden ebenfalls fein gemörsert und in einer Lindeman-Kapillare (Borosilikatglas; Durchmesser: 0,7, 0,5, 0,3 mm; Wandstärke: 0,01 mm) unter Schutzgasatmosphäre eingefüllt. Die befüllten Kapillaren werden mit Hilfe eines glühenden Wolframdrahtes dicht verschlossen, auf einem Kapillarenhalter befestigt. Die Messung erfolgt hier in der Debye-Scherrer-Geometrie. Für die Messung wird die Lindeman-Kapillare auf einem Goniometerkopf im Strahl zentriert. Bei beiden Geometrien muss die Probe im Röntgenstrahl gedreht werden, um an möglichst vielen, räumlich zufällig angeordneten Kristallen Röntgenstrahlung zu beugen. Als interne Standards können Substanzen wie Diamant, SiO_2 oder LiF verwendet werden. Wichtig ist hierbei, dass sich die Reflexlagen der Probe und des internen Standards eindeutig unterscheiden lassen.

Die erhaltenen Diffraktogramme wurden mit dem Softwarepaket WinXPOW^[30] oder mit JANA2006^[31] ausgewertet. Bei bekannten Substanzen erfolgt eine Aussage über die Phasenreinheit durch den Abgleich mit Diffraktogrammen aus der ICDD-Datenbank (The International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA).

2.7.3 Infrarot- und Ramanspektroskopie

Infrarotspektren wurden zum einen auf einem Varian 670 IR FT-IR Gerät oder einem Bruker ALPHA FT-IR Spektrometer aufgenommen. Abhängig von der Stabilität der Probe gegenüber Luft und Luftfeuchtigkeit, erfolgt die Messung auf unterschiedliche Arten. Für stabile Proben erfolgten die Messungen am Pulver in der ATR-Geometrie (Attenuated Total Reflection) unter der Verwendung eines Diamant-ATR-Moduls. Bei Proben, die gegenüber Luft und Luftfeuchtigkeit Instabilität zeigen, erfolgten die Messungen am Pulver in der ATR-Geometrie unter Schutzgasatmosphäre (Handschuhkasten) oder unter der Verwendung eines Presslings aus Probensubstanz und Kaliumbromid. Kaliumbromid eignete sich besonders, da es eine Durchlässigkeit für IR-Strahlung bis 400 cm^{-1} besitzt und bei hohem Druck (0,7 bis 1,0 GPa) einen sogenannten kalten Fluss zeigt.^[32] Die entsprechenden transparenten Presslinge können an Luft gehandhabt werden und in einer Transmissionszelle vermessen werden. Hohe Luftfeuchtigkeit oder das Berühren der Presslinge führt aber zur Aufnahme von Wasser (KBr ist hygroskopisch) und der Trübung der Presslinge.

Die Herstellung der KBr-Presslinge erfolgte analog wie in der Literatur beschrieben,^[32] mit dem Unterschied, dass eine „Verdünnungsreihe“ erstellt wurde. Aus der ersten Vermischung von Probesubstanz mit KBr wurde in etwa ein Sechstel der Mischung nicht zu einem Pressling gepresst, sondern wiederum mit 300 mg KBr verrieben. Diese Vorgehensweise wurde zweimal wiederholt. Das verwendete KBr wurde bei 150 °C und unter Vakuum getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre in Portionen zu 200 bis 300 mg in Glasampullen abgeschmolzen.

Die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgte mit der Software RESOLUTION PRO^[33] oder der Software OPUS^[34].

Ramanspektren wurden auf einem Vertex 80 MultiRam mit einem Nd:YAG-Laser ($\lambda = 1064\text{ nm}$) aufgenommen. Die Probensubstanz wurde unter Schutzgasatmosphäre in ein Glasröhrchen eingefüllt und luftdicht verschlossen.

Erhaltene Spektren wurden mit der Software OPUS^[34] ausgewertet.

2.7.4 Thermogravimetrie

Thermische Zersetzungsversuche wurden auf einer Thermowaage der Firma Netzsch (STA 409 A) durchgeführt. Durch eine Kopplung an ein Massenspektrometer der Firma Pfeiffer (Omnistar GSD 301 O) konnten die gasförmigen Zersetzungsprodukte analysiert werden. Die Apparatur wurde daher während eines Experiments durchgehend mit $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ Argon (5.0, Westfalen AG) gespült. Die Zersetzung der Substanzen erfolgte in der Regel im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 250, 500 oder 700 °C bei einer Aufheizrate von 1 oder 2 K · min⁻¹. Für eine Messung werden in einem speziellen Korundtiegel 10 bis 30 mg der zu zersetzenden Substanz eingewogen (wenn erforderlich unter Schutzgasatmosphäre). Dieser Tiegel wird auf der Thermowaage fixiert, unter Argonspülung in den Widerstandsofen eingeführt und anschließend wird die Apparatur verschlossen. Der Analyserraum wird sekuriert und die Messung, nach Einpendeln der Mechanik, gestartet. Vor dem Gebrauch der Korundtiegel werden diese in Königswasser gekocht, bei 700 °C im Widerstandsofen getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

Die erhaltenen Thermogramme wurden mit der NETZSCH Software TA Analysis^[35] ausgewertet. Die Auswertung der erhaltenen Messdaten aus der Massenspektrometrie erfolgte mit der Software Quadstar^[36].

3 Münzmetallchemie in flüssigem Ammoniak

3.1 Einführung

Kupfer nimmt in Verbindungen hauptsächlich die Oxidationsstufen + I und + II ein, wobei in wässrigen Lösungen die Wertigkeit + II bevorzugt wird. Auf Grund der hohen Hydratationsenthalpie ($\Delta H_{\text{Hydr.}} = -2100 \text{ kJ / mol}$) von Cu^{2+} ist die Disproportionierung von Cu^+ zu Kupfer und Cu^{2+} (Gl. 1) thermodynamisch begünstigt.^[12]

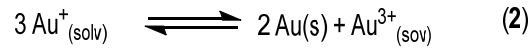


Verwendet man anstelle von Wasser als Lösungsmittel flüssiges Ammoniak, so können Kupferverbindungen in der Oxidationsstufe + I problemlos darin gehandhabt werden, ohne eine Disproportionierung befürchten zu müssen.^[7,12] Die Disproportionierungskonstante des Kupfer(I)-Ions in flüssigem Ammoniak ist mit $0,044 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ ^[37] für eine Verschiebung der Gleichgewichtsreaktion (Gl. 1) auf die rechte Seite zu gering. Werden jedoch Spuren von Sauerstoff in den Reaktionsansatz eingetragen, erfolgt die Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) jedoch sehr rasch. Aber auch Kupferverbindungen mit der Oxidationstufe + II lösen sich gut in flüssigem Ammoniak und bilden Ammin-Komplexe.

Auch die weiteren Münzmetalle Silber und Gold weisen eine reichhaltige Chemie in flüssigem Ammoniak auf.^[38–40]

Im Gegensatz zum Kupfer ist Silber in der Oxidationstufe + I im wässrigen System stabil. Silber liegt hier als Tetrahydrat $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ vor und wegen der relativ geringen Hydratationsenthalpie stellt es die stabilste und beherrschende Oxidationstufe dieses Elements dar.^[12] In flüssigem Ammoniak ist die häufigste Spezies das lineare Diamminsilberkation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, welches aus der Literatur gut bekannt ist.^[41–44] Neben dem Diamminsilberkation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ konnten *Biltz* und *Stollenwerk* im System AgX/NH_3 bei tiefen Temperaturen ($-78 \text{ }^\circ\text{C}$) Verbindungen mit der Zusammensetzung $\text{AgX} \cdot 3 \text{NH}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I) durch Tensionsmessungen identifizieren.^[39]

Gold ist in Verbindungen in der Oxidationstufe + I im wässrigen System nicht stabil. Diese neigen, wie Kupfer(I)-Verbindungen gleichermaßen zur Disproportionierung (Gl. 2). Die Disproportionierung kann aber durch die Umsetzung in wasserfreiem Lösungsmittel verhindert werden.^[12]



Für die Goldhalogenide, ausgenommen Au(I)F, sind aus Tensionsmessungen die Verbindungen mit der Zusammensetzung $\text{AuX} \cdot 6 \text{NH}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ und I) bei tiefen Temperaturen ($-78 \text{ }^\circ\text{C}$) bekannt. Bei steigenden Temperaturen konnten von den Autoren außerdem die Zusammensetzungen $\text{AuX} \cdot 4 \text{NH}_3$ ($X = \text{Br}$), $\text{AuX} \cdot 3 \text{NH}_3$ ($X = \text{Br}$ und I), $\text{AuX} \cdot 2 \text{NH}_3$ ($X = \text{Cl}$ und Br) und $\text{AuX} \cdot \text{NH}_3$ ($X = \text{Cl}$ und Br) bestimmt werden.^[40]

Das Diammingold(I)-Kation $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ ist ebenfalls durch Röntgenbeugungsdaten in den Verbindungen $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ ^[45] oder $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \cdot 4 \text{NH}_3$ ^[46] charakterisiert worden.

3.2 Versuche zur Darstellung von Kupfer(I)-fluorid CuF in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel

3.2.1 Einleitung

Die Reaktionen von einwertigen Kupferhalogeniden, CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ und I), mit Ammoniaklösung, flüssigem oder gasförmigem Ammoniak wurden in der Vergangenheit sehr kontrovers diskutiert,^[47–52] vor allem die Farbe dieser Verbindungen. Heute ist allgemein anerkannt, dass Verbindungen von Kupfer(I)-Salzen mit Ammoniak farblos sind.^[12] Untersuchungen im System CuX/NH_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ und I) zeigten die Existenz von $\text{CuCl} \cdot x \text{NH}_3$, $\text{CuBr} \cdot x \text{NH}_3$ ($x = 3, 1,5, 1$ und $0,5$) und $\text{CuI} \cdot x \text{NH}_3$ ($x = 3, 1,5$ und $0,5$).^[47–51] Diese Ergebnisse wurden durch Schwingungsspektren bestätigt und von *Müller-Litz* um die Verbindung $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$ ergänzt.^[52]

Dem gegenüber steht die Synthese des noch fehlenden Kupfer(I)-fluorids CuF. Dessen Herstellung wurde in den vergangenen 250 Jahren kontrovers diskutiert. So berichtete erstmals *Berzelius* über die Synthese dieser Verbindung.^[53] Im Jahre 1933 erfolgte erstmalig eine röntgenographische Charakterisierung einer Substanz, welche aus elementarem Kupfer in einem Gasgemisch aus Fluor und Chlor bei 350 °C synthetisiert wurde.^[54] Weitere Versuche zur Darstellung von CuF führten zu keinen reproduzierbaren Ergebnissen. So wurde zum elementares Kupfer mit Fluorwasserstoff umgesetzt^[55] oder CuF_2 auf Temperaturen über 900 °C geheizt und dann mit unterschiedlichen Reaktionspartnern umgesetzt^[56]. Auch die Syntheseversuche von *Crabtree* und Mitarbeiter zeigten nicht das erwünschte Resultat.^[57] Diese Arbeitsgruppe setzte CuI und CuF_2 unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen mit HF oder F_2 um.

Mit den Verbindungen $\text{CuF}(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{CuF}(\text{PPh}_3)_3 \cdot 2 \text{EtOH}$ wurden die ersten, durch organische Liganden stabilisierte CuF-Verbindungen synthetisiert und durch Röntgenbeugung am Kristall identifiziert.^[58,59] Durch die Matrixspektroskopie konnte CuF als NgCuF ($\text{Ng} = \text{Ne}, \text{Ar}$) genauso charakterisiert,^[60] wie molekulares $\text{N}_2\text{-Cu-F}$.^[61]

Eine Charakterisierung der Gasphasenspezies erfolgte zum einen über die thermische Plasmazeretzung von CuF_2 oder die Reaktionen von verdampften Cu mit F_2 .^[62] Von einer Synthese des Feststoffes wurde bis zum heutigen Tag nicht berichtet.

Auf Grund der guten Löslichkeit von Kupfer(I)-halogeniden in flüssigem Ammoniak (CuI , $21 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ^[7]), wurden als alternative Syntheseroute entsprechende Cu(I)X ($X = \text{Cl, Br und I}$) Verbindungen (kristallographisch) charakterisiert und mit Fluoridionendonoren wie $(\text{Me}_4\text{N})\text{F}$ in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Alternativ wurde die Umsetzung von Cu mit CuF_2 in flüssigem Ammoniak untersucht. Letztere ist thermodynamisch in flüssigem Ammoniak bevorzugt (Gl. **1**).^[7,63]

3.2.2 Darstellung und Charakterisierung der Triamminkupfer(I)-Halogenide [Cu(NH₃)₃]X (X = Br (1) und I (2))

3.2.2.1 Darstellung von [Cu(NH₃)₃]Br (1) und [Cu(NH₃)₃]I (2)

Die Darstellung von Verbindung **1** erfolgte durch die Reaktion von CuBr mit flüssigem Ammoniak bei -40 °C oder bei Zimmertemperatur. Für den Kristallisationsansatz bei -40 °C wurden in ein Reaktionsrohr 300 mg (2,1 mmol) CuBr unter Schutzgas eingewogen, auf -78 °C gekühlt und ca. 10 mL Ammoniak auf den farblosen Feststoff kondensiert. Es entsteht eine klare, farblose Lösung neben einem farblosen Rückstand. Nach einer Lagerung von zwei Monaten bei -40 °C konnten farblose Kristalle an der Reaktionsrohrwand beobachtet werden.

Für den Kristallisationsansatz bei Zimmertemperatur wurden 50 mg (0,35 mmol) CuBr in eine Ampulle (Borosilikat, $d_{\text{außen}} = 8$ mm und Wandstärke = 1,5 mm) eingefüllt, auf -78 °C gekühlt und 0,5 mL Ammoniak auf den farblosen Feststoff kondensiert. Es bildete sich eine klare, farblose Lösung und ein farbloser Rückstand verblieb. Das Bombenrohr wurde mit der Hilfe eines Erdgas/Sauerstoffbrenners abgeschmolzen, mit Papier umwickelt und in einer Stahlhülse bei Zimmertemperatur gelagert. Nach einer Wartezeit von zwei Wochen konnten farblose Kristalle an der Glaswand beobachtet werden.

Für die Synthese der Verbindung **2** wurden 450 mg (2,4 mmol) CuI in ein Reaktionsrohr eingefüllt, auf -78 °C gekühlt und ca. 10 mL Ammoniak auf den farblosen Feststoff kondensiert. Beim Aufkondensieren löste sich das farblose Edukt vollständig unter Bildung einer klaren, farblosen Lösung. Nach einer Lagerung (-40 °C) von 12 Monaten konnten farblose Kristalle an der Glaswand des Reaktionsrohr beobachtet werden.

3.2.2.2 Kristallographische Charakterisierung von Verbindung 1 und 2

Die Strukturlösung erfolgte in beiden Fällen mittels Direkter Methoden in der hexagonalen Raumgruppe $P\bar{6}2c$ (Nr. 190) und wurde nach F^2 verfeinert. Da das Schwingungsellipsoid des Stickstoffatoms N(1) eine große Auslenkung zeigt, wurde die Strukturlösung mit Hilfe von PLATON auf eine höhere Symmetrie überprüft. Dies ergab die hexagonale Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194). Die Lösung und Verfeinerung in der *translationsgleichen* Untergruppe ergab für das Stickstoffatom N(1) ein ähnliches Schwingungsellipsoid bei gleichen Auslenkungsparametern und geringfügig schlechteren Gütefaktoren für die Verfeinerung im Vergleich zur Lösung und Verfeinerung in der Raumgruppe $P\bar{6}2c$. Da jedoch alle Wasserstoffatompositionen aus der Differenz-Fourierkarte chemisch sinnvoll bestimmt werden konnten, fiel die Entscheidung auf die Raumgruppe $P\bar{6}2c$. Auch kristallisiert die Struktur $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ ebenfalls in der Raumgruppe $P\bar{6}2c$.^[10]

Beide Kristallstrukturen wurden als Inversionszwilling verfeinert, da deren *Flack*-Parameter zwischen null und eins lag ($x = 0,47(27)$ für Verbindung **1** und $x = 0,37(10)$ für Verbindung **2**). Weitere kristallographische Daten können aus Tabelle 1 entnommen werden. Alle Atompositionen wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt, die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome isotrop. Eine Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter kann der Tabelle 89 bis Tabelle 92 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 1. Kristallographische Daten der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**1**) und I (**2**)).

	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$ (1)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{I}$ (2)
Summenformel	CuBrN_3H_9	CuIN_3H_9
Farbe und Habitus	farblose Plättchen	farblose Blöcke
Formelmass / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	194,55	241,54
Kristallsystem		hexagonal
Raumgruppe (Nr.)		$P\bar{6}2c$ (190)
$a / \text{Å}$	7,3811(3)	7,6864(1)
$c / \text{Å}$	5,8863(3)	6,1234(1)
$V / \text{Å}^3$	277,73(2)	313,14(1)
Z		2
BASF	0,50(2)	0,55(19)
$\rho_{\text{calc.}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	2,33	2,56
$\lambda / \text{Å}$		0,71073
T / K		123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	10,98	8,29
R_{int}	0,032	0,027
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,022; 0,033	0,014; 0,018
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,047; 0,063	0,031; 0,032
S (alle Daten)	1,20	1,22
Daten; Parameter; Restraints	304; 18; 1	663; 19; 2
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0,71; -0,60	0,71; -0,52

In beiden isotypen Verbindungen bilden je ein Kupferatom Cu(1) (*2b*) und drei symmetrieäquivalente Stickstoffatome N(1) (*6h*), N(1)#1 und N(1)#2 ein D_{3h} -symmetrisches Triamminkupfer(I)-Kation $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$, mit einem Cu–N-Abstand von 2,014(7) Å für Verbindung **1** beziehungsweise 2,018(1) Å für Verbindung **2**. Diese sind im Vergleich zu den Cu–N-Abständen in den Kupfer(I)-Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ (1,898(3) Å) und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$ (1,8794(3) Å) verlängert,^[64] was über die größere Koordinationssphäre begründet werden kann. Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2. Atomabstände und Winkel für die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**1**) und I (**2**)).

	Atomabstand / Å		Winkel / °
Cu(1)–N(1)	2,014(7)	N(1)–Cu(1)–N(1)#1	120
Cu(1)–Cu(1)#3	2,9432(1)		
Cu(1)–Br(1)	4,2611(1)		
Cu(1)–N(1)	2,018(1)	N(1)–Cu(1)–N(1)#1	120
Cu(1)–Cu(1)#3	3,0617(1)		
Cu(1)–I(1)	4,4366(1)		

Diese $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Einheiten sind in der Elementarzelle parallel zur *c*-Achse angeordnet, mit einem Cu–Cu-Abstand von 2,9432(1) beziehungsweise 3,062(1) Å (Abbildung 14). Zwei benachbarte $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Einheiten sind mit einem Torsionswinkel von 61,49(1)° für Verbindung **1** und 56,92(1)° für Verbindung **2** nicht ganz gestaffelt zueinander angeordnet. Der Cu–Cu-Abstand in beiden Verbindungen ist äquidistant zu den jeweiligen benachbarten Kupferatomen und vergleichbar mit dem doppelten des van-der-Waals-Radius von Kupfer (2,8 Å).^[12,65] Auch für die Kupfer(I)-Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ (2,8597 Å),^[10] $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ (2,979(1) Å) und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$ (2,931(1) Å)^[64] wurde von entsprechenden Cu–Cu-Abständen berichtet. Vergleicht man den Cu–Cu-Abstand in beiden Verbindungen mit metallischem Kupfer (2,56 Å)^[66] sind diese verlängert. Man kann aber analog zur „Aurophilie“^[67] in den diesen Verbindungen von einer „Cuprophilie“ sprechen. Der Cu–Cu-Abstand für „klassische“ d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen sollte unter dem Abstand in elementarem Kupfer liegen,^[66,68] jedoch wurden für diese d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen ein maximaler Cu–Cu-Abstand von 3,137 Å berechnet.^[69]

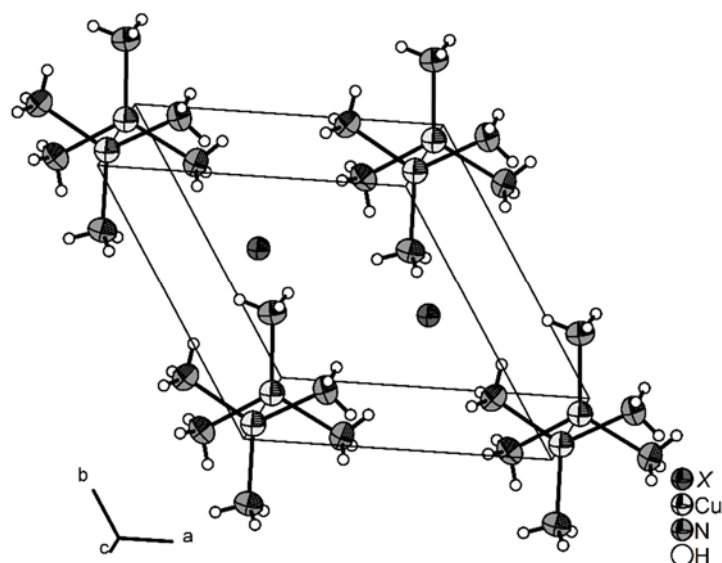


Abbildung 14. Elementarzelle der isotypen Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}$ (1) und I (2)). Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Durch die $\text{N-H}\cdots\text{X}$ -Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{X} = \text{Br}$ und I) werden die $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Kationen untereinander verknüpft. Von dem Halogenatom $\text{X}(1)$ ($2d$) werden sechs benachbarte $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Einheiten in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert (Abbildung 15) und jeder Amminligand einer $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Einheit wird von drei Halogenatomen koordiniert (Abbildung 16).

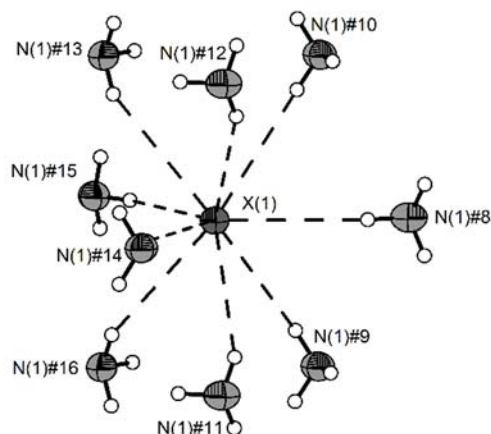


Abbildung 15. Darstellung der Koordinationssphäre von X(1) ($X = \text{Br}$ (1) oder I (2)). Wasserstoffbrückenbindungen sind als durchbrochene Linien dargestellt und die thermischen Auslenkungsparameter bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #8 $x+1, y, z$; #9 $x+1, y, -z+1$; #10 $x+1, y, -z+2$; #11 $x-y+1, -y+1, -z+1$; #12 $x-y+1, -y+1, -z+2$; #13 $-x, -x+y, -z+2$; #14 $-x+y-1, -x, -z+3/2$; #15 $x-y+2, -y+1, z$; #16 $-x, -x+y, -z+1$.

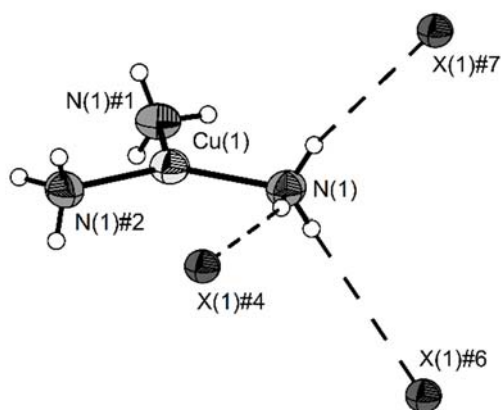


Abbildung 16. Darstellung der Koordination eines Amminliganden einer $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Einheit der Verbindungen 1 und 2. Wasserstoffbrückenbindungen sind als durchbrochene Linien dargestellt und die thermischen Auslenkungsparameter bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-y+1, x-y+2, z$; #2 $-x+y-1, -x+1, -z+3/2$; #4 $x-1, y, z$; #6 $x-y, -y+1, -z+1$; #7 $x-y, -y+1, -z+2$.

Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen ist mit einer maximalen Verkürzung des H...A-Abstandes von 10 % und einer Abweichung von 20° als nicht starke Wasserstoffbrückenbindung zu bewerten. Im Vergleich mit der isotypen Verbindung [Cu(NH₃)₃]Cl (23 %, 16° und 14 %, 13°)^[10] ist die Verkürzung gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien größer und damit die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Verbindung größer. Dieser Trend kann über die Abnahme der Härte des Kations begründet werden. In Tabelle 3 sind die H...A-Abstände der Verbindungen **1** und **2** aufgelistet.

Tabelle 3. Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindungen **1** und **2**, der Verkürzung des H...A-Abstandes gegenüber der Summe der van-der-Waals Radien^[12,65] und der Abweichung des ∠DHA-Winkels von 180° mit *D* = Donor und *A* = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #4 *x*-1, *y*, *z*; #5 *x*, *y*-1, -*z*+2.

Atome	<i>D</i> —H / Å	H... <i>A</i> / Å	<i>D</i> ... <i>A</i> / Å	∠ <i>DHA</i> / °	Verkürzung / %	Abweichung von 180°
N(1)—H(1A)...Br(1)#4	0,91(2)	2,82(3)	3,72(3)	172(9)	9,03	8
N(1)—H(1B)...Br(1)#5	0,82(4)	2,91(4)	3,703(4)	164(6)	6,13	16
N(1)—H(1A)...I(1)#4	0,86(2)	2,97(3)	3,793(9)	160(3)	10,00	20
N(1)—H(1B)...I(1)#5	0,83(2)	3,16(2)	3,9026(10)	152(3)	4,24	28

3.2.3 Darstellung und Charakterisierung von Triamminkupfer(I)-cyanid, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ (3)

3.2.3.1 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ (3)

Ein Reaktionsrohr wird mit 124 mg (1,4 mmol) CuCN befüllt, auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Dies führt zu einer klaren, farblosen Lösung und einem farblosen Rückstand. Diese Reaktionsmischung wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ für drei Monate gelagert, bis farblose Kristalle beobachtet werden konnten.

Kristalle mit der gleichen Zusammensetzung konnten durch die Reaktion von flüssigem Ammoniak mit CuCN in einem Bombenrohr bei Zimmertemperatur synthetisiert werden. Hierfür wurde eine Ampulle mit 50 mg (0,6 mmol) CuCN befüllt und anschließend 0,5 mL $\text{NH}_3(\text{l})$ auf den farblosen Feststoff kondensiert. Es bildete sich eine klare, farblose Lösung und ein farbloser Rückstand verblieb am Boden des Bombenrohres. Nach dem Abschmelzen des Bombenrohres und der Lagerung über zwei Tage bei Zimmertemperatur, konnten blockförmige, farblose Kristalle beobachtet werden.

3.2.3.2 Kristallographische Charakterisierung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ (3)

Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung Direkter Methoden in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62). Die Strukturlösung wurde gegen F^2 verfeinert. Weitere kristallographische Daten können aus Tabelle 4 entnommen werden. Alle Atompositionen wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt, die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop und alle Wasserstoffatome isotrop verfeinert. Eine Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter befindet sich in Tabelle 93 und Tabelle 94 im Abschnitt 9.

Tabelle 4. Kristallographische Daten der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ (**3**).

	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$
Summenformel	CuCN_4H_9
Farbe und Habitus	farblose Plättchen
Formelmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	140,66
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pnma</i> (62)
<i>a</i> / Å	7,4573(3)
<i>b</i> / Å	7,0887(3)
<i>c</i> / Å	8,4178(3)
<i>V</i> / Å ³	564,33(4)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1,66
λ / Å	0,71073
<i>T</i> / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm^{-1}	3,74
<i>R</i> _{int}	0,024
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,024; 0,030
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,062; 0,073
<i>S</i> (alle Daten)	1,06
Daten; Parameter; Restraints	866; 54; 0
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0,71; -0,33

Die Atome der asymmetrischen Einheit besetzen die kristallographischen Lagen 4*c* (Cu(1), C(1), N(2) und N(3)) und 8*d* (N(1)). Das Kupferatom Cu(1) wird von den Atomen N(1), N(1)#1, N(3) und C(1) koordiniert und der entstandene Koordinationspolyeder kann am besten als Tetraeder beschrieben werden (Abbildung 17).

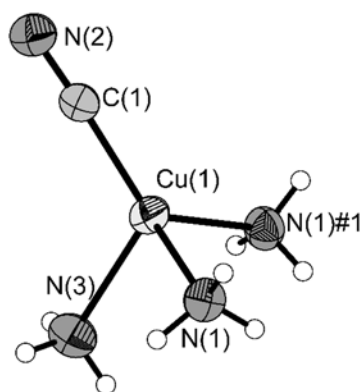


Abbildung 17. Darstellung des $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ -Moleküls der Verbindung **3**. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Der Cu–C-Abstand für den Cyanido-Liganden beträgt $1,872(3)$ Å und ist mit dem entsprechenden Cu–C-Abstand der Verbindung $\beta\text{-CuCN}$ ($1,892(3)$ Å) identisch.^[70] Im Vergleich mit der Verbindung $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$ wird von einem etwas längeren Cu–C-Abstand ($1,938(8)$ Å) berichtet, aber der Cu–NH₃-Abstand ($2,068(8)$ Å) ist sehr ähnlich zu den entsprechenden Abständen aus Verbindung **3** ($2,118(1)$ bis $2,185(3)$ Å).^[71] Diese Verlängerung ist bedingt durch die größere Koordinationszahl des Kupferatoms von vier (anstelle von KZ = 3). Der C–N-Abstand im Cyanidoligand ist mit $1,154(4)$ Å vergleichbar mit den C–N-Abständen in den Verbindungen $\beta\text{-CuCN}$,^[70] AgCN , AuCN ^[72] und $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$.^[71] Alle Atomabstände der Verbindung **3** sind in Tabelle 5 aufgeführt. Der N–Cu–C-Winkel weicht um maximal 12° vom idealen Tetraederwinkel ab und der Cu(1)–C(1)–N(2)-Winkel weicht mit $177,4(3)^\circ$ nur gering vom optimalen 180° Winkel ab.

Tabelle 5. Atomabstände und Winkel der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ (**3**).

Atomabstand / Å		Winkel / °	
Cu(1)—N(1)	2,1178(18)	N(1)#1—Cu(1)—N(1)	98,79(10)
Cu(1)—N(1)#1	2,1178(18)	N(1)—Cu(1)—N(3)	92,64(8)
Cu(1)—N(3)	2,185(3)	N(1)#1—Cu(1)—N(3)	92,64(7)
Cu(1)—C(1)	1,872(3)	N(2)—C(1)—Cu(1)	177,4(3)
C(1)—N(2)	1,154(4)	C(1)—Cu(1)—N(3)	116,42(12)
		C(1)—Cu(1)—N(1)	124,12(6)

Die Kupferatome sind parallel zur kristallographischen *b*-Achse (Abbildung 18) in einer Zick-Zack-Kette mit einem Cu—Cu—Cu-Winkel von $113,47(1)^\circ$ angeordnet. Benachbarte Tetraederflächen liegen sich mit einem Abstand von $2,771(1)$ Å gegenüber. Der Cu—Cu-Abstand ist mit $4,2397(3)$ Å zu lang für d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen und vergleichbar mit den entsprechenden Abständen in den Verbindungen **1** und **2**.

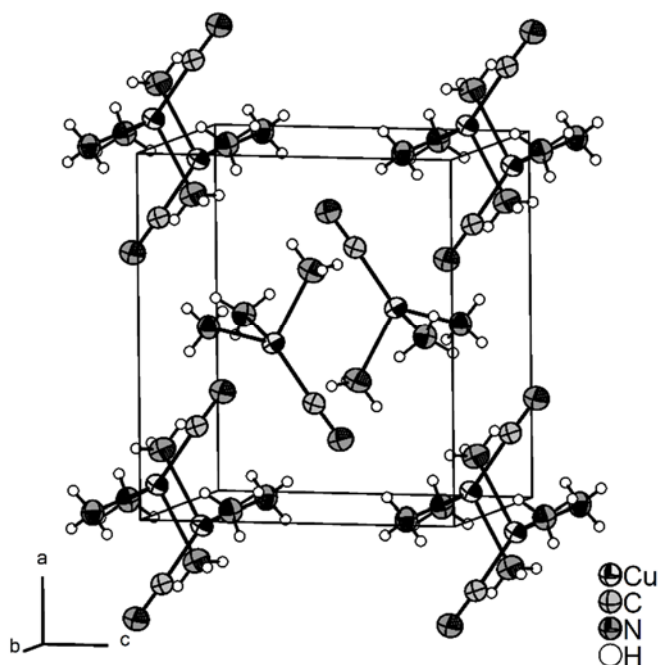


Abbildung 18. Elementarzelle der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ (**3**). Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Mit einem $D \cdots A$ -Abstand zwischen den $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ -Molekülen im Bereich von 3,181(3) bis 3,427(3) Å für $\text{N}(1)-\text{H}(1\text{B}) \cdots \text{N}(2)\#3$ und $\text{N}(1)-\text{H}(1\text{A}) \cdots \text{N}(2)\#2$ kann auf die Anwesenheit von $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}(\text{C})$ -Wasserstoffbrückenbindungen geschlossen werden (Tabelle 6). So wird ein Molekül $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ der Verbindung **3** von sechs Amminliganden von fünf benachbarten $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ -Molekülen koordiniert (Abbildung 19). Die Verkürzung des $\text{H} \cdots \text{A}$ -Abstandes gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien kann somit im Bereich von 6 (10°) bis 15 % (7°) bestimmt werden. Anhand der berechneten Verkürzung ist ersichtlich, dass es sich hierbei nicht um starke Wasserstoffbrückenbindungen handeln kann. Sehr starke $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen wurden im Vergleich zur Verbindung **3** für das Kation $[\text{N}_2\text{H}_7]^+$ bestimmt mit einer Verkürzung von 30 % und einer Abweichung von 5° von 180° .^[73,74] Hier ist ein $\text{H} \cdots \text{N}$ -Abstand unter 2 Å (1,96(2) Å) und ein $\text{N} \cdots \text{N}$ -Abstand unter 3 Å (2,849(1) Å) berichtet worden.

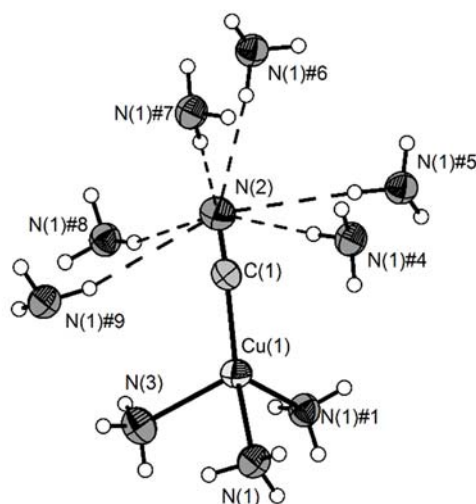


Abbildung 19. Koordinationssphäre eines $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ -Moleküls der Verbindung **3**. Wasserstoffbrückenbindungen sind als durchbrochene Linien dargestellt und die thermischen Auslenkungsparameter bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x, -y+1/2, z$; #4 $x+1/2, y, -z+3/2$; #5 $x+1/2, -y+1/2, -z+3/2$; #6 $-x+1/2, y+1/2, z+1/2$; #7 $-x+1/2, -y, z+1/2$; #8 $-x, y+1/2, -z+2$; #9 $-x, -y, -z+2$.

Tabelle 6. Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ (**3**), der Verkürzung des $\text{H}\cdots\text{A}$ -Abstandes gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien^[12,65] und der Abweichung des $\angle\text{DHA}$ -Winkels von 180° mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2 $x-1/2, y, -z+3/2$; #3 $-x+1/2, -y, z-1/2$.

Atome	$D\text{—H}$ / Å	$\text{H}\cdots\text{A}$ / Å	$D\cdots\text{A}$ / Å	$\angle\text{DHA}$ / °	Verkürzung / %	Abweichung von 180°
$\text{N}(1)\text{—H}(1\text{A})\cdots\text{N}(2)\#2$	0,85(3)	2,58(3)	3,427(3)	170(3)	6,18	10
$\text{N}(1)\text{—H}(1\text{B})\cdots\text{N}(2)\#3$	0,85(3)	2,34(3)	3,181(3)	173(2)	14,91	7

3.2.3.3 Untersuchung der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ (**3**) bei Zimmertemperatur

Für die Untersuchung von Verbindung **3** bei Zimmertemperatur wurde überschüssiges Lösungsmittel unter Schutzgas entfernt und die Substanz langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Die neu entstandene Verbindung **3a** wurde mit Pulverdiffraktometrie, Infrarotspektroskopie und Thermogravimetrie untersucht.

3.2.3.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Für ein Pulverdiffraktogramm wurde der farblose Feststoff unter Schutzgas in einem Mörser zerkleinert, in eine Lindemann-Kapillare eingefüllt und diese verschlossen. Die experimentell bestimmten Reflexlagen stimmen mit den Reflexlagen der Verbindung $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$ überein.^[71] Eine Indizierung der Reflexe bestätigte dieses Ergebnis. Es ergab sich ein monoklines Kristallsystem mit $a = 5,8297(6)$, $b = 8,0071(9)$, $c = 6,7460(6)$ Å, $\beta = 98,765(5)$ und $V = 311,22(8)$ Å³ bei 293 K. Ein Profilfit ($R_p = 9,24$ % und $wR_p = 10,13$ %) wird in Abbildung 20 gezeigt. Beim Erwärmen der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ (**3**) auf Zimmertemperatur und dem Entfernen von überschüssigem Lösungsmittel verliert diese somit zwei Moleküle Ammoniak.

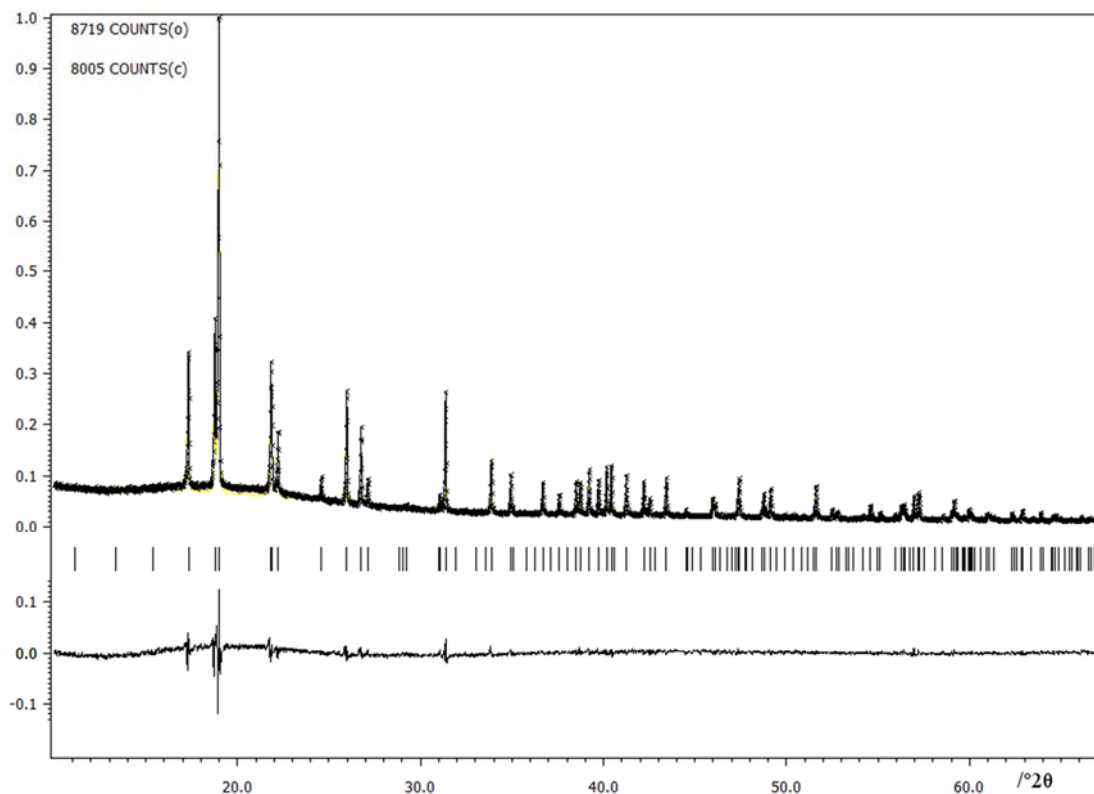


Abbildung 20. Profilfit des experimentellen Pulverdiffraktogramms ($R_p = 9,24\%$ und $wR_p = 10,13\%$) der Verbindung **3a** bei Zimmertemperatur. Eine Indizierung erfolgte in ein monoklines Kristallsystem mit den Gitterparametern $a = 5,8297(6)$, $b = 8,0071(9)$, $c = 6,7460(6)$ Å, $\beta = 98,765(5)^\circ$ und $V = 311,22(8)$ Å³ bei 293 K. Die bestimmte Zelle kann der Verbindung $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$ ^[71] zugeordnet werden. Die Berechneten Reflexpositionen sind mit Strichen angegeben und die letzte Spur stellt das Differenz-Diagramm dar. Werte der x-Achse sind in $^\circ 2\theta$ angegeben, die Werte auf der y-Achse geben die Intensität an.

3.2.3.3.2 Infrarotspektroskopie

(Übergangs-)Metallkomplexe mit Cyanido-Liganden zeigen für diesen Liganden typische Valenzschwingung $\nu(\text{CN})$ im Bereich von 2200 bis 2300 cm^{-1} .^[75–77] In Verbindung **3a** können die Banden bei 2169 , 2091 und 2067 cm^{-1} dieser Valenzschwingung zugeordnet werden. Im Gegensatz zum CuCN ist hier eine Aufspaltung dieser (CN)-Valenzschwingung zu beobachten. Bedingt durch die gewinkelte Struktur dieser Verbindung, die unterschiedlich langen Cu–CN-Abstände und die CN-Verbrückung^[71] kann die beobachtete Aufspaltung der (CN)-Valenzschwingung begründet werden. Vergleichbare (CN)-Schwingungsbanden sind für die Verbindung $\text{Cu}_3(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_3$,^[78,79] und CuCN ^[72] berichtet.

Die verbleibenden Banden der Verbindung **3a** (Tabelle 7) können den typischen (NH₃)-Schwingungsbanden und (NH₃)-Deformationsbanden zugeordnet werden.^[75] Das Infrarotspektrum enthält die Abbildung 21.

Tabelle 7. Schwingungsbanden der Verbindung **3a** bei Zimmertemperatur im Vergleich mit den Banden der Verbindungen CuCN · NH₃,^[52] Cu₃(CN)₄(NH₃)₃,^[78] Cu₃(NH₃)₃(CN)₄^[79] und CuCN^[72]. Alle Schwingungsbanden sind in cm⁻¹ angegeben.

Verbindung 3a	Zuordnung	CuCN · NH ₃	Cu ₃ (CN) ₄ (NH ₃) ₃	Cu ₃ (NH ₃) ₃ (CN) ₄	CuCN
3357	$\nu_{as}(\text{NH}_3)$	3365	3270	3340	
3271		3280	3210	3262	
3170	$\nu_s(\text{NH}_3)$	3175	3180	3182	
2169	$\nu(\text{CN})$	2135	2140	2136	2170
2113		2090	2118	2100	
2069		2065	2102	2093	
			2050	2069	
1609	$\delta_{as}(\text{NH}_3)$	1590	1606	1608	
1265	$\delta_s(\text{NH}_3)$	1265	1265	1288	
1243		1220	1242	1264	
1211			1210	1212	
1196		1160			
682	$\rho_r(\text{NH}_3)$	680	680	582	

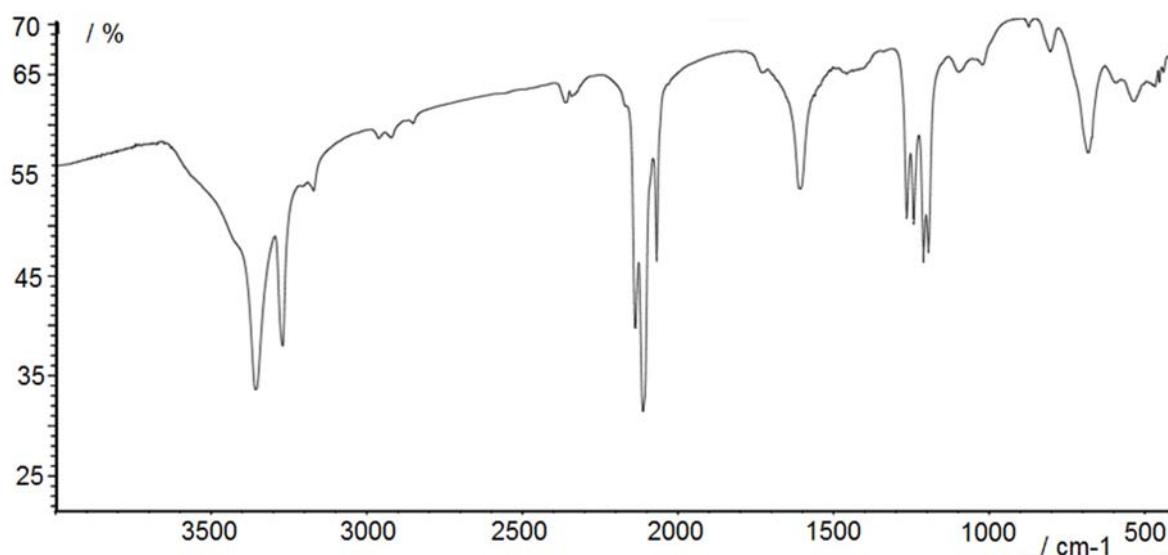
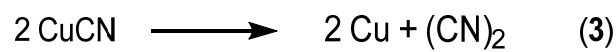


Abbildung 21. Schwingungsspektrum der Verbindung **3a**.

3.2.3.3.3 Thermogravimetrie und Massenspektrometrie

Die thermische Zersetzung von Verbindung **3a** von Zimmertemperatur bis 700 °C führt zu einem hellbraunen Feststoff, welcher mit Hilfe von Röntgenbeugung als elementares Kupfer identifiziert wurde. Die Zersetzung von $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$ erfolgt in zwei Schritten. In einem ersten Schritt wird im Temperaturbereich von 40 bis 160 °C ein Molekül Ammoniak abgegeben (Masseverlust: 15,3 %). Im Bereich von 480 bis 680 °C erfolgt die Zersetzung von CuCN zu Kupfer mit einem Masseverlust von 22,7 %. Dieser Masseverlust entspricht rechnerisch der Abgabe von einem Molekül Cyanid, welches aber als Dicyan abgegeben werden sollte (Gl. **3**).



3.2.4 Darstellung und Charakterisierung von

Bis(triamminkupfer(I))-tetrammindikupfer(I)-tetrafluorid-Ammoniak (1/4),



3.2.4.1 Darstellung von $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]\}\text{F}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$ (4)

In einem trockenen Reaktionsgefäß aus Glas wurde eine Mischung aus 40 mg (0,4 mmol) CuF_2 und 25 mg (0,4 mmol) elementarem Kupfer vorgelegt und bei -78 °C mit 10 mL Ammoniak zur Reaktion gebracht. Es bildete sich eine klare, tiefblaue Lösung neben einem blauen Rückstand und elementares Kupfer (optisch). Nach einer Lagerung von 28 Monaten bei -40 °C konnten an der Wand des Reaktionsrohrs farblose Kristalle in der blauen Lösung beobachtet werden.

3.2.4.2 Kristallographische Charakterisierung von Verbindung 4

Ein erster Versuch der Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden in der orthorhombischen Raumgruppe $C222$ (Nr. 21). Wegen der schlechten R -Werte erfolgte ein weiterer Lösungsversuch in der maximalen *translationsgleichen* Untergruppe $C2$ (Nr. 5). In dieser konnte die Zusammensetzung der farblosen Kristalle zu $\text{Cu}_4\text{F}_4\text{N}_{14}\text{H}_{42}$ bestimmt werden. Die Struktur wurde auch hier mittels Direkter Methoden gelöst und nach F^2 verfeinert. Aufgrund des Wertes des *Flack*-Parameters von 0,13(5) wurde der Kristall als Zwillings verfeinert, für den BASF (Batch Scale Factor) ergab sich ein Wert von 0,15.

Für weitere kristallographische Daten wird auf Tabelle 8 verwiesen. Alle Nichtwasserstoffatompositionen wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt und anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden entweder aus der Differenz-Fourierkarte entnommen und isotrop verfeinert, oder geometrisch optimal positioniert und unter Verwendung eines Reitermodells verfeinert. Eine Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter können der Tabelle 95 und Tabelle 96 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 8. Kristallographische Daten der Verbindung $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]\}\text{F}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$ (**4**).

	$\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]\}\text{F}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$
Summenformel	$\text{Cu}_4\text{F}_4\text{N}_{14}\text{H}_{42}$
Farbe und Habitus	farblose Plättchen
Formelmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	568,64
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	C2 (5)
$a / \text{Å}$	17,415(3)
$b / \text{Å}$	5,8510(8)
$c / \text{Å}$	10,3176(15)
$\beta / ^\circ$	90,725(2)
$V / \text{Å}^3$	415,80(2)
Z	2
BASF	0,15
$\rho_{\text{calc.}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1,80
$\lambda / \text{Å}$	0,71073
T / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	4,04
R_{int}	0,030
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,044; 0,049
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,106; 0,111
S (alle Daten)	1,11
Daten; Parameter; Restraints	2683; 142; 5
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	1,66; -1,20

Die asymmetrische Einheit der Verbindung **4** besteht aus zwei verschiedenen kationischen Teilen, zum einem aus einem Triamminkupfer(I)-Kation $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$ mit dem Kupferatom Cu(2) (4c) und den Stickstoffatomen N(3), N(4) und N(5) (alle 4c) (Abbildung 22). Die Amminliganden koordinieren mit einem Cu–N-Abstand von 1,935(5) bis 2,254(6) Å an das Kupferatom, wobei die N–Cu–N-Winkel mit 99,9(2) bis 159,5(2)° erheblich von der D_{3h} -Symmetrie abweichen. Im Vergleich zu den Verbindungen **1** und **2**, deren $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Einheit eine D_{3h} -Symmetrie mit einem Cu–N-Abstand von 2,014(7) und 2,018(1) Å aufweist, sind die entsprechenden Cu–N-Abstände in Verbindung **4** mit 1,935(5) und 1,946(5) Å für Cu(2)–N(4) und Cu(2)–N(3) geringfügig kürzer. Der Cu–N-Abstand für Cu(2)–N(5) ist mit 2,254(6) Å aber deutlich länger und im Vergleich mit Hexamminkupfer-Komplexen, wie $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{F}(\text{H}_2\text{O})\text{F}]$, liegt dieser

Cu–N-Abstand zwischen dem Abstand für äquatoriale Amminliganden (2,103(4) bis 2,120(4) Å) und axiale Amminliganden (2,370(5) Å).^[80] Die Cu–N(5)-Bindung scheint hier schwächer zu sein. Die Existenz dieser trigonal-planaren Koordination in wasserfreien Ammoniak wurde mit Hilfe von EXAFS und ⁶³Cu-NMR-Spektroskopie belegt,^[37] sowie durch die Verbindung [Cu(NH₃)₃]NO₃^[63].

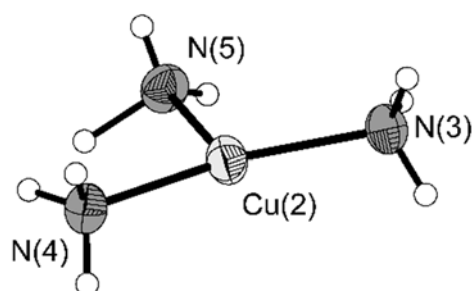


Abbildung 22. Darstellung der [Cu(NH₃)₃]⁺-Einheit der Verbindung **4**. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K abgebildet, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Der zweite kationische Teil der Verbindung **4** ist das Tetrammindikupfer(I)-Kation [Cu₂(NH₃)₄]²⁺ (Abbildung 23). Die beiden Kupferatome Cu(1) und Cu(3) (beide 2b) werden je von einem Stickstoffatom N(1) und N(2) koordiniert. Der Cu–N-Abstand ist hier 1,887(5) beziehungsweise 1,892(5) Å und mit je einem symmetrieäquivalenten Stickstoffatom werden zwei, fast lineare [Cu(NH₃)₂]⁺-Einheiten gebildet, mit ∠N(1)–Cu(1)–N(1)#1 = 176,2(3)° und ∠N(2)–Cu(3)–N(2)#1 = 173,8(3)°.

Vergleicht man die Cu–N-Abstände mit literaturbekannten Kupferammin-Verbindungen, wie [Cu(NH₃)₂]Br (1,893(3) Å),^[64] [Cu(NH₃)₂]X₂ (X = Cl und Br) (2,023 Å)^[81] und α-[Cu(NH₃)₂]Br (1,93 Å)^[82], wurden identische oder ähnliche Abstände berichtet. In der Verbindung [Au(NH₃)₂]Br ist der M–N-Abstand mit 2,01(2) bis 2,03(3) Å vergleichbar.^[45]

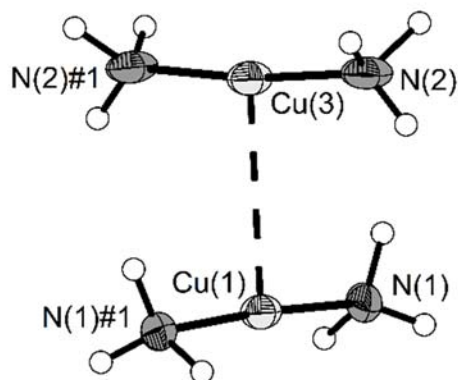


Abbildung 23. Darstellung der $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Einheit der Verbindung **4**. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K abgebildet, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Der Cu–Cu-Abstand zwischen diesen beiden $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Einheiten ist mit 2,8401(11) Å fast identisch mit dem Doppelten des van-der-Waals-Radius von Kupfer (2,8 Å)^[12,65]. Beide benachbarten $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Einheiten sind leicht zueinander gewinkelt, wobei die N–Cu–N-Winkel mit 4 beziehungsweise 6° von der Linearität abweichen. Des Weiteren sind beide $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Einheiten fast gestaffelt zueinander angeordnet ($\angle \text{N}(1)\text{--Cu}(1)\text{--Cu}(3) = 91,88(16)^\circ$). Die Cu–Cu-Abstände sind zu benachbarten Kupferatome nicht äquidistant, zwischen zwei benachbarten $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Einheiten ist der Cu–Cu-Abstand um 0,2 Å (3,011(1) Å) verlängert gegenüber dem Abstand in der $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Einheit. Leicht zueinander gewinkelte Kupfereinheiten sind von der Verbindung $[\text{tBuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]$ bekannt, mit einem Cu–Cu-Abstand von 2,713(1) Å.^[83] So kann auch in Verbindung **4** von d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen zwischen den kurzen Cu–Cu-Abständen ausgegangen werden. Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9. Atomabstände und Winkel in der Verbindung $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]\}\text{F}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$ (4).

Atomabstand / Å		Winkel / °	
Cu(1)—N(1)	1,887(5)	N(1)—Cu(1)—N(1)#1	176,2(3)
Cu(1)—N(1)#1	1,887(5)	N(1)—Cu(1)—Cu(3)	91,88(16)
Cu(3)—N(2)	1,892(5)	N(2)—Cu(3)—N(2)#1	173,8(3)
Cu(3)—N(2)#1	1,892(5)	Cu(3)—Cu(1)—Cu(3)#2	180
Cu(2)—N(4)	1,935(5)	N(4)—Cu(2)—N(3)	159,5(2)
Cu(2)—N(3)	1,946(5)	N(4)—Cu(2)—N(5)	99,9(2)
Cu(2)—N(5)	2,254(6)	N(3)—Cu(2)—N(5)	100,5(2)
Cu(1)—Cu(3)	2,8401(11)		
Cu(1)—Cu(3)#2	3,0109(11)		
Cu(2)—Cu(2)#2	5,851(1)		

Die asymmetrische Einheit wird mit den Fluoratomen F(1) und F(2) (beide 4c) und den Stickstoffatomen N(6) und N(7) (beide 4c) der zwei Moleküle Kristallammoniak komplettiert. Sowohl die $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Einheiten, als auch die Fluoratome F(2) sind parallel zur *b*-Achse angeordnet (Abbildung 24). Jeweils benachbarte $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Einheiten liegen mit einem Cu–Cu-Abstand von 3,611(1) Å und einem $\angle\text{Cu}(2)\text{–Cu}(2)\#6\text{–Cu}(2)\#2$ -Winkel von 108,22(5)° leicht versetzt zueinander.

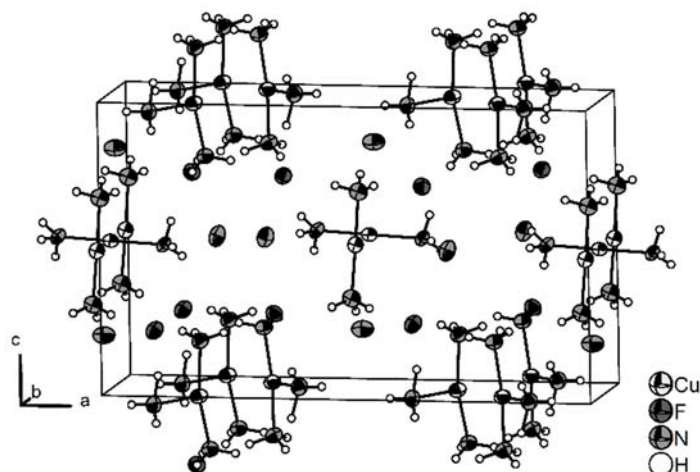


Abbildung 24. Elementarzelle der Verbindung $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]\}\text{F}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$ (**4**). Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Das Fluoratom F(1) ist ein Akzeptor für insgesamt sechs N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen von drei benachbarten $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Einheiten und zwei benachbarten $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Einheiten (Cu–Cu-Abstand = 3,0109(11) Å) (Abbildung 25). Das Fluoratom F(2) koordiniert ebenfalls über sechs N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen drei benachbarte $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Einheiten und zwei benachbarte $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Einheiten (Cu–Cu-Abstand = 3,0109(11) Å) (Abbildung 26).

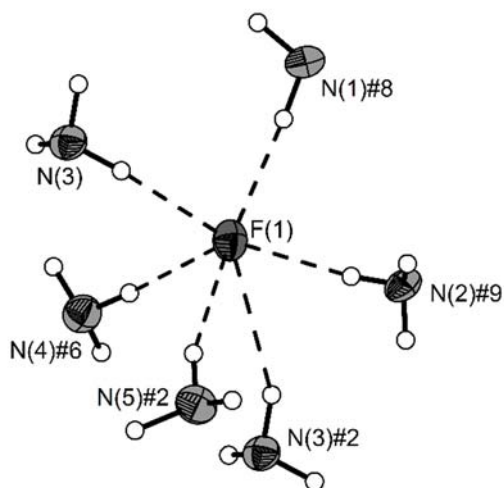


Abbildung 25. Koordinationssphäre des Fluoratoms F(1) der Verbindung $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]\text{F}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$ (**4**). Die N–H···F-Wasserstoffbrücken sind mit durchbrochenen Linien dargestellt und die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2 $x, y+1, z$; #6 $-x+1/2, y+1/2, -z$; #8 $x, y, z-1$; #9 $-x, y+1, -z$.

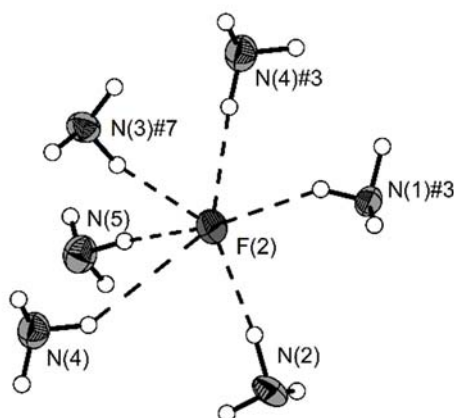


Abbildung 26. Koordinationssphäre des Fluoratoms F(2) der Verbindung $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]\text{F}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$ (**4**). Die N–H···F-Wasserstoffbrücken sind mit durchbrochenen Linien dargestellt und die thermischen Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3 $x, y-1, z$; #7 $-x+1/2, y-1/2, -z$.

Die stärkste N–H···F-Wasserstoffbrückenbindung weist eine Verkürzung des H···F-Abstandes von 28 % auf bei einer Abweichung von nur 3° für N(1)—H(1C)···F(1)#4. Bemerkenswert ist, dass neben dieser starken Wasserstoffbrückenbindung weitere fünf H···F-Abstände eine Verkürzung von 20 bis 27 % aufweisen bei einer Abweichung von unter 10° von 180° (Tabelle 10). Für die Verbindung [BeF₂(NH₃)₂] mit einem harten Be²⁺-Kation werden ähnlich starke N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen berichtet. Die Verkürzung des H···F-Abstandes ist in dieser Verbindung maximal 30 % bei einer Abweichung von 8°. [73] Auch für die Verbindung [Cu(NH₃)₆][F(H₂O)F] werden vergleichbar starke N–H···F-Wasserstoffbrücken beschrieben. [80] Die maximale Verkürzung des H···F-Abstandes ist hier 24 % bei einer Abweichung von 8°.

Die schwächste N–F···H-Wasserstoffbrückenbindung in Verbindung **4** kann für die Wechselwirkung zwischen H(3B) und F(1)#3 bestimmt werden. Hier ist die Verkürzung nur 3 % bei einer Abweichung von 26°.

Neben den N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen können in Verbindung **4** auch N–H···N-Wechselwirkungen beobachtet werden. Diese weisen eine Verkürzung von 25 und 19 % bei einer Abweichung von 1 und 25° auf. Der H···N-Abstand ist 1,96(2) Å und der N···N-Abstand 2,06(8) Å. Erstere N–H···N-Wasserstoffbrückenbindung ist nicht so stark wie die Wasserstoffbrückenbindungen im [NH₄(NH₃)]⁺-Kation [74], muss aber als starke Wasserstoffbrückenbindung betrachtet werden. Eine graphische Darstellung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen wird in Abbildung 27 gezeigt.

Tabelle 10. Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]\text{F}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$ (**4**), der Verkürzung des $\text{H}\cdots\text{A}$ -Abstandes gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien^[12,65] und der Abweichung des $\angle\text{DHA}$ -Winkels von 180° mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x, y, -z+1$; #2 $x, y+1, z$; #3 $x, y-1, z$; #4 $x, y, z+1$; #5 $-x, y-1, -z$; #6 $-x+1/2, y+1/2, -z$; #7 $-x+1/2, y-1/2, -z$.

Atome	$D\text{—}H$ / Å	$H\cdots A$ / Å	$D\cdots A$ / Å	$\angle\text{DHA}$ / °	Verkürzung / %	Abweichung von 180°
N(1)—H(1A)···N(7)#1	0,97(8)	2,06(8)	3,023(8)	179(8)	25,09	1
N(1)—H(1B)···F(2)#2	0,81(2)	2,37(9)	2,892(7)	123(9)	12,22	57
N(1)—H(1C)···F(1)#4	0,95(8)	1,94(8)	2,893(7)	177(7)	28,15	3
N(2)—H(2C)···F(2)	0,94(7)	1,95(7)	2,885(8)	171(6)	27,78	9
N(2)—H(2B)···F(1)#5	0,81(2)	2,13(4)	2,907(8)	161(10)	21,11	19
N(2)—H(2A)···N(6)	0,89(11)	2,23(11)	3,056(8)	155(10)	18,91	25
N(3)—H(3A)···F(1)	0,91	2,03	2,934(8)	170	24,81	10
N(3)—H(3B)···F(1)#3	0,91	2,63	3,471(9)	154	2,59	26
N(3)—H(3C)···F(2)#6	0,91	2,01	2,908(6)	167	25,56	13
N(4)—H(4A)···F(1)#7	0,91	2,00	2,905(7)	177	25,93	3
N(4)—H(4C)···F(2)#2	0,91	2,03	2,941(8)	174	24,81	6
N(5)—H(5C)···F(1)#3	0,82(2)	2,23(4)	2,994(7)	157(9)	17,41	23
N(5)—H(5A)···F(2)	0,81(2)	2,16(2)	2,966(7)	175(9)	20,00	5

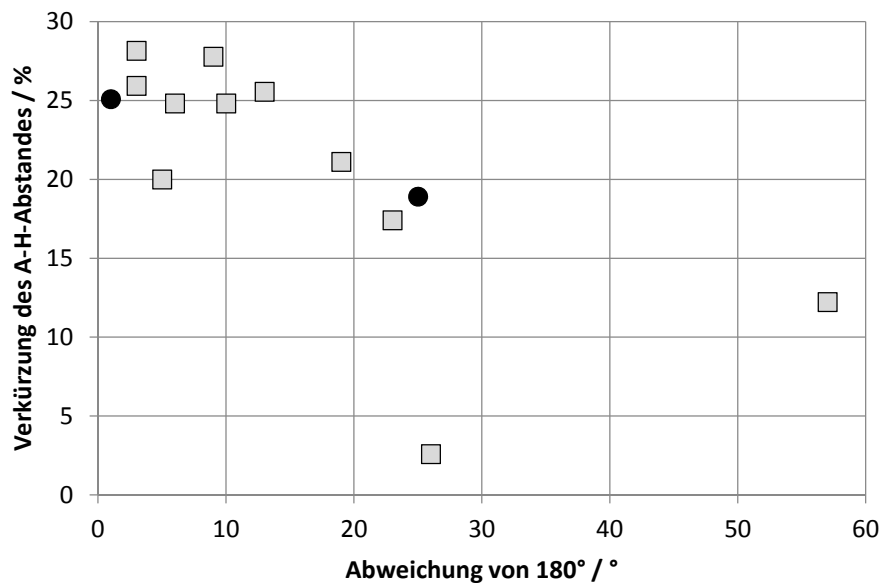
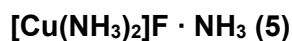


Abbildung 27. Auftragung der Verkürzung des H...F-Abstandes (graue Quadrate) und des H...N-Abstandes (graue Quadrate) gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien^[12,65] der einzelnen Atome. Die Verkürzung ist über der Abweichung des $\angle DHA$ -Winkels von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]\}\text{F}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$ (**4**) aufgetragen. Der Fehler liegt typischerweise bei 0,7 % für die Abstandsverkürzung und bei 3° für die Winkelabweichung.

3.2.5 Darstellung und Charakterisierung von Diamminkupfer(I)-fluorid-Ammoniak (1/1)



3.2.5.1 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3 (5)$

In einer Ampulle wurde eine Mischung aus 50 mg (0,5 mmol) CuF_2 und 31,0 mg (0,5 mmol) elementarem Kupfer vorgelegt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 1 mL trockenes Ammoniak aufkondensiert. Die Glasampulle wurde bei einer Länge von 10 cm unter Vakuum abgeschmolzen und bei Zimmertemperatur gelagert. Neben blauen Kristallen und blauem und kupferfarbenem Feststoff konnten nach einer Kristallisationszeit von 4 Wochen farblose Kristalle unter einem Lichtmikroskop identifiziert werden (Abbildung 28).

Zwei weitere Ampullen wurden auf dieselbe Weise vorbereitet, wobei hier je 0,5 mL flüssiges Ammoniak einkondensiert wurde. Nach dem Abschmelzen sind diese in Papier eingeschlagen und in einem bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ temperierten Aluminiumblock aufbewahrt worden. Nach einer Kristallisationszeit von 4 Wochen konnten unter dem Mikroskop farblose Kristalle neben einem kupferfarbenen und blauen Feststoff beobachtet werden.



Abbildung 28. Umsetzung von CuF_2 mit elementarem Kupfer in Ammoniak im Bombenrohr bei Zimmertemperatur. Neben farblosen Kristallen können tief-blaue Kristalle und elementares Kupfer beobachtet werden.

3.2.5.2 Kristallographische Charakterisierung von Verbindung 5

Die Strukturlösung der farblosen Kristalle erfolgte mittels Direkter Methoden in der trigonalen Raumgruppe $R3m$ (Nr. 160) und diese wurde gegen F^2 verfeinert. Eine Strukturlösung in der *translationsgleichen* Übergruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166) war nicht möglich. Aufgrund des Wertes des Flack-Parameters von 0,52(6) wurde der Kristall als Inversionszwilling verfeinert. Für den BASF (Batch Scale Factor) ergab sich ein Wert von 0,53. Weitere kristallographische Daten können der Tabelle 11 entnommen werden. Alle Atompositionen, außer die der Wasserstoffatome des Stickstoffatoms N(3), wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt, die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und alle Wasserstoffatome isotrop. Die Wasserstoffatome für das Stickstoffatom N(3) wurden geometrisch optimal bestimmt und mit Hilfe eines Reitermodells verfeinert. Eine Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter können der Tabelle 97 und der Tabelle 98 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 11. Kristallographische Daten der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**).

	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$
Summenformel	CuFN_3H_9
Farbe und Habitus	farblose Plättchen
Formelmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	133,64
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe (Nr.)	$R3m$ (160)
a / Å	4,3067(1)
c / Å	19,6762(10)
V / Å ³	316,05(2)
Z	3
BASF	0,53
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	2,10
λ / Å	0,71073
T / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm^{-1}	5,03
R_{int}	0,028
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,029; 0,029
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,069; 0,069
S (alle Daten)	1,12
Daten; Parameter; Restraints	513; 24; 1
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ / $e \cdot \text{Å}^{-3}$	1,61; -0,99

Alle Atome der asymmetrischen Einheit (Cu, N und F) besetzen eine spezielle Lage 3a (Abbildung 29). Das Kupferatom Cu(1) wird von den Stickstoffatomen N(1) und N(2) mit einem Cu–N-Abstand von 1,916(14) und 1,856(12) Å koordiniert unter der Bildung eines linearen ($\angle\text{N}(1)\text{–Cu}(1)\text{–N}(2) = 180,000(3)^\circ$) Diamminkupfer(I)-Kation, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Mit einem Cu–N-Abstand von 1,898(3) Å und 1,88 bis 2,03 Å wurden in den folgenden Diamminkupfer-Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}^{[64]}$ und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ und $\text{Br}^{[81,82]}$) vergleichbaren Cu–N-Abstände beobachtet. Die Cu–N-Bindungslänge in den Triamminkupfer(I)-Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}$ und I) sind mit 2,025(6) bis 2,185(3) Å gegenüber dem Cu–N-Abstand in Verbindung **5** länger.

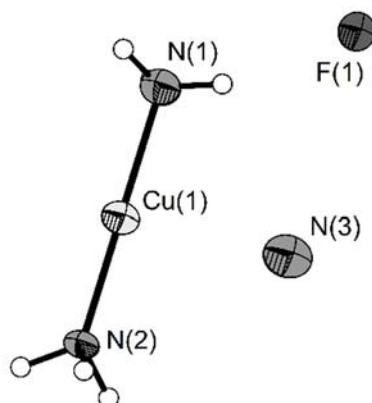


Abbildung 29. Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**). Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K abgebildet, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Das Stickstoffatom N(3) des Kristallammoniaks weist einen Cu–N-Abstand von 2,465 Å auf. Dieser Abstand ist wesentlich länger, als der Cu–N-Abstand der für die Verbindungen **1** bis **4** diskutiert wurde. Im Vergleich aber mit dem axialen Cu–N-Abstand, der für die Jahn-Teller-verzernte Hexamminkupfer(II)-Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ mit 2,45(28) Å beschrieben wurde,^[84] ist der Cu–N-Abstand aus Verbindung **5** vergleichbar. Das Stickstoffatom N(3) sollte daher nur lose an das Kupferatom Cu(1) gebunden sein. Eine Auflistung der Atomabstände und Winkel ist in Tabelle 12 enthalten.

Tabelle 12. Atomabstände und Winkel der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**). Symmetrietransformation zur Generierung des äquivalenten Atoms: #8 $x, y+1, z$.

Atomabstand / Å		Winkel / °	
Cu(1)—N(2)	1,856(12)	N(2)—Cu(1)—N(1)	180,000(3)
Cu(1)—N(1)	1,916(14)		
Cu(1)—N(3)	2,465		
Cu(1)—F(1)	4,122(1)		
Cu(1)—Cu(1)#8	4,3067(1)		

Benachbarte $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Einheiten der Verbindung **5** liegen deckungsgleich entlang der kristallographischen b -Achse. Der Cu–Cu-Abstand (4,3067(1) Å) ist zwischen allen Kupferatomen gleich. Durch die zusätzliche Koordination des Diamminkupfer(I)-Kations von drei Molekülen Kristallammoniak kann das Strukturmotiv als trigonale Bipyramide beschrieben werden, wobei benachbarte Polyeder eckenverknüpft sind. Auf diesem Wege bildet sich eine zweidimensionale unendliche Schicht ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]_n$ entlang der ab -Ebene aus (Abbildung 30). Diese Schichten sind *via* N–H \cdots F-Wasserstoffbrückenbindungen untereinander verknüpft.

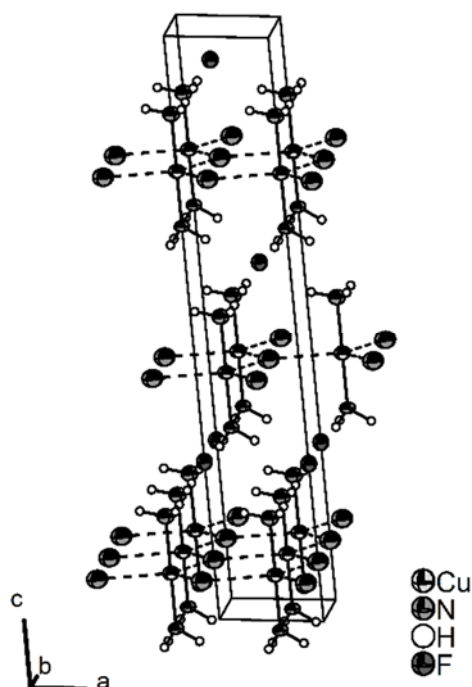


Abbildung 30. Darstellung der räumlichen Anordnung der schwachen Koordination (durchbrochene Linien) des Kristallammoniaks zur $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Einheit (mit Elementarzelle) der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**) und der daraus resultierenden Schichtstruktur. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K abgebildet, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Der Cu–F(1)-Abstand beträgt 4,122(1) Å und ist damit für einen Kation-Anion-Kontakt zu groß. Das Fluoratom F(1) wird über N–H \cdots F-Wechselwirkungen von sechs Amminliganden koordiniert, die von sechs benachbarten $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Einheiten stammen (Abbildung 31).

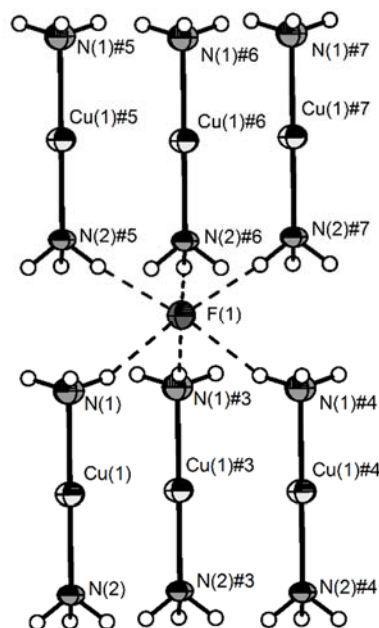


Abbildung 31. Koordinationssphäre des Fluoratoms F(1) der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**). Die N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen stellen die durchbrochenen Linien dar. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K abgebildet, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3 $x+1, y, z$; #4 $x, y-1, z$; #5 $x+2/3, y+1/3, z+1/3$; #6 $x-1/3, y-2/3, z+1/3$; #7 $x+2/3, y-2/3, z+1/3$.

Für die N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen kann für Verbindung **5** eine Verkürzung von 26 und 27 % gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien berechnet werden, mit einer Abweichung von 6 beziehungsweise 19° von 180° (Tabelle 13). Die berechnete Verkürzung weist auf starke Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung **5** hin.

Über vergleichbare Verkürzungen sind für die Verbindungen $[\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2]$ ^[73] und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{F}(\text{H}_2\text{O})\text{F}]$ ^[80] berichtet worden. Mit einer maximalen Verkürzung von 30 % bei einer Abweichung von nur 7° von der Linearität zeigt die Berylliumverbindung, wie zu erwarten, stärkere N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen als Verbindung **5**. Für die Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{F}(\text{H}_2\text{O})\text{F}]$ fällt die Verkürzung von maximal 24 % und einer Abweichung von 7° von 180° nicht so stark aus, aber die Stärke der N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen sind

vergleichbar. Ein graphischer Vergleich der N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen der drei diskutierten Verbindungen ist in Abbildung 32 aufgezeigt.

Tabelle 13. Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$, der Verkürzung des H···A-Abstandes gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien^[12,65] und der Abweichung des $\angle\text{DHA}$ -Winkels von 180° mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x-1, y, z$; #2 $x-2/3, y+2/3, z-2/3$.

Atome	$D\text{—}H$ / Å	$H\cdots A$ / Å	$D\cdots A$ / Å	$\angle\text{DHA}$ / °	Verkürzung / %	Abweichung von 180°
N(1)—H(1)···F(1)#1	0,88(6)	1,99(6)	2,840(11)	161(6)	26,30	19
N(2)—H(2)···F(1)#2	0,90(10)	1,96(10)	2,861(10)	174(8)	27,41	6

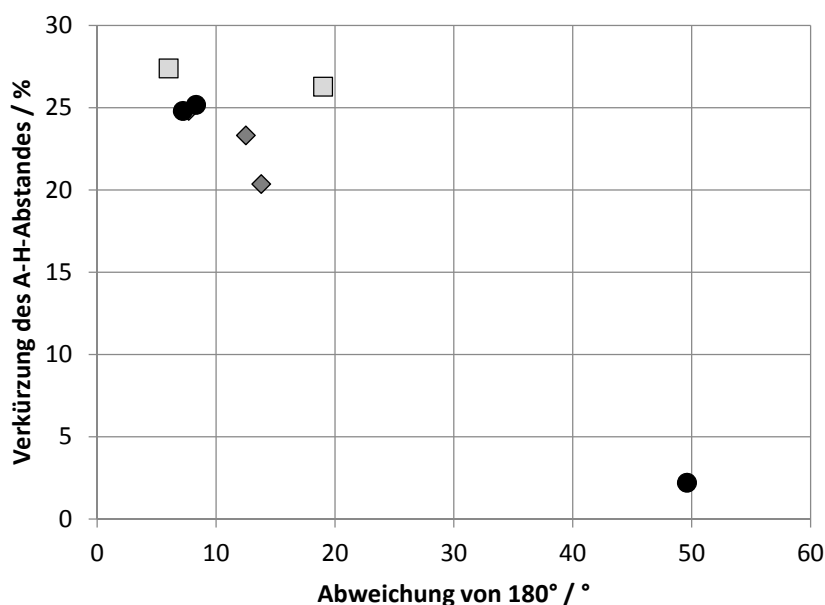


Abbildung 32. Auftragung der Verkürzung des H···F-Abstandes (graue Quadrate) gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien^[12,65] der einzelnen Atome gegenüber der Abweichung des $\angle\text{DHA}$ -Winkels von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**). Zum Vergleich sind die zwei größten Verkürzungen und die jeweils geringste Verkürzung der Verbindungen $[\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_3]$ ^[73] (schwarze Kreise) und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{F}(\text{H}_2\text{O})\text{F}]$ ^[80] (graue Rauten) dargestellt. Der Fehler liegt typischerweise bei 0,7 % für die Abstandsverkürzung und bei 3° für die Winkelabweichung.

3.2.5.3 Untersuchung der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (5) bei Zimmertemperatur

Für die Untersuchung der Verbindung **5** bei Zimmertemperatur wurde unter Schutzgas ein Ansatz geöffnet, überschüssiges Lösungsmittel entfernt und die Substanz langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Eine optische Kontrolle des entstandenen Pulvers ergab mit elementarem Kupfer überzogene, farblose Kristalle (Abbildung 33) neben blauem und grünem Feststoff.

Der entstandene Rückstand wurde mit Pulverdiffraktometrie, Infrarot- und Ramanspektroskopie sowie Thermogravimetrie untersucht.

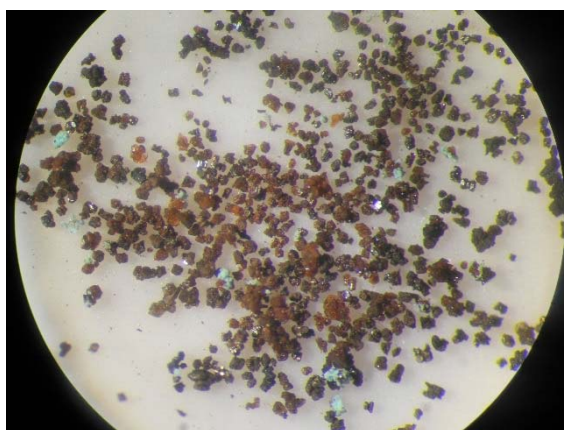


Abbildung 33. Rückstand der Umsetzung von CuF_2 mit elementarem Kupfer im Bombenrohr bei Zimmertemperatur nach dem Entfernen des Lösungsmittels. Neben farblosen Kristallen (mit elementarem Kupfer überzogen) kann noch blauer und grüner Feststoff beobachtet werden.

3.2.5.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die farblosen Kristalle der Verbindung **5** wurden unter Schutzgas in einem Mörser zerkleinert und in eine Lindemann-Kapillare eingefüllt. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm stimmte mit dem aus der Einkristallstruktur von Verbindung **5** berechnete Pulverdiffraktogramm gut überein. Das Pulverdiffraktogramm konnte im trigonalen Kristallsystem mit den Gitterparametern $a = 4,3064(4)$, $c = 19,7041(16)$ Å und einem Volumen von $V = 316,6(1)$ Å³ bei 293 K indiziert werden. Diese Gitterparameter stimmen mit den Gitterparametern aus der Röntgenbeugung am Einkristall mit $a = 4,3067(4)$, $c = 19,7046(17)$ Å, $V = 316,05(2)$ Å³ und

$Z = 3$ bei 123 K gut überein. Der Profilit mit den Gütefaktoren $R_p = 8,76 \%$ und $wR_p = 12,43 \%$ wird in Abbildung 34 gezeigt. Neben den Reflexen der Verbindung **5** konnten noch Reflexe von Kupfer identifiziert werden. Eine Phasenanalyse ergab für die erste Phase (Verbindung **5**) 99,9(16) % Anteil und für die zweite Phase (elementares Kupfer) einen Anteil von 0,1(15) %.

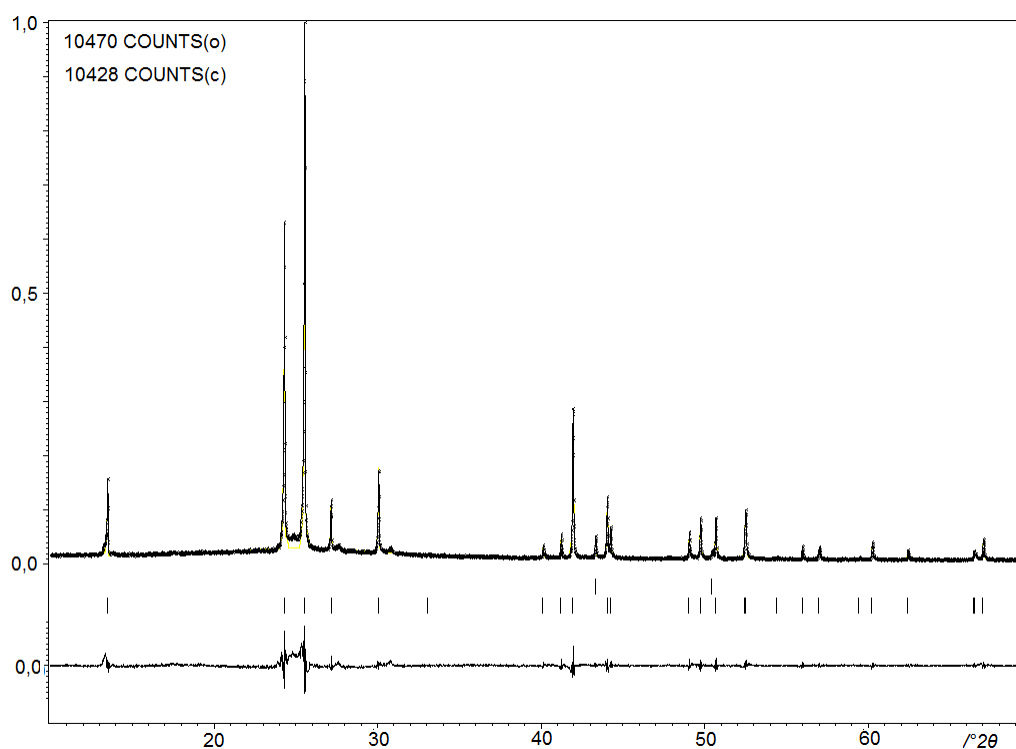


Abbildung 34. Profilit des Pulverdiffraktogramms ($R_p = 8,76 \%$ und $wR_p = 12,43 \%$) der Verbindung **5** bei Zimmertemperatur. Eine Indizierung ergab die Gitterparameter $a = 4,3064(4)$, $c = 19,7041(16)$ Å und ein Volumen von $316,6(6)$ Å³ für ein trigonales Kristallsystem. Als zweite Phase (0,1 %) wurde Kupfer identifiziert. Die berechneten Reflexpositionen sind mit Strichen angegeben (Kupfer: erste Reihe, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**): unter Reihe), die letzte Spur stellt das Differenz-Diagramm dar. Werte der x-Achse sind in $^\circ 2\theta$ angegeben, auf der y-Achse ist die Intensität angegeben.

3.2.5.3.2 Thermogravimetrie und Massenspektrometrie

Die thermische Zersetzung erfolgte an zerkleinerten Kristallen der Verbindung **5**, die unter Schutzgas in einen entsprechenden Korundtiegel überführt wurden. Die Zersetzung erfolgte im Bereich von Raumtemperatur bis 250 °C und zeigt im Ganzen drei Abbaustufen (Abbildung 35). Eine erste Abbaustufe zwischen 70 und 110 °C zeigt einen Masseverlust von 15 %, die zweite Abbaustufe zwischen 110 und 160 °C einen Masseverlust von 8 % und die dritte Stufe im Bereich von 160 bis 240 °C einen Masseverlust von 13 %. Rechnerisch ergibt sich für ein Mol NH_3 eine Gewichtsreduzierung von 13 %. Damit kann man der dritten Stufe den Verlust von einem Mol Ammoniak zuordnen. Für die Stufen eins und zwei ergibt sich eine gemeinsame Gewichtsreduzierung von 23,4% und rechnerisch eine Abgabe von 1,8 Mol Ammoniak. Sollte die Zersetzung auf diesem Wege erfolgen, sollte man CuF mit 0,2 Äquivalenten Ammoniak als Zersetzungsprodukt erwarten. In einem Pulverdiffraktogramm (Abbildung 36) des rötlichbraunen Zersetzungsproduktes konnte jedoch Cu_3N als Hauptphase identifizieren werden, neben elementarem Kupfer und einer weiteren unbekannt Phase.

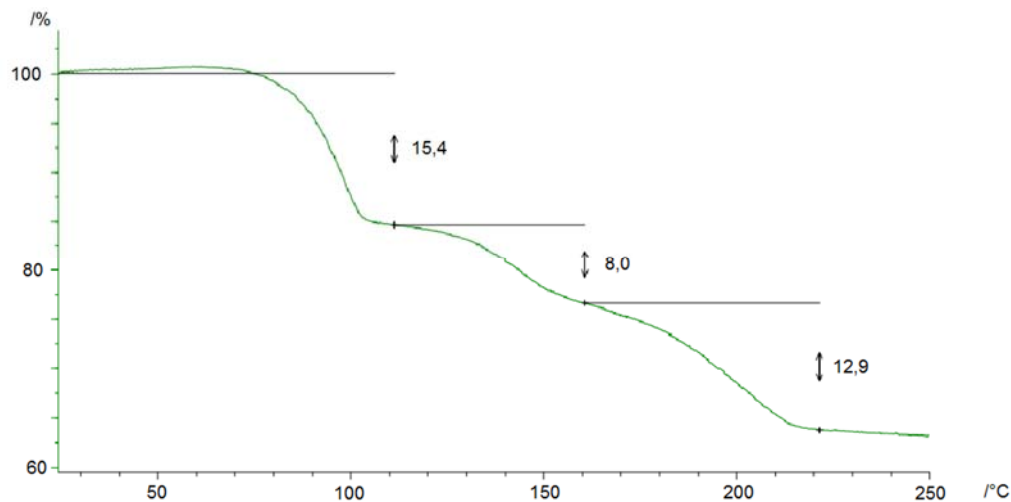


Abbildung 35. Thermogramm der Zersetzung von Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**) von Raumtemperatur bis 250 °C mit drei Abbaustufen im Bereich von 70 bis 110 °C, 110 bis 160 °C und 160 bis 240 °C.

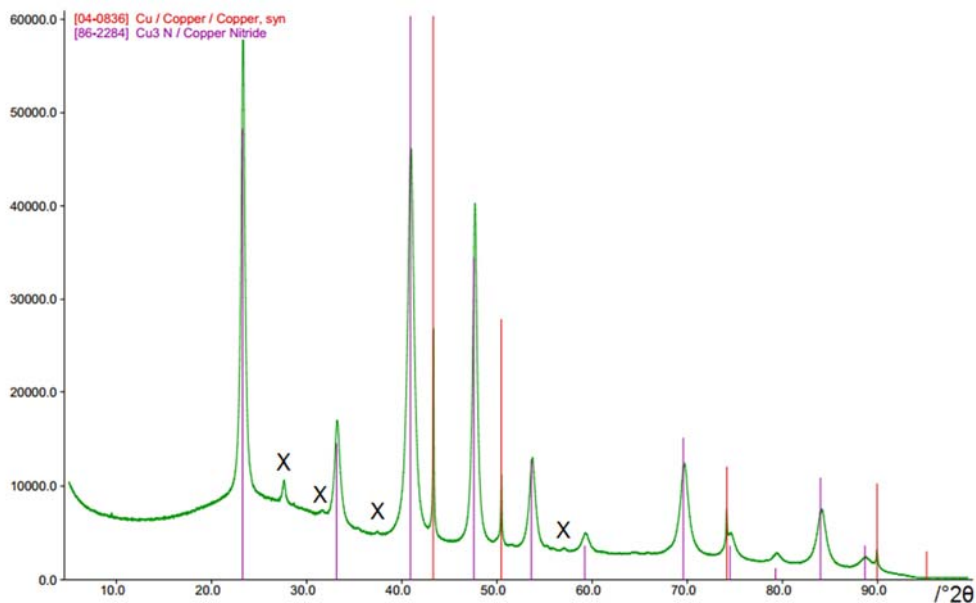
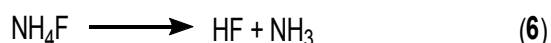
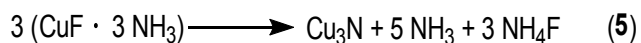


Abbildung 36. Pulverdiffraktogramm des rötlichbraunen Feststoffes der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**) nach der thermischen Zersetzung bis $250\text{ }^\circ\text{C}$. Neben den Reflexlagen von Cu_3N (violett) können auch die Reflexlagen elementarem Kupfer (rot) zugeordnet werden. Verbleibende Reflexlagen (X) können nicht zugeordnet werden.

Die thermische Zersetzung muss also analog zur Gleichung **5** erfolgen. Das Ammoniumfluorid NH_4F sublimiert ab $100\text{ }^\circ\text{C}$ (Gl. **6**) und wird auf diesem Wege aus der Reaktion entfernt.^[85] Auf Grund des experimentellen Aufbaus kann das Ammoniumfluorid analytisch nicht erfasst werden. Durchgeführte Schwingungsspektroskopie an der rötlichbraunen Substanz zeigt eine Bande bei 484 cm^{-1} . Diese Bande kann der Kupfer-Stickstoff-Schwingung $\nu(\text{CuN})$ im Cu_3N zugeordnet werden. Typischerweise sind Schwingungsbanden für Metall-Stickstoff-Valenzschwingungen im Bereich von 980 bis 230 cm^{-1} ^[75] zu finden.



Wegen der unbekanntenen dritten Phase kann keine endgültige Zuordnung der Abbaustufen im Thermogramm erfolgen. Die Analyse der gasförmigen Abbauprodukte zeigt für die ersten beiden Abbaustufen Ammoniak als Zersetzungsprodukt. Im dritten Abbauschritt kann jedoch dieses Zersetzungsprodukt nicht beobachtet werden.

3.2.5.3.3 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie erfolgte an zerkleinerten Kristallen der Verbindung **5** unter Schutzgas auf einem Diamant-ATR-Modul.

Die experimentell bestimmten Banden der Verbindung **5** können typischen Schwingungsbanden für Amminliganden zugeordnet werden (Tabelle 14), mit $3400\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{as}(\text{NH}_3)$) und $\nu_s(\text{NH}_3)$), $1650\text{ - }1550\text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{as}(\text{NH}_3)$) $1370\text{ - }1000\text{ cm}^{-1}$ ($\delta_s(\text{NH}_3)$) und $950\text{ - }590\text{ cm}^{-1}$ ($\rho_r(\text{NH}_3)$).^[75] Das Infrarotspektrum ist in Abbildung 37 enthalten. Vergleicht man die Banden der Verbindung **5** mit den Banden, die für die Substanzen $\text{CuBr} \cdot \text{NH}_3$, $\text{CuI} \cdot 2\text{NH}_3$ ^[52] und $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ^[86] berichtet wurden, so liegen die asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen ($\nu_{as}(\text{NH}_3)$ und $\nu_s(\text{NH}_3)$) und die asymmetrischen Deformationsschwingungen ($\delta_{as}(\text{NH}_3)$) im gleichen Bereich. Die symmetrischen Deformationsschwingen ($\delta_s(\text{NH}_3)$) in Verbindung **5** sind mit 1367 und 1235 cm^{-1} gegenüber den oben erwähnten Substanzen blauverschoben, genauso wie die Schaukelschwingung ($\rho_r(\text{NH}_3)$) mit 784 cm^{-1} .

Auch für andere Münzmetalldiammin-Komplexe wie $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ sind in der Literatur vergleichbare Schwingungsbanden berichtet, mit 3373 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{NH}_3)$), 3287 cm^{-1} ($\nu_s(\text{NH}_3)$), 1658 cm^{-1} ($\delta_{as}(\text{NH}_3)$) und 1224 cm^{-1} ($\delta_s(\text{NH}_3)$).^[87]

Tabelle 14. Schwingungsbanden der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**) im Vergleich mit den Banden der Verbindungen $\text{CuBr} \cdot \text{NH}_3$ und $\text{CuI} \cdot 2 \text{NH}_3$,^[52] $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ^[86] und $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ ^[87]. Alle Schwingungsbanden sind in cm^{-1} angegeben.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$	Zuordnung	$\text{CuBr} \cdot \text{NH}_3$	$\text{CuI} \cdot 2 \text{NH}_3$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$
3209	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	3310	3310	3316	3373
		3245	3200	3241	
3158	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	3155	3150	3157	3287
1658	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1600	1590	1594	1658
1553					
1449					
1367	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	1265	1260	1245	1224
1319	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	1235	1220		
1235	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	1160	1115		
784	$\rho_{\text{t}}(\text{NH}_3)$	650	680	661	
628					

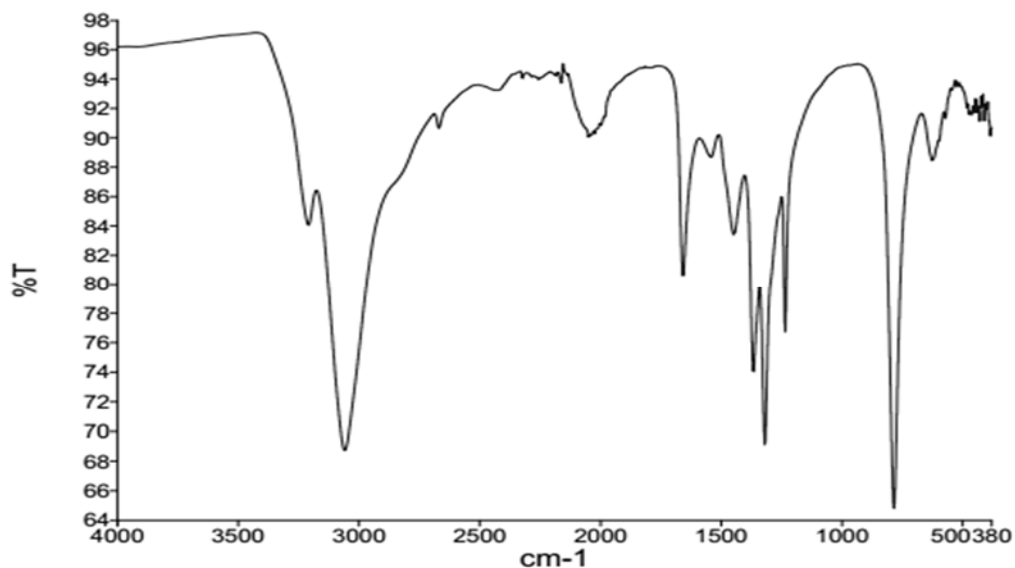
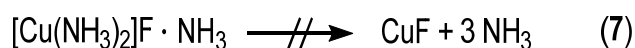


Abbildung 37. Schwingungsspektrum der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**) bei Zimmertemperatur aufgenommen unter Schutzgas auf einem Diamant-ATR-Modul.

3.2.5.4 Zersetzungsversuche der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**) zur Synthese von CuF

Mit der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**) konnte, wie in den Verbindungen $\text{CuF}(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{CuF}(\text{PPh}_3)_3 \cdot 2 \text{EtOH}$,^[58,59] ein ligandenstabilisiertes Kupfer(I)-fluorid synthetisiert werden. Wie im vorigen Kapitel gezeigt, ist Verbindung **5** unter Schutzgasatmosphäre bei Zimmertemperatur stabil und übersteht auch Druckänderungen bis 10^{-3} mbar (Einschleusen in einen Handschuhkasten). Auch konnte im vorigen Kapitel gezeigt werden, dass eine thermische Zersetzung unter Schutzgas nicht zum gewünschten Produkt CuF führt (Gl. 7), sondern eine Umsetzung zum Kupfer(I)-nitrid Cu_3N erfolgte.



Aus diesen beiden Gründen wurde eine Zersetzung der Verbindung **5** im Hochvakuum (10^{-4} bis 10^{-7} mbar) durchgeführt. Hierfür wurden je Versuchsdurchführung 5 mg Substanz in ein Reaktionsrohr eingefüllt und an die Hochvakuumapparatur angeschlossen. Eine Übersicht durchgeführter Zersetzungsexperimente ist in Tabelle 15 aufgelistet. Optisch konnte bei allen Zersetzungsexperimenten keine Veränderung der dunkelbraunen, glänzenden Substanz ausgemacht werden. Der nach der Zersetzung verbleibende Rückstand wurde mit Pulverdiffraktometrie und Infrarotspektroskopie untersucht.

Tabelle 15. Auflistung der Reaktionsbedingungen der einzelnen Zersetzungsexperimente und der, durch Röntgenbeugung identifizierten Produkte.

Reaktionsbedingungen	Produkte
10^{-6} mbar, <i>rt</i> , 24 h	Cu_3N , Cu, NH_4CuF_3
10^{-6} mbar, -6 °C, 4 Wochen	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$, unbekannte Phase, Cu
10^{-6} mbar, -22 °C, 1 Woche	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$, unbekannte Phase, Cu
10^{-6} mbar, -22 °C, 4 Wochen	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$, unbekannte Phase, Cu
10^{-6} mbar, -53 °C, 1 Woche	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$

So zeigte eine Zersetzung bei Zimmertemperatur und 10^{-6} mbar über 24 h, dass Verbindung **5** in Cu_3N , Cu, und NH_4CuF_3 umgewandelt wird. Ein weiteres Experiment bei -53 °C über den Zeitraum von einer Woche führte dagegen zu keiner Zersetzung. Darauf

folgten Experimente bei -22 °C über den Zeitraum von einer Woche und vier Wochen, beziehungsweise bei -6 °C über vier Wochen. Pulverdiffraktometrie am erhaltenen Feststoff zeigte neben den Reflexen von Verbindung **5** auch Reflexe einer neuen Phase, die nicht zugeordnet werden konnten. Im Vergleich mit einem Pulverdiffraktogramm der Verbindung **5** (Abbildung 38) ist ersichtlich, dass die Intensität der Reflexe der Ausgangsverbindung abnehmen.

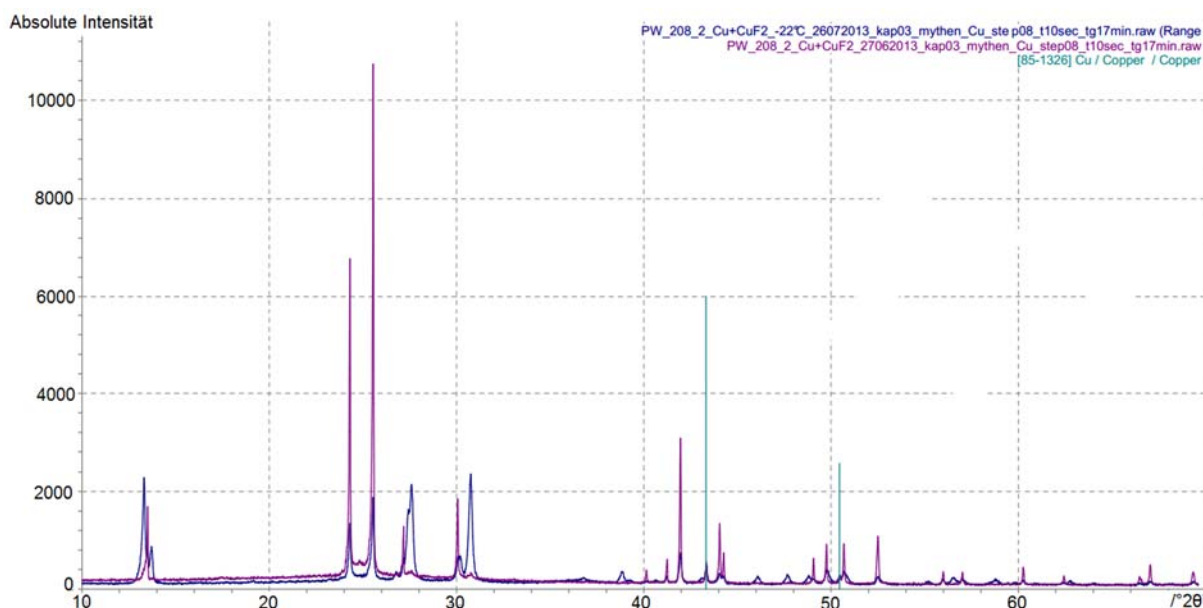
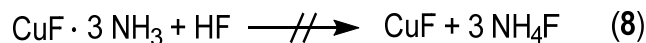


Abbildung 38. Pulverdiffraktogramm der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**) (violett) im Vergleich mit dem Pulverdiffraktogramm der Substanz nach einer Zersetzung bei -22 °C über eine Zeitspanne von vier Wochen (blau). Des Weiteren sind die Reflexlagen von elementarem Kupfer gezeigt (grün).

Die unbekanntenen Reflexe konnten im hexagonalen Kristallsystem mit den Gitterparametern $a = 7,461(3)$, $c = 6,658(3)\text{ Å}$ und $V = 321,0(3)\text{ Å}^3$ bei 293 K indiziert werden.

Eine vollständige Zersetzung der Verbindung **5** konnte bei -22 °C im Zeitraum von vier Wochen nicht bewerkstelligt werden. Wird die Temperatur weiter erhöht, so kann bei -6 °C ebenfalls keine vollständige Zersetzung beobachtet werden und bei einer weiteren Erhöhung auf Raumtemperatur erfolgt eine Umsetzung zu Cu_3N . Infrarot-Spektroskopie am erhaltenen Pulver unter Schutzgas ergab vergleichbare Schwingungsbanden wie für Verbindung **5**.

Nachdem die Zersetzung von Verbindung **5** weder thermisch noch durch Druckerniedrigung zum gewünschten Produkt durchführbar war, erfolgte in einem letzten Schritt analog zu Gl. **8** eine chemische Zersetzung in Fluorwasserstoff.



Die Umsetzung erfolgte in einem entsprechenden Reaktionsrohr bei Zimmertemperatur und tiefer Temperatur (-78 °C) und ergab in beiden Fällen einen rotvioletten Feststoff. Für beide Versuche wurden je 15 mg der Verbindung **5** unter Schutzgas in ein Reaktionsrohr eingefüllt. Das verschlossene Reaktionsrohr wurde an die HF-Anlage angeschlossen und bei -78 °C 10 mL aHF aufkondensiert. Die Reaktionslösung wurde bei der entsprechenden Temperatur für 4 h gehalten und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der entstandene rotviolette Feststoff wurde durch Pulverdiffraktometrie charakterisiert (Abbildung 39). Den Reflexen konnten neben CuF_2 und Kupfer als dritte Phase die Verbindung NH_4CuF_3 zugeordnet werden.

Eine Zersetzung analog zur Gleichung **8** konnte somit durch die Umsetzung von Verbindung **5** mit Fluorwasserstoff nicht realisiert werden, vielmehr erfolgte in diesem Lösungsmittel eine Disproportionierung der Kupfer(I)-Verbindung.

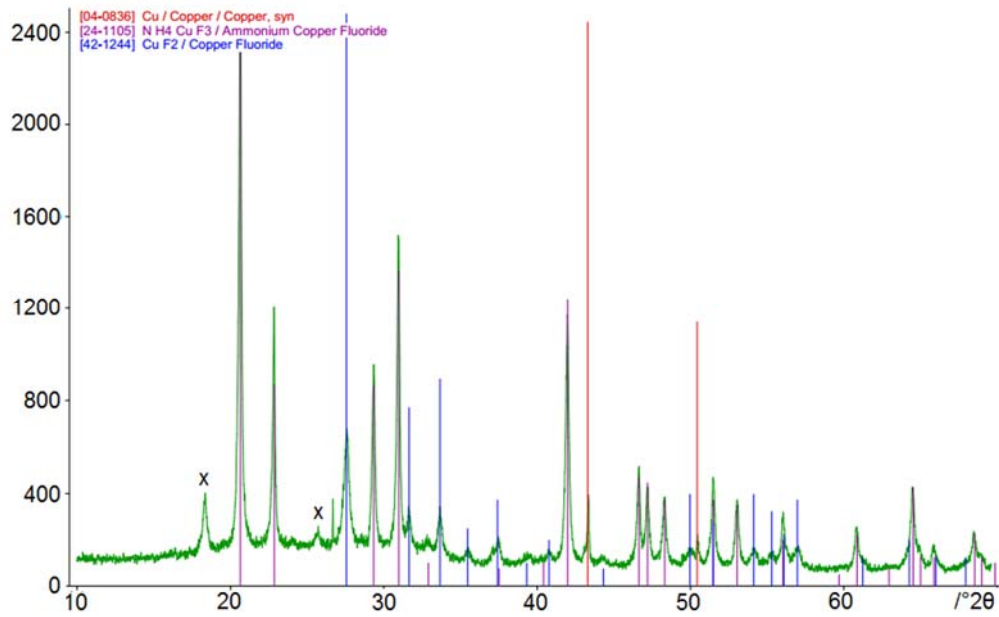
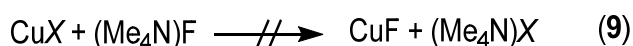


Abbildung 39. Pulverdiffraktogramm des rotvioletten Feststoffes nach der Umsetzung der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**) mit aHF bei Zimmertemperatur über 4 h. Die Reflexe können den Verbindungen NH_4CuF_3 (violett), elementarem Kupfer (rot) und CuF_2 (blau) zugeordnet werden. Die verbleibenden Reflexe (X) können nicht zugeordnet werden.

3.2.6 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Darstellung von Kupfer(I)-fluorid CuF in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel

Mit der Charakterisierung der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}$ (1) und I (2)) und der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ (3) durch die Umsetzung der entsprechenden Kupfer(I)-Verbindung in flüssigem Ammoniak bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, konnte gezeigt werden, dass sich die Edukte gut lösen. Wird die Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ (3) auf Zimmertemperatur erwärmt und das überschüssige Ammoniak entfernt, werden bei diesem Prozess zwei Mol Ammoniak abgegeben unter der Bildung der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{CN})]$ ^[71].

Experimente zur Umsetzung von Kupfer(I)-Halogeniden mit Fluoridionendonoren wie NH_4F und $(\text{Me}_4\text{N})\text{F}$ in flüssigem Ammoniak ergaben nicht den gewünschten Austausch der Halogenide (Gl. 9).



In entsprechenden Reaktionen wurde entweder keine Umsetzung beobachtet oder es konnte nur die Verbindung $(\text{Me}_4\text{N})\text{Br}$ isoliert werden.

Setzt man bei tiefer Temperatur ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) Kupfer mit CuF_2 in flüssigem Ammoniak um, erhält man nach einer langen Reaktionszeit (28 Monate) farblose Kristalle, die als Bis(triamminkupfer(I))-tetrammindikupfer(I)-tetrafluorid-Ammoniak (1/4) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]_2\text{F}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ (4) charakterisiert werden konnten. In Verbindung 4 konnten als Besonderheit d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen analog zur „Aurophilie“^[67] beobachtet werden. Wird die Synthese jedoch in einem Bombenrohr bei Zimmertemperatur oder bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, erhält man nach vier Wochen ebenfalls farblose Kristalle mit der Zusammensetzung „ $\text{CuF} \cdot 3\text{NH}_3$ “ (5). Diese Verbindung ist thermostabil bei Zimmertemperatur und nach Entfernen von überschüssigem Lösungsmittel. Eine thermische Zersetzung unter Inertgasbedingungen zeigte nicht den gewünschten Abbau zum reinen CuF , sondern zu einer Mischung aus Kupfer und Kupfer(I)-nitrid Cu_3N .

Eine Zersetzung im Hochvakuum (10^{-7} mbar) lieferte bei unterschiedlichen Temperaturen auch kein erwünschtes Zersetzungsprodukt. Bei Zimmertemperatur und einer Zersetzungszeit

von 24 h erhält man wiederum als Zersetzungsprodukt Cu_3N neben Kupfer. Zersetzt man die Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**) bei niedrigeren Temperaturen (-6 und -22 °C) erhielt man neben der Ausgangsverbindung eine weitere, neue Phase. Die Reflexe dieser neuen Verbindung konnten mit den Gitterparametern $a = 7,461(3)$, $c = 6,658(3)$ Å und $V = 321,0(3)$ Å³ bei 293 K indiziert werden. Da diese Verbindung aber auch durch lange Abbauxperimente (bis zu vier Wochen) nicht phasenrein hergestellt werden konnte, wurde keine weitere Analytik durchgeführt, um diese Phase genauer zu charakterisieren.

Wird die Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**) bei unterschiedlichen Temperaturen (-78 °C und Zimmertemperatur) mit Fluorwasserstoff umgesetzt, erhält man neben CuF_2 und Kupfer die Verbindung NH_4CuF_3 .

Eine Übersicht der durchgeführten Experimente zeigt die Abbildung 40.

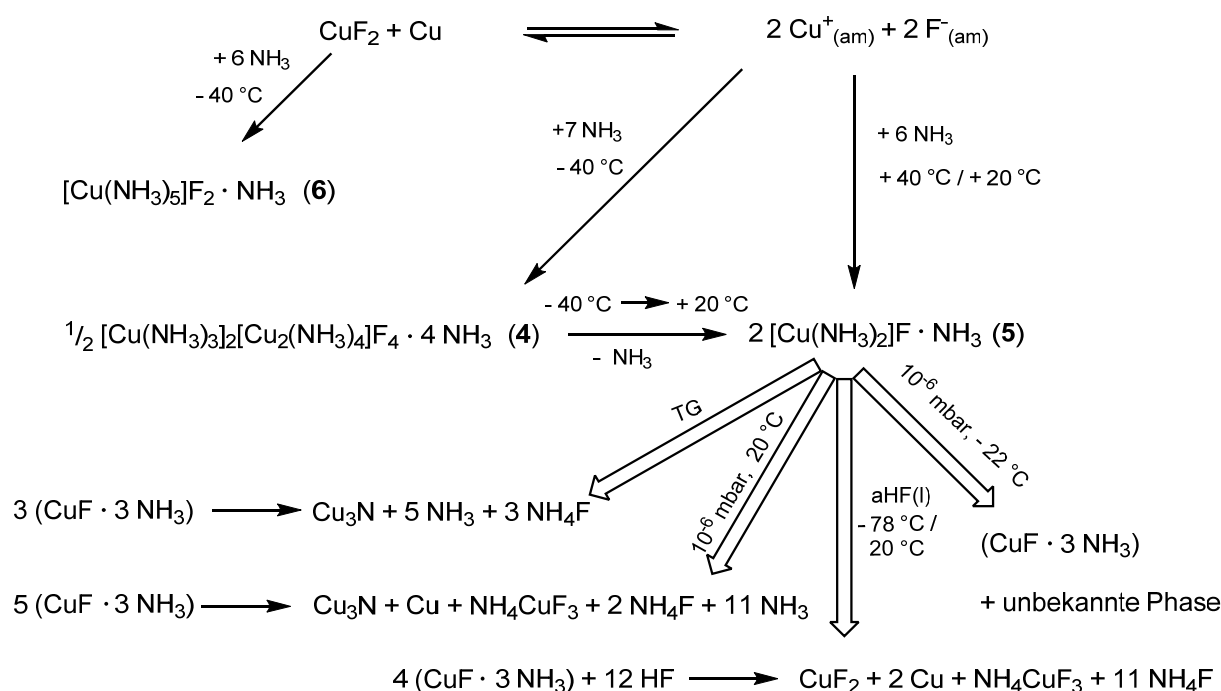


Abbildung 40. Schematische Zusammenfassung der aus Komproportionierung von CuF_2 mit Cu im Solvens Ammoniak erhaltenen Verbindungen, der entsprechenden Reaktionsbedingungen, weiterer durchgeführter Experimente und deren (Zersetzungs-)Produkte. Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**) wird in den Reaktionsgleichungen als „ $\text{CuF} \cdot 3 \text{NH}_3$ “ bezeichnet.

3.3 Untersuchung von zweiwertigen oder gemischtvalenten Kupferverbindungen in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel

3.3.1 Einleitung

Der erste strukturelle Beweis für einen Kupfer(II)-Komplex der nur von Amminliganden koordiniert wird, war das Hexamminkupfer(II)-bromid $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$,^[88] welches im Jahre 1941 synthetisiert und charakterisiert wurde. Zusätzlich wurden Röntgenbeugungsdaten am Pulver, Absorptionsspektren und EPR-Spektren (Electron paramagnetic resonance) von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}$ und Cl) veröffentlicht.^[89] Im Jahre 1966 wurde aufgezeigt, dass die Hexamminkupfer(II)-halogenide $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}$ und Cl) bei Zimmertemperatur nicht kubisch kristallisieren, sondern tetragonal.^[84] Des Weiteren berichtete *Hanic* über die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, β - $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$ ^[81] und die Verbindung α - $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$.^[82]

Wegen der geringen Löslichkeit von Fluoriden in flüssigem Ammoniak^[1] wurde bis heute kein reiner Amminkomplex des CuF_2 isoliert. Dies ist auf die schlechte Löslichkeit von Metallfluoriden in flüssigem Ammoniak zurückzuführen. *Biltz* schlägt zur Steigerung der Löslichkeit dieser Verbindungen das Einsetzen von Metallfluorid-Hydraten vor.^[1] Diese haben im Gegensatz zu den wasserfreien Verbindungen eine geringere Gitterenergie und die Löslichkeit von Wasser in Ammoniak ist sehr gut. Dies konnte durch das Umsetzen von $\text{CuF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in $\text{NH}_3(\text{l})$ vor kurzem mit der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gezeigt werden.^[80] Aus tensieudiometrischen Messungen sind im $\text{CuF}_2/\text{NH}_3(\text{l})$ System die Existenz von $\text{CuF}_2 \cdot 5 \text{NH}_3$ ($-78 \text{ }^\circ\text{C}$) und $\text{CuF}_2 \cdot 3,33 \text{NH}_3$ bekannt.^[1,90]

Typisch für das Kupfer(II)-System mit seiner d^9 -Elektronenkonfiguration ist der Jahn-Teller-Effekt,^[91] der zu einer Verzerrung des oktaedrischen Ligandenfelds führt. Hierbei wird der Cu-L Abstand der axialen Liganden entweder verkürzt oder verlängert, wobei bei den Hexamminkupfer(II)-Verbindungen meist eine Verlängerung beobachtet wird.^[80,84,88]

Über gemischtvalente Kupferverbindungen wurde schon früh in der Literatur berichtet, so findet man für die Umsetzung von CuCN mit Ammoniak und Ammoniaklösung eine große Anzahl von gemischtvalenten Verbindungen^[92,93], wie die Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{CN})_4][\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]$ ^[93]

oder $[\text{Cu}_2(\text{CN})_4][\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]$ ^[93]. Das im Wasser unlösliche CuCN ist in Ammoniak mäßig löslich^[7] und somit zugänglich für Oxidation, oft in Gegenwart von stickstoffhaltigen Liganden.^[94] In gemischtvalenten Kupfercyanido-Komplexen sind in der Regel am zweiwertigen Metall keine Cyanido-Liganden zu finden.

Ersten Röntgenbeugungsdaten für gemischtvalente Ammin-Kupferverbindungen wurden für die Verbindungen $\text{Cu}_2(\text{NCS})_3(\text{NH}_3)_3$,^[95] $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CuI}_2)_2$ und $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CuBr}_2)_2$ ^[96] berichtet und mit den Verbindungen $\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_3(\text{CN})_4$ ^[97,98], $[\text{Cu}_4(\text{CN})_6\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_n$ und $[\text{Cu}_3(\text{CN})_5\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)]_n$ ^[99] erste Daten für die gemischtvalente Cyanido-Komplexe.

Bei der ersten vorgestellten Verbindung handelt es sich um eine Verbindung aus der Umsetzung von CuF_2 in $\text{NH}_3(\text{l})$. Trotz der hohen Gitterenergie von Metallfluoriden und der daraus resultierenden schlechten Löslichkeit in flüssigem Ammoniak,^[1] konnte ein Ammin-Komplex der Verbindung CuF_2 isoliert werden, obwohl kein entsprechender Aquakomplex eingesetzt wurde.^[80,100] Des Weiteren wird durch die Umsetzung von CuCN mit $\text{NH}_3(\text{l})$ bei tiefer Temperatur eine neue, gemischtvalente Verbindung synthetisiert und charakterisiert.

3.3.2 Darstellung und Charakterisierung von Pentamminkupfer(II)-fluorid-Ammoniak (1/1), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2 \cdot \text{NH}_3$ (6)

3.3.2.1 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2 \cdot \text{NH}_3$ (6)

In ein Reaktionsgefäß wurden 150 mg (1,48 mmol) CuF_2 eingewogen, auf -78 °C gekühlt und 10 mL Ammoniak aufkondensiert, dabei verfärbte sich der farblose Feststoff nach blau und eine klare, blaue Lösung entstand. Nach einer Lagerung von 12 Monaten bei -40 °C konnten unter dem Mikroskop neben blauem Rückstand blaue Kristalle beobachtet werden.

3.3.2.2 Kristallographische Charakterisierung der Verbindung 6

Die Lösung der Struktur erfolgte mittels Direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4). Eine Verfeinerung der Strukturlösung erfolgte nach F^2 . Für weitere kristallographische Daten wird auf Tabelle 16 verwiesen. Alle Atompositionen wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt, die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome isotrop. Eine Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter kann der Tabelle 99 und Tabelle 100 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 16. Kristallographische Daten der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**6**).

	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2 \cdot \text{NH}_3$
Summenformel	$\text{CuF}_2\text{N}_6\text{H}_{18}$
Farbe und Habitus	farblose Plättchen
Formelmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	203,74
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1$ (4)
$a / \text{Å}$	7,2711(2)
$b / \text{Å}$	6,0855(1)
$c / \text{Å}$	10,0592(2)
$\beta / ^\circ$	110,905(2)
$V / \text{Å}^3$	415,80(2)
Z	2
Flack x	-0,01(1)
$\rho_{\text{calc.}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1,63
$\lambda / \text{Å}$	0,71073
T / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	2,60
R_{int}	0,031
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,023; 0,034
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,041; 0,055
S (alle Daten)	0,97
Daten; Parameter; Restraints	4688; 155; 1
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0,44; -0,65

Alle Atome der asymmetrischen Einheit besetzen die kristallographische Lage 2a. Das Kupferatom Cu(1) wird durch fünf Stickstoffatome N(1) bis N(5) koordiniert und der Koordinationspolyeder kann als trigonale Bipyramide bezeichnet werden (Abbildung 41).

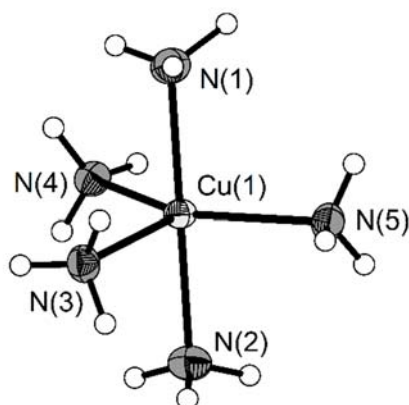


Abbildung 41. Darstellung des $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Kations der Verbindung **5**. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K abgebildet, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Die Koordination der axialen Amminliganden mit den Stickstoffatomen N(1) und N(2) erfolgt mit einem Cu–N-Abstand von 2,016(1) und 2,023(1) Å. Die äquatorialen Amminliganden mit den Stickstoffatomen N(3), N(4) und N(5) koordinieren mit einem Cu–N-Abstand von 2,259(1) bis 2,040(1) Å. Die Cu–N-Abstände für die Stickstoffatome N(1) und N(2), N(4) und N(5) stimmen gut mit den Cu–N-Abständen (äquatorialen Amminliganden) von 2,07(7) bis 2,15(8) Å für die Hexamminkupfer-Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$,^[84] $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ ^[84,88] und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[80] überein. Die Verlängerung des Cu–N(3)-Abstandes um 0,2 Å erfolgt durch die Vernetzung benachbarter $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Kationen mittels starker N–H⋯F-Wasserstoffbrückenbindungen.

Alle relevanten Atomabstände sind in Tabelle 17 ersichtlich. Der N(1)–Cu(1)–N(2) weicht mit $178,79(6)^\circ$ nur geringfügig vom optimalen 180° Winkel ab. Die Winkel der äquatorialen Amminliganden zueinander weicht jedoch mit $101,44^\circ$ für N(5)–Cu(1)–N(3) bis zu $145,44(6)^\circ$ für den N(4)–Cu(1)–N(5)-Winkel recht erheblich von den zu erwartenden 120° ab.

Tabelle 17. Atomabstände und Winkel der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**5**).

Atomabstand / Å		Winkel / °	
Cu(1)—N(1)	2,0155(11)	N(1)—Cu(1)—N(2)	178,78(6)
Cu(1)—N(2)	2,0226(11)	N(1)—Cu(1)—N(4)	90,27(8)
Cu(1)—N(3)	2,2590(14)	N(2)—Cu(1)—N(4)	90,75(8)
Cu(1)—N(4)	2,0403(13)	N(4)—Cu(1)—N(3)	113,13(5)
Cu(1)—N(5)	2,0493(13)	N(5)—Cu(1)—N(3)	101,44(6)
Cu(1)—F(2)	3,8293(9)	N(4)—Cu(1)—N(5)	145,44(6)
Cu(1)—F(1)	3,8797(9)		

Der Abstand des Kupferatoms Cu(1) zu den beiden Fluoratomen F(1) und F(2) beträgt 2,880(1) und 3,829(1) Å.

Die kurzen N \cdots F- und H \cdots F-Abstände in Verbindung **6** mit 2,870(3) bis 3,215(1) Å und 1,97(3) bis 2,63(3) Å lassen auf Wasserstoffbrücken schließen. So wird das F(1) über diese N–H \cdots F-Wasserstoffbrückenbindungen von sieben Amminliganden von vier benachbarten $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Einheiten koordiniert. Über eine weitere N–H \cdots F-Wasserstoffbrückenbindung erfolgt die Koordination von einem Molekül Kristallammoniak (Abbildung 42). An das Fluoratom F(2) koordinieren hingegen sechs Amminliganden von drei benachbarten $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Kationen und zwei Moleküle Kristallammoniak. Die Koordinationssphäre von F(2) ist in Abbildung 43 dargestellt.

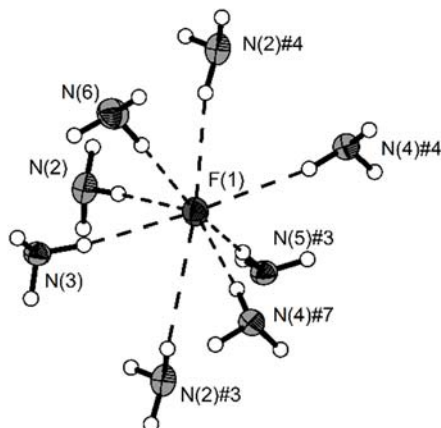


Abbildung 42. Koordinationssphäre des Fluoratoms F(1) der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2 \cdot \text{NH}_3$. Die N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen sind mit durchbrochenen Linien gezeigt und die thermischen Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3 – $x+1, y-1/2, -z+1$; #4 – $-x+1, y+1/2, -z+1$; #7 $x+1, y, z$.

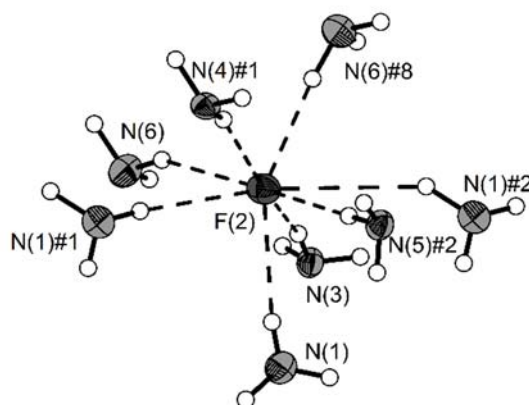


Abbildung 43. Koordinationssphäre des Fluoratoms F(2) der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2 \cdot \text{NH}_3$. Die N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen sind mit durchbrochenen Linien gezeigt und die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 – $-x+1, y+1/2, -z+2$; #2 – $-x+1, y-1/2, -z+2$; #8 – $-x+2, y-1/2, -z+2$.

Die stärkste N-H...F-Wasserstoffbrückenbindung mit einer Verkürzung von 27 % bei einer Abweichung von nur 6° von 180° ist N(4)–H(4B)···F1#5 mit einem H···A-Abstand ($D\cdots A$ -Abstand) von $1,97(3) \text{ \AA}$ ($2,850(1) \text{ \AA}$). Ähnlich kurz sind die H···A-Abstände ($D\cdots A$ -Abstand) für

die Wasserstoffbrückenbindungen N(6)–(H6A)⋯F(2)#6 mit 2,04(3) Å (2,934(1) Å) und N(2)–(H2C)⋯F(1) mit 2,09(2) Å (2,875(1) Å). Die Verkürzung des H⋯A-Abstands kann für die letzten Wasserstoffbrückenbindungen mit 24 und 23 % berechnet werden. Die geringste Verkürzung kann mit nur 3 % und einer Abweichung von 45° von 180° für N(1)–H(1A)⋯F(2)#1 bestimmt werden. Verbindung **6** weist damit eine ähnlich starke N–H⋯F-Wasserstoffbrückenbindung auf, wie die Verbindung [Cu(NH₃)₆]F₂ · H₂O mit einer maximalen Verkürzung von 24 % bei einer Abweichung von 8°. ^[80] Eine Auflistung aller D–H-, H⋯A- und D⋯A-Abstände, sowie der ∠DHA-Winkel, der berechneten Verkürzung gegenüber der van-der-Waals Radien der Atome und der Abweichung des ∠DHA-Winkels von 180° kann der Tabelle 18 entnommen werden. Eine graphische Abbildung der Stärke der N–H⋯F-Wasserstoffbrücken ist in Abbildung 44 enthalten.

Tabelle 18. Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**6**), der Verkürzung des $\text{H}\cdots\text{A}$ -Abstandes gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien^[12,65] und der Abweichung des $\angle\text{DHA}$ -Winkels von 180° mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+1, y+1/2, -z+2$; #2 $-x+1, y-1/2, -z+2$; #3 $-x+1, y-1/2, -z+1$; #4 $-x+1, y+1/2, -z+1$; #5 $x-1, y, z$; #6 $-x+2, y+1/2, -z+2$.

Atome	$D\text{—}H$ / Å	$H\cdots A$ / Å	$D\cdots A$ / Å	$\angle\text{DHA}$ / °	Verkürzung / %	Abweichung von 180° / °
N(1)—H(1B)···F(2)	0,76(3)	2,13(2)	2,8779(16)	167(3)	21,11	13
N(1)—H(1A)···F(2)#1	0,95(3)	2,63(3)	3,376(3)	135(2)	2,59	45
N(1)—H(1C)···F(2)#2	0,80(3)	2,09(3)	2,870(3)	167(3)	22,59	13
N(2)—H(2C)···F(1)	0,79(2)	2,09(2)	2,8748(15)	172(2)	22,59	8
N(2)—H(2A)···F(1)#3	0,85(3)	2,15(3)	2,986(4)	167(3)	20,37	13
N(2)—H(2B)···F(1)#4	0,94(3)	2,57(3)	3,347(4)	140(2)	4,81	40
N(3)—H(3A)···F(1)	0,85(2)	2,16(2)	2,9881(18)	163,0(19)	20,00	17
N(3)—H(3B)···F(2)	0,84(2)	2,12(2)	2,9386(17)	167(2)	21,48	13
N(4)—H(4A)···F(1)#3	0,84(2)	2,18(2)	2,9745(17)	159(2)	19,26	21
N(4)—H(4B)···F(1)#5	0,88(3)	1,97(3)	2,8499(17)	174(2)	27,04	6
N(4)—H(4C)···F(2)#2	0,86(2)	2,09(2)	2,9211(16)	162,3(18)	22,59	18
N(5)—H(5A)···F(1)#4	0,81(2)	2,15(2)	2,9520(18)	171(2)	20,37	9
N(5)—H(5C)···F(2)#1	0,82(2)	2,15(2)	2,9649(17)	177(2)	20,37	3
N(6)—H(6C)···F(1)	0,89(3)	2,35(3)	3,205(2)	162(2)	12,96	18
N(6)—H(6B)···F(2)	0,87(3)	2,42(3)	3,2447(19)	157(2)	10,37	23
N(6)—H(6A)···F(2)#6	0,90(3)	2,04(3)	2,9341(18)	174(2)	24,44	6
N(5)—H(5B)···N(6)	0,77(3)	2,37(3)	3,137(2)	171(2)	13,82	9

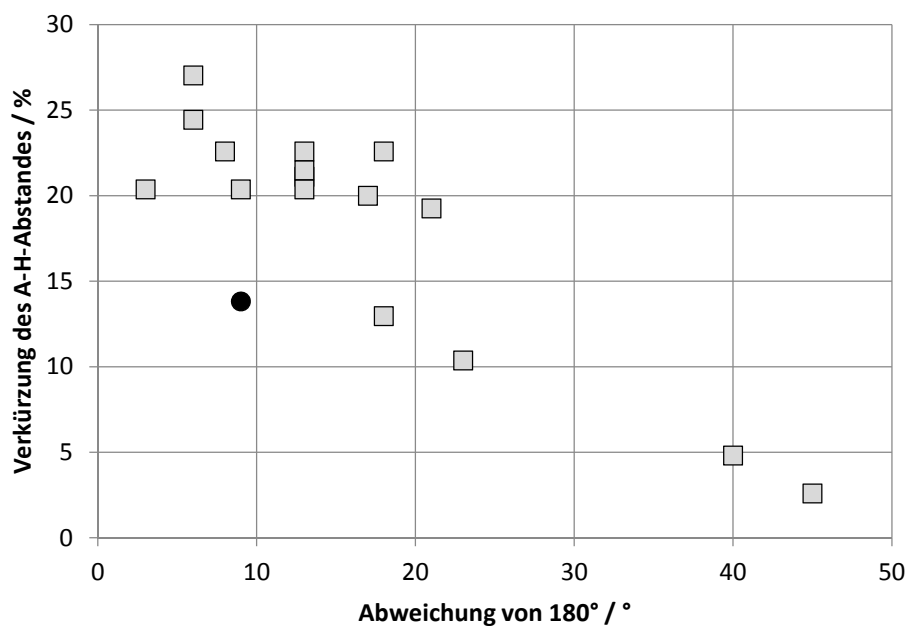


Abbildung 44. Auftragung der Verkürzung des H...F-Abstandes (graue Quadrate) und des H...N-Abstandes (schwarzer Kreis) gegenüber den van-der-Waals-Radien^[12,65] der einzelnen Atome gegenüber der Abweichung des $\angle DHA$ -Winkels von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **6**. Der Fehler liegt typischerweise bei 0,7 % für die Abstandsverkürzung und bei 3° für die Winkelabweichung.

Die Koordination *via* N–H...F- und N–H...N-Wasserstoffbrückenbindung führen zu einem dreidimensionalen Netzwerk (Abbildung 45), wobei sich die $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Einheiten, genauso wie die Fluoratome F(1) und F(2) in Strängen parallel zur kristallographischen *b*-Achse anordnen.

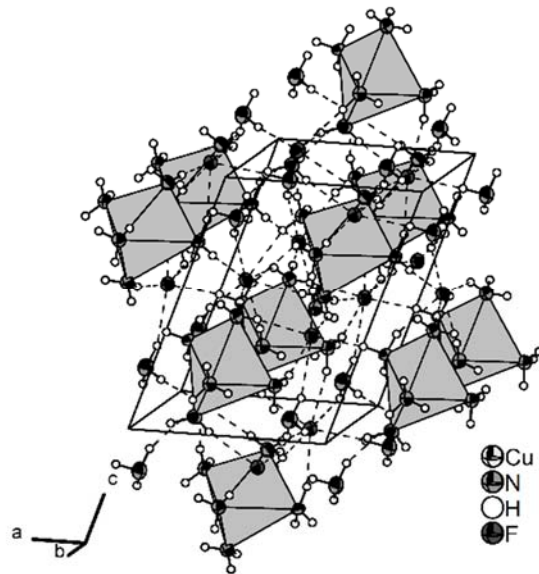


Abbildung 45. Projektion der räumlichen Anordnung der $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Einheiten der Verbindung **6** mit den N-H \cdots F- und N-H \cdots N-Wasserstoffbrückenbindungen (mit Elementarzelle). Die $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Einheiten sind als graue Polyeder gezeigt, die Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien und die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

3.3.3 Darstellung und Charakterisierung von Hexamminkupfer(II)-bis(diammindicyanidocuprat(I))-Ammoniak (1/2),
[Cu(NH₃)₆][Cu(CN)₂(NH₃)₂]₂ · 2 NH₃ (7)

3.3.3.1 Darstellung von [Cu(NH₃)₆][Cu(CN)₂(NH₃)₂]₂ · 2 NH₃ (7)

Ein Reaktionsrohr wurde mit 124 mg (1,4 mmol) CuCN befüllt, auf -78 °C gekühlt und 10 mL flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Dies führte zu einer klaren, farblosen Lösung und einem farblosen Rückstand. Diese Reaktionsmischung wurde bei -40 °C für zwei Monate in einem offenen Reaktionsrohr gelagert, bis sich himmelblaue Kristalle an der Glaswand des Reaktionsrohrs gebildet hatten.

3.3.3.2 Kristallographische Charakterisierung der Verbindung 7

Die Struktur wurde in der monoklinen Raumgruppe *C2/m* (Nr. 12) gelöst und die Lösung nach F^2 verfeinert. Weitere kristallographische Daten enthält die Tabelle 19. Alle Atompositionen wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt, die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome isotrop. Eine Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter kann der Tabelle 101 und der Tabelle 102 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 19. Kristallographische Daten der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (7).

	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$
Summenformel	$\text{Cu}_3\text{C}_4\text{N}_{12}\text{H}_{36}$
Farbe und Habitus	farblose Plättchen
Formelmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	499,11
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$C2/m$ (12)
$a / \text{Å}$	12,4098(6)
$b / \text{Å}$	7,0137(2)
$c / \text{Å}$	13,1722(9)
$\beta / ^\circ$	109,678(7)
$V / \text{Å}^3$	1079,53(10)
Z	2
Flack x	0,01(1)
$\rho_{\text{calc.}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1,54
$\lambda / \text{Å}$	0,71073
T / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	2,95
R_{int}	0,037
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,022; 0,035
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,048; 0,050
S (alle Daten)	0,88
Daten; Parameter; Restraints	3309; 104; 1
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}} / e \cdot \text{Å}^{-3}$	1,16; -0,51

Das Kupferatom Cu(1) (2a) wird durch die Stickstoffatome N(1) (8j), N(2) (4i) und symmetrieäquivalente Stickstoffatome verzerrt oktaedrisch koordiniert, mit einem Cu–N-Abstand von 2,0388(7) Å zu den äquatorialen Amminliganden und einen Cu–N-Abstand von 2,5028(13) Å zu den axialen Amminliganden (Abbildung 46). Diese Abstände stimmen gut mit Cu–N-Abständen literaturbekannter Hexamminkomplexe, wie $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (2,07(7) und 2,62(11) Å) oder $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ (2,15(8) 2,45(28) Å), überein.^[84,88] Für die Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{F}(\text{H}_2\text{O})\text{F}]$ werden ebenfalls vergleichbare Cu–N-Abstände berichtet, mit 2,103(4) bis 2,120(4) Å (äquatorial) und 2,370(5) Å (axial).^[80] In EXAFS-Experimenten für die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ wurden vergleichbare äquatoriale (2,060(7), 2,064(7) Å) und axiale Cu–N Abstände (2,32(3), 2,34(2) Å) bestimmt.^[101] In theoretischen

Gasphasen-Rechnungen für das $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Molekül wurde der Cu–N-Abstand mit 2,171 bis 2,174 Å (äquatorial) und 2,512 Å (axial) berechnet.^[102] Das $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Kation der Verbindung **7** zeigt den erwarteten Jahn-Teller-Effekt im d^9 -System des zweiwertigen Kupferatoms.^[91]

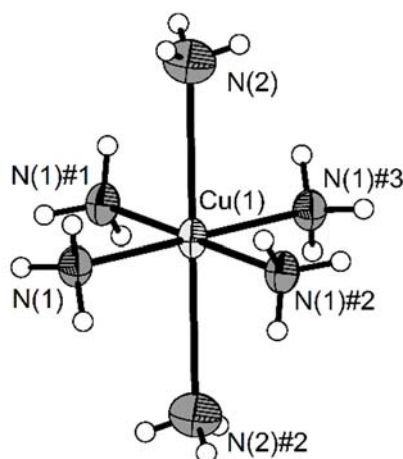


Abbildung 46. Das $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Kation der Verbindung **7**. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x, -y, z$; #2 $-x, y, -z$; #3 $-x, -y, -z$.

Das Kupferatom Cu(2) (4*i*) wird von zwei symmetrieäquivalenten Amminliganden mit den Stickstoffatomen N(3) (8*j*) und N(3)#1 und zwei Cyanidliganden mit den Kohlenstoffatomen C(1) und C(2) (alle 4*i*) koordiniert (Abbildung 47). Auf diese Weise ergibt sich ein $[\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]^-$ -Anion. Der Cu(2)–N(3)-Abstand ist mit 2,1480(8) Å um 0,8 Å länger als der Cu(1)–N(1)-Abstand im $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Kation und auch um 0,1 Å länger als der Cu–N-Abstand in der Verbindung $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$ (2,068(8) Å).^[71] Die große σ -Donorstärke des Cyanid-Ions bedingt eine starke Metall-Ligand-Bindung und damit werden die Bindungen zu weiteren Liganden geschwächt und der Bindungsabstand vergrößert sich wie im Anion der Verbindung **7**. Der Abstand zwischen dem Kupferatom Cu(2) und den Kohlenstoffatomen der Cyanidoliganden beträgt 1,9514(12) beziehungsweise 1,9165(12) Å. Im Vergleich dazu stimmt der entsprechende Abstand aus der Verbindung $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$ (1,938(8) Å) überein.^[71] Die C–N-

Abstände (1,1464(17) und 1,1558(15) Å) entsprechen den Abständen, die von den Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ (**3**) (1,154(4) Å), $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$ (1,130(11) Å)^[71], $\beta\text{-CuCN}$ (1,158(5) Å)^[70] bekannt sind. Die Cu–C–N-Winkel weichen mit maximal 2° nur gering von 180° Winkel ab. Die Winkel der Liganden im $[\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]^-$ -Anion untereinander weichen erheblich von den für Koordinationszahl 4 üblichen Polyedern (T_d , D_{4h}) ab. In Tabelle 20 sind Atomabstände und Winkel der Verbindung **6** aufgelistet.

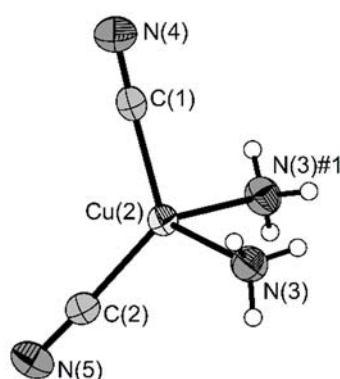


Abbildung 47. Das $[\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]^-$ -Anion der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 2 \text{NH}_3$ (**7**). Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformation zur Generierung des äquivalenten Atoms: #1 $x, -y, z$.

Tabelle 20. Atomabstände und Winkel der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 2 \text{NH}_3$ (**7**).

Atomabstand / Å		Winkel / °	
Cu(1)—N(1)	2,0388(7)	N(1)—Cu(1)—N(1)#1	92,86(4)
Cu(1)—N(2)	2,5028(13)	N(2)—Cu(1)—N(2)#2	180,00
Cu(2)—N(3)	2,1480(8)	N(1)—Cu(1)—N(2)	89,66(3)
Cu(2)—C(2)	1,9165(12)	C(2)—Cu(2)—C(1)	125,61(5)
Cu(2)—C(1)	1,9514(12)	C(2)—Cu(2)—N(3)	112,48(3)
C(1)—N(4)	1,1464(17)	C(1)—Cu(2)—N(3)	102,92(3)
C(2)—N(5)	1,1558(15)	N(4)—C(1)—Cu(2)	178,10(11)
		N(5)—C(2)—Cu(2)	177,88(11)

Sowohl die $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ - als auch die $[\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]^-$ -Einheiten liegen ekliptisch in Kanälen parallel zur kristallographischen b -Achse (Abbildung 48). Durch $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ Wasserstoffbrückenbindungen bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk aus. Ein $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ Kation wird hierbei durch sechs benachbarte $[\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]^-$ Anionen koordiniert (Abbildung 49).

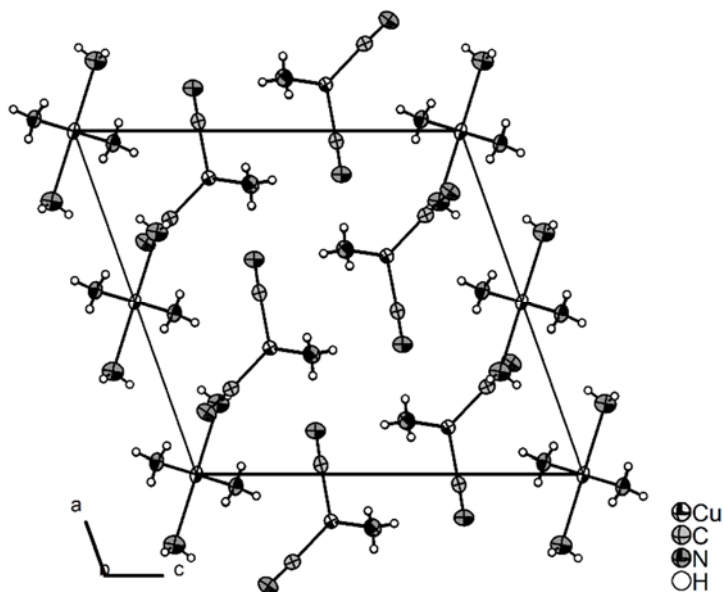


Abbildung 48. Räumliche Anordnung der $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ - und der $[\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]^-$ -Einheiten der Verbindung 7 (mit Elementarzelle). Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

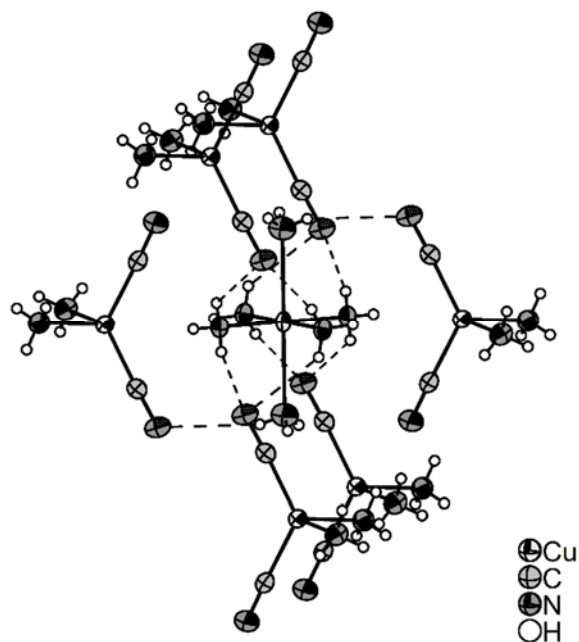


Abbildung 49. Koordinationssphäre der $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Einheit. N–H \cdots N-Wasserstoffbrückenbindungen sind mit durchbrochenen Linien dargestellt und die Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Die berechneten Verkürzungen der H \cdots N-Abstände liegen im Bereich von 2 bis 17 % bei einer Abweichung von 14 und 41° (Tabelle 21), bei einem H \cdots N-Abstand von 2,293(13) bis 2,684(15) und einem N \cdots N-Abstand von 3,1229(11) bis 3,3475(12) Å. Im Vergleich zur Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ (**3**) mit einer Verkürzung von 15 bis 6 % bei einer Abweichung von 7 bzw. 10° sind N–H \cdots N-Wechselwirkungen vergleichbar, aber um einiges schwächer als die sehr starken N–H \cdots N-Wasserstoffbrückenbindungen im $[\text{N}_2\text{H}_7]^+$ -Kation. In diesem Kation sind die H \cdots N-Abstände unter zwei Ångström (1,96(2) Å) beobachtet worden (N \cdots N-Abstand unter drei Ångström).^[74] Eine graphische Darstellung der Stärke der N–H \cdots H-Wasserstoffbrückenbindungen zeigt die Abbildung 50.

Tabelle 21. Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 2 \text{NH}_3$ (**7**), der Verkürzung des $\text{H}\cdots\text{A}$ -Abstandes gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien^[12,65] und der Abweichung des $\angle\text{DHA}$ -Winkels von 180° mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #4 $-x+1/2, -y-1/2, -z$; #5 $x-1, y-1/2, z-1/2$; #6 $x+1/2, y+1/2, z$; #7 $-x-1/2, -y+1/2, -z-1$.

Atome	$D\text{—}H$ / Å	$H\cdots A$ / Å	$D\cdots A$ / Å	$\angle\text{DHA}$ / °	Verkürzung / %	Abweichung von 180°
N(1)—H(1A)···N(5)#4	0,818(15)	2,684(15)	3,3475(12)	139,4(12)	2,40	41
N(1)—H(1C)···N(5)#5	0,847(12)	2,293(13)	3,1229(11)	166,5(11)	16,62	14
N(3)—H(3B)···N(4)#6	0,837(13)	2,380(13)	3,2069(12)	169,7(11)	13,45	10
N(3)—H(3C)···N(6)#7	0,822(14)	2,510(14)	3,2827(16)	157,1(12)	8,73	23

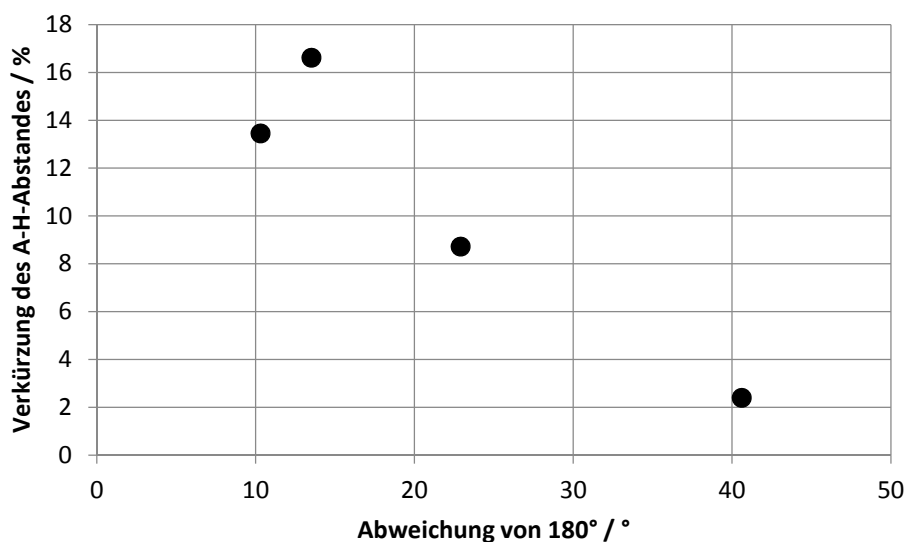


Abbildung 50. Auftragung der Verkürzung des $\text{H}\cdots\text{N}$ -Abstandes (schwarze Kreise) gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien^[12,65] der einzelnen Atome über der Abweichung des $\angle\text{DHA}$ -Winkels von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 2 \text{NH}_3$ (**7**). Der Fehler liegt typischerweise bei 0,7 % für die Abstandsverkürzung und bei 3° für die Winkelabweichung.

3.3.3.3 Untersuchung der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (7) bei Zimmertemperatur

Für die Untersuchung der Verbindung 7 bei Zimmertemperatur wurde unter Schutzgas ein Ansatz geöffnet, Lösungsmittel entfernt und die Substanz langsam auf Zimmertemperatur erwärmt.

Der entstandene farblose Rückstand wurde mit Pulverdiffraktometrie, Infrarot- und Ramanspektroskopie und Thermogravimetrie untersucht. Es kann gezeigt werden, dass sich Verbindung 7 beim Aufwärmen und Entfernen des Lösungsmittels in zwei literaturbekannte Verbindungen zersetzt. Diese Mischung wird im Folgenden als Feststoff 7a bezeichnet.

3.3.3.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Für ein Pulverdiffraktogramm wurde unter Schutzgas die farblose Substanz im Mörser zerkleinert und mit Diamantpulver vermischt, in eine Lindemann-Kapillare eingefüllt und verschlossen. Im Pulverdiffraktogramm können neben den Reflexen von Diamant (Interner Standard) zwei weitere Phasen identifiziert werden (Abbildung 51). Die Reflexe können den Verbindungen $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$ ^[71] und $\text{Cu}_2\text{Cu}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_3$ ^[98] zugeordnet werden. Eine Phasenanalyse für die beiden letzten Verbindungen ergibt eine Zusammensetzung von 16,3(1) Gew.-% für $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$ und 27,8(2) Gew.-% für $\text{Cu}_2\text{Cu}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_3$. Ohne den internen Standard lässt sich die Zusammensetzung mit 30,2(2) Gew.-% für $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$ und 69,8(3) Gew.-% für $\text{Cu}_2\text{Cu}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_3$ berechnen (Abbildung 52).

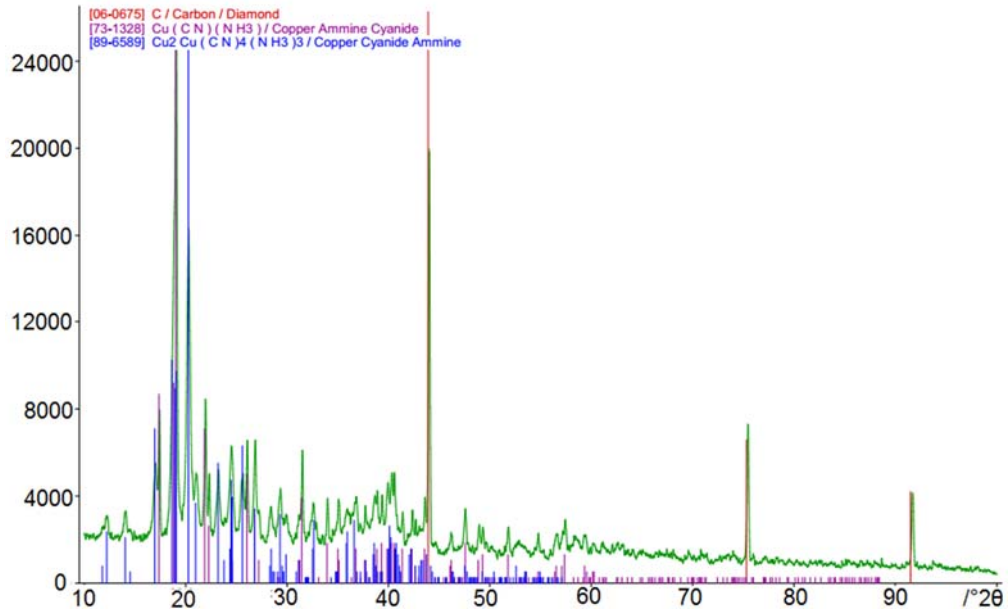


Abbildung 51. Pulverdiffraktogramm des farblosen Feststoffes nach dem Entfernen des Ammoniaks und dem Aufwärmen auf Zimmertemperatur. Neben der Verbindung Diamant (rot) können alle weiteren Reflexe den Verbindungen $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$ ^[71] und $\text{Cu}_2\text{Cu}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_3$ ^[98] zugeordnet werden.

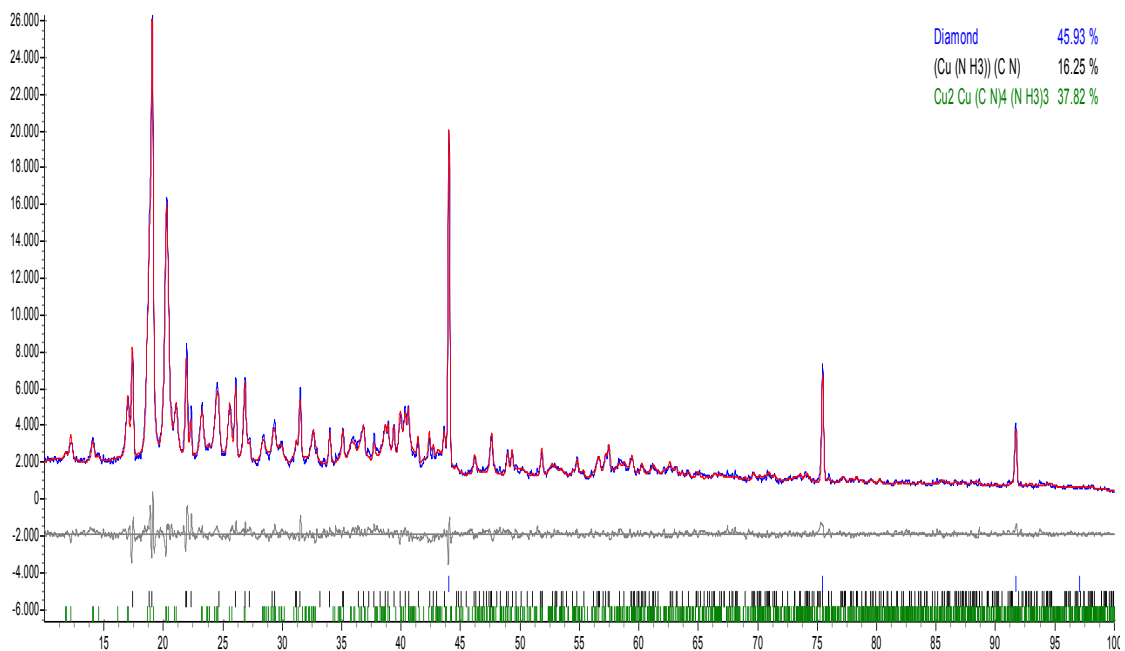


Abbildung 52. Pulverdiffraktogramm (blau) des, aus Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]$ (**7**) zersetzten Feststoffes **7a**. Die Rietveldverfeinerung mit den Verbindungen $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$ ^[71] und $\text{Cu}_2\text{Cu}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_3$ ^[98] ist in rot gezeigt. Für die Zusammensetzung der beiden Verbindungen ergeben sich 16,3(1) und 27,8(2) Gew.-%. Als interner Standard wurde Diamant verwendet. Bragg-Positionen der Verbindungen sind in grün ($\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$), schwarz ($\text{Cu}_2\text{Cu}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_3$) und blau (Diamant) gezeigt. Die Werte der x-Achse sind in $^\circ 2\theta$ angegeben, auf der y-Achse ist die Intensität angegeben.

3.3.3.3.2 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie wurde am Feststoff unter Schutzgas und bei Zimmertemperatur durchgeführt (Abbildung 53). Die Banden bei 2137, 2105 und 2067 cm^{-1} können typischen Valenzschwingungsbanden für den Cyanido-Liganden ($\nu(\text{CN})$: 2200 bis 2300 cm^{-1})^[75,76] zugeordnet werden (Tabelle 22). Die Banden bei 3351 cm^{-1} und 3268 cm^{-1} können den N-H-Streckschwingungen $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ zugeordnet werden und die Bande bei 1603 cm^{-1} der asymmetrischen Deformationsschwingung ($\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$). Die Banden bei 2137 und 2105 cm^{-1} entsprechen einer symmetrischen Deformationsschwingung ($\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$) und die Bande bei 677 cm^{-1} einer Schaukelschwingung ($\rho_r(\text{NH}_3)$).

Im Vergleich zu den Schwingungsbanden der gemischtvalenten Verbindungen $\text{Cu}_3(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_3$,^[78] und $\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_3(\text{CN})_4$ ^[79] stimmen diese mit dem Feststoff **7a** gut überein, genauso wie mit den Schwingungsbanden der Verbindung $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$ ^[71].

Tabelle 22. Schwingungsbanden des farblosen Feststoffes **7a** im Vergleich mit den Banden der Verbindungen $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$,^[71] $\text{Cu}_3(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_3$,^[78] und $\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_3(\text{CN})_4$ ^[79]. Alle Schwingungsbanden sind in cm^{-1} angegeben.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]$	Zuordnung	$\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$	$\text{Cu}_3(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_3$	$\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_3(\text{CN})_4$
3360	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	3365	3270	3340
3281	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	3280	3210	3262
3170	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	3175	3180	3182
2169	$\nu(\text{CN})$	2135	2140	2136
		2090	2118	2100
2067		2065	2102	2093
			2050	2069
1599	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1590	1606	1608
1259	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	1265	1265	1288
		1220	1242	1264
1191		1160	1210	1212
530	$\rho_r(\text{NH}_3)$	680	680	582

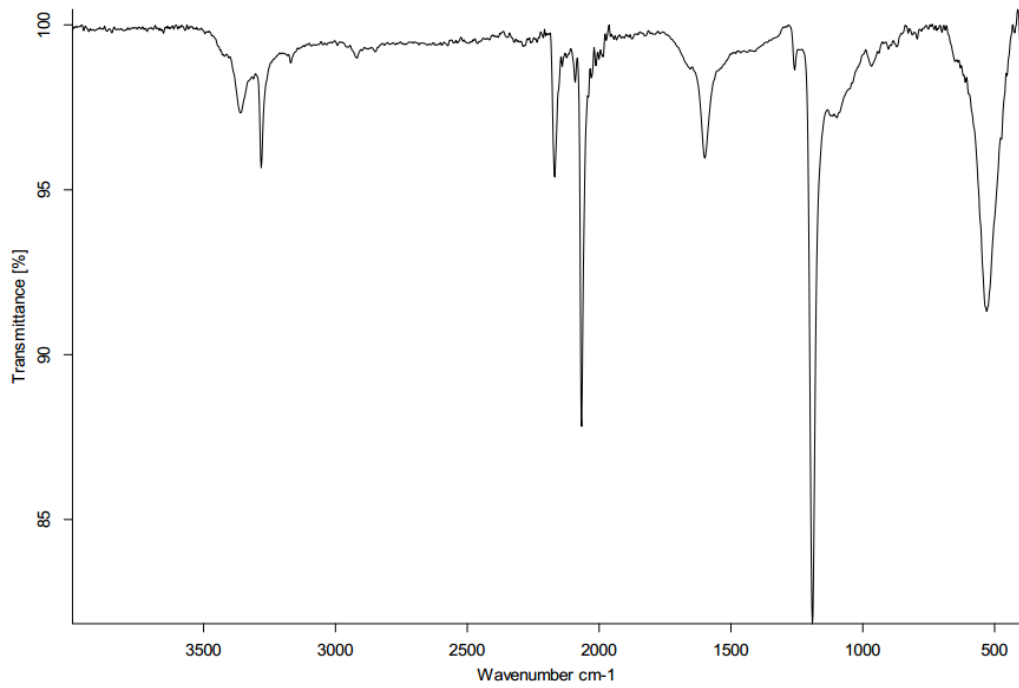


Abbildung 53. Schwingungsspektrum des farblosen Feststoff **7a** bei Zimmertemperatur. Aufgenommen unter Schutzgas auf einem Diamant-ATR-Modul.

3.3.4 Darstellung und Charakterisierung der Verbindung Hexamminkupfer(II)-bromid-Ammoniak (1/4), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ (8)

3.3.4.1 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ (8)

Für die Synthese von Verbindung **8** wurde in ein Reaktionsrohr 150 mg (6,7 mmol) farbloses CuBr_2 eingefüllt, das Reaktionsrohr auf -78 °C gekühlt und 10 mL flüssiges Ammoniak auf den blau-grünen Feststoff kondensiert. Es bildete sich eine klare, blaue Lösung und ein blauer Rückstand am Boden des Reaktionsrohrs verblieb. Bis zur Bildung von blauen Kristallen wurde dieses Reaktionsrohr drei Monate bei -40 °C gelagert.

3.3.4.2 Kristallographische Charakterisierung von Verbindung (8)

Die Strukturlösung erfolgte mittels Direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) und wurde gegen F^2 verfeinert. Für weitere kristallographische Daten wird auf Tabelle 23 verwiesen. Alle Atompositionen wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt, die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop und die Wasserstoffatome isotrop verfeinert. Eine Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter kann der Tabelle 103 und der Tabelle 104 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 23. Kristallographische Daten der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ (**8**).

	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$
Summenformel	$\text{CuBr}_2\text{N}_{10}\text{H}_{30}$
Farbe und Habitus	blaue Plättchen
Formelmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	393,70
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)
$a / \text{Å}$	6,5391(1)
$b / \text{Å}$	11,6025(3)
$c / \text{Å}$	10,7963(2)
$\beta / ^\circ$	100,485(2)
$V / \text{Å}^3$	805,44(3)
Z	2
$\rho_{\text{calc.}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1,62
$\lambda / \text{Å}$	0,71073
T / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	6,31
R_{int}	0,044
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,029; 0,069
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,050; 0,054
S (alle Daten)	0,86
Daten; Parameter; Restraints	4642; 121; 0
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0,74; -0,79

Die Atome der asymmetrischen Einheit besetzen die kristallographischen Lagen $4e$ und $2d$, wobei die Atome Br(1), N(1), N(2), N(3), N(4) und N(5) die $4e$ Lage besetzen. Das Kupferatom Cu(1) wird oktaedrisch von sechs Amminliganden mit den Stickstoffatomen N(1) bis N(3) und deren symmetrieäquivalenten Stickstoffatomen koordiniert (Abbildung 54).

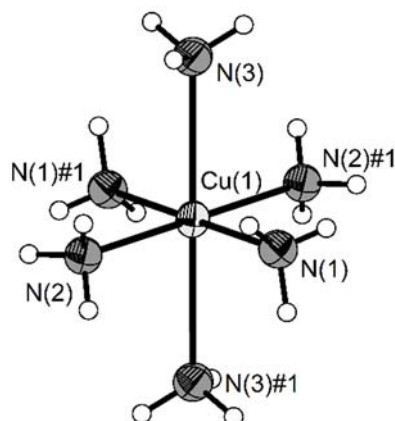


Abbildung 54. Das $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Kation der Verbindung **8**. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformation zur Generierung des äquivalenten Atoms: #1 $-x+1, -y, -z+1$.

Wie bei anderen Komplexverbindungen mit einem d^9 -System, erwartet man auch hier eine Verzerrung des Koordinationspolyeders (Jahn-Teller-Effekt).^[91] Die Cu–N-Abstände zeigen, für diesen Effekt eine typische Verlängerung der axialen Abstände mit 2,5311(14) Å gegenüber den äquatorialen Abständen von 2,0309(14) und 2,0570(14) Å. Im Vergleich mit anderen Hexamminkomplexen des zweiwertigen Kupfers stimmen die axialen und äquatorialen Cu–N-Abstände gut überein. So wird für den Hexamminkomplex von CuBr_2 über einen durchschnittlichen, axialen Cu–N-Abstand von 2,34(2) Å berichtet und im Mittel 2,064(7) Å für den äquatorialen Cu–N-Abstand.^[84,88] Auch die Cu–N-Abstände im $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Kation der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]_2$ (**7**) stimmen gut überein (2,0388(7) Å axial und 2,5028(13) Å äquatorial). Die entsprechenden Winkel weichen nur geringfügig von 90 bzw. 180° ab. Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 24 aufgelistet.

Tabelle 24. Atomabstände und Winkel der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ (**8**).

	Atomabstand / Å		Winkel / °
Cu(1)—N(1)	2,0570(14)	N(1)—Cu(1)—N(1)#1	180
Cu(1)—N(2)	2,0309(14)	N(2)—Cu(1)—N(1)	88,57(6)
Cu(1)—N(3)	2,5311(14)	N(2)—Cu(1)—N(3)	92,98(5)
Cu(1)—N(4)	6,7442(19)	N(1)—Cu(1)—N(3)	86,55(6)
Cu(1)—N(5)	6,7706(17)		
Cu(1)—Br(1)	4,4813(2)		

Für einen direkten Kontakt ist das Bromatom Br(1) mit einem Cu(1)–Br(1)-Abstand von 4,4813(2) Å zu weit entfernt.

Eßmann zeigte durch Schwingungsspektroskopie an den Verbindung $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ und Cd), dass benachbarte $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Kationen *via* N–H···Br-Wasserstoffbrückenbindungen untereinander verknüpft sind.^[103] So ist in Verbindung **8** das Bromatom Br(1) ein Akzeptor für insgesamt zehn N–H···Br-Wasserstoffbrückenbindungen. Sechs N–H···Br-Wasserstoffbrückenbindungen werden zu drei benachbarten $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Einheiten ausgebildet und vier weitere Wasserstoffbrückenbindungen zu vier Molekülen Kristallammoniak (Abbildung 55).

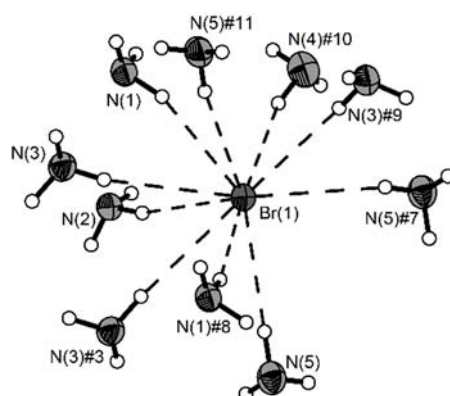


Abbildung 55. Koordinationssphäre des Bromatoms Br(1) der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$. Die N–H \cdots Br-Wasserstoffbrückenbindungen stellen die durchbrochenen Linien dar. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3 $-x, -y, -z+1$; #7 $-x, -y, -z+2$; #8 $x-1, y, z$; #9 $x, -y+1/2, z+1/2$; #10 $x+1, -y+1/2, z+1/2$; #11 $-x, y+1/2, -z+3/2$.

Die Berechnung der Verkürzung H \cdots Br-Abstände der Verbindung **8** zeigt, dass es sich hier nur um schwache Wasserstoffbrückenbindungen handeln kann. Die maximale Verkürzung kann mit 12 % bei einer Abweichung von sechs Grad für N(5)–H(5A) \cdots Br(1) berechnet werden und ist damit geringer als für die N–H \cdots N-Wasserstoffbrückenbindungen. Für diese kann eine maximale Verkürzung von 20 % bei einer Abweichung von drei Grad für N(2)–H(2A) \cdots N(5)#2 berechnet werden. Im Vergleich zur Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ mit den H \cdots Br-Abständen im Bereich von 2,54(7) bis 2,87(6) Å,^[64] sind in Verbindung **8** keine H \cdots Br-Abstände kleiner als 2,68(2) Å. Eine ausführliche Auflistung aller D–H-, H \cdots A- und D \cdots A-Abstände, der $\angle\text{DHA}$ -Winkel und der berechneten Verkürzungen und Abweichungen sind in Tabelle 25 zu finden. Eine graphische Darstellung der Verkürzung zeigt die Abbildung 56.

Tabelle 25. Auflistung der $D-H$ -, $H\cdots A$ - und $D\cdots A$ -Abstände der Verbindung $[Cu(NH_3)_6]Br_2 \cdot 4 NH_3$ (**8**), der Verkürzung des $H\cdots A$ -Abstandes gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien^[12,65] und der Abweichung des $\angle DHA$ -Winkels von 180° mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2 $x+1, y, z$; #3 $-x, -y, -z+1$; #4 $x, -y+1/2, z-1/2$; #5 $x-1, -y+1/2, z-1/2$; #6 $-x, y-1/2, -z+3/2$; #7 $-x, -y, -z+2$.

Atome	$D-H$ / Å	$H\cdots A$ / Å	$D\cdots A$ / Å	$\angle DHA$ / °	Verkürzung / %	Abweichung von 180°
N(1)—H(1A)···Br(1)	0,98(3)	2,80(3)	3,7536(16)	163,2(18)	9,68	16
N(1)—H(1B)···N(4)#2	0,77(2)	2,41(2)	3,172(2)	170,4(19)	12,36	9
N(1)—H(1C)···Br(1)#2	0,93(2)	2,74(2)	3,6489(15)	165,0(17)	11,61	15
N(2)—H(2A)···N(5)#2	0,85(3)	2,21(3)	3,059(2)	177(2)	19,64	3
N(2)—H(2B)···Br(1)	0,89(2)	2,68(2)	3,5533(15)	165,2(17)	13,55	15
N(2)—H(2C)···N(4)#3	0,88(2)	2,42(2)	3,271(2)	161,9(16)	12,00	18
N(3)—H(3A)···Br(1)	0,87(3)	2,93(3)	3,7421(15)	157(2)	5,48	23
N(3)—H(3B)···Br(1)#4	0,87(3)	2,91(3)	3,7810(16)	176,6(19)	6,13	3
N(3)—H(3C)···Br(1)#3	0,95(3)	2,85(3)	3,7801(15)	167,1(19)	8,06	13
N(4)—H(4A)···Br(1)#4	0,84(2)	3,10(3)	3,9386(19)	176(2)	0,00	4
N(4)—H(4B)···Br(1)#5	0,97(3)	2,90(3)	3,8284(18)	159,8(19)	6,45	20
N(5)—H(5A)···Br(1)	0,94(2)	2,73(2)	3,6675(17)	174,4(19)	11,94	6
N(5)—H(5B)···Br(1)#6	0,87(2)	2,78(2)	3,6232(17)	164,3(19)	10,32	16
N(5)—H(5C)···Br(1)#7	0,77(2)	2,99(2)	3,7484(17)	169(2)	3,55	11

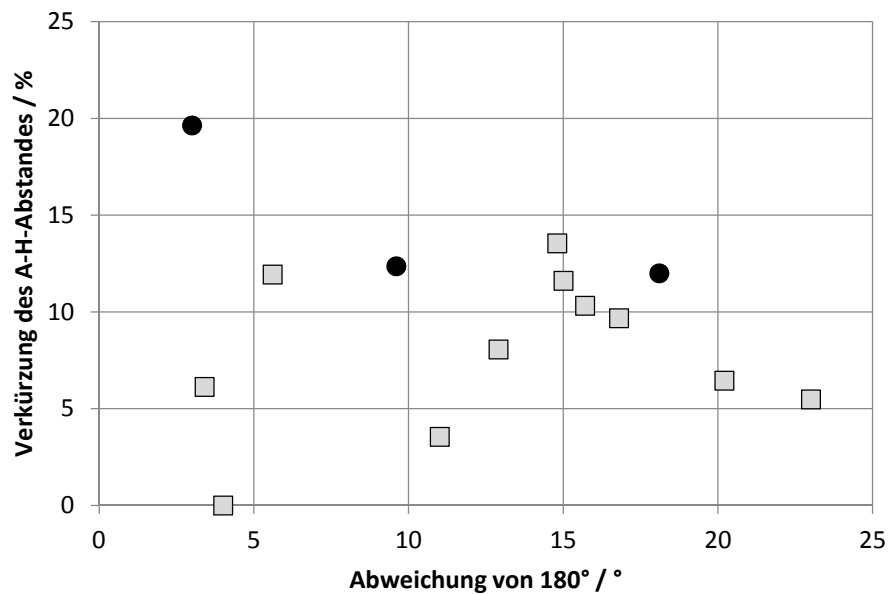


Abbildung 56. Auftragung der Verkürzung der H...Br-Abstände (graue Quadrate) und der H...N-Abstände (schwarze Kreise) gegenüber den van-der-Waals-Radien^[12,65] der einzelnen Atome über die Abweichung des $\angle DHA$ -Winkels von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ (**8**). Der Fehler liegt typischerweise bei 0,7 % für die Abstandsverkürzung und bei 3° für die Winkelabweichung.

3.3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Untersuchung von zweiwertigen und gemischtvalenten Kupferverbindungen in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel

Mit der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**5**), die bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von blauen Nadeln kristallisiert, konnte der erste strukturelle Beweis für diese Verbindung geführt werden. Aus Tensionsmessungen berichtete *Biltz* im System CuF_2/NH_3 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ von einer Verbindung mit derselben Zusammensetzung.^[1] Setzt man als Edukt anstelle des reinen Kupferfluorid CuF_2 das entsprechende Dihydrat $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ein, beobachtet man eine verzerrt oktaedrische Koordination des Metallatoms anstelle von einer trigonalen Bipyramide. Erstes Strukturmotiv ist aus der Chemie des zweiwertigen Kupfers hinlänglich bekannt und würde man auch für die Reaktion von CuF_2 mit $\text{NH}_3(\text{l})$ erwarten. Der Cu–N-Abstand ist in Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**5**) ($2,08\text{ \AA}$) um $0,1\text{ \AA}$ länger als in der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit einem durchschnittlichen Abstand für die axialen Liganden von $2,11\text{ \AA}$. Der Cu–F-Abstand ist auf Grund der größeren Koordinationssphäre für das Hexammin um $0,2\text{ \AA}$ größer, die Stärke der N–H \cdots F-Wasserstoffbrückenbindungen ist mit einer maximalen H \cdots F-Verkürzung von 27 % (Abweichung: 3°) für das Pentammin stärker (Hexammin: 24 % / 8°). Beim Hexamminkupferkomplex werden jedoch recht ungewöhnliche O–H \cdots F-Wasserstoffbrückenbindungen in Form von $[\text{F}(\text{H}_2\text{O})\text{F}]^{2-}$ -Einheiten ausgebildet.^[80]

Durch die Umsetzung von CuCN in flüssigem Ammoniak in einem offenen System erfolgte eine teilweise Oxidation von einwertigem Kupfer in zweiwertiges Kupfer und die Bildung einer gemischtvalenten Kupferverbindung. Das Hexamminkupfer(II)-bis(diammindicyanidocuprat) Ammoniak (1/2), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (**7**) zeigt für die $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Einheit eine für d^9 -Systeme typische Jahn-Teller-Verzerrung. Der anionische Teil der Verbindung mit der $[\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]^-$ -Einheit wurde bis jetzt zum ersten Mal kristallographisch beschrieben.

Das Umsetzen von CuBr_2 mit flüssigem Ammoniak führt zum Hexamminkomplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ (**8**).

3.4 Untersuchung von einwertigen Silberverbindungen in flüssigem Ammoniak

3.4.1 Einleitung

In der Literatur ist der stabile Diamminsilber(I)-Komplex gut bekannt, der sich bei der Reaktion von Silber(I)-Verbindungen mit Ammoniak bildet.^[41–44] Röntgenbeugungsdaten für diese Diamminsilber-Verbindungen in Kombination mit anorganischen Gegenionen sind jedoch nur für die Verbindungen $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$,^[42,104] $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Ag}(\text{NO}_2)_2$,^[105] $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$,^[41,63] $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Ag}_2\text{M}(\text{CN})_6$ ($M = \text{Fe}$ and Co),^[106] $\text{NH}_4[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Ge}_9\text{O}_{19}$,^[107] $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$,^[43] $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SeO}_2$ ^[108] und $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot 2 \text{NH}_3$ ^[44] bekannt. Gemeinsamkeit all dieser Verbindungen ist ein lineares Diamminsilber(I)-Kation. Neben der Charakterisierung durch Röntgenbeugung wurde diese Verbindungsklasse auch mittels Infrarot- und Raman-Spektroskopie untersucht und hier vor allem die Verbindungen $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ und $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}$.^[87,109] Auch über ^1H - und ^2H -NMR-Spektroskopie und ^{109}Ag -Festkörper-NMR-Spektroskopie an Diamminsilber(I)-Verbindungen wurde berichtet.^[108,110]

Neben den bereits erfolgten Untersuchungen zur Chemie von Silberverbindungen in flüssigem Ammoniak,^[44,111] soll durch die Umsetzung von Silberacetat in flüssigem Ammoniak ein mögliches Oxidationsmittel für zukünftige Studien in diesem Lösungsmittel untersucht werden.

3.4.2 Darstellung und Charakterisierung von Diamminsilber(I)-acetat, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OAc})$ (9)

3.4.2.1 Darstellung von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OAc})$ (9)

In ein Reaktionsrohr wurden 110 mg (0,66 mmol) AgOAc vorgelegt und bei -78 °C 10 mL Ammoniak auf den farblosen Feststoff kondensiert. Hierbei bildete sich eine klare, farblose Lösung und ein farbloser Feststoff verbleibt am Boden des Reaktionsrohrs. Während der Lagerung bei -40 °C löste sich der Feststoff innerhalb von drei Wochen vollständig auf und nach einer weiteren Woche konnten farblose Kristalle an der Reaktionsrohrwand beobachtet werden.

3.4.2.2 Kristallographische Charakterisierung der Verbindung 9

Die Strukturlösung erfolgte mittels direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) und wurde gegen F^2 verfeinert. Weitere kristallographische Daten enthält die Tabelle 26. Alle Atompositionen wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt, Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und alle Wasserstoffatome isotrop. Eine Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter befindet sich in Tabelle 105 und Tabelle 106 im Abschnitt 9.

Tabelle 26. Kristallographische Daten der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OAc})$ (**9**)

	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OAc})$
Summenformel	$\text{AgO}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_9$
Farbe und Habitus	farblose Nadeln
Formelmass / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	200,98
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)
$a / \text{Å}$	8,0205(2)
$b / \text{Å}$	12,4161(3)
$c / \text{Å}$	6,0938(2)
$\beta / ^\circ$	107,741(4)
$V / \text{Å}^3$	577,98(3)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	2,31
$\lambda / \text{Å}$	0,71073
T / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	3,39
R_{int}	0,030
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,016; 0,022
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,041; 0,042
S (alle Daten)	0,72
Daten; Parameter; Restraints	3326; 101; 0
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}} / e \cdot \text{Å}^{-3}$	0,77; -0,44

Alle Atome der asymmetrischen Einheit besetzen die kristallographische Lage 4e. Das Silberatom Ag(1) wird von den beiden Stickstoffatomen N(1) und N(2) koordiniert. Diese bilden zusammen ein fast lineares ($\angle\text{N}(1)\text{-Ag}(1)\text{-N}(2) = 176,95(4)^\circ$) Diamminsilber(I)-Kation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, mit einem Ag–N-Abstand von 2,1211(11) und 2,1200(12) Å (Abbildung 57). Neben den Diamminsilber(I)-Verbindungen wie $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot 2 \text{NH}_3$,^[44] $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ ^[41] oder $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$ ^[43] mit einem optimalen 180° -Winkel, wird für die Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ ein N–Ag–N-Winkel von $174,3(3)^\circ$ berichtet.^[42] Der Ag–N-Abstand in Verbindung **9** ist gegenüber der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot 2 \text{NH}_3$ (2,095(2) Å) etwas länger,^[44] aber kürzer als im Vergleich mit der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3(\mu\text{-NH}_3)\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{MF}_6$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) (2,207(2) bis 2,422(3) Å)^[111]. Der kürzere Ag–N-Abstand kann über die kleinere Koordinationszahl am Silberatom in Verbindung **9** erklärt werden. In den Diamminsilberverbindungen

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$,^[43] $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ ^[41] und $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ ^[42] sind mit 2,1103(3) bis 2,13(8) Å vergleichbare Ag–N Abstände berichtet.

Das Acetat-Anion wird durch die Kohlenstoffatome C(1) und C(2) mit einem C–C-Abstand von 1,5137(17) Å und den Sauerstoffatomen O(1) und O(2) aufgebaut. Der C(1)–O(1)- und der C(1)–O(2)-Abstand kann mit 1,2622(15) und 2,2584(15) Å angegeben werden und ist vergleichbar mit 1,24(1) bis 1,26(1) Å für Kupfer(I)-acetat^[12] und 1,248(6) bis 1,274(7) Å für $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})]$ ^[13]. Auch die C–C-Abstände aus den beiden Verbindungen mit 1,52(1) Å beziehungsweise 1,495(5) bis 1,506(7) Å sind vergleichbar mit den Abständen in Verbindung **9**. Eine Darstellung der asymmetrischen Einheit der Verbindung **9** wird in Abbildung 57 gezeigt und eine Auflistung der Atomabstände und Winkel in Tabelle 27.

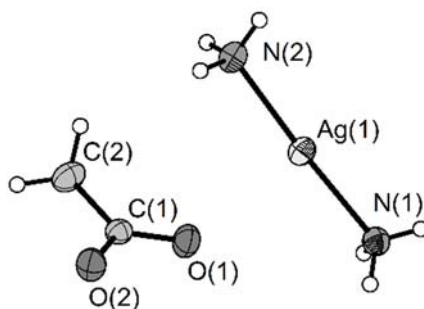


Abbildung 57. Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OAc})$ (**9**). Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Tabelle 27. Atomabstände und Winkel der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OAc})$ (**9**).

Atomabstand / Å		Winkel / °	
Ag(1)—N(1)	2,1244(11)	N(2)—Ag(1)—N(1)	176,95(4)
Ag(1)—N(2)	2,1200(11)	O(2)—C(1)—O(1)	124,07(11)
Ag(1)—Ag(1)#1	3,1089(1)	O(2)—C(1)—C(2)	118,24(11)
C(1)—O(2)	1,2584(15)	O(1)—C(1)—C(2)	117,69(11)
C(1)—O(1)	1,2622(15)		
C(1)—C(2)	1,5137(17)		

Die Diamminsilber-Einheiten sind in der Elementarzelle (Abbildung 58) entlang der kristallographischen *c*-Achse angeordnet, wobei die Silberatome mit einem Ag–Ag–Ag-Winkel von $157,08(1)^\circ$ leicht zueinander verschoben sind. Des Weiteren sind benachbarte $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ -Einheiten nicht ganz ekliptisch ($\angle \text{N–Ag–Ag–N} = 81,75(3)^\circ$) zueinander angeordnet. Benachbarte Silberatome sind zueinander äquidistant entfernt, mit einem Ag⋯Ag-Abstand von $3,1089(11)$ Å. Im Vergleich zu anderen Diamminsilber-Verbindungen wie $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot 2 \text{NH}_3$ und $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ konnten dort längere Ag⋯Ag-Abstände von $3,4126(5)$ und $3,200(2)$ Å beobachtet werden.^[42,44] Im Vergleich zur Summe der van-der-Waals-Radien^[12,65] mit $3,44$ Å, ist der diskutierte Ag⋯Ag-Abstand in Verbindung **9** signifikant kürzer ($3,1089(1)$ Å) und liegt im Bereich von argentophilien d^{10} – d^{10} -Wechselwirkungen. Diese Argentophilie ist bekannt für einen Ag⋯Ag-Abstand von $2,8$ Å in metallischem Silber^[66] bis zu einem Ag⋯Ag-Abstand von $3,36$ Å in der Verbindung $(\text{AgBr})_3(\text{dppm})_3$ ($\text{dppm} = \text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2$).^[114]

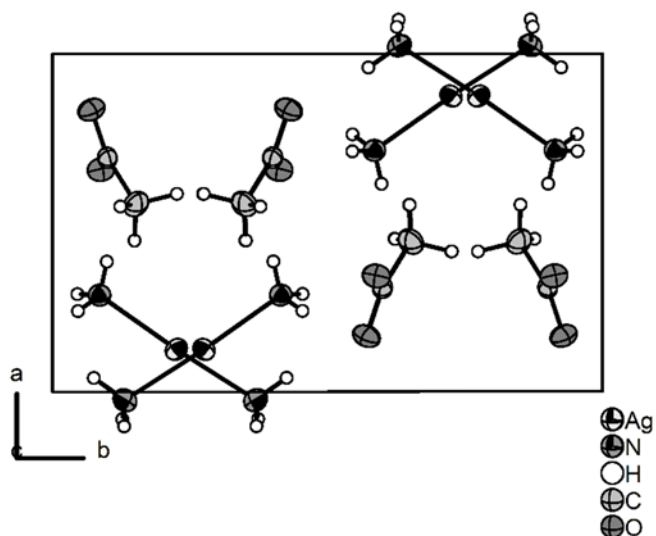


Abbildung 58. Darstellung der Elementarzelle der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OAc})$ (**9**). Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Jede der $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ -Einheiten wird über N–H \cdots O–Wasserstoffbrückenbindungen von sechs benachbarten Acetatanionen koordiniert (Abbildung 59) mit einem H \cdots O–Abstand im Bereich von 2,09(2) Å für N(2)–H(2C) \cdots O(1)#1 bis 2,28 Å für N(1)–H(1C) \cdots O(1)#5. Eine ausführliche Liste aller Wasserstoffbrückenbindungen zeigt die Tabelle 28.

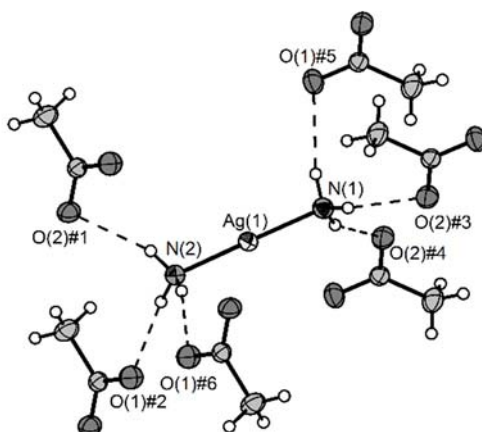


Abbildung 59. Das $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ -Kation der Verbindung **9** und seine N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen (durchbrochene Linien) zu benachbarten Acetatanionen. Die thermischen Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x, -y+1/2, z+1/2$; #2 $x, -y+1/2, z-1/2$; #3 $x+1, y, z$; #4 $-x, -y, -z+2$; #5 $-x, -y, -z+1$; #6 $-x, y+1/2, -z+3/2$.

Tabelle 28. Auflistung der D–H-, H···A- und D···A-Abstände der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OAc})$ (**9**), der Verkürzung des H···A-Abstandes gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien^[12,65] und der Abweichung des $\angle\text{DHA}$ -Winkels von 180° mit $D = \text{Donor}$ und $A = \text{Akzeptor}$. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x, -y+1/2, z+1/2$; #2 $x, -y+1/2, z-1/2$; #3 $x+1, y, z$; #4 $-x, -y, -z+2$; #5 $-x, -y, -z+1$; #6 $-x, y+1/2, -z+3/2$.

Atome	D–H / Å	H···A / Å	D···A / Å	$\angle\text{DHA}$ / °	Verkürzung / %	Abweichung von 180°
N(1)—H(1A)···O(2)#3	0,81(2)	2,19(2)	2,9837(14)	165(2)	19,49	15
N(1)—H(1B)···O(2)#4	0,92(2)	2,15(2)	3,0225(15)	158,4(19)	20,96	22
N(1)—H(1C)···O(1)#5	0,86(2)	2,28(2)	3,1265(15)	169(2)	16,18	11
N(2)—H(2A)···O(1)#6	0,86(2)	2,13(2)	2,9382(16)	158(2)	21,69	22
N(2)—H(2B)···O(1)#1	0,91(2)	2,09(2)	2,9638(15)	162,2(19)	23,16	18
N(2)—H(2C)···O(2)#2	0,83(2)	2,19(2)	2,9943(15)	161(2)	19,49	19

Die Verkürzung der H··O-Abstände gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien liegen im Bereich von 23 % für N(2)–H(2B)··O(1)#1 und 16 % für N(1)–H(1C)··O(1)#5, wobei die Abweichung von 180° mit 19 bis 11° relativ groß ist. Im Vergleich zur Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{F}(\text{H}_2\text{O})\text{F}]$,^[80] in der eine maximale Verkürzung von 20 % bei einer Abweichung von nur 7° für die N–H··O-Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt wurde, muss von schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **9** ausgegangen werden. Diese sind mit einem N··O-Abstand von 2,9382(16) bis 3,0225(15) Å um 0,3 Å länger, als die von *Gilli* und Mitarbeitern für starke N–H··O-Wasserstoffbrückenbindungen berichtete N··O-Abstände von unter 2,66 Å.^[115] Auch die Auftragung der Verkürzung des H··O-Abstandes über der Abweichung zeigt keine starken Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 60), trotz der großen Verkürzung. Die entsprechenden Winkel weichen zu stark von der Linearität ab. Starke Wasserstoffbrückenbindungen findet man links oben, schwache Wasserstoffbrücken rechts unten.

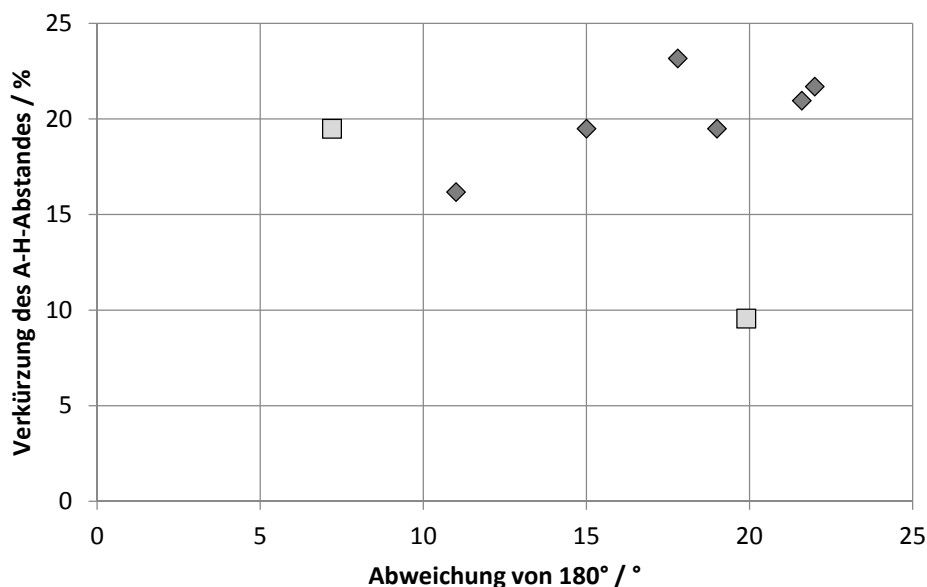


Abbildung 60. Auftragung der Verkürzung der H··O-Abstände gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien^[12,65] der einzelnen Atome über der Abweichung des $\angle\text{DHA}$ -Winkels von 180°. Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OAc})$ (**9**) (Rauten) im Vergleich zu Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[80] (Quadrate). Der Fehler liegt typischerweise bei 0,7 % für die Abstandsverkürzung und bei 3° für die Winkelabweichung.

3.4.2.3 Untersuchung der Verbindung 9 bei Zimmertemperatur

Nach dem Entfernen von überschüssigem Ammoniak und dem Aufwärmen auf Zimmertemperatur können optisch immer noch die, für die Verbindung charakteristischen, nadelförmigen Kristalle beobachtet werden.

Diese Kristalle wurden mittels Pulverdiffraktometrie, Infrarot- und Ramanspektroskopie und durch Thermogravimetrie untersucht. Diese Untersuchungen zeigten, dass sich die Verbindung **9** beim Entfernen des Lösungsmittels und Aufwärmen auf Zimmertemperatur nicht zersetzt und bei dieser für einige Zeit stabil ist.

3.4.2.3.1 Pulverdiffraktometrie

Für ein Pulverdiffraktogramm wurden unter Schutzgas farblose Kristalle im Mörser zerkleinert, in eine Lindemann-Kapillare eingefüllt und verschlossen. Das erhaltene Diffraktogramm ist identisch mit einem, aus Tieftemperatur-Einkristallstrukturdaten erzeugten, theoretischen Pulverdiffraktogramm (Abbildung 61). Eine Indizierung ergab eine monokline Raumgruppe mit den Gitterparametern $a = 8,0088(1)$, $b = 12,5055(1)$, $c = 6,1621(1)$ Å, $\beta = 107,633(1)^\circ$ und einem Volumen $V = 588,17(1)$ Å³ bei 293 K. Diese Gitterparameter stimmen gut mit den Gitterparametern aus dem Röntgenbeugungsexperiment am Einkristall überein, mit $a = 8,0205(2)$, $b = 12,4161(3)$, $c = 6,0938(2)$ Å, $\beta = 107,741^\circ$ und einem Volumen von 577,98 Å³ bei 123 K. Neben der Verbindung **9** konnten im Pulverdiffraktogramm noch Reflexe der Verbindung AgOAc beobachtet werden. Eine Analyse der Phasenzusammensetzung ergab für das AgOAc einen Anteil von 23,4(3) %.

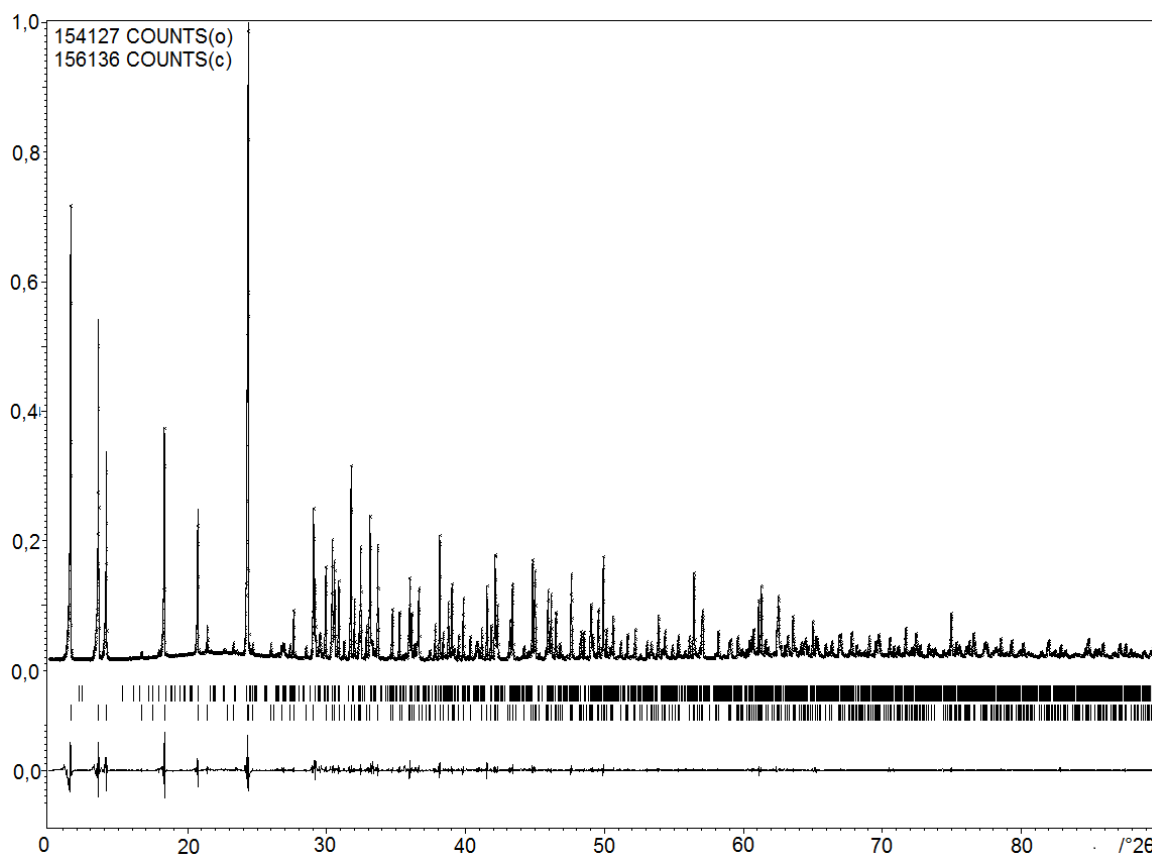


Abbildung 61. Profilfit des Pulverdiffraktogramms ($R_p = 3,13\%$ und $wR_p = 5,25\%$) der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OAc})$ (**9**). Eine Indizierung erfolgte in einer monoklinen Raumgruppe mit den Gitterparametern $a = 8,0088(1)$, $b = 12,5055(1)$, $c = 6,1621(1)$ Å, $\beta = 107,633(1)^\circ$ und einem Volumen $V = 588,17(1)$ Å³ bei 293 K. Die berechneten Reflexpositionen sind mit Strichen angegeben ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OAc}$ (**9**): erste Reihe, AgOAc : unter Reihe), die letzte Reihe zeigt das Differenz-Diagramm. Werte der x-Achse sind in $^\circ 2\theta$ angegeben, auf der y-Achse ist die Intensität angegeben.

3.4.2.3.2 Thermogravimetrie und Massenspektrometrie

Die thermogravimetrische Untersuchung von Verbindung **9** von Zimmertemperatur bis 700 °C zeigt im Temperaturbereich von 40 bis 250 °C zwei Abbaustufen (Abbildung 62). In der ersten Abbaustufe zwischen 40 und 90 °C, mit einem Gewichtsverlust von -16 %. Eine Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte zeigt den Verlust von Ammoniak. Rechnerisch ergibt sich für den Verlust von einem Mol Ammoniak eine Gewichtsabnahme von 8,5% und für die Verbindung **9** somit ein Verlust, der in etwa zwei Mol Ammoniak entspricht. In der zweiten Abbaustufe zwischen 200 und 250 °C verliert die Substanz weiter 27 % ihrer Masse. Als gasförmige Zersetzungsprodukte können hier neben CO auch CO₂ detektiert werden. Mit Hilfe

eines Pulverdiffraktogramms kann die verbleibende Substanz als elementares Silber identifiziert werden. Damit kann der zweiten Abbaustufe die Zersetzung von Silberacetat (theoretischer Gewichtsverlust: 29 %) zu elementarem Silber zugeordnet werden. Dies entspricht den Ergebnissen, die für Silberacetat literaturbekannt sind.^[116] In diesen Zersetzungsversuchen wird AgOAc in einem Temperaturbereich von 170 bis 280 °C zersetzt, wobei neben CO und CO₂, Wasser und Essigsäure als Zersetzungsprodukte bestimmt wurden.

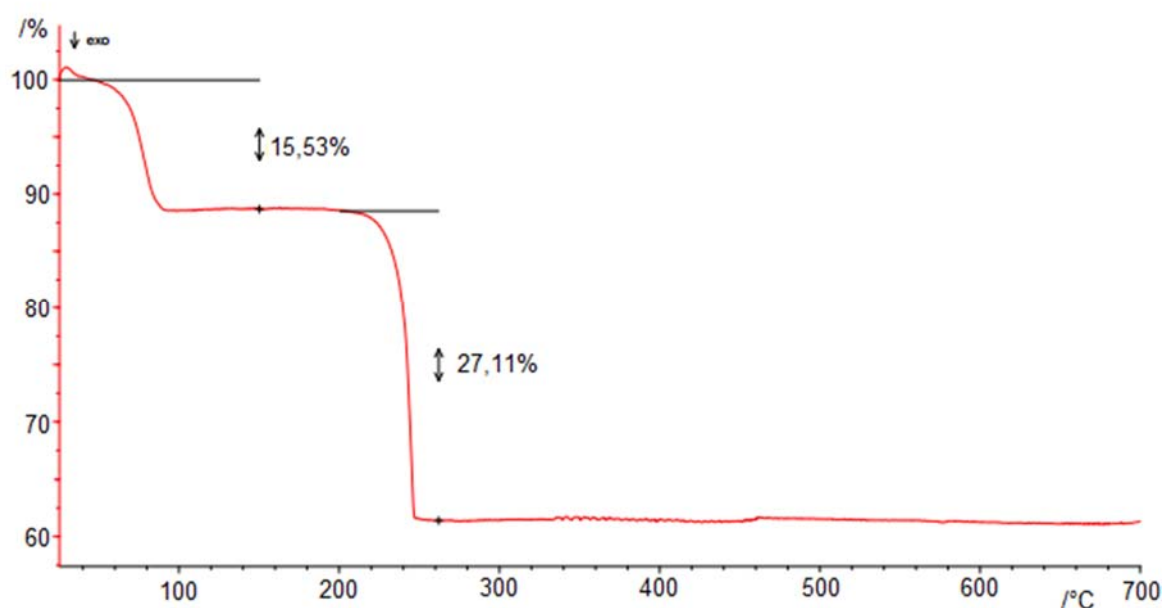


Abbildung 62. Thermogramm der Zersetzung von Verbindung [Ag(NH₃)₂](OAc) (**9**) von Zimmertemperatur bis 700 °C mit zwei Abbaustufen im Temperaturbereich von 40 bis 90 °C und im Bereich von 200 bis 250 °C.

3.4.2.3.3 Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Für die Infrarot- und Raman-Spektroskopie der Verbindung **9** bei Zimmertemperatur wurden die farblosen Nadeln in einem Mörser unter Schutzgas zerkleinert und für die Infrarot-Spektroskopie drei KBr-Presslinge angefertigt.^[32] Für die Raman-Spektroskopie wurde das farblose Pulver in eine Glaskapillare eingefüllt und unter Schutzgas verschlossen. Die Schwingungsbanden des Infrarotexperiments sind in Tabelle 29 aufgelistet. Die Schwingungsbanden des Ramanexperiments enthält Tabelle 30.

Typische Schwingungsbanden für freies und als Ligand an ein Metallatom gebundenes NH_3 , ist im FT-IR-Spektrum in den Bereichen von $3400\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$) und $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$), $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$) $1370\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$) und $950\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ ($\rho_r(\text{NH}_3)$) zu finden.^[75] Für die Verbindung **9** können diesen Schwingungsmodi die Banden bei 3432 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$), 1618 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$) und 866 cm^{-1} ($\rho_r(\text{NH}_3)$) zugeordnet werden. Im Vergleich zu den Verbindungen $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$,^[109] $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ ^[87,109,117] und $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$ ^[43] stimmen die beobachteten Banden gut überein. *Geddes* und Mitarbeiter ordnen in der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ den asymmetrischen Valenzschwingungen und der antisymmetrischen Deformationsschwingung die Banden bei 3320 , 3230 und 1642 sowie 1626 cm^{-1} zu.^[87] Wie in Verbindung **9** konnte in $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ keine symmetrische Valenzschwingung beobachtet werden. Des Weiteren ist eine Zuordnung der symmetrischen Deformationsbande wegen der starken, benachbarten Banden des Acetatanions in Verbindung **9** nicht möglich (Abbildung 63).

Die antisymmetrische und symmetrische Valenzschwingung des Acetatanions ist in der Literatur den Banden bei 1578 und 1414 cm^{-1} zugeordnet.^[75] Die antisymmetrische Valenzschwingung kann in Verbindung **9** der Bande 1571 cm^{-1} zugeordnet werden. Die Banden bei 2921 und 2852 cm^{-1} entsprechen der antisymmetrischen Valenzschwingung der Methylgruppe und die Banden bei 661 und 608 cm^{-1} der Deformationsschwingung $\delta(\text{COO})$ und der Schaukelschwingung $\rho_r(\text{COO})$.

Tabelle 29. Schwingungsbanden der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OAc})$ (**9**) im Vergleich mit den Banden der Verbindungen $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$,^[87] $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$,^[109] $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$ ^[43] und $\text{Na}(\text{OAc})$ ^[118]. Alle Schwingungsbanden sind in cm^{-1} angegeben.

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OAc})$	Zuordnung	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$	$\text{Na}(\text{OAc})$
3434	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	3320/3230	3305	3285	
	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	3150		3182	
2921	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$				2999–2933
2852	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$				
1618	$\bar{\delta}_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1642/1626	1632/1618	1612	
1562			1590		
1502	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$				1578
1415	$\bar{\delta}_{\text{as}}(\text{COO})$				1408
	$\bar{\delta}_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	1236/1222	1238	1250	
1022	$\rho_{\text{r}}(\text{CH}_3)$				1045/1012
866	$\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$	740/703	659		
661	$\bar{\delta}(\text{COO})$				641/465
608	$\rho_{\text{r}}(\text{COO})$				615

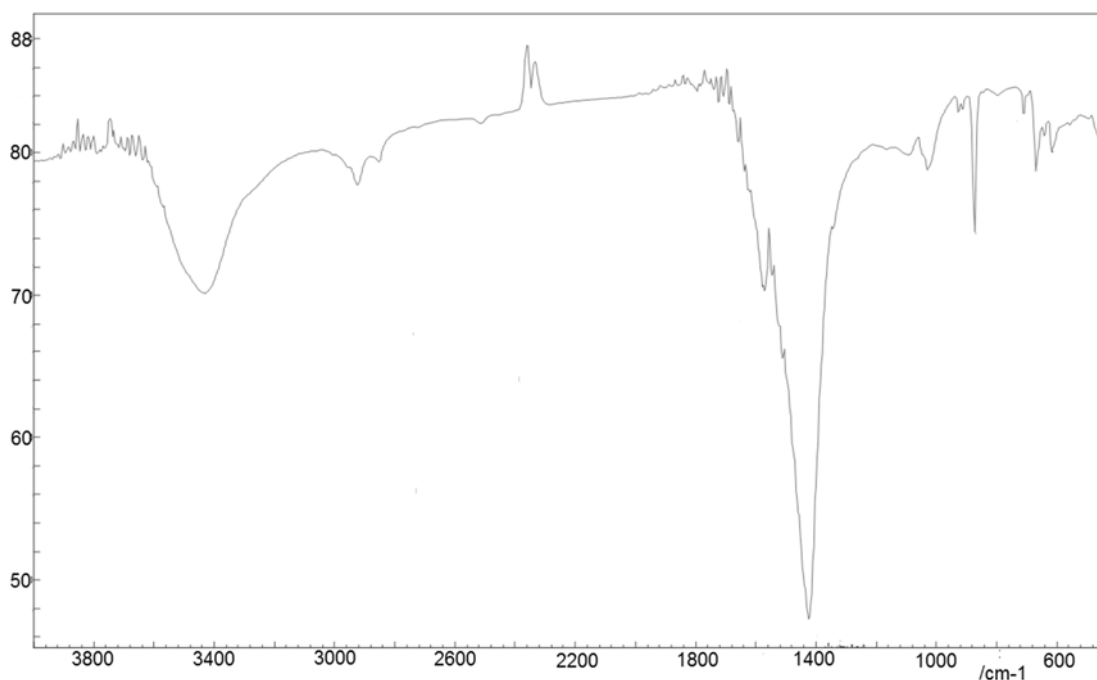


Abbildung 63. Infrarotspektrum der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OAc})$ (**9**).

Die Ergebnisse aus der Infrarot-Spektroskopie werden durch die Raman-Spektroskopie bestätigt. Es werden sowohl Banden des Amminliganden, 2933 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{NH}_3)$) und 1203 cm^{-1} ($\delta_s(\text{NH}_3)$), also auch Banden des Acetatanions bestimmt (Abbildung 64). Eine Zuordnung kann analog zur Substanz $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ erfolgen,^[119] mit asymmetrischer $\nu_{as}(\text{COO}^-)$, symmetrischer Valenzschwingung $\nu_s(\text{COO}^-)$ und Deformationsschwingung $\delta(\text{COO}^-)$ bei 1602 , 1420 und 702 cm^{-1} . Der Methylgruppe können die Schwingungsbanden bei 1345 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_3)$) und 1037 cm^{-1} ($\rho_r(\text{CH}_3)$) zugeordnet werden und die Bande bei 931 cm^{-1} einer C-C-Valenzschwingung im Acetatanion. Die Schwingung bei 346 cm^{-1} sollte analog zu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ einer Metall-Stickstoff Valenzschwingung entsprechen.^[43,87]

Tabelle 30. Experimentelle Raman-Schwingungen der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OAc})$ (**9**) im Vergleich mit den Banden der Verbindungen $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ ^[87] und $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ^[119]. Alle Schwingungsbanden sind in cm^{-1} angegeben.

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OAc})$	Zuordnung	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$
2933	$\nu_{as}(\text{NH}_3)$	3373	
	$\nu_s(\text{NH}_3)$	3287	
1985			
	$\delta_{as}(\text{NH}_3)$	1658	
1602	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$		1551
1420	$\nu_s(\text{COO}^-)$		1416
1345	$\delta(\text{CH}_3)$		1347
1203	$\delta_s(\text{NH}_3)$	1224	
1037	$\rho_r(\text{CH}_3)$		1056
931	$\nu(\text{C-C})$		928
702	$\delta(\text{COO}^-)$		679
346	$\nu(\text{MN})$	372	

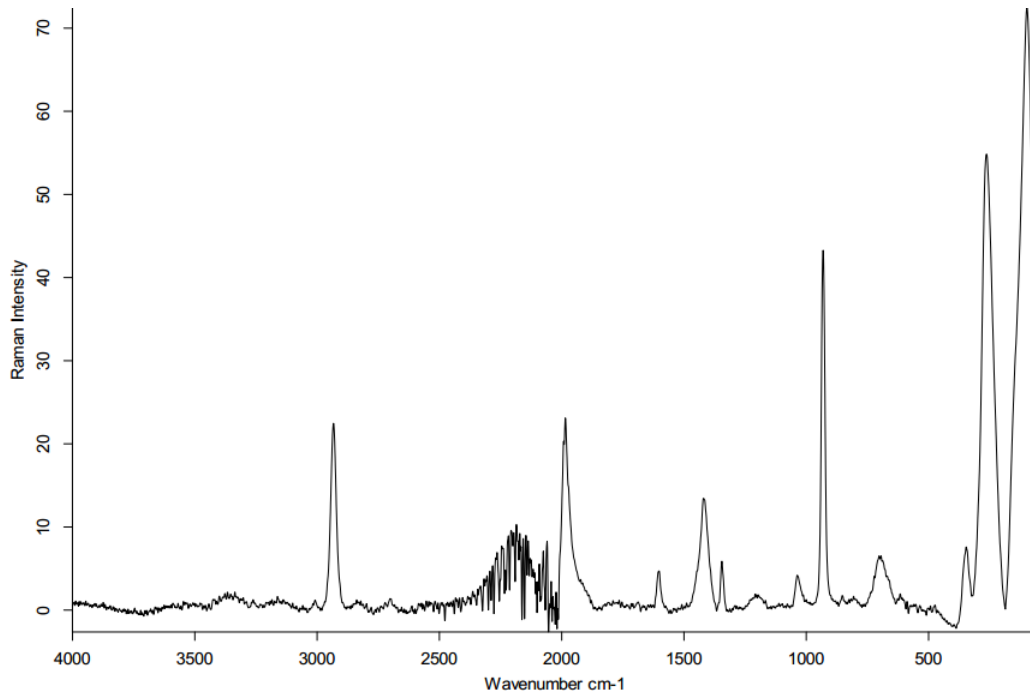


Abbildung 64. Ramanspektrum der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OAc})$ (**9**) bei Zimmertemperatur, aufgenommen in einer verschlossenen Glaskapillare mit 208 mW Laserleistung.

3.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Untersuchung von Silberacetat in flüssigem Ammoniak

Die Umsetzung von Silberacetat in flüssigem Ammoniak bei -40 °C führt zu farblosen Nadeln der Verbindung Diamminsilber(I)acetat $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OAc}$ (**9**) mit einer nahezu linearen $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Einheit. Der $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstand zwischen benachbarten Silberatomen ist im Bereich von typischen argentophilen d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen. Beim Erwärmen der Verbindung auf Zimmertemperatur und dem Entfernen des Lösungsmittels bleiben die nadelförmigen Kristalle bestehen und trüben sich nicht ein. Mittels Pulverdiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass sich beim Aufwärmen und Entfernen des Lösungsmittels die Verbindung **9** nicht verändert. Zersetzungsexperimente zeigten eine schnelle Zersetzung dieser Verbindung **9** oberhalb von 40 °C . Bei Zimmertemperatur und unter Schutzgasatmosphäre ist die Verbindung **9** auch über einen längeren Zeitraum (2 bis 3 Monate) stabil, nach dieser Zeit steigt der Anteil von Silberacetat im Pulverdiffraktogramm aber erheblich an.

3.5 Diskussion über die Wasserstoffbrückenbindungsstärke der vorgestellten Amminmünzmetall-Verbindungen

In den vorgestellten Verbindungen konnten mit $N-H\cdots X$ ($X = F, Br$ und I) und $N-H\cdots N$ unterschiedliche Typen von Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden. Da im Solvens flüssiges Ammoniak diese Wasserstoffbrückenbindungen nicht so ausführlich in der Literatur beschrieben sind wie im Vergleich zu Wasserstoffbrückenbindungen von Hydraten und Aquakomplexen im wässrigen System,^[28,115,120] wird im Folgenden die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen aller bisher vorgestellten Verbindungen diskutiert. Eine graphische Darstellung ist in Abbildung 65 gezeigt.

Der Vergleich erfolgt über die Verkürzung des $H\cdots A$ -Abstandes gegenüber der Summe der Van-der-Waals-Radien der Elemente und der Abweichung des DHA -Winkels von 180° . Eine starke Wasserstoffbrückenbindung ist gekennzeichnet durch eine geringe Abweichung des $\angle DHA$ -Winkels von 180° und einer großen Verkürzung des $H\cdots A$ -Abstandes. Analog zur Arbeit von *Roßmeier*^[29] wurde die Stärke der Wechselwirkung durch das Auftragen der Verkürzung des $H\cdots A$ -Abstandes zur Abweichung des $\angle DHA$ -Winkels von 180° optisch dargestellt. Starke Wasserstoffbrücken finden sich in einem solchen Diagramm links oben, schwache Wasserstoffbrücken sind hingegen rechts unten abgebildet.

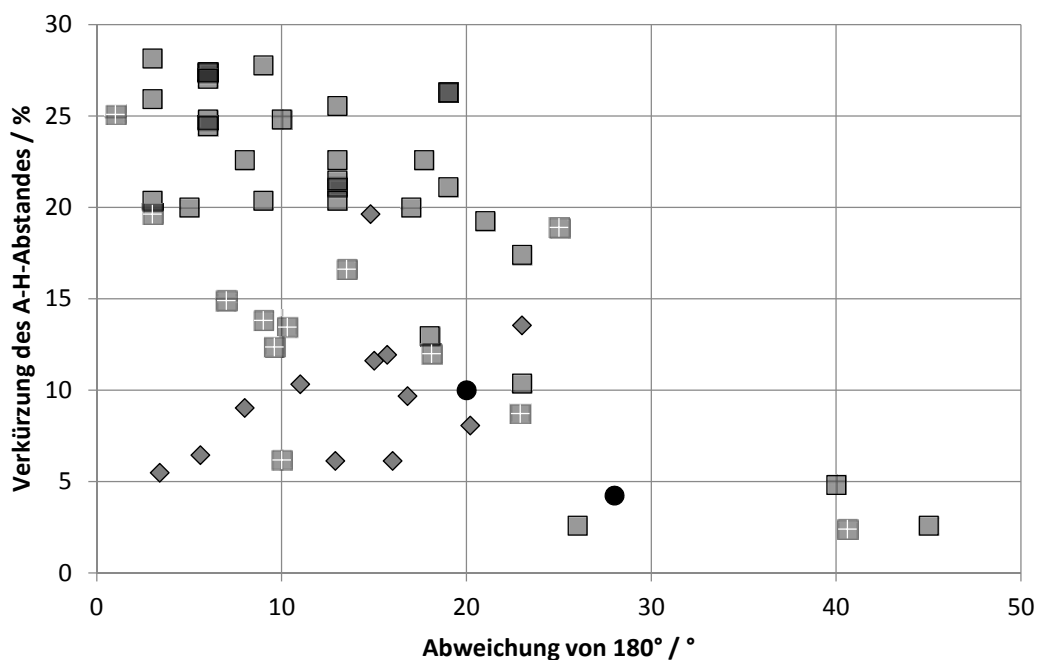


Abbildung 65. Auftragung der Verkürzung der H...A-Abstände gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien^[12,65] der einzelnen Atome über der Abweichung des $\angle DHA$ -Winkels von 180° . N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen sind als Quadrate dargestellt, N-H...Br-Wasserstoffbrückenbindungen als Rauten, N-H...I-Wasserstoffbrückenbindungen als Kreise und N-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen als Quadrat mit Stern. Der Fehler liegt typischerweise bei 0,7 % für die Abstandsverkürzung und bei 3° für die Winkelabweichung.

Wie zu erwarten, können die stärksten Wasserstoffbrückenbindungen für die N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden. Dies lässt sich auf die negative Ladung des Fluorids und der großen Härte nach dem HSAB-Konzept zurückführen. Die größte Verkürzung des H...F-Abstandes konnte für die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]\text{F}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$ (**4**) und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**) mit 28 bis 26 % bei einer Abweichung unter 10° beobachtet werden. Neben diesen besonders starken Wasserstoffbrückenbindungen existieren aber auch relativ schwache Bindungen. Die durchschnittliche Verkürzung des H...F-Abstandes ist in den vorgestellten Verbindungen 21 %. Wird im Folgenden das Halogenid geändert, nimmt die Stärke der beobachteten N-H...X-Wasserstoffbrückenbindungen ($X = \text{Br}$ oder I) ab. Grund hierfür ist die abnehmenden Härte (HSAB-Konzept) des Halogenids, des größer werdenden Ionenradius und der abnehmenden

Elektronegativität EN. So können für die N–H⋯Br-Wasserstoffbrückenbindungen eine maximale Verkürzung des H⋯Br-Abstandes von 12 % (Abweichung von 180°: sechs Grad) in der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ (**8**) beobachtet werden. Die durchschnittliche Verkürzung des H⋯Br-Abstandes ist nur noch acht Prozent und für den H⋯I-Abstand um noch ein Prozent erniedrigt. In der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{I}$ (**2**) beobachtet man die stärkste N–H⋯I-Wasserstoffbrückenbindung nur mit einer Verkürzung von 10 % bei 20° Abweichung.

Die N–H⋯N-Wasserstoffbrückenbindungen können für die berichteten Münzmetallamminverbindungen zum großen Teil zwischen N–H⋯F- und N–H⋯Br-Wasserstoffbrückenbindungen eingeordnet werden. Die größte Verkürzung mit 25 % (1° Abweichung) kann in der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]\text{F}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$ (**4**) beobachtet werden. Mit einer durchschnittlichen Verkürzung von 14 % ist dieser Typ von Wechselwirkung um einiges stärker als die N–H⋯Br- oder N–H⋯I-Wasserstoffbrückenbindungen.

3.6 Zusammenfassung der Münzmetallchemie in flüssigem Ammoniak

Ein Vergleich aller vorgestellten Münzmetall-Verbindungen zeigt für die Cu^+ -Kationen eine drei- oder zweifache Koordination und für die Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ (**3**) eine vierfache Koordination des einwertigen Kupferatoms. Der Cu–N-Abstand ist für diese drei Koordinationen recht unterschiedlich. Wie zu erwarten, beobachtet man den kürzesten Cu–N-Abstand in den Substanzen mit Diammin-Einheiten ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**) und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]\text{F}_4$ (**4**)) mit durchschnittlich 1,9 Å und den längsten Abstand für die Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})]$ (**3**) mit 2,1 Å. Der Cu–N-Abstand der Triamminverbindungen ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**1**) oder I (**2**)) und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]\text{F}_4$ (**4**)) liegt mit durchschnittlich 2,0 Å zwischen den beiden anderen. Für die zweiwertigen Kupferkationen ist sowohl eine verzerrt oktaedrische als auch eine trigonal-bipyramidale Koordination des Metallatoms zu beobachten. Bei der sechsfachen Koordination muss für den Cu–N-Abstand, auf Grund der Jahn-Teller-Verzerrung, zwischen axialen und äquatorialen Liganden unterschieden werden. Die axialen Cu–N-Abstände werden mit einem durchschnittlicher Abstand von 2,5 Å beobachtet und die äquatorialen Liganden mit 2,0 Å. Der Cu–N-Abstand in der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2$ (**6**) ist identisch mit den für äquatorialen Liganden (sechsfachen Koordination) und mit einer dreifachen Koordination der Cu^+ -Kationen. Der M–N-Abstand im Diamminkomplex des höheren homologen Silber ist auf Grund des größeren Ionenradius um 0,2 Å (2,1 Å) verlängert. In dieser Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OAc})$ (**9**) können, genauso wie im $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Kation der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]\text{F}_4$ (**4**), d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen beobachtet werden.

Durch die Änderung der Reaktionsbedingungen (Temperatur) für die Komproportionierungsreaktion konnte mit der Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**) ein erstes ligandenstabilisiertes CuF synthetisiert werden. Durch eine Zersetzung konnte nicht das gewünschte Produkt erhalten werden, jedoch sollte in einer analogen Synthese der Diamminkomplex des höheren homologen Gold hergestellt werden können. Auch hier ist das einwertige Goldfluorid in fester Phase unbekannt.

4 Chemie der Actinoiden in flüssigem Ammoniak

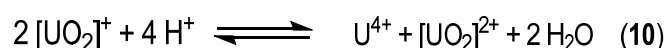
4.1 Untersuchung der Löslichkeit von Uranylverbindungen in flüssigem Ammoniak und der Ausbildung von sauerstoffverbrückten Netzwerken

4.1.1 Einleitung

Die Chemie des Urans in wässriger Lösung wird durch das hexavalente Uranylkation $[\text{UO}_2]^{2+}$ dominiert. Die bekanntesten, aus wässriger Lösung erhaltbare Verbindungen sind die Uranyl(VI)-nitrate und Uranyl(VI)-halogenide.^[121,122] Die Darstellung von Uranylchlorid UO_2Cl_2 erfolgte erstmals im Jahre 1842 durch die Reaktion von Urandioxid mit trockenem Chlor.^[123] Über die Synthese von Uranylfluorid UO_2F_2 berichtete erstmals *Berzelius* im Jahre 1842,^[124] und die ersten Kristallstrukturdaten wurden von *Zachariasen* veröffentlicht.^[125] Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Uranylverbindungen sind in Bezug auf ihre mögliche Verwendung als Brennstoff für Kernreaktoren intensiv erforscht worden.^[126] Die Reaktion von Uranyl(VI)-Verbindungen mit Ammoniak wurden im Gegensatz dazu nur von wenigen Gruppen untersucht,^[48,127–129] wobei nicht alle Experimente vergleichbare Ergebnisse hervorbrachten. Von den ersten Ammoniakaten beziehungsweise Ammin-Komplexen von UO_2Cl_2 berichtet *Peters*, der bei der Reaktion von $\text{NH}_3(\text{g})$ mit UO_2Cl_2 eine Veränderung der Farbe von gelb nach orange beobachtete. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde durch Verwendung eines Tensi-Eudiometers^[90] zu $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_2$ bestimmt.^[48] *Spacu* setzte zum ersten Mal UO_2Cl_2 mit flüssigem NH_3 um und konnte auf diesem Wege verschiedene neue Verbindungen mit der Zusammensetzung $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot x \text{NH}_3$ ($x = 1, 4$ und 5) synthetisieren.^[127] Weitere Untersuchungen wurden von *von Unruh* durchgeführt, der durch das Einwirken von Ammoniak auf ätherische Lösungen unterschiedliche Uranyl(VI)-Verbindungen $\text{UO}_2(\text{NH}_3)_2\text{X}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$ und Br) erhielt. Auch synthetisierte er Verbindungen mit der Zusammensetzung UO_2X ($\text{X} = (\text{OAc})_2, \text{F}_2$ und SO_4) und beschrieb diese als gelbliche Feststoffe.^[128] Durch weitere

Versuche mit UO_2Cl_2 oder UO_2F_2 und $\text{NH}_3(\text{g})$ konnte er die Verbindungen $\text{UO}_2(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_2$ ($x = 2 - 4$) und $\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_x$ ($x = 2 - 4$) beobachten.

Die wässrige Chemie der Uranverbindungen wird durch die hohe Oxophilie des Uranatoms des hexavalenten Uranylkatons $[\text{UO}_2]^{2+}$ dominiert.^[122] Ein pentavalentes Uranylkaton ist zwar bekannt, aber im wässrigen Systemen nicht stabil. Analog zu einwertigen Kupferverbindungen erfolgt auch bei pentavalenten Uranylkatonen eine Disproportionierung in ein hexavalentes Uranylkaton und eine vierwertige Uranspezies (Gl. 10).

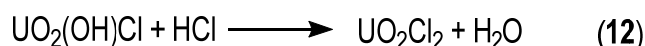


Kraus und Mitarbeiter konnten zeigen, dass unter sehr eingeschränkten Voraussetzungen ($\text{pH} = 2 - 4$) von einer gewissen Stabilität gesprochen werden kann.^[130] Unter diesen Bedingungen ist die Disproportionierung von $[\text{UO}_2]^+$ fast unerheblich gering. In nicht-wässrigen Lösungsmitteln wurden Arbeiten von mehreren Gruppen zur Ein-Elektronenreduktion von $[\text{UO}_2]^{2+}$ zu $[\text{UO}_2]^+$ durchgeführt,^[131] wobei die Stabilität des Uranylkatons mit Uran in der Oxidationsstufe +5 noch nicht untersucht wurde.

Pentavalente, mehrkernige Uranylkomplexe in organischen Lösungsmitteln sind dagegen sehr gut in der Literatur beschrieben,^[132] wie zum Beispiel die Verbindung $[\text{UO}_2(\text{OPPh}_3)_4](\text{OTf})_n$ ($n = 1, 2$).^[133] Desweiteren konnten sowohl in Pyridin durch die Reaktion von $[\text{UO}_2\text{I}_2(\text{THF})_3]$ mit KC_5R_5 ($R = \text{H}, \text{Me}$) oder $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8$ ^[134] fünfwertige Uranylkomplexe isoliert werden, genauso wie in Diethylether durch die Reaktion von $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3]$ mit $\text{Li}(\text{Ar}_2\text{nacnac})$.^[135]

4.1.2 Modifizierte Synthese von wasserfreiem Uranylchlorid UO_2Cl_2

Als Edukt für Untersuchungen in wasserfreiem Ammoniak wurde unter anderem auch das Uranylchlorid UO_2Cl_2 eingesetzt. Da es sich bei diesem um eine sehr hygroskopische Substanz handelt,^[11,122] ist eine Darstellung aus wässriger Lösung nur mit großem Aufwand möglich. Die Darstellung von $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ erfolgt aus der wiederholten Umsetzung von Uranylнитrat $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ oder Uranylcarbonat $\text{UO}_2(\text{CO}_3) \cdot x \text{H}_2\text{O}$ mit Salzsäure. Zur Synthese des Anhydrids wird über das so dargestellte $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ eine Mischung aus getrocknetem $\text{HCl}(\text{g})$ und $\text{Cl}_2(\text{g})$ übergeleitet (Gl. 11 und Gl. 12).^[136] Hierbei zersetzt sich das Uranylchloridhydrat erst in ein Hydroxychlorid und wird dann mit HCl vollständig entwässert. Die Beimischung von elementarem Chlor verhindert eine Zersetzung des entstandenen Uranylchlorids zu UO_2 und Cl_2 (Gl. 14).



Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von wasserfreiem Uranylchlorid stellt die Umsetzung von Urantetrachlorid mit elementarem Sauerstoff (Gl. 13) dar,^[137] wobei die Synthesetemperatur nie über $450 \text{ }^\circ\text{C}$ steigen darf, da sich da Produkt sonst zersetzen würde (Gl. 14).



Um die aufwändige Trocknung des Uranylchlorids und auch die direkte Oxidation von UCl_4 zu umgehen, wurde in Anlehnung an den chemischen Transport/Darstellung von UCl_4 ^[138], eine Synthese über chemischen Transport mit AlCl_3 untersucht.^[139] Hierfür sind Urantrioxid mit Aluminiumchlorid in einer Kieselgasampulle umgesetzt worden (Gl. 15).



Die Reaktion erfolgte bei einer Temperatur von $350 \text{ }^\circ\text{C}$, wobei in der Ampulle ein Temperaturgefälle von $140 \text{ }^\circ\text{C}$ vorlag. Die Seite der Ampulle mit der Edukt-Mischung wurde in

der heißen Zone platziert. Nach dem Abkühlen und Entnehmen der Ampulle aus dem Ofen konnten optisch drei separierte Phasen beobachtet werden. Neben einem farblosen Feststoff, konnte ein gelber Feststoff und ein grüner Feststoff isoliert werden, wie in Abbildung 66 gezeigt. Die Identifizierung der Phasen erfolgte mittels Pulverdiffraktometrie, wobei es sich bei dem farblosen Feststoff um AlOCl , bei dem grünen Feststoff um UO_2Cl_2 und bei dem gelben Feststoff um UO_2Cl_2 handelt. Alle drei Phasen lagen separiert und phasenrein vor.

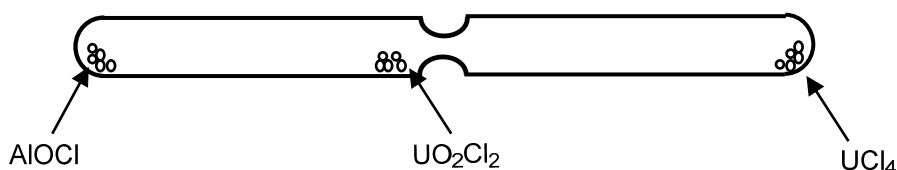


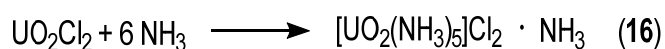
Abbildung 66. Schematischer Aufbau einer Transportampulle aus Kieselglas, mit einer Länge von 16 cm und einem Durchmesser von 1,8 cm. Die Positionen der Produkte nach einer Reaktion von UO_3 mit AlCl_3 sind eingezeichnet.

Für diese Synthese des UO_2Cl_2 werden in einem Handschuhkasten 263 mg (0,92 mmol, 1 eq) UO_3 und 266 mg (1,99 mmol, 2,16 eq) farbloses AlCl_3 fein gemörsert, in eine Transportampulle (Kieselglas, Wandstärke 1 mm, Durchmesser 1,8 cm, Länge 16 cm) eingefüllt und unter Fein-Vakuum abgeschmolzen. Die Ampulle wird in einem Rohrofen (Widerstandsheizung) so platziert, dass die Kammer mit der Eduktmischung in der Mitte des Ofens zum Liegen kommt. Für die Endtemperatur ergibt sich damit ein Temperaturgefälle von 140 °C über die gesamte Länge der Ampulle. Der Ofen wird mit einer Rate von 0,5 °C·min⁻¹ auf 350 °C aufgeheizt und für neun Tage bei dieser Temperatur gehalten. Die Abkühlrate beträgt ebenfalls 0,5 °C.

4.1.3 Darstellung und Charakterisierung von Pentamindioxidouran(VI)-chlorid-Ammoniak (1/1) $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (10)

4.1.3.1 Darstellung von $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (10)

In ein Reaktionsrohr wurden 100 mg (0,29 mmol) UO_2Cl_2 unter Schutzgasatmosphäre eingefüllt. Nach dem Kühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde auf den gelben Feststoff 10 mL Ammoniak aufkondensiert. Dies führte zur Bildung einer klaren, gelben Lösung und eines Rückstandes. Diese Lösung wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ vier Monate bis zur Bildung grüner Kristalle aufbewahrt.



4.1.3.2 Kristallographische Charakterisierung von Verbindung 10

Die Strukturlösung erfolgte mittels Direkter Methoden in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63). Die Strukturlösung wurde gegen F^2 verfeinert. Weitere kristallographische Daten können aus Tabelle 31 entnommen werden. Alle Atompositionen wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome isotrop. Der Abstand des Wasserstoffatoms H(3B) zum Stickstoffatom N(3) wurde auf $0,9\text{ \AA}$ festgelegt. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich in Tabelle 107 und Tabelle 108 im Abschnitt 9.

Tabelle 31. Kristallographische Daten der Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**10**).

	$[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$
Summenformel	$\text{UCl}_2\text{O}_2\text{N}_6\text{H}_{18}$
Farbe und Habitus	grüne Blöcke
Formelmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	443,13
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>Cmcm</i> (63)
<i>a</i> / Å	12,7865(2)
<i>b</i> / Å	10,5106(2)
<i>c</i> / Å	8,7089(2)
<i>V</i> / Å ³	1170,45(4)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	2,52
λ / Å	0,71073
<i>T</i> / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm^{-1}	14,3
<i>R</i> _{int}	0,040
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,017; 0,022
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,037; 0,037
<i>S</i> (alle Daten)	1,03
Daten; Parameter; Restraints	1841; 54; 1
$\Delta\rho_{\text{max}}$; $\Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	3,12; -1,71

Das Uranatom U(1) und die Sauerstoffatome O(1) und O(1)#1 besetzen die 4*c*- und 8*f*-Lage und bilden zusammen ein Uranyl(VI)-Kation. Dieses wird koordiniert von den Stickstoffatomen N(1), N(2) (8*g*) und N(3) (4*c*) und den symmetrieäquivalenten Stickstoffatomen N(1)#1 und N(2)#1. Das Polyeder kann als pentagonale Bipyramide beschrieben werden (Abbildung 67). Die Amminliganden bilden dabei die äquatoriale Ebene der Bipyramide und die Sauerstoffatome die Spitzen. Das Stickstoffatom N(4) des Kristallammoniaks besetzt die kristallographische Lage 4*c* und das Chloratom besetzt die 8*c*-Lage.

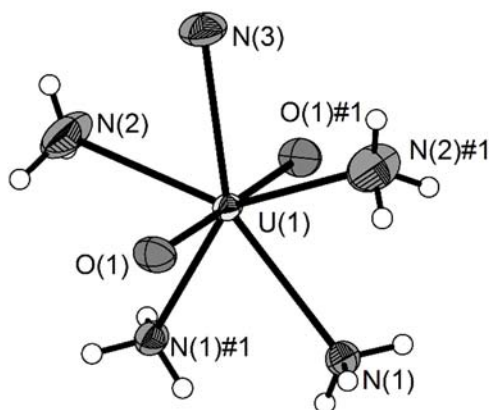


Abbildung 67. Das $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Kation der Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**10**). Die räumliche Anordnung des Kations kann am besten als pentagonale Bipyramide, mit den Ammin-Liganden in der äquatorialen Ebene beschrieben werden. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+1, y, z+1/2$.

Der U–O-Abstand beträgt im fast linearen Uranyl(VI)-Kation ($\angle\text{O–U–O} = 179,0(1)^\circ$) 1,768(3) Å und stimmt gut mit den Abständen überein, die beispielsweise für die Uranyl-nitratsalze einiger Alkalimetalle $M[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ und Rb) mit 1,746 bis 1,795 Å bekannt sind.^[140–143] Der Abstand der Stickstoffatome zum Uranatom liegt im Bereich von 2,506(1) bis 2,551(3) Å. Weitere Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 32 aufgelistet.

Die N–U–N-Winkel weichen mit $\pm 2^\circ$ nur gering von einem idealen 72° Winkel ab, und die O–U–N-Winkel entsprechen fast einem zu erwartenden 90° Winkel mit unter einem Grad Abweichung. Wegen des Fehlens von Strukturdaten für Ammin-Komplexe von Uranylverbindungen, wird im Folgenden der U–N-Abstand mit Liganden wie Thiocyanat oder Acetonitril verglichen, die ebenfalls eine U–N-Bindung aufweisen. Für die Verbindung $\text{Cs}_3[\text{UO}_2(\text{SCN})_5]$ wurde ein U–N-Abstand von 2,45 Å berichtet, der auf Grund der Coulomb-Wechselwirkungen geringer ist, als bei Verbindung **10**.^[144] In der Verbindung $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{OH}_2)(\text{MeCN})_2 \cdot 2 \text{MeCN}$ konnte ein vergleichbarer U–N-Abstand im Bereich von 2,56(2) bis 2,50(2) Å beobachtet werden.^[145] Im Kation $[\text{UO}_2(\text{MeCN})_5]^{2+}$ wurde durch Car-Parrinello-Berechnungen ein vergleichbarer U–N-Abstand von 2,55(1) Å ermittelt.^[146]

Tabelle 32. Atomabstände und Winkel der Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$.

	Atomabstand / Å		Winkel / °
U(1)–O(1)	1,768(2)	O(1)–U(1)–O(1)#1	179,0(1)
U(1)–N(1)	2,505(2)	O(1)–U(1)–N(1)	90,43(5)
U(1)–N(2)	2,551(3)	O(1)–U(1)–N(2)	89,84(2)
U(1)–N(3)	2,516(3)	O(1)–U(1)–N(3)	89,47(6)
U(1)—Cl	4,955(3)	N(1)#1–U(1)–N(1)	74,31(10)
		N(2)#1–U(1)–N(1)	70,78(9)
		N(3)–U(1)–N(2)#1	72,09(7)
		N(1)#1–U(1)–N(2)	70,78(9)
		N(2)–U(1)–N(3)	72,09(7)

Der Abstand der Chloratome zum Uranatom ist mit 4,955(3) Å um mehr als 2 Å größer als im Edukt UO_2Cl_2 (U–Cl: 2,75(1) Å)^[147,148]. Dieser Abstand spricht gegen eine Uran-Chlorid-Bindung. Beide Chloridanionen werden je von zwei Molekülen Kristallammoniak und acht Amminliganden (vier eigenständigen $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Einheiten) über Wasserstoffbrückenbindungen koordiniert, wobei N··Cl-Abstände von 3,134(4) bis 3,528(3) Å (Tabelle 33) vorliegen. Die Verbindung bildet wohl schwache N–H··Cl-Wasserstoffbrücken aus, da die Verkürzung des H··Cl-Abstandes lediglich 8 und 13 % bei einer Abweichung von 11 und 20° von idealen 180° beträgt. Da eine Bestimmung der Wasserstoffatompositionen für die Stickstoffatome N(3) und N(4) nicht möglich war (spezielle Lage mit $m2m$ -Symmetrie), wird im Weiteren auf eine Diskussion über die Stärke dieser Wasserstoffbrückenbindungen verzichtet.

Tabelle 33. Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**10**), der Verkürzung des $\text{H}\cdots\text{A}$ -Abstandes gegenüber der Summe der van-der-Waals Radien^[12,65] und der Abweichung des $\angle\text{DHA}$ -Winkels von 180° mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung von äquivalenter Atome: #3 $-x+1, -y, -z+2$; #4 $x+3/2, -y+1/2, z$; #5 $x-1/2, y-1/2, z$.

Atome	$D\text{—H}$ / Å	$\text{H}\cdots\text{A}$ / Å	$D\cdots\text{A}$ / Å	$\angle\text{DHA}$ / °	Verkürzung / %	Abweichung von 180°
$\text{N}(1)\text{—H}(1\text{A})\cdots\text{N}(4)\#3$	0,78(5)	2,36(5)	3,134(4)	178(4)	14,18	2
$\text{N}(1)\text{—H}(1\text{B})\cdots\text{Cl}(1)\#4$	0,84(3)	2,55(3)	3,3533(17)	160(3)	13,56	20
$\text{N}(2)\text{—H}(2\text{A})\cdots\text{Cl}(1)\#5$	0,85(5)	2,69(5)	3,528(3)	169(4)	8,81	11
$\text{N}(3)\text{—H}(3\text{A})\cdots\text{Cl}(1)$			3,4585(13)	154(9)		

Die Elementarzelle (Abbildung 68) zeigt die Anordnung der Chloridanionen und der $[\text{UO}_2]^{2+}$ -Kationen in Strängen parallel zu der kristallographischen c -Achse.

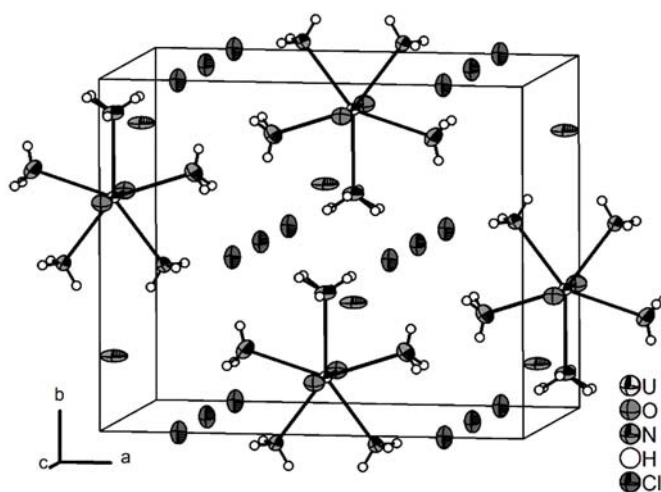


Abbildung 68. Elementarzelle der Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**10**). Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K abgebildet und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

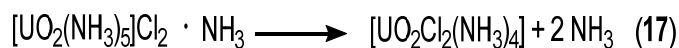
4.1.4 Darstellung und Charakterisierung von Triamindioxidouran(VI)-chlorid, $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_3]$ (11)

Wird das flüssige Ammoniak aus dem Reaktionsansatz von Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (10) entfernt und dieser auf Zimmertemperatur erwärmt, so entsteht ein dunkelgrüner Feststoff (Verbindung 11). Dieser wurde mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie, Infrarotspektroskopie und Thermogravimetrie untersucht.

Der erhaltenen Feststoff wurde unter Schutzgas in einem Mörser mit Diamantpulver zerkleinert und in eine Lindemann-Kapillare eingefüllt. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm zeigt neben einem amorphen Feststoff nur die Reflexe des Diamantpulvers. Ein Vergleich mit einem aus Einkristallstrukturdaten der Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (10) erzeugten Diffraktogramm war damit nicht möglich.

4.1.4.1 Thermogravimetrie und Massenspektrometrie

Die thermische Zersetzung von Verbindung 11 zeigt zwei Abbaustufen (Abbildung 69). Eine erste Abbaustufe im Temperaturbereich von 70 bis 190 °C mit einem Gewichtsverlust von 6,5 % und eine weitere Abbaustufe im Temperaturbereich von 190 bis 330 °C mit einem Gewichtsverlust von 2,9 %. Rechnerisch ergibt sich für den Verlust von einem Mol Ammoniak eine Gewichtsreduktion von 3,8 %. Somit kann der ersten Abbaustufe ein Verlust von zwei Molekülen Ammoniak zugeordnet werden (Gl.17) und der zweiten Abbaustufe eine Abgabe von einem weiteren Molekül Ammoniak (Gl.18).



Die Untersuchung der gasförmigen Zersetzungsprodukte zeigt, dass in beiden Abbaustufen Ammoniak detektiert werden konnte. In der ersten Stufe können zwei Signale im entsprechenden Massekanal ($m/z = 17$) beobachtet werden und in der zweiten Stufe ein Signal.

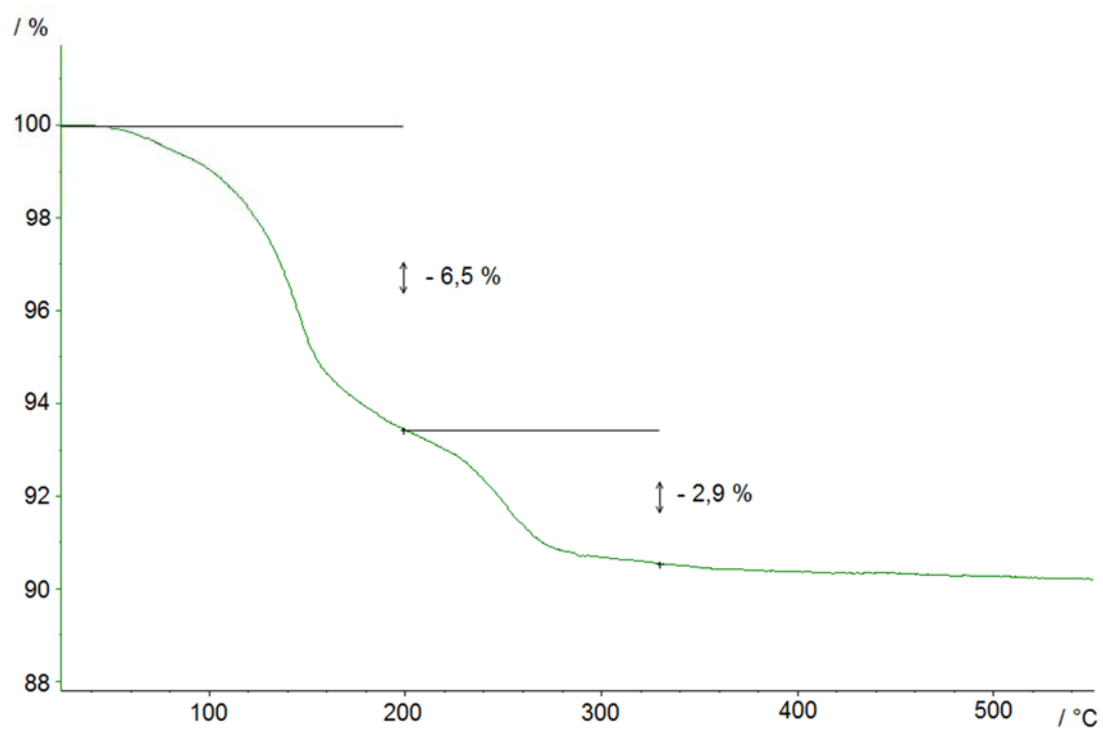


Abbildung 69. Thermogramm der Zersetzung von Verbindung $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_3]$ (11) von Zimmertemperatur bis 500 °C mit zwei Abbaustufen im Bereich von 70 bis 190 °C und 190 bis 330 °C.

4.1.4.2 Infrarotspektroskopie

Neben der Thermogravimetrie erfolgte eine weitere Charakterisierung von Verbindung **11** durch Infrarotspektroskopie. Eine Auflistung der Schwingungsbanden kann aus Tabelle 34 entnommen werden. Die Durchführung der Infrarotspektroskopie erfolgte unter der Verwendung von KBr-Presslingen,^[32] die unter Schutzgasatmosphäre hergestellt wurden. Das Infrarot-Spektrum ist in Abbildung 70 gezeigt.

Tabelle 34. Schwingungsbanden der Verbindung $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_3]$ im Vergleich mit den Banden der Verbindungen $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$,^[75] $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]$ ^[149] und UO_2Cl_2 .^[150] Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

$\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_3$	Zuordnung	$\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$	$[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]$	UO_2Cl_2
3324	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	3353	3125	
3156	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	3210		
3046	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$			
1601	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1603	1596	
1405				
1202	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	1170	1339	
942	$\nu_{\text{as}}(\text{OUO})$			930
891	$\nu_{\text{s}}(\text{OUO})$			860
668	$\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$	660	818	

Typischerweise sind die Schwingungsbanden für Komplexe der Form $M\text{-NH}_3$ im FT-IR-Spektrum im Bereich von $3400\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$), $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$) $1370\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$) und $950\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ ($\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$) zu beobachten.^[75] Diese können eindeutig den entsprechenden Banden in Verbindung $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_3]$ (**11**) zugeordnet werden. Die Schwingungsbande bei 3324 cm^{-1} entspricht einer antisymmetrischen Streckschwingung, die Schwingungsbanden bei 3156 und 3046 cm^{-1} der symmetrischen Streckschwingung, die Banden bei 1601 und 1202 cm^{-1} der antisymmetrischen und symmetrischen Deformationsschwingung. Die Bande bei 668 cm^{-1} entspricht einer Schaukelschwingung $\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$.

Die Valenzschwingungen sind gegenüber $\text{NH}_3(\text{l})$ ^[75,77] zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben und deuten damit auf eine Metall-Ligand-Bindung hin. Die symmetrische Deformationsschwingung ist dagegen zu höheren Wellenzahlen hin verschoben und weist somit auch auf eine Metall-Ligand-Bindung hin. Im Vergleich zu den Verbindungen $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ ^[75] und $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]$ ^[149] stimmt die Zuordnung der Schwingungsbanden gut überein. Die Banden bei 942 und 891 cm^{-1} können, analog zur Literatur, den für das Uranylkation typischen U–O-Streckschwingungen zugeordnet werden.^[75,150–152]

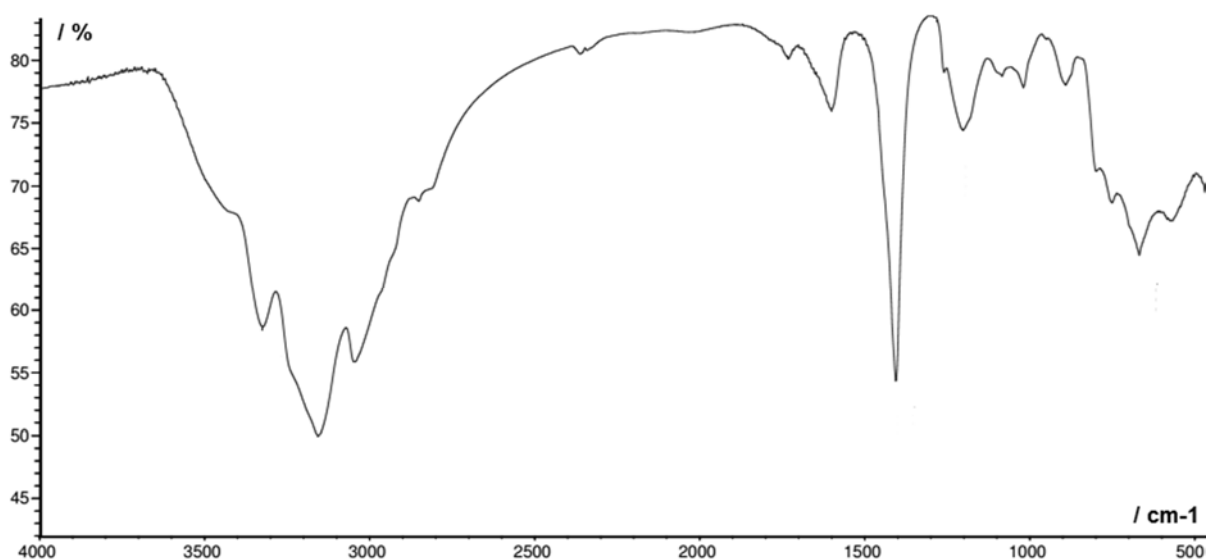


Abbildung 70. Infrarotspektrum der Verbindung $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_3]$ (11).

4.1.5 Darstellung und Charakterisierung von Triammindifluoridodioxidouran(VI)-Ammoniak (2/2) $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (12)

4.1.5.1 Darstellung von $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (12)

In ein Reaktionsrohr wurden 250 mg (0,81 mmol) UO_2F_2 unter Schutzgas eingewogen und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 10 mL Ammoniak auf den Feststoff aufkondensiert. Dies führte zu einer klaren, gelben Lösung und einem zitronengelben Rückstand. Bis zur Bildung von schwefelgelben Kristallen wurde der Ansatz bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert.

Die Reaktion sollte analog zu Gleichung **19** verlaufen.



4.1.5.2 Kristallographische Charakterisierung von Verbindung 12

Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung Direkter Methoden in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (weitere kristallographische Daten können der Tabelle 35 entnommen werden). Diese Strukturlösung wurde gegen F^2 verfeinert. Alle Atompositionen wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt. Die Nichtwasserstoffatome sind anisotrop verfeinert worden, die Wasserstoffatome isotrop. Der Abstand des Wasserstoffatoms H(2A) zum Stickstoffatom N(2) und der Abstand des Wasserstoffatoms H(5C) zum Stickstoffatom N(5) wurden mit 0,9 Å festgelegt. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter können aus Tabelle 109 und Tabelle 110 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 35. Kristallographische Daten der Verbindung $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (**12**).

	$[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$
Summenformel	$\text{U}_2\text{F}_4\text{O}_4\text{N}_8\text{H}_{24}$
Farbe und Habitus	gelbe Plättchen
Formelmass / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	752,33
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pnma</i> (14)
<i>a</i> / Å	20,8451(5)
<i>b</i> / Å	9,1267(2)
<i>c</i> / Å	8,3371(2)
<i>V</i> / Å ³	1586,11(4)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	3,15
λ / Å	0,71073
<i>T</i> / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm^{-1}	20,45
<i>R</i> _{int}	0,049
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,026; 0,048
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,049; 0,051
<i>S</i> (alle Daten)	0,92
Daten; Parameter; Restraints	4798; 147; 2
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	3,94; -2,73

Die beiden symmetrieunabhängigen Uranatome U(1) und U(2) besetzen beide die 4c-Lage und bilden mit den Sauerstoffatomen O(1), O(2) und O(3) zwei zueinander unabhängige Uranyl(VI)-Kationen. Die Sauerstoffatome besetzen hierbei zwei unterschiedliche kristallographische Lagen, O(1) die 8*d*- und die beiden Atome O(2) und O(3) die 4c-Lage. Der U–O-Abstand (1,770(3) bis 1,784(2) Å) ist fast identisch wie in $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**10**) (1,768(1) Å). Eine ausführliche Aufstellung der interatomaren Abstände sind in Tabelle 36 gezeigt. Beide $[\text{UO}_2\text{F}_3(\text{NH}_3)_3]$ -Einheiten sollten sich chemisch gleich verhalten, sind aber kristallographisch unterscheidbar, da von den einzelnen Atomen unterschiedliche *Wyckoff*-Lagen besetzt werden.

Tabelle 36. Atomabstände und Winkel der Verbindung $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (**12**).

Atomabstand / Å		Winkel / °	
U(1)–O(1)	1,768(2)	O(1)–U(1)–O(1)#1	177,86(14)
U(1)–N(1)	2,506(2)	O(1)–U(1)–N(1)	88,97(7)
U(1)–N(2)	2,551(3)	O(1)–U(1)–N(2)	90,98(7)
U(1)–N(3)	2,514(3)	F(2)–U(1)–N(2)	70,76(12)
U(1)–F(1)	2,241(2)	F(1)–U(1)–N(2)	74,02(11)
U(1)–F(2)	2,220(2)	F(1)–U(1)–N(3)	75,63(12)
		F(2)–U(1)–N(1)	69,80(11)
		N(3)–U(1)–N(1)	69,79(13)
U(2)–O(2)	1,772(3)	O(3)–U(2)–O(2)	179,44(15)
U(2)–O(3)	1,770(3)	O(3)–U(2)–N(4)	86,37(14)
U(2)–N(4)	2,567(4)	O(3)–U(2)–N(5)	89,76(11)
U(2)–N(5)	2,567(3)	O(2)–U(2)–F(3)	92,19(6)
U(2)–F(3)	2,217(2)	N(5)–U(2)–N(5)#1	69,97(13)
		F(3)–U(2)–N(4)	72,61(5)
		F(3)–U(2)–N(4)	72,63(8)

Durch die Koordination von je drei Stickstoffatomen und je zwei Fluoratomen pro Uranatom ergibt sich die Koordinationszahl sieben am Metallatom. Die Liganden sind in der äquatorialen Ebene so angeordnet, dass nie zwei Fluoratome nebeneinander (analog zu einem *trans*-Isomeren) an das Uranatom koordinieren und somit der Abstand zwischen beiden Fluoratomen maximal wird. Würden beide Fluoratome nebeneinander an das Uranatom koordinieren, sollte sich entweder der F–U–F-Winkel durch die Coulombabstoßung aufweiten, oder eine Anordnung der Ligand analog zu einem *mer*-Isomer erfolgen. Wie bei der Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**10**) kann das Strukturmotiv auch hier als pentagonale Bipyramide bezeichnet werden (Abbildung 71). Die Stickstoffatome N(1), N(2) und N(3) besetzen die 4c-Lage und der U–N-Abstand liegt in einem Bereich von 2,506(2) bis 2,514(3) Å. An das Uranatom U(2) koordinieren die Stickstoffatome N(4) und N(5) mit einem Abstand von 2,567(3) Å, wobei das N(4) die 4c- und das N(5) die 8d-Lage besetzen.

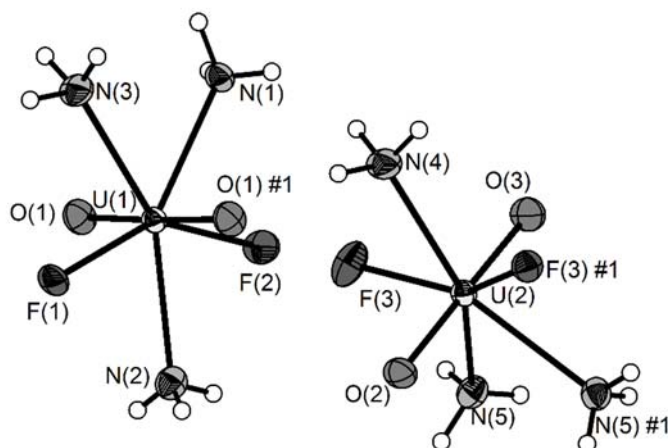


Abbildung 71. Darstellung der beiden symmetrieunabhängigen $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$ -Moleküle von Verbindung **12**. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x, y-1/2, z$.

Der Abstand der Fluoratome F(1), F(2) (beide 4c) und F(3) (8d) zum jeweiligen Uranatom liegt in einem Bereich von 2,217(2) bis 2,241(2) Å und ist somit um etwa 0,3 Å verkürzt im Vergleich zum U–F-Abstand in reinem UO_2F_2 (U–F = 2,50 Å), wo das Uranatom von sechs Fluoratomen koordiniert wird.^[125,153]

In den Verbindungen $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ (U–F: 2,188(4) Å) wurde ein vergleichbarer Abstand für eine quadratisch-antiprismatische Koordination des vierwertigen Uranatoms beobachtet. Im $[\text{UF}_7(\text{NH}_3)]^{3-}$ -Kation (zweifach überkapptes trigonales Antiprisma) wurde ein U–F-Abstand im Bereich von 2,200(2) bis 2,697(3) Å berichtet. Die Fluoratome, die auf den Ecken des Prismas sitzen, haben damit einen sehr ähnlichen U–F-Abstand (2,200(2) – 2,337(2) Å).^[149]

Die $[\text{U}(1)\text{O}_2]^{2+}$ -Einheiten sind parallel zur kristallographischen b -Achse, die Uranyl(VI)-Einheit mit dem Uranatom U(2) parallel zur ac -Ebene angeordnet (Abbildung 72).

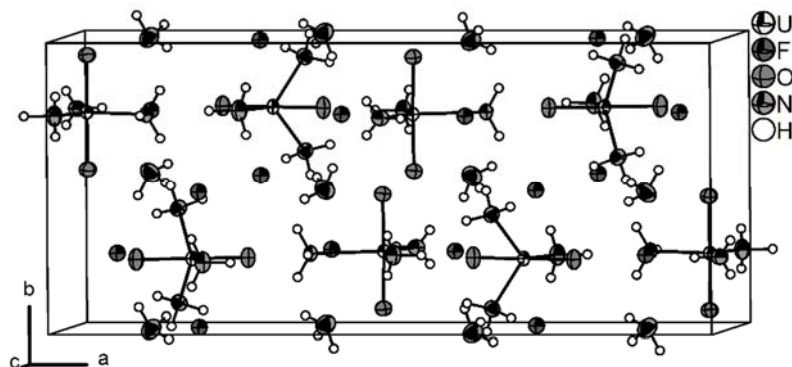


Abbildung 72. Elementarzelle der Verbindung **12**. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Auf Grund der kurzen N···F-, N···O- und N···N-Abstände mit 1,94(5) bis 2,81(4) Å muss davon ausgegangen werden, dass sich zwischen den $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$ -Molekülen Wasserstoffbrücken ausgebildet haben. Der D···A-Abstand in Verbindung **12** ist vergleichbar mit den Abständen, die für Verbindung wie $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]$ und $[\text{NH}_4]_3[\text{UF}_7(\text{NH}_3)] \cdot \text{NH}_3$ berichtet wurden.^[149] Über N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen sind benachbarte $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$ -Moleküle mit dem Uranatom U(1) untereinander verbunden, so dass sich eine eindimensional-unendliche Kette parallel zur *b*-Achse ausbildet (Abbildung 73). Im Gegensatz zur Verbindung **10** bilden die $[\text{UO}_2]^{2+}$ -Kationen hier N–H···O-Wasserstoffbrücken aus. Des Weiteren werden benachbarte $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$ -Moleküle über N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen verbrückt und bilden auf diesem Weg ein dreidimensionales Netzwerk. Über N–H···N-Wasserstoffbrücken wird der Kristallammoniak in dieses Netzwerk eingebunden.

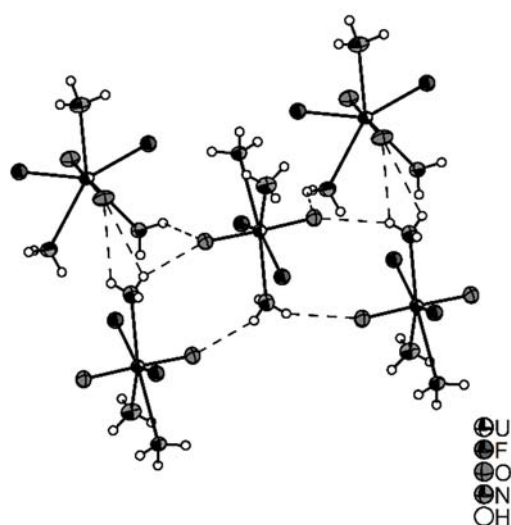


Abbildung 73. N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$ -Molekülen der Verbindung **12**. Gezeigt ist ein Ausschnitt aus der eindimensionalen unendlichen Kette entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius dargestellt.

Genauer betrachtet koordiniert ein $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$ -Molekül mit dem Uranatom U(1) über die schon erwähnten N–H···O-Wasserstoffbrücken vier benachbarte $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$ -Moleküle sowie die Amminliganden von fünf benachbarten $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$ -Molekülen (Abbildung 74). Die Koordinationssphäre wird durch die N–H···F-Wasserstoffbrücken ergänzt. Hierbei verbrückt das Fluoratom F(1) über N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen zwei Moleküle Kristallammoniak und zwei Amminliganden eines benachbarten $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$ -Moleküls und das Fluoratom F(2) je einen Amminliganden von drei benachbarten $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$ -Molekülen (Abbildung 75).

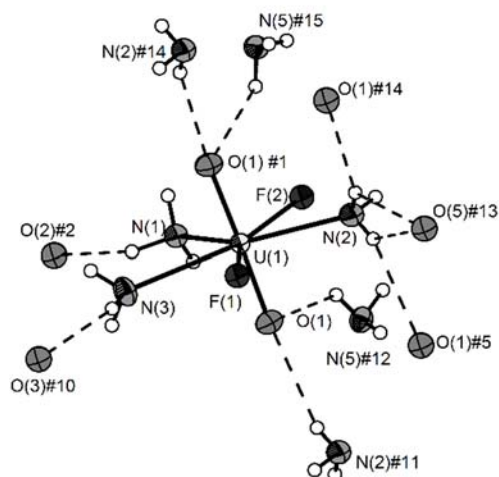


Abbildung 74. Koordinationssphäre der $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$ -Einheiten mit dem Uranatom U(1). Gezeigt sind nur die N-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen (durchbrochene Linien). Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt. Die H-Atome sind isotrop mit willkürlichem Radius abgebildet. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x, -y+1/2, z$; #2 $x, y, z+1$; #5 $-x+1, -y, -z$; #10 $x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$; #11 $-x+1, y-1/2, -z$; #12 $-x+1/2, z+1/2$; #13 $x+1/2, -y+1/2, -z-1/2$; #14 $-x+1, y+1/2, -z$; #15 $-x+1/2, y+1/2, z+1/2$.

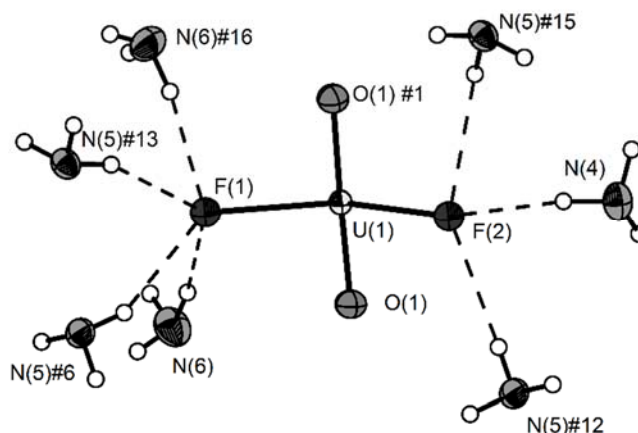


Abbildung 75. Koordinationssphäre der $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$ -Einheiten mit dem Uranatom U(1). Gezeigt sind nur die N–H...F-Wasserstoffbrückenbindungen (durchbrochene Linien). Auf die Abbildung der Amminliganden wurde für eine bessere Übersicht verzichtet. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt. Die H-Atome sind isotrop mit willkürlichem Radius abgebildet. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x, -y+1/2, z$; #6 $x+1/2, y, -z-1/2$; #12 $-x+1/2, z+1/2$; #13 $x+1/2, -y+1/2, -z-1/2$; #15 $-x+1/2, y+1/2, z+1/2$; #16 $x, -y+1/2, z$.

Die größte Verkürzung des H...F-Abstandes kann für den Abstand H(5B)...F(3)#8 mit 21 % und 7° Abweichung berechnet werden und stellt so eine mittelstarke Wechselwirkung dar, mit einem N...F-Abstand von 3,008(3) Å. Im Vergleich zu den Verbindungen NH_4F (N...F: 2,69 Å) oder NH_4HF_2 (N...F: 2,80(3) Å),^[120] die beide sehr starke N–H...F-Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, ist der N...F-Abstand der Verbindung **12** mit 0,2 und 0,3 Å länger. Für die restlichen N–H...F-Wasserstoffbrückenbindungen können Verkürzungen von 8 bis 27 % berechnet werden, wobei die durchschnittliche Abweichung bei 21° liegt und damit sehr groß ist. Mit einem N...F-Abstand von 2,799(4) bis 3,203(3) Å sind diese Abstände länger als im $[\text{UF}_7(\text{NH}_3)]^{3-}$ -Anion (2,667(4) – 2,935(4) Å).^[149] Die N–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen sind mit einer durchschnittlichen Verkürzung von 11 % und einer Abweichung von 30° schwächer, wie auch aus Abbildung 76 ersichtlich ist. Gilli und

Mitarbeiter berichteten für starke N–H···O–Wasserstoffbrückenbindungen einen N···O–Abstände von unter 2,66 Å.^[115] In der Verbindung **12** ist der kürzeste N···O–Abstand mit 3,032(3) Å zu finden. Die N–H···N–Wasserstoffbrückenbindungen sind mit einer Verkürzung von 10 und 8 % bei 42 und 59° Abweichung noch schwächer. Diese Wechselwirkungen werden in Abbildung 76 somit noch weiter rechts dargestellt. Insgesamt lässt sich für die Verbindung **12** zusammenfassen, dass wegen der großen Abweichung vom idealen 180°-Winkel alle Typen von Wasserstoffbrückenbindungen schwache Wechselwirkungen sind. Eine Auflistung der D–H-, H···A- und D···A-Abstände und der berechneten Verkürzung ist in Tabelle 37 zu finden.

Tabelle 37. Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung [UO₂F(NH₃)₃]₂ · 2 NH₃ (**12**), der Verkürzung des H···A-Abstandes gegenüber der Summe der van-der-Waals Radien^[12,65] und der Abweichung des ∠DHA-Winkels von 180° mit D = Donor und A = Akzeptor.. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2 x, y, z+1; #3 –x+1, y+1/2, –z+1; #4 –x+1, –y, –z+1; #5 –x+1, –y, –z; #6 x+1/2, y, –z–1/2; #7 x+1/2, y, –z+1/2; #8 –x+1/2, –y, z–1/2; #9 x–1/2, y, –z–1/2.

Atome	D–H / Å	H···A / Å	D···A / Å	∠DHA / °	Verkürzung / %	Abweichung von 180° / °
N(1)—H(1A)···O(2)#2	0,95(5)	2,38(5)	3,120(5)	134(4)	12,50	46
N(1)—H(1A)···N(6)#3	0,95(5)	2,58(3)	3,178(4)	121(2)	6,18	59
N(1)—H(1A)···N(6)#4	0,95(5)	2,58(3)	3,178(4)	121(2)	6,18	59
N(2)—H(2B)···O(1)#5	0,71(3)	2,37(4)	3,032(3)	155(4)	12,87	25
N(3)—H(3A)···N(6)#4	0,81(4)	2,48(4)	3,135(5)	138(3)	9,82	42
N(3)—H(3B)···O(3)#7	0,95(5)	2,40(5)	3,287(5)	156(4)	11,76	24
N(4)—H(4B)···F(2)	0,93(5)	1,94(5)	2,799(4)	153(5)	27,34	27
N(5)—H(5A)···F(2)#8	0,80(4)	2,45(4)	3,203(3)	157(3)	8,24	23
N(5)—H(5B)···F(3)#8	0,90(4)	2,11(4)	3,008(3)	173(4)	20,97	7
N(5)—H(5C)···F(1)#9	0,84(2)	2,24(3)	3,025(3)	155(4)	16,10	25
N(6)—H(6B)···O(2)#5	0,72(4)	2,54(5)	3,198(4)	153(5)	6,62	27
N(6)—H(6C)···F(1)	0,90(4)	2,21(4)	3,100(4)	171(3)	17,23	9

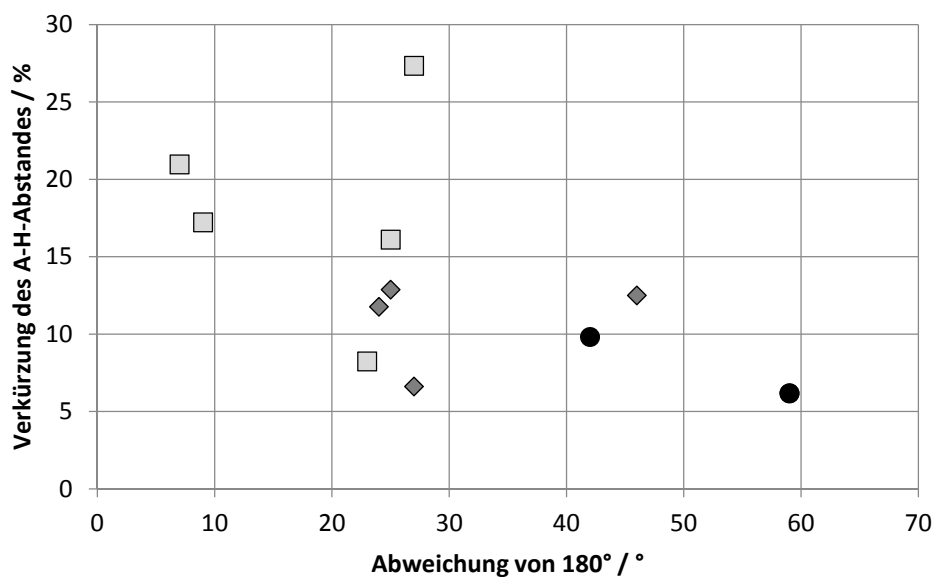


Abbildung 76. Auftragung der Verkürzung des H...F-Abstandes (graue Quadrate), der Verkürzung des H...O-Abstandes (graue Rauten) und der Verkürzung des H...N-Abstandes (Kreis) gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien^[12,65] der einzelnen Atome. Die Abstände sind aufgetragen über der Abweichung des $\angle DHA$ -Winkels von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung $[\text{UO}_2\text{F}(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (**12**). Der Fehler liegt typischerweise bei 0,7 % für die Abstandsverkürzung und bei 3° für die Winkelabweichung.

4.1.6 Darstellung und Charakterisierung der Verbindung Triamindioxidouran(VI) [UO₂F₂(NH₃)₃] (13)

Durch die Entfernung von überschüssigem Ammoniak aus dem Reaktionsansatz der Verbindung [UO₂F₂(NH₃)₃]₂ · 2 NH₃ (**12**) und der Erwärmung auf Zimmertemperatur entsteht aus Verbindung **12** ein Feststoff in einem hellen Gelbton (Verbindung **13**).

4.1.6.1 Pulverdiffraktometrie

Ein Pulverdiffraktogramm dieses Feststoffes zeigt weder Reflexe der Ausgangsverbindung noch Reflexe, die einem aus Einkristallstrukturdaten der Verbindung [UO₂F₂(NH₃)₃]₂ · 2 NH₃ (**12**) erzeugten Diffraktogramm zugeordnet werden können (Abbildung 77). Eine Indizierung der Reflexe ergab ein orthorhombisches Kristallsystem mit den Gitterparametern $a = 10,381(4)$, $b = 9,102(7)$, $c = 7,191(5)$ Å und $V = 679,5(6)$ Å³ bei 298 K.

Die weitere Charakterisierung des Feststoffes erfolgte über Infrarot- und Ramanspektroskopie, sowie über eine Thermogravimetrie.

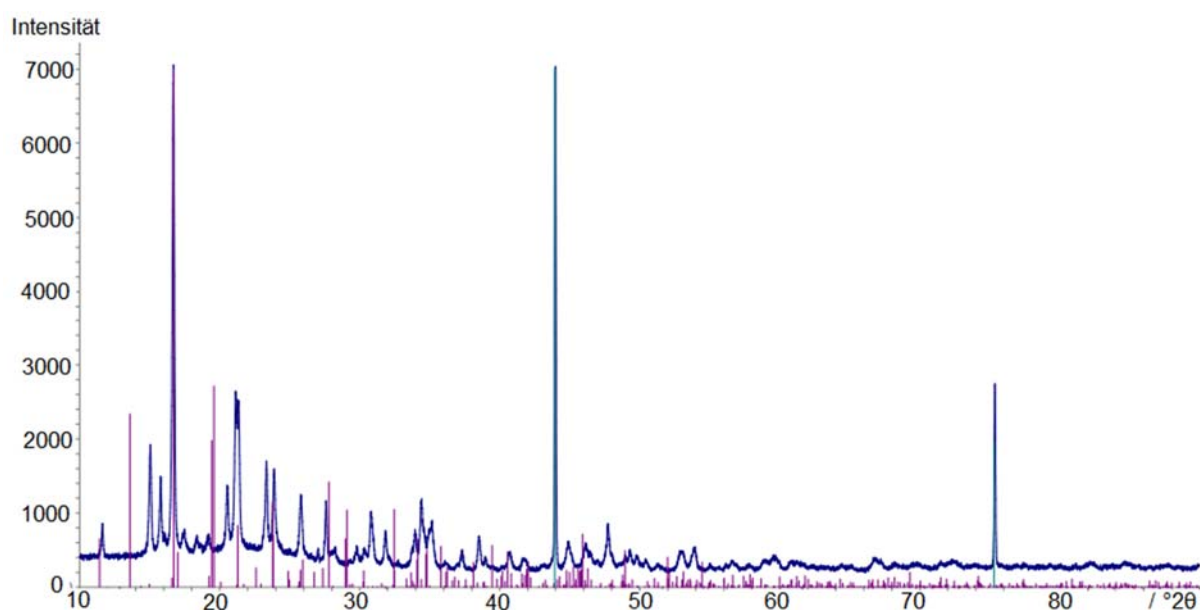
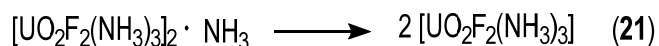


Abbildung 77. Pulverdiffraktogramm der Verbindung [UO₂F₂(NH₃)₃] (**13**) (blau) im Vergleich mit dem erzeugten Pulverdiffraktogramm der Verbindung [UO₂F₂(NH₃)₃]₂ · 2 NH₃ (**12**) (violett). Desweiteren sind die Reflexlagen von Diamant (Interner Standard) gezeigt (grün).

4.1.6.2 Thermogravimetrie und Massenspektrometrie

Das Thermogramm der Verbindungen **13** von Zimmertemperatur bis 500 °C zeigt im Wesentlichen drei Abbaustufen (Abbildung 78). Eine erste Abbaustufe wird im Temperaturbereich von 50 bis 190 °C beobachtet und eine weitere Stufe im Temperaturbereich von 190 bis 320 °C. Der ersten Zersetzungsstufe (Gewichtsverlust: 5,2 %) ist rechnerisch eine Abspaltung von ein Molekülen Ammoniak zuzuordnen, der zweiten Stufe (Gewichtsverlust: 5,2 %) einer Abgabe von einem weiteren Molekül Ammoniak. Rechnerisch ergibt sich für die Abgabe von einem Mol Ammoniak der Verbindung **13** ein Masseverlust von 4,5 %.



Die Untersuchung der gasförmigen Zersetzungsprodukte zeigt, dass in beiden Abbaustufen Ammoniak detektiert werden konnte. In der ersten Stufe können zwei Signale im entsprechenden Massekanal ($m/z = 17$) beobachtet werden und in der zweiten Stufe dagegen ein Signal.

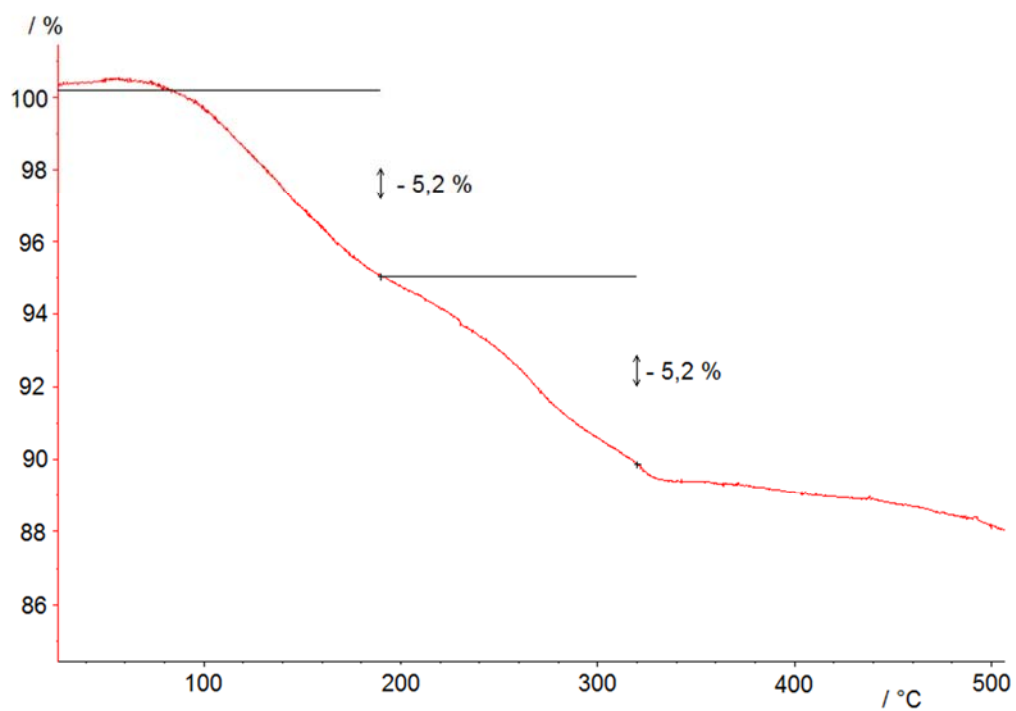


Abbildung 78. Thermogramm der Zersetzung von Verbindung $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$ (**13**) von Zimmertemperatur bis 500 °C mit zwei Abbaustufen im Bereich von 50 bis 190 °C und 190 bis 320 °C.

4.1.6.3 Infrarotspektroskopie

Neben der thermischen Zersetzung erfolgte die weitere Charakterisierung von $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$ (**13**) durch Infrarotspektroskopie. Die verwendeten KBr-Presslinge wurden unter Schutzgas gefertigt und unter Umgebungsatmosphäre gemessen. Auch wurde diese Verbindung in deuteriertem Lösungsmittel synthetisiert. Hierfür wurde UO_2F_2 in einem Reaktionsrohr vorgelegt, ND_3 aufkondensiert und nach einer Reaktionszeit von einer Woche bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ auf Zimmertemperatur aufgewärmt. Der Überschuss an Lösungsmittel wurde entfernt und ein Pressling unter Schutzgasatmosphäre präpariert.

Eine Auflistung der Schwingungsbanden zeigt die Tabelle 38.

Tabelle 38. Schwingungen der Verbindung $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$ (**13**) und der Verbindung $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{DH}_3)_3]$ (**13a**) im Vergleich mit den Banden der Verbindungen $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$,^[75] $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ ^[149], UO_2Cl_2 ^[150] und $[\text{Be}(\text{ND}_3)_4]\text{Cl}_2$ ^[154]. Alle Schwingungsbanden sind in cm^{-1} angegeben.

$[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$	$[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{ND}_3)_3]$	Zuordnung	$\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$	$[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]$	UO_2Cl_2	$[\text{Be}(\text{ND}_3)_4]\text{Cl}_2$
3362	2486	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	3353	3125		2460
3317	2365	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$				
3277	2341	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	3210			
3227		$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$				2342
3183		$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$				
1639		$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1603	1596		
1613	1196	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$				1179
1201	896	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	1170	1339		1013
926		$\nu_{\text{as}}(\text{OUO})$			930	
831		$\nu_{\text{s}}(\text{OUO})$			860	
581		$\rho_r(\text{NH}_3)$	660	818		

Im Vergleich mit typischen Schwingungsbanden für reines $\text{NH}_3(\text{l})$ (3375 und 3285 cm^{-1}),^[75] zeigen die beobachteten Banden (Abbildung 79) in Verbindung **13** eine Verschiebung der (Valenzschwingungs-)Banden zu kleineren Wellenzahlen. Im Vergleich zu den Verbindungen $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ ^[75] und $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ ^[149] stimmt die Zuordnung der Schwingungsbanden gut überein, wobei für die NH-Valenzschwingungen in $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ eine geringere Frequenz

beobachtet werden kann. Im Allgemeinen deutet eine Verschiebung dieser Schwingungen zu kleineren Wellenzahlen auf eine größere Stabilität des Komplexes hin und/oder auf starke Wasserstoffbrückenbindungen. Im Gegenzug bedeutet dies für Verbindung **13**, dass die M-NH₃ Bindung schwächer ist und/oder keine starken Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen im Vergleich zu Verbindung [UF₄(NH₃)₄] · NH₃. Für diese sind starke N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen berichtet.^[149] Die Banden bei 942 und 891 cm⁻¹ können, analog zur Literatur, den für das Uranylkation typischen Streckschwingungen zugeordnet werden.^[75,150–152] Bei einem Vergleich der asymmetrischen N-H-Valenzschwingungen der Verbindung **13** (3362 und 3317 cm⁻¹) mit den N-D-Valenzschwingungen der Verbindung **13a** (2486 und 2365 cm⁻¹) ist die erwartete Verschiebung dieser Banden zu kleinen Wellenzahlen zu beobachten.

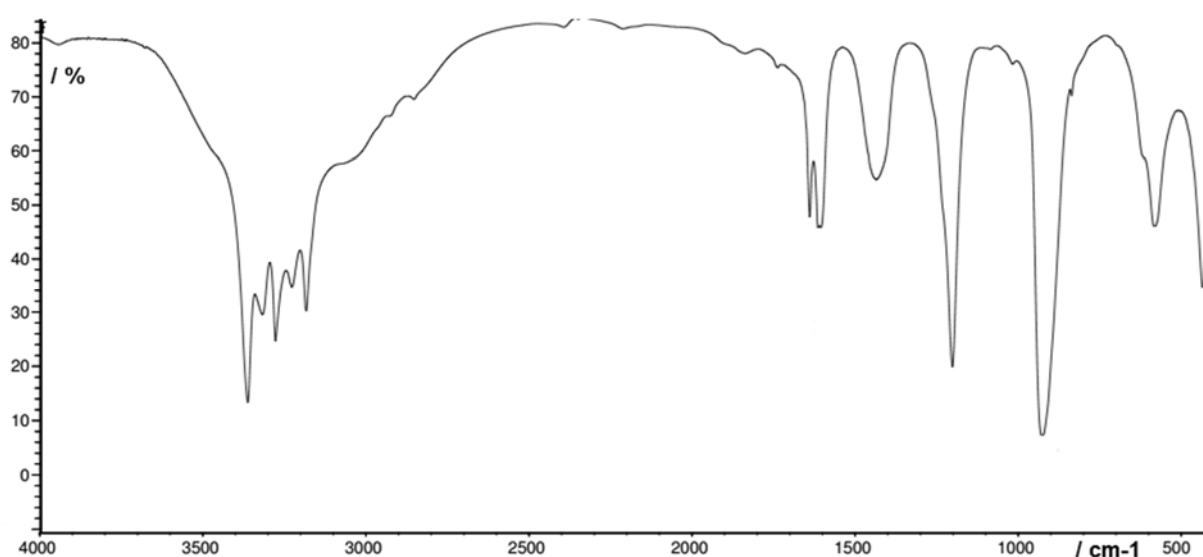


Abbildung 79. Infrarotspektrum der Verbindung [UO₂F₂(NH₃)₃] (**13**).

Eine eindeutige Identifizierung des Uranyl(VI)-Kations erfolgte auch über die Ramanspektroskopie. Hier können die Banden bei 841 und 223 cm⁻¹ eindeutig einer antisymmetrischen und symmetrischen O-U-O-Schwingung zugeordnet werden (Tabelle 39). Diese Werte stimmen mit Literaturwerten gut überein.^[150,155,156]

Tabelle 39. Schwingungsbanden (Raman) der Verbindung $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$ im Vergleich mit den Banden der Verbindungen $\text{K}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ ^[156] und UO_2Cl_2 .^[150] Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

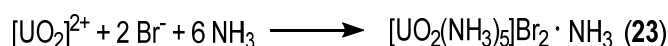
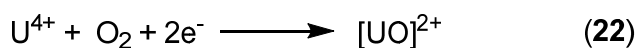
$[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$	Zuordnung	$\text{K}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$	UO_2Cl_2
3278	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$		
3225			
3185	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$		
841	$\nu_{\text{s}}(\text{OUO})$	874	860
234	$\nu_{\text{s}}(\text{UN})$		
212	$\delta_{\text{s}}(\text{OUO})$	223	210
141	$\nu_{\text{s}}(\text{OUN})$	161	
132	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$		
107			
96	$\tau(\text{NH}_3)$		

4.1.7 Darstellung und Charakterisierung von Pentamindioxiduran(VI)-bromid-Ammoniak (1/1) $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_3$ (14)

4.1.7.1 Darstellung von $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_3$ (14)

In ein Reaktionsrohr wurden 250 mg (0,45 mmol) UBr_4 unter Schutzgas eingewogen und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 10 mL Ammoniak auf den Feststoff aufkondensiert. Dies führte zu einer klaren, farblosen Lösung und einem brauen Rückstand. Bis zur Bildung von gelben Kristallen (18 Monate) wurde der Ansatz bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ offen gelagert.

Für die Darstellung der Verbindung **14** muss in einem ersten Schritt eine Oxidation von der vierwertigen Ausgangsverbindung zur sechswertigen Uranylverbindung erfolgt sein, um dann mit Ammoniak analog zu den Verbindungen UO_2Cl_2 und UO_2F_2 zu reagieren. Da sich beim Aufkondensieren von $\text{NH}_3(\text{l})$ eine farblose Lösung bildet und keine gelbe, kann vermutet werden, dass zu diesem Zeitpunkt noch keine Uranylspezies in der Lösung vorlag. Zum Zeitpunkt der „Kristallsuche“ hatte sich die Lösung gelblich verfärbt.



4.1.7.2 Kristallographische Charakterisierung der Verbindung 14

Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung Direkter Methoden in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmcm$ (Nr. 63). Die Strukturlösung wurde gegen F^2 verfeinert. Weitere kristallographische Daten können aus Tabelle 40 entnommen werden. Die Atompositionen aller Nichtwasserstoffatome wurden aus der Differenz-Fouriersynthese bestimmt und anisotrop verfeinert. Die Positionierung der Wasserstoffatome erfolgte mit Hilfe eines Reitermodells und die Verfeinerung erfolgte isotrop. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter können der Tabelle 111 und Tabelle 112 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 40. Kristallographische Daten von $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**14**).

	$[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_3$
Summenformel	$\text{UBr}_2\text{O}_2\text{N}_6\text{H}_{18}$
Farbe und Habitus	gelbe Blöcke
Formelmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	531,84
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>Cmcm</i> (63)
<i>a</i> / Å	13,2499(2)
<i>b</i> / Å	10,5536(1)
<i>c</i> / Å	8,9126(1)
<i>V</i> / Å ³	1246,29(3)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	2,803
λ / Å	0,71073
<i>T</i> / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ / mm^{-1}	19,415
<i>R</i> _{int}	0,039
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,023; 0,026
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,059; 0,060
<i>S</i> (alle Daten)	1,13
Daten; Parameter; Restraints	1949; 40; 0
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	4,21; -2,90

Die asymmetrische Einheit der Verbindung **14** besteht aus den Atomen U(1), O(1), Br(1), N(1), N(2), N(3) und N(4), wobei zwei kristallographische Lagen besetzt werden. Das Uranatom U(1) (4c) und das Sauerstoffatom O(1) (8f) bilden zusammen mit einem symmetrieäquivalenten Sauerstoffatom O(1)#1 das Uranyl(VI)-Kation $[\text{UO}_2]^{2+}$ der Verbindung. Durch die Koordination der Stickstoffatome N(1) (4c) bis N(3) (8g) bildet sich eine pentagonale Bipyramide aus, wobei die Sauerstoffatome O(1) und O(1)#1 die Spitzen der Bipyramide darstellen (Abbildung 80). Verbindung **14** ist zur Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**10**) isotyp.

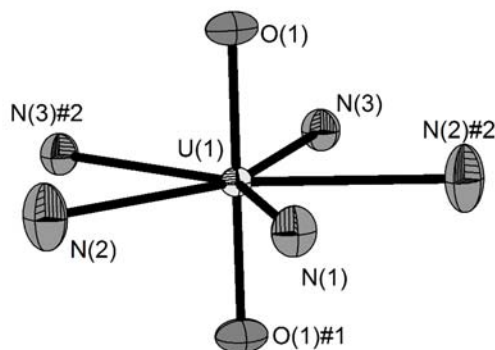


Abbildung 80. Darstellung des $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Kations der Verbindung **14**. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x, y, -z+1/2$; #2 $-x+1, y, -z+1/2$.

Im fast linearen Uranylkation mit einem O–U–O-Winkel von $179,1(2)^\circ$ ist der U–O-Abstand $1,771(3)$ Å. Vergleichbare U–O-Abstände ($1,768(3)$ Å) und O–U–O-Winkel ($179,0(1)^\circ$) wurden in der isotypen Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl} \cdot \text{NH}_3$ (**10**) beobachtet. Der U–O-Abstand ist außerdem fast identisch zur schon diskutierten Verbindung $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (**12**) ($1,768(2)$ Å), wie auch mit den Uranylнитraten $M[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ ($M = \text{Na} - \text{Cs}$) ($1,778 - 1,795$ Å).^[141,142,142,143]

Die Amminliganden (N(1) bis N(3)) koordinieren mit einem U–N-Abstand von $2,522(3)$ bis $2,557(3)$ Å an das Uranatom. Ein Vergleich mit der isotypen Verbindungen $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl} \cdot \text{NH}_3$ ($2,505(2)$ bis $2,554(3)$ Å) und der Verbindung $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ ($2,526(4)$ bis $2,567(3)$ Å) zeigt, dass auch diese Abstände sehr gut übereinstimmen. Für die Verbindung $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ wurde für die Anordnung der Liganden in einem quadratischen Antiprisma ein längerer U–N-Abstand ($2,618(5)$ Å) berichtet.^[149] Ausgewählte Abstände und Winkel können der Tabelle 41 entnommen werden. Die N–U–N-Winkel weichen mit $\pm 1^\circ$ nur unwesentlich vom erwartenden 72° -Winkel ab und die Sauerstoffatome des Uranylkations stehen senkrecht auf der äquatorialen Ebene der Amminliganden.

Tabelle 41. Vergleichende Aufstellung ausgewählter Atomabstände und Winkel der Verbindungen $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**14**) (linke Spalte) und $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**10**) (rechte Spalte). Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x, y, -z+1/2$; #2 $-x+1, y, -z+1/2$.

	Atomabstand / Å			Winkel / °	
U–O(1)	1,770(3)	1,768(2)	O(1)–U–O(1)#1	179,13(15)	179,0(1)
U–O(1)#1	1,770(3)	1,768(2)	O(1)–U–N(1)	90,35(6)	90,43(5)
U–N(1)	2,522(3)	2,505(2)	N(1)–U–N(2)	145,39(10)	145,07(9)
U–N(2)	2,556(3)	2,551(3)	N(1)–U–N(1)#2	73,80(13)	74,31(10)
U–N(3)	2,519(3)	2,516(3)	N(1)–U–N(2)#2	71,59(10)	70,75(9)

Das Stickstoffatom N(4) des Kristallammoniaks besetzt die 4c-Lage und das Bromatom Br(1) die 8e-Lage. Der Abstand des Bromidanions zum Uranatom ist mit 4,948(1) Å um 2 Å länger als für UO_2Br (U–Br: 2,939(3) Å)^[157] oder für UO_2Cl_2 (U–Cl: 2,75(1) Å)^[147,148]. Die Bromidanionen koordinieren je vier eigenständige $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Einheiten mit einem N...Br-Abstand von 3,5 bis 3,7 Å. Diese Abstände sind vergleichbar mit den Abständen, die für die N–H...Br-Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[\text{CrBr}_2(\text{NH}_3)_4][\text{CrBr}_4(\text{NH}_3)_2]$ mit N...Br von 3,520(3) bis 3,623(3) Å berichtet sind.^[158] Im Vergleich zu der isotypen Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**10**) ist der N...Cl-Abstand mit 3,1 bis 3,5 Å wie erwartet kürzer.

Wegen der fehlenden Zuordnung der Wasserstoffatome an den Amminliganden mit den Stickstoffatomen N(1) bis N(3) (diese besetzen eine spezielle Lage mit $m2m$ - bzw. $..m$ -Symmetrie) wird im Weiteren auf eine Diskussion der Wasserstoffbrückenbindungen verzichtet.

Die Bromidanionen liegen in Strängen parallel zur c -Achse. Die O–U–O-Achse der $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Einheiten liegt ebenfalls entlang der c -Achse und die äquatoriale Ebene der pentagonalen Bipyramide parallel zur ab -Ebene. Eine Abbildung der Elementarzelle wird in Abbildung 81 gezeigt.

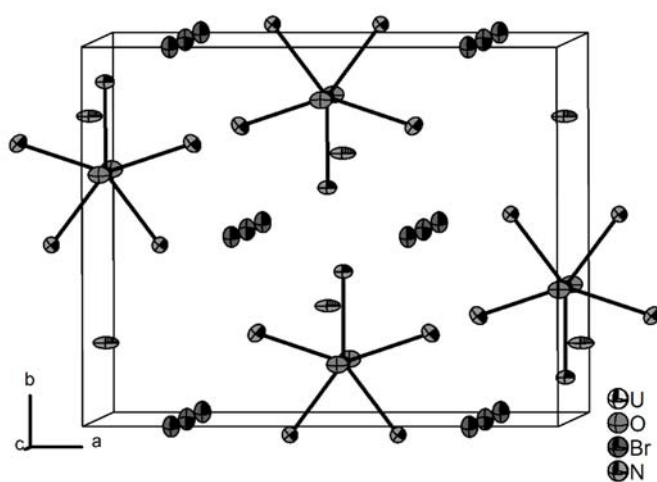


Abbildung 81. Elementarzelle der Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**14**). Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt.

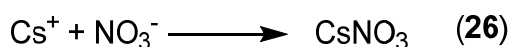
4.1.8 Darstellung und Charakterisierung von Pentamindioxidouran(V)-nitrat-Ammoniak (1/1) $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_3$ (15)

4.1.8.1 Darstellung von $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_3$

In einem Reaktionsrohr wurde eine Mischung aus gelben $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ (50 mg, 0,09 mmol) und grünem UF_4 (27 mg, 0,09 mmol) vorgelegt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ Ammoniak auf diese Mischung kondensiert. Die klare, farblose Lösung verfärbt sich kurz nach dem Aufkondensieren des $\text{NH}_3(\text{l})$ gelb und ein grüner Rückstand verbleibt auf dem Boden des Reaktionsrohres. Nach einer Lagerungszeit ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) von 16 Monaten waren unterschiedliche Kristalle an der Glaswand der Reaktionsrohres zu beobachten. Optisch konnten farblose und grüne Blöcke sowie schwach gelbe Kristalle unterschieden werden.

Mit der Umsetzung von $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ und UF_4 in flüssigem Ammoniak sollte erprobt werden, ob eine Abstraktion von Fluoridionen von UF_4 durch das $[\text{UO}_2]^{2+}$ -Kation möglich ist und Verbindungen wie $M_3\text{UO}_2\text{F}_5$ ($M = \text{Cs}^{[159]}$, $\text{K}^{[160]}$ oder $(\text{NH}_4)^{+[161]}$) in $\text{NH}_3(\text{l})$ gebildet werden können.

Wegen der Änderung der Wertigkeit des Uranatoms im Uranylkation von sechs auf fünf muss dieses reduziert worden sein. Analog zur Gleichung **10** könnte aber auch eine Komproportionierungsreaktion stattgefunden haben. In wässrigen Lösungen dominiert die Disproportionierung von $[\text{UO}_2]^+$ zu U^{4+} und $[\text{UO}_2]^{2+}$.^[162] Im Solvens NH_3 könnte jedoch, analog zur Kupferchemie,^[7,63] die Komproportionierungsreaktion bevorzugt sein.



Die farblosen Kristalle konnten anhand ihrer Gitterparameter als CsNO_3 identifiziert werden und die dunkelgrünen Kristalle als literaturbekannte Verbindung $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$.

4.1.8.2 Kristallographische Charakterisierung von Verbindung 15

Die gelben Kristalle mit der Zusammensetzung Pentamindioxidouran(V)-nitrat-Ammoniak (1/1) kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61). Weitere kristallographische Daten können der Tabelle 42 entnommen werden. Die Strukturlösung erfolgte unter der Verwendung der Schweratommethode. Die Verfeinerung erfolgte gegen F^2 . Alle Nichtwasserstoffatompositionen wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt und anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden entweder aus der Differenz-Fourierkarte entnommen und isotrop verfeinert, oder mittels eines Reitermodells zur Struktur hinzugefügt. Der Abstand der Wasserstoffatome H(1C), H(2B), H(2C), H(3A), H(3C) und H(6C) zu den entsprechenden Stickstoffatomen ist mit einem festen Wert von 0,9 Å verfeinert worden. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter kann der Tabelle 113 und der Tabelle 114 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 42. Kristallographische Daten von $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_3$ (**15**).

	$[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_3$
Summenformel	$\text{UO}_5\text{N}_7\text{H}_{18}$
Farbe und Habitus	gelbe Plättchen
Formelmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	434,24
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pbca</i> (61)
<i>a</i> / Å	15,7497(2)
<i>b</i> / Å	7,7375(1)
<i>c</i> / Å	18,8126(2)
<i>V</i> / Å ³	2292,57(5)
<i>Z</i>	8
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	2,516
λ / Å	0,71073
<i>T</i> / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm^{-1}	14,171
<i>R</i> _{int}	0,045
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,033; 0,053
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,084; 0,089
<i>S</i> (alle Daten)	1,04
Daten; Parameter; Restraints	6635; 169; 6
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	5,60; -3,76

Alle Atome der asymmetrischen Einheit (U(1), O(1-5), N(1-7) und die Wasserstoffatome) besetzen die allgemeine Lage *8c*. Das Uranatom U(1) und die beiden Sauerstoffatome O(1) und O(2) bilden ein fast lineares ($\angle\text{O}(1)\text{-U-O}(2) = 177,20(11)^\circ$) Uranylkation mit einem U–O-Abstand von 1,860(3) Å für O(1) und 1,867(3) Å für O(2). Werden diese Abstände mit den U–O-Abständen in den Verbindungen $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2 \cdot \text{NH}_3$ (X = Cl (**10**) oder Br (**14**)) verglichen oder mit den schon diskutierten Abständen aus der Literatur (1,746 bis 1,795 Å),^[8,140–143] so ist der U–O-Abstand in Verbindung **15** um circa 0,1 Å länger als erwartet. Vergleicht man aber mit entsprechenden U–O-Abständen für pentavalente Uranylkomplexe $[\text{UO}_2]^+$ so wird in der Literatur von vergleichbaren Abständen berichtet. *Berthet* und Mitarbeiter geben für das Uranyl(V)-Kation einen U–O-Abstand von 1,817(6) beziehungsweise 1,821(6) Å in der Verbindung $[\text{UO}_2(\text{PPh}_3)_4][\text{OTf}]_2$ an.^[133] Die Autoren zeigten auch, dass der U–O-Abstand bei einer vergleichbaren hexavalenten Verbindung $[\text{UO}_2(\text{OPPh}_3)_4]^{2+}$ kürzer ist. Vergleichbares

wurde auch für die Verbindung $[\text{UO}_2(\text{Ar}_2\text{nacnac})(\text{Ph}_2\text{MePO})_2]$ ($[\text{Ar}_2\text{nacnac}]^- = [(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]^-$) mit einem U–O-Abstand von 1,810(4) und 1,828(4) Å berichtet.^[135] Durch die Koordination von fünf Stickstoffatomen mit einem U–N-Abstand von 2,573(3) bis 2,630(3) Å ergibt sich auch bei dieser Verbindung als Strukturmotiv eine pentagonale Bipyramide (Abbildung 82). Im Vergleich zu den fünffach koordinierten Uranyl(VI)-Verbindungen sind diese U–N-Abstände mit 2,523(4) bis 2,557(3) Å für das $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**10**) etwas länger. Besser vergleichbar sind die U–N-Abstände mit den Abständen in der Verbindung $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ (2,618(5) Å).^[149] Die N–U–N-Winkel weichen nur geringfügig ($\pm 2^\circ$) von dem optimalen 72° -Winkel ab, genauso wie der O–U–N-Winkel (90° -Winkel). Entsprechende Atomabstände und Winkel können aus Tabelle 43 entnommen werden.

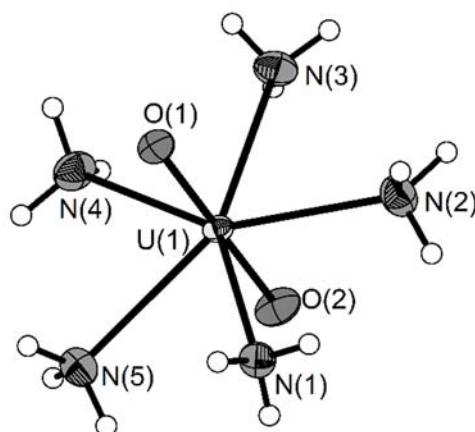


Abbildung 82. Das $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]^+$ -Kation der Verbindung **16**. Die thermischen Auslenkungsparameter für die Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Das Nitrat anion wird aus den Sauerstoffatomen O(3-5) und dem Stickstoffatom N(7) aufgebaut. Der Abstand zwischen den Sauerstoffatomen und dem Stickstoffatom entspricht mit 1,243(4) bis 1,253(4) Å dem erwarteten Abstand und die O–N–O-Winkel mit 120° einer erwarteten D_{3h} -Symmetrie. Der N–O-Abstand ist identisch mit dem N–O-Abstand in Kaliumnitrat (1,245(2)^[163] bis 1,28(2) Å^[164]).

Tabelle 43. Aufstellung ausgewählter Atomabstände und Winkel der Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_3$ (**15**).

Atomabstand / Å		Winkel / °	
U–O(1)	1,860(3)	O(1)–U–O(2)	177,20(11)
U–O(2)	1,867(3)	O(1)–U–N(1)	88,27(10)
U–N(1)	2,602(3)	O(1)–U–N(5)	93,94(11)
U–N(2)	2,589(3)	N(1)–U–N(2)	70,09(10)
U–N(3)	2,599(3)	N(2)–U–N(3)	77,89(11)
U–N(4)	2,630(3)	N(4)–U–N(5)	74,12(11)
U–N(5)	2,573(3)	N(1)–U–N(3)	147,87(11)
N(7)–O(3)	1,243(4)	O(3)–N(7)–O(5)	120,3(3)
N(7)–O(4)	1,243(4)	O(3)–N(7)–O(4)	120,3(3)
N(7)–O(5)	1,243(4)	O(4)–N(7)–O(5)	119,3(3)

Je ein Nitrat anion koordiniert fünf benachbarte $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]^+$ -Einheiten und ein Molekül Kristallammoniak. Ein Ausschnitt der Koordinationssphäre wird in Abbildung 83 gezeigt. Im Gegensatz zu schon vorgestellten Uranyl(VI)-Verbindungen, beteiligt sich in diesem Fall das Uranyl(V)-Kation an entsprechenden Wechselwirkungen. Über N–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen werden vier benachbarte $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]^+$ -Einheiten koordiniert (Abbildung 84).

Von einer Bewertung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen wird im Folgenden abgesehen. Die Wasserstoffatome der Stickstoffatome N(4) und N(5) wurden mit Hilfe eines Reitermodells positioniert und für die Wasserstoffatome H(1C), H(2B), H(2C), H(3A), H(3C) und H(6C) wurde der Abstand zum entsprechenden Stickstoffatom mit 0,9 Å festgelegt.

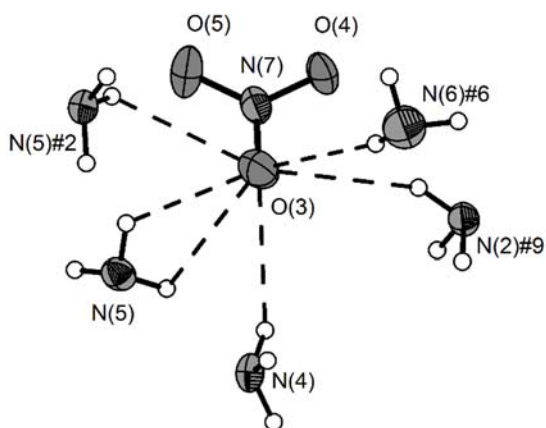


Abbildung 83. Ausschnitt aus der Koordinationssphäre des Nitratianions der Verbindung **15**. Gezeigt ist die Koordination zu drei benachbarten $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]^+$ -Einheiten und einem Molekül Kristallammoniak. N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen werden mit durchbrochenen Linien dargestellt. Die thermischen Auslenkungsparameter für Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K gezeigt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2 $-x+1/2, y-1/2, z$; #6 $-x, y-1/2, -z+3/2$; #9 $x, -y+1/2, z-1/2$.

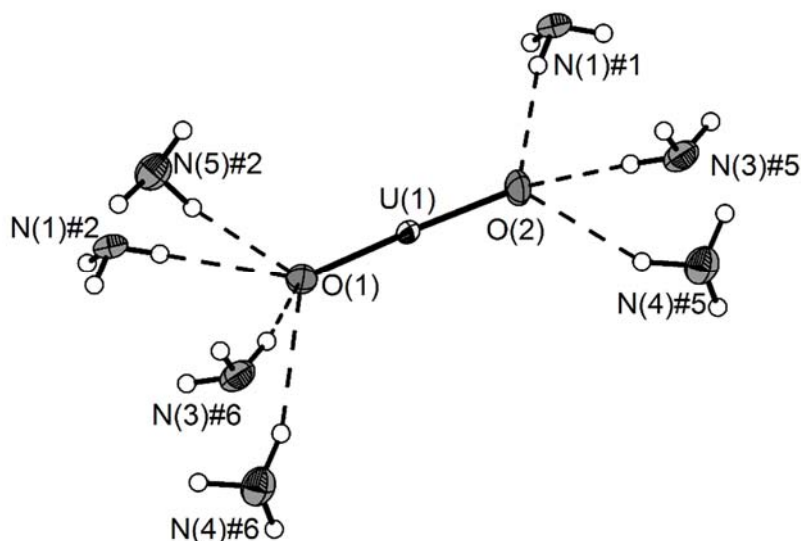


Abbildung 84. Koordinationssphäre des Uranyl(V)-Kations der Verbindung **15** zu vier weiteren $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]^+$ -Einheiten. Auf die Abbildung der Amminliganden wurde zu Gunsten einer besseren Übersicht verzichtet. N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen werden mit durchbrochenen Linien gezeigt. Die thermischen Auslenkungsparameter sind für Nichtwasserstoffatome mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome sind isotrop mit willkürlichem Radius gezeigt. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 – $x+1/2, y+1/2, z$; #2 – $-x+1/2, y-1/2, z$; #5 – $-x, y+1/2, -z+3/2$; #6 – $-x, y-1/2, -z+3/2$.

Die Nitratanionen sind in Strängen parallel zur *b*-Achse angeordnet, genauso wie die O–U–O-Achse der $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]^+$ -Einheit. Die äquatorialen Ebenen der pentagonalen Bipyramiden liegen in der *ac*-Ebene. Eine Abbildung der Einheitszelle zeigt die Abbildung 85.

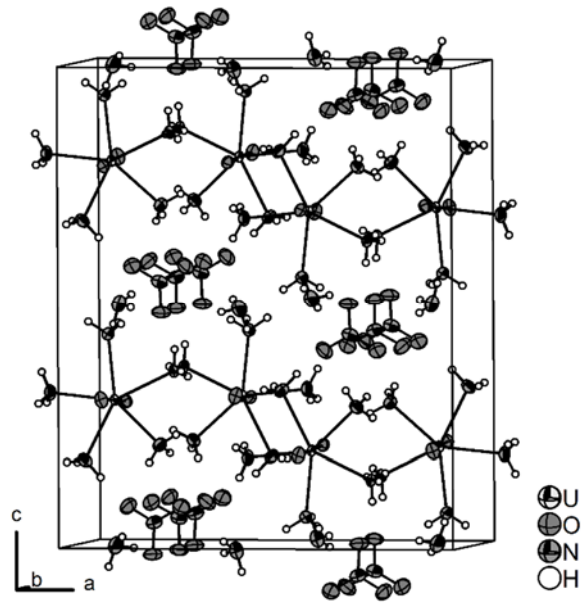


Abbildung 85. Einheitszelle der Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_3$ (**16**). Die thermischen Auslenkungsparameter sind für Nichtwasserstoffatome mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

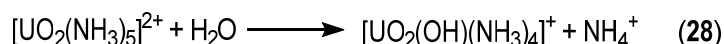
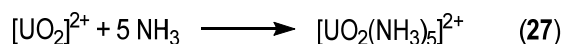
4.1.9 Darstellung und Charakterisierung von

Tetrammindioxidouran(VI)- μ -oxido-tetrammindioxidouran(VI)-chlorid-Ammoniak (1/4) $[(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)(\mu\text{-O})(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)]\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ (16)

4.1.9.1 Darstellung von Verbindung 16

In ein Reaktionsrohr wurden 250 mg (0,73 mmol) UO_2Cl_2 eingewogen und bei -78°C 10 mL Ammoniak auf den Feststoff aufkondensiert. Dies führte zu einer klaren, gelben Lösung und einem zitronengelben Rückstand. Das Reaktionsrohr wurde bis zur Bildung von gelben Kristallen offen bei -40°C über den Zeitraum von vier Monaten gelagert.

Ein möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung des Produktes $[(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)(\mu\text{-O})(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)]\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ (16) wird im Folgenden diskutiert. Analog zur Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (10) kann UO_2Cl_2 mit Ammoniak zum Pentamminkomplex reagieren (Gl 27). Mit dem in Ammoniak gelösten Wasser kann ein Ligandenaustausch erfolgen. Der H_2O -Ligand wird im Folgenden aufgrund der polarisierten U–O-Bindung acidifiziert und zu einem Hydroxido-Liganden deprotoniert. Durch eine weitere Reaktion mit einem gelösten $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Kation entsteht die Verbindung 16.



4.1.9.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 16

Die gelben Kristalle der Verbindung 16 kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). Die Struktur wurde mittels Direkter Methoden gelöst und gegen F^2 verfeinert. Weitere kristallographische Daten können aus Tabelle 44 entnommen werden. Die Atompositionen der Nichtwasserstoffatome und fast aller Wasserstoffatome wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome

isotrop. Die Zuordnung der Wasserstoffatome am Stickstoffatom N(4) erfolgte unter der Verwendung eines Reitermodells. Für den Abstand der Wasserstoffatome H(1A) und H(6C) zu den entsprechenden Stickstoffatomen wurde ein fester Wert vorgegeben (0,9 Å). Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter können der Tabelle 115 und Tabelle 116 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 44. Kristallographische Daten von $[(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-O})(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)]\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$.

	$[(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-O})(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)]\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$
Summenformel	$\text{U}_2\text{Cl}_2\text{O}_5\text{N}_{12}\text{H}_{36}$
Farbe und Habitus	neongelbe Plättchen
Formelmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	831,37
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)
$a / \text{Å}$	8,3007(2)
$b / \text{Å}$	11,7699(4)
$c / \text{Å}$	12,8228(4)
$\alpha / ^\circ$	105,216(3)
$\beta / ^\circ$	107,013(2)
$\gamma / ^\circ$	97,188(3)
$V / \text{Å}^3$	1127,93(6)
Z	2
$\rho_{\text{calc.}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	2,448
$\lambda / \text{Å}$	0,71073
T / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	14,607
R_{int}	0,048
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,040; 0,054
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,114; 0,121
S (alle Daten)	1,04
Daten; Parameter; Restraints	1238; 276; 2
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	4,95; -4,28

Alle Atome der asymmetrischen Einheit besetzen die allgemeine Lage $2i$. Die beiden Uranatome und die Sauerstoffatome O(1) und O(2) beziehungsweise die Sauerstoffatome O(3) und O(4) bilden je ein Dioxiduran(VI)-Kation $[\text{UO}_2]^{2+}$. Die Sauerstoffatome koordinieren in einem Abstand von 1,798(3) und 1,792(3) Å für U(1)–O(1) und U(1)–O(2) oder 1,815(3) und 1,796(3) Å für U(2)–O(3) und U(2)–O(4) an das entsprechende Uranatom. Beide Uranylkationen weichen von der Linearität nur gering ab ($\angle\text{O–U–O}$ -Winkel: 175,48(15) bzw. 175,37(16)°). Ausgewählte Atomabstände und Winkel können der Tabelle 45 entnommen werden. Die U–O-Abstände von Verbindung **16** stimmen sehr gut mit den Abständen der Verbindungen $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2 \cdot \text{NH}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**10**) oder Br (**14**)) und $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (**12**) (1,7 bis 1,8 Å) über ein. Über vergleichbare U–O-Abstände wird auch in der Literatur berichtet (1,746 – 1,795 Å).^[8,141–143,148,165]

Tabelle 45. Aufstellung ausgewählter Atomabstände und Winkel der Verbindung $[(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)_2\text{O}]\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ (**16**).

Atomabstand / Å		Winkel / °	
U(1)–O(1)	1,798(3)	O(1)–U(1)–O(2)	175,48(15)
U(1)–O(2)	1,792(3)	O(1)–U(1)–O(5)	90,26(14)
U(1)–O(5)	2,126(3)	U(1)–O(5)–U(2)	158,23(17)
U(2)–O(3)	1,815(3)	O(3)–U(2)–O(4)	175,37(16)
U(2)–O(4)	1,796(3)	O(3)–U(2)–O(5)	92,18(14)
U(2)–O(5)	2,104(3)		
U(1)–N(1)	2,558(4)	O(1)–U(1)–N(1)	90,29(16)
U(1)–N(2)	2,555(4)	N(1)–U(1)–N(2)	73,14(15)
U(1)–N(3)	2,633(4)	N(2)–U(1)–N(3)	68,18(14)
U(1)–N(4)	2,582(4)	N(3)–U(1)–N(4)	66,65(13)
		O(5)–U(1)–N(1)	76,32(14)
		O(5)–U(1)–N(4)	75,71(12)
U(2)–N(5)	2,553(4)	O(3)–U(2)–N(5)	88,53(14)
U(2)–N(6)	2,601(4)	N(5)–U(2)–N(6)	66,09(13)
U(2)–N(7)	2,611(4)	N(6)–U(2)–N(7)	71,52(14)
U(2)–N(8)	2,543(5)	N(7)–U(2)–N(8)	69,45(16)
		O(5)–U(2)–N(5)	77,29(13)
		O(5)–U(2)–N(8)	75,72(15)

Durch die Koordination von je vier Stickstoffatomen an die beiden symmetrieunabhängigen Uranyl(VI)-Kationen und die Verknüpfung der beiden Kationen miteinander durch das Sauerstoffatom O(5) ergibt sich für jedes der beiden Uranyl(VI)-Kationen das Strukturmotiv einer pentagonalen Bipyramide. Beide sind über eine Ecke (O(5)) verknüpft und die pentagonalen Grundflächen der Bipyramiden sind um $83,84(10)^\circ$ zueinander verdreht (Abbildung 86). Der Abstand der Stickstoffatome zu den Uranatomen im Bereich von $2,553(4) \text{ \AA}$ für U(2)–N(5) bis $2,633(4) \text{ \AA}$ für U(1)–N(3) ist vergleichbar mit dem Abständen, die in den Verbindungen $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2 \cdot \text{NH}_3$ ($X = \text{Cl}$ (**10**), Br (**14**) oder NO_3 (**15**)) und $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (**12**) ($2,5$ bis $2,6 \text{ \AA}$) zu beobachten sind. Der Winkel der Liganden in der jeweiligen äquatorialen Ebene weicht mit $\pm 4^\circ$ nicht erheblich vom dem optimalen 72° -Winkel ab. Wobei die O(5)–U–N-Winkel größer als der 72° -Winkel sind ($75 - 77^\circ$) und die

N–U–N-Winkel meist etwas kleiner sind ($66 - 73^\circ$). Der U–O-Abstand zum verbrückenden Sauerstoffatom O(5) kann mit 2,126(3) für U(1)–O(5) beziehungsweise 2,104(3) Å für U(2)–O(5) angegeben werden und sind somit um circa 0,3 Å länger als der Abstand der Sauerstoffatome im Uranyl(VI)-Kation. Dies ist auf Grund der unterschiedlichen Bindungssituation zu erwarten (Dreifachbindung *versus* Einfachbindung).

Vergleichbare Abstände sind für sauerstoffverbrückte Organouran-Dimere aus nicht wässrigen Lösungsmittel bekannt. So wird für die Verbindung $[(C_5H_5)_3U]_2[\mu-O]$ ein U–O-Abstand von 2,0881(4) Å berichtet,^[166] für die Verbindung $[(C_5Me_5)_2UF]_2(\mu-O)$ ein U–O-Abstand von 2,118(3) Å,^[167] und in der Verbindung $[Tp^*U(dmpz)]_2[\mu-O]$ ($Tp^{*-} = [(C_3N_2HMe_2)_3BH]$, dmpz = 3,5-Dimethylpyrazol) ein U–O-Abstand von 2,098(1) Å^[168].

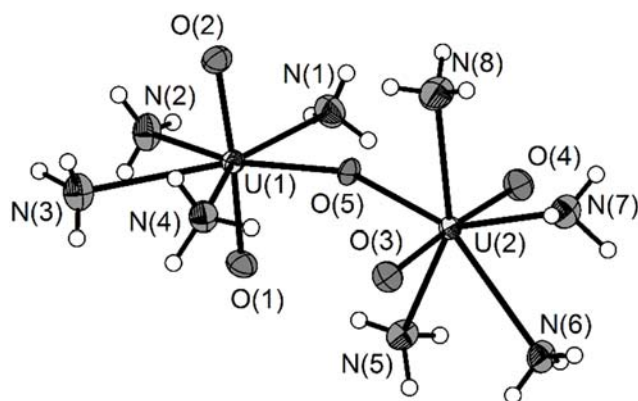


Abbildung 86. Darstellung der μ -oxido verbrückten Uranyl(VI)-Kationen, $[(UO_2(NH_3)_4)(\mu-O)(UO_2(NH_3)_4)]^{2+}$, der Verbindung **16**. Die thermischen Auslenkungsparameter für Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Aus der Abbildung 86 ist ersichtlich, dass das Sauerstoffatom O(5) einen deutlich unterschiedlicheren thermischen Auslenkungsparameter aufweist als die restlichen Sauerstoffatome der Verbindung **16**. Als mögliche Alternative könnte auf dieser Position anstelle eines Sauerstoffatoms auch ein Stickstoffatom verfeinert werden. Eine entsprechende Verfeinerung dieser Atomposition mit einem Stickstoffatom kann nur isotrop durchgeführt werden, eine anisotrope Verfeinerung ist nur mit Dämpfung stabil. Die *R*-Werte sind für diese

geringfügig schlechter oder unterscheiden sich kaum ($R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten): 0,040, 0,054; $wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten): 0,114, 0,121). Anstelle eines überbrückenden Sauerstoffatoms könnten die beiden Uraneinheiten auch über ein Hydroxid-Ion verbrückt werden. Die Abweichung des U–O–U-Winkels von 180° könnte ein Hinweis darauf sein. Es lassen sich jedoch keine Wasserstoffatome aus der Differenz-Fourierkarte lokalisieren und verfeinern, außerdem müsste sich die Wertigkeit von einem Uranatom ändern und damit auch der entsprechende U–O-Abstand im Uranyl(V)-Kation sich verlängern. In Uranyl-Komplexen, die überbrückende Hydroxide aufweisen, sind U–O(H)-Abstände von 2,3 bis 2,4 Å beobachtet worden.^[169]

Sowohl die Chloridanionen Cl(1) und Cl(2) also auch die Sauerstoffatome O(1-4) werden über Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarte $[(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)(\mu\text{-O})(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)]^{2+}$ -Einheiten koordiniert. Das Chloridanion Cl(1) ist ein Akzeptor für N–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen von vier benachbarte $[(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)(\mu\text{-O})(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)]^{2+}$ -Einheiten (Abbildung 87) mit einem D \cdots A-Abstand (D = Donor, A = Akzeptor) von 3,414(4) Å für N(6)–H(6C) \cdots Cl(1) bis 3,507(5) Å für N(7)–H(7A) \cdots Cl(1). Das Chloridanion Cl(2) wird ebenfalls über N–H \cdots Cl-Wasserstoffbrückenbindungen von vier benachbarte $[(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)(\mu\text{-O})(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)]^{2+}$ -Einheiten mit einem D \cdots A-Abstand im Bereich von 3,331(4) Å für N(5)–H(5B) \cdots Cl(2)#5 bis 3,469(5) Å für N(7)–H(7B) \cdots Cl(2)#7 koordiniert (Abbildung 88). Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 46 aufgelistet. Die Sauerstoffatome werden sowohl intramolekular wie auch intermolekular über N–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen koordiniert (Abbildung 89).

Intramolekular beobachtet man einen D \cdots A-Abstand von 2,995(6) Å für die Wasserstoffbrückenbindung N(5)–H(5C) \cdots O(1). Wegen dieser intramolekularen Wechselwirkung weicht auch der U(2)–O(5)–U(1)-Winkel ($158,23(17)^\circ$) von der erwarteten Linearität ab. Intermolekular werden drei benachbarte $[(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)_2\text{O}]^{2+}$ -Einheiten mit einem D \cdots A-Abstand von 3,081(5) Å für N(1)–H(1B) \cdots O(4)#4 bis 3,188(6) Å für N(3)–H(3B) \cdots O(3)#4 verbrückt.

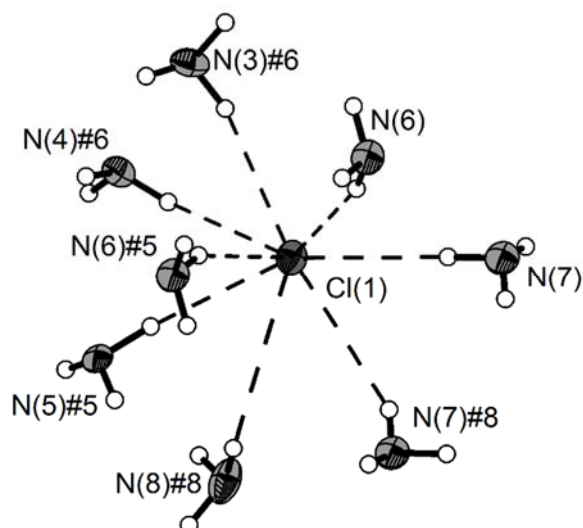


Abbildung 87. Darstellungen der Koordinationssphäre von Cl(1) in der Verbindung **16**. Wasserstoffbrückenbindungen sind als durchbrochene Linien dargestellt, die thermischen Auslenkungsparameter für Nichtwasserstoffatome bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % und 123 K und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung von äquivalenten Atomen: #5 $-x+1, -y-1, -z$; #6 $x, y-1, z$; #8 $-x, -y-1, -z$.

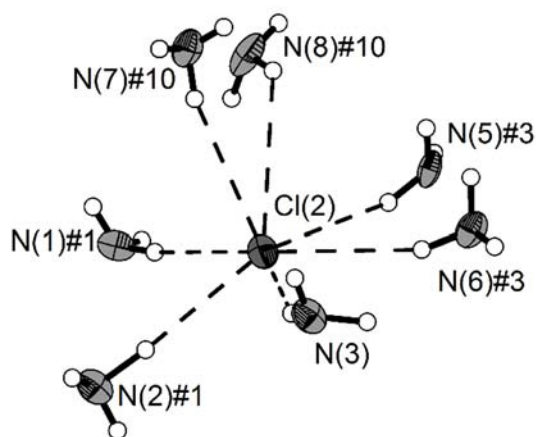


Abbildung 88. Darstellungen der Koordinationssphäre von Cl(2) in der Verbindung **17**. Wasserstoffbrückenbindungen sind als durchbrochene Linien dargestellt, die thermischen Auslenkungsparameter für Nichtwasserstoffatome bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % und 123 K und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung von äquivalenten Atomen: #1 $-x+2, -y+1, -z+1$; #3 $x, y+1, z$; #10 $x+1, y+1, z$.

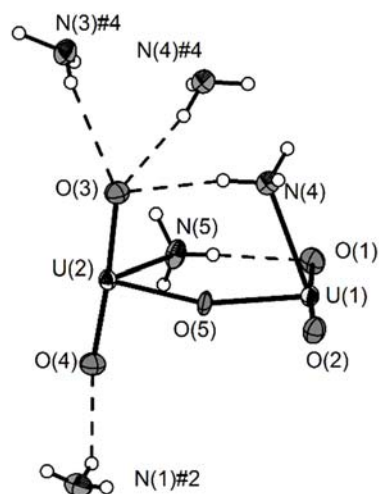


Abbildung 89. Inter- und intramolekulare Koordination einer $[(UO_2)(NH_3)_4]_2O^{2+}$ -Einheit der Verbindung **16**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Amminliganden verzichtet, die nicht an einer Koordination beteiligt sind. N–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen sind als durchbrochene Linien dargestellt, die thermischen Auslenkungsparameter für Nichtwasserstoffatome bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % und 123 K, H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung von äquivalenten Atomen: #2 $-x+1, -y, -z+1$; #4 $-x+1, -y, -z$.

Die Verkürzung des H \cdots A-Abstandes gegenüber den van-der-Waals-Radien und die Abweichung des D–H \cdots A-Winkels von 180° ist ein Maß für die Stärke der entsprechenden Wechselwirkung. So ist für die intramolekulare Wechselwirkung von N(5)–H(5C) \cdots O(1) eine Verkürzung von 19 % (Abweichung: acht Grad) und für die intermolekularen N–H \cdots O-Wechselwirkungen eine Verkürzung von nur neun Prozent (Abweichung: 25°) zu beobachten. Der N \cdots O-Abstand für die intramolekulare Wechselwirkung liegt bei 2,995(6) Å und für intermolekularen N–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen im Bereich von 3,081(6) bis 3,188(6) Å. *Gilli* und Mitarbeiter definierten für starke N–H \cdots O-Wechselwirkungen einen N \cdots O-Abstand von 2,627 Å oder kleiner. Somit stellen die in Verbindung **16** beobachteten Wechselwirkungen eher schwache N–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen dar. Für die Wechselwirkungen zwischen Stickstoff- und Chloratomen können maximale Verkürzungen von 20 % (Abweichung: sieben Grad) für N(2)–H(2C) \cdots Cl(2)#1, 16 % (Abweichung: sechs Grad) für N(5)–H(5a) \cdots Cl(1)#5 und 7 % (Abweichung: 14°) für N(7)–H(7A) \cdots Cl(1) beobachtet

werden. Für N-H...N-Wechselwirkungen kann eine maximale Verkürzung von 14 % bei einer Abweichung von sieben Grad für N(2)-H(2B)...N(11) bestimmt werden und eine Verkürzung von 17 % bei einer Abweichung von 10° für N(8)-H(8C)...N(12)#9.

Bei einem Vergleich dieser Wasserstoffbrückenbindungen miteinander (Abbildung 90), fällt auf, dass sich die N-H...O- und N-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen in ihrer Stärke nicht unterscheiden. Die N-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen hingegen sind sehr unterschiedlich in ihrer Stärke. So haben einzelne N-H...N-Wechselwirkungen eine vergleichbare Stärke wie N-H...O- und N-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen, andere sind hingegen schwächer.

Die Wasserstoffatome des Stickstoffatom N(4) wurden von dieser Diskussion ausgenommen, da diese mit Hilfe eines Reitermodells positioniert und verfeinert wurden.

Tabelle 46. Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **16**, der Verkürzung gegenüber der van-der-Waals-Radien^[12,65] und der Abweichung des $\angle DHA$ -Winkels von 180° mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+2, -y+1, -z+1$; #2 $-x+1, -y, -z+1$; #3 $x, y+1, z$; #4 $-x+1, -y, -z$; #5 $-x+1, -y-1, -z$; #6 $x, y-1, z$; #7 $x-1, y-1, z$; #8 $-x, -y-1, -z$; #9 $x-1, y, z$.

Atome	$D-H$ / Å	$H \cdots A$ / Å	$D \cdots A$ / Å	$\angle DHA$ / °	Verkürzung / %	Abweichung von 180° / °
N(1)-(1A)···Cl(2)#1	0,81(2)	2,61(3)	3,401(5)	169(9)	11,00	13
N(1)-(1B)···O(4)#2	0,70(8)	2,44(8)	3,081(6)	155(8)	25,00	10
N(1)-H(1C)···N(9)	0,79(7)	2,63(7)	3,353(8)	152(6)	28,00	4
N(2)-H(2A)···N(10)	0,77(9)	2,52(9)	3,193(7)	147(8)	33,00	8
N(2)-H(2B)···N(11)	0,77(8)	2,38(9)	3,146(7)	173(8)	7,00	13
N(2)-H(2C)···Cl(2)#1	1,01(8)	2,39(8)	3,391(5)	173(7)	7,00	20
N(3)-H(3A)···Cl(1)#3	0,91(6)	2,58(6)	3,468(5)	167(5)	13,00	14
N(3)-H(3B)···O(3)#4	0,77(7)	2,47(7)	3,188(6)	155(6)	25,00	9
N(4)-H(4C)···Cl(1)#3	0,91	2,52	3,360(4)	152,9		
N(5)-H(5A)···Cl(1)#5	0,98(7)	2,52(7)	3,503(4)	174(5)	6,00	16
N(5)-H(5B)···Cl(2)#6	0,85(6)	2,56(7)	3,331(4)	152(6)	28,00	14
N(5)-H(5C)···O(1)	0,80(8)	2,20(8)	2,995(6)	172(7)	8,00	19
N(6)-H(6A)···Cl(1)#5	0,81(6)	2,72(6)	3,482(4)	156(5)	24,00	9
N(6)-H(6B)···Cl(2)#6	0,84(7)	2,62(7)	3,401(5)	156(6)	24,00	12
N(6)-H(6C)···Cl(1)	0,78(2)	2,66(3)	3,414(4)	163(8)	17,00	11
N(7)-H(7A)···Cl(1)	0,94(7)	2,58(7)	3,507(5)	173(5)	7,00	14
N(7)-H(7B)···Cl(2)#7	0,80(8)	2,72(8)	3,469(5)	157(7)	23,00	9
N(7)-H(7C)···Cl(1)#8	0,68(7)	2,83(8)	3,430(5)	149(8)	31,00	5
N(8)-H(8A)···N(7)	0,77(7)	2,58(8)	2,936(7)	111(7)	69,00	6
N(8)-H(8B)···N(9)#2	0,92(6)	2,48(7)	3,284(8)	146(5)	34,00	9
N(8)-H(8C)···N(12)#9	0,82(9)	2,28(9)	3,099(8)	170(8)	10,00	17

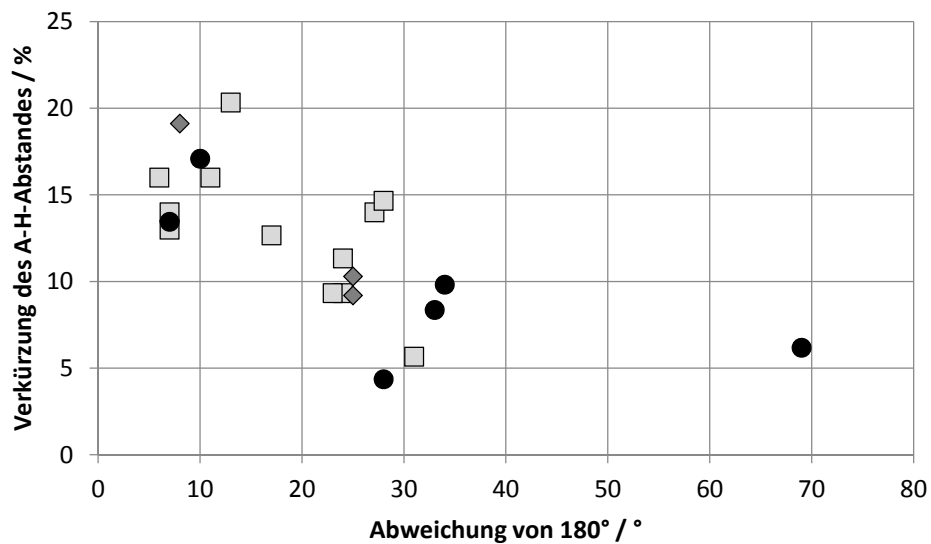


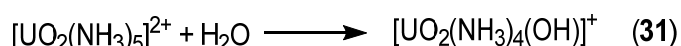
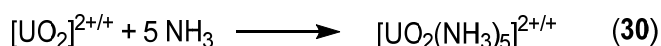
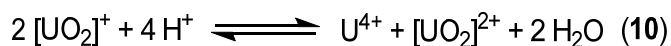
Abbildung 90. Auftragung der Verkürzung des H···Cl- (Quadrate), H···O- (Rauten) und H···N- Abstandes (Kreise) gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien der einzelnen Atome über der Abweichung des $\angle DHA$ -Winkels von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **16**. Der Fehler liegt typischerweise bei 0,7 % für die Abstandsverkürzung und bei 3° für die Winkelabweichung.

4.1.10 Darstellung und Charakterisierung von Dodecammin-decaoxido-diuran(VI)-diuran(V)-bromid-Ammoniak (1/6) $[\text{U}_4\text{O}_{10}(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ (17)

4.1.10.1 Darstellung von $[\text{U}_4\text{O}_{10}(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ (17)

In ein Reaktionsrohr wurden 71 mg (0,18 mmol) braunes UBr_4 eingewogen und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 10 mL Ammoniak auf den Feststoff aufkondensiert. Dies führte zu einer klaren, gelben Lösung und einem schwarzen Rückstand. Das Reaktionsrohr wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ offen gelagert und nach 36 Monaten konnten gelbe Kristalle an der Wand des Reaktionsrohrs beobachtet werden.

Ein möglicherer Reaktionspfad soll im Folgenden kurz diskutiert werden. Eine Gelbfärbung des Ammoniaks wird normalerweise beobachtet, wenn Uranylverbindungen als Edukte eingesetzt werden. Verwendet man jedoch vierwertige Uranhalogenide als Edukte erwartet man eine grünliche, klare Lösung. Basierend auf dieser Beobachtung wird davon ausgegangen, dass das eingesetzte Edukt mit Uranylbromid verunreinigt war. Wie bei Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_3$ (15) könnte auch hier eine Konproportionierungsreaktion vermutet werden (Gl. 10). Die hexavalenten und pentavalenten Uranyl-Kationen bilden mit Ammoniak einen Pentamminkomplex (Gl 30), ein Ligandenaustausch erfolgt und der H_2O -Ligand wird im Folgenden zu einem Hydroxido-Liganden deprotoniert. Durch eine weitere Reaktion mit gelösten $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$ - und $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Kation entsteht die Verbindung 17.



4.1.10.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 17

Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung der Schweratommethode in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) und diese Strukturlösung wurde gegen F^2 verfeinert. Weitere kristallographische Daten können aus Tabelle 47 entnommen werden. Alle Atompositionen der Nichtwasserstoffatome wurden aus der Differenz-Fouriersynthese bestimmt und anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit Hilfe eines Reitermodells bestimmt und verfeinert. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter können der Tabelle 117 und Tabelle 118 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 47. Kristallographische Daten von Verbindung 17.

	[U ₄ O ₁₀ (NH ₃) ₁₂]Br ₂ · 6 NH ₃ (17)
Summenformel	U ₄ Br ₂ O ₁₀ N ₁₈ H ₅₄
Farbe und Habitus	gelbe Nadeln
Formelmasse / g · mol ⁻¹	1578,55
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (12)
a / Å	8,5472(2)
b / Å	11,6243(3)
c / Å	17,6352(3)
V / Å ³	1127,93(6)
Z	2
$\rho_{\text{calc.}}$ / Mg · m ⁻³	3,000
λ / Å	0,71073
T / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm ⁻¹	20,82
R_{int}	0,089
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,048; 0,137
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,088; 0,076
S (alle Daten)	0,88
Daten; Parameter; Restraints	10012; 160; 0
$\Delta\rho_{\text{max}}$; $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e · Å ⁻³	3,53; -3,35

Alle Atome der asymmetrischen Einheit (Abbildung 91) besetzen die allgemeine Lage 4e. Aus dieser Abbildung geht hervor, dass der thermische Auslenkungsparameter für das Sauerstoffatom O(3) erheblich größer ist als für die restlichen Sauerstoffatome.

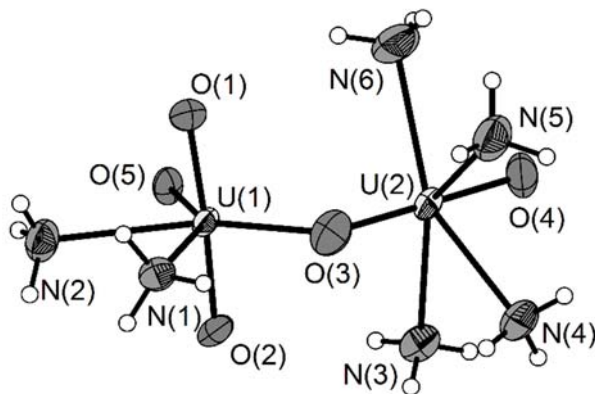


Abbildung 91. Asymmetrische Einheit der Verbindung $[U_4O_{10}(NH_3)_{12}]Br_2 \cdot 6 NH_3$ (**17**). Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Wird diese Atomposition als Stickstoff N(30) verfeinert, ergibt sich ein geringerer Auslenkungsparameter (Abbildung 92). Die *R*-Werte der beiden Verfeinerungen unterscheiden sich jedoch nicht oder nur sehr gering voneinander. So ist die Verfeinerung dieser Atomposition als Sauerstoff geringfügig besser, wobei der Unterschied in den *R*-Werten erst in der vierten Nachkommastelle auftritt (Tabelle 48).

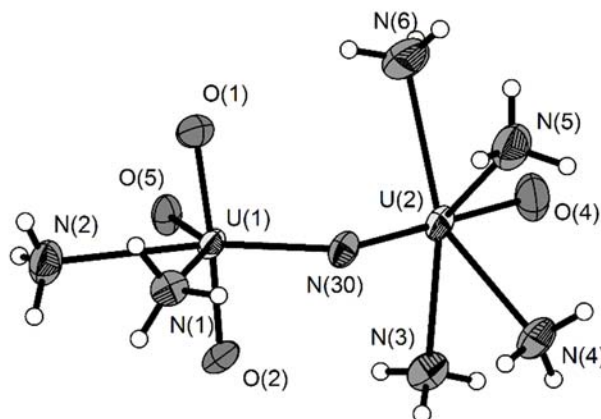


Abbildung 92. Asymmetrische Einheit der Verbindung $[U_4O_{10}(NH_3)_{12}]Br_2 \cdot 6 NH_3$ (**17**). Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Tabelle 48. Gegenüberstellung der R -Werte für die unterschiedliche Verfeinerung der diskutierten Atomposition als O(3) oder N(30).

	O(3)	N(30)
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,0484; 0,1367	0,0484; 0,1367
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,0880; 0,0757	0,0885; 0,0762

Da sich keine Wasserstoffatome aus der Differenz-Fouierkarte lokalisieren lassen, würde dies für die Anwesenheit eines Imidliganden sprechen. In diesem Fall würden beide Uranatome in der Oxidationsstufe + VI vorliegen. Wird diese Atomposition jedoch als Sauerstoffatom verfeinert, ergibt sich eine gemischtvalente Verbindung, mit den Uranatomen in den Oxidationsstufen + VI und + V. Mit der Reaktion von $Cs[UO_2(NO_3)_3]$ und UF_4 in flüssigem Ammoniak konnte an Hand der Verbindung $[UO_2(NH_3)_5]NO_3 \cdot NH_3$ (**15**) gezeigt werden, dass eine Komproportionierung zu $[UO_2]^+$ in diesem Solvens möglich ist. Da auch in dieser Reaktion U^{4+} neben $[UO_2]^{2+}$ vorlag, wird im Folgenden diese Atomposition als Sauerstoffatomposition diskutiert.

Das Uranatom U(1) und die beiden Sauerstoffatome O(1) und O(2) bilden ein fast lineares Uranyl(VI)-Kation $[\text{UO}_2]^{2+}$ ($\angle\text{O}(1)\text{-U}(1)\text{-O}(2) = 175,3(2)^\circ$) mit einem U–O-Abstand von 1,794(4) und 1,804(4) Å. Das Uranatom U(2) wird von den beiden Sauerstoffatomen O(3) und O(4) mit einem U–O-Abstand von 1,873(5) Å (U(2)–O(3)) und 1,830(5) Å (U(2)–O(4)), unter der Bildung eines fast linearen Uranyl(V)-Kations $[\text{UO}_2]^+$ ($\angle\text{O}(3)\text{-U}(2)\text{-O}(4) = 178,7(2)^\circ$) koordiniert. Werden die bestimmten U–O-Abstände untereinander verglichen, so sind diese für das $[\text{UO}_2]^+$ um in etwa 0,1 Å verlängert. Dies wurde auch schon bei den Verbindungen $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2 \cdot \text{NH}_3$ (X = Cl (**10**), Br (**14**) und NO_3 (**15**)) diskutiert. Dort sind für das pentavalente Uranylkation in Verbindung **15** ein um 0,1 Å längerer U–O-Abstand (1,860(3) und 1,867(3) Å) bestimmt worden. In literaturbekannten Verbindungen wird für pentavalente Uranylkationen U–O-Abstände im Bereich von 1,81 bis 1,83 Å^[132,133,135] berichtet und für hexavalente Uranylkationen U–O-Abstände im Bereich von 1,75 bis 1,80 Å^[141–143,148,165].

Das Uranatom U(2) wird des Weiteren von den Stickstoffatomen N(3) bis N(6) (2,575(6) bis 2,618(6) Å) koordiniert und das Uranatom U(1) von den Stickstoffatomen N(1) und N(2) (2,583(5) und 2,595(5) Å) und dem Sauerstoffatom O(5) (2,243(4) Å). Beide Uranatome werden durch das Sauerstoffatom O(3) μ_2 -verbrückt, wobei der U(1)–O(3)-Abstand (2,421(5) Å) um knapp 0,6 Å länger ist als der U(2)–O(3) Abstand. Dies ist für die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse auch zu erwarten. Weitere Abstände und Winkel sind in Tabelle 49 aufgelistet

Tabelle 49. Aufstellung ausgewählter Atomabstände und Winkel der Verbindung $[\text{U}_4\text{O}_{10}(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ (17).

Atomabstand / Å		Winkel / °	
U(1)—O(2)	1,794(4)	O(2)—U(1)—O(1)	175,3(2)
U(1)—O(1)	1,804(4)	O(2)—U(1)—O(5)	91,08(18)
U(1)—O(5)	2,228(4)	O(1)—U(1)—O(3)	90,7(2)
U(1)—O(5)#1	2,289(4)	O(5)—U(1)—O(3)	140,36(17)
U(1)—O(3)	2,421(5)	O(5)—U(1)—N(2)	79,43(17)
U(1)—N(2)	2,583(5)	O(3)—U(1)—N(1)	72,30(17)
U(1)—N(1)	2,595(5)	N(2)—U(1)—N(1)	67,92(18)
U(1)—U(2)	3,5349(3)	U(2)—O(3)—U(1)	110,2(2)
U(1)—U(1)#1	3,6483(4)		
U(2)—O(4)	1,830(5)	O(4)—U(2)—O(3)	178,7(2)
U(2)—O(3)	1,873(5)	O(4)—U(2)—O(5)#1	99,50(19)
U(2)—O(5)#1	2,243(4)	O(3)—U(2)—O(5)#1	79,22(19)
U(2)—N(3)	2,575(6)	O(4)—U(2)—N(3)	88,6(2)
U(2)—N(6)	2,584(6)	N(4)—U(2)—N(5)	72,5(2)
U(2)—N(4)	2,607(5)	N(6)—U(2)—N(5)	72,1(2)
U(2)—N(5)	2,618(6)		
O(5)—U(2)#1	2,243(4)		
O(5)—U(1)#1	2,289(4)		

Das Sauerstoffatom O(5) μ_3 -verbrückt das Uranatom U(1) mit den symmetrieäquivalenten Uranatomen U(1)#1 und U(2)#2. Das entsprechende O(5)#1 verbrückt die Uranatome U(1), U(2) und U(1)#1 mit einem U(1)—O(5)#1 und U(2)—O(5)#1 Abstand von 2,289(4) beziehungsweise 2,243(4) Å. Es bildet sich somit ein Netzwerk aus μ_3 -oxido und μ_2 -oxido verbundenen Uranatomen (Abbildung 93).

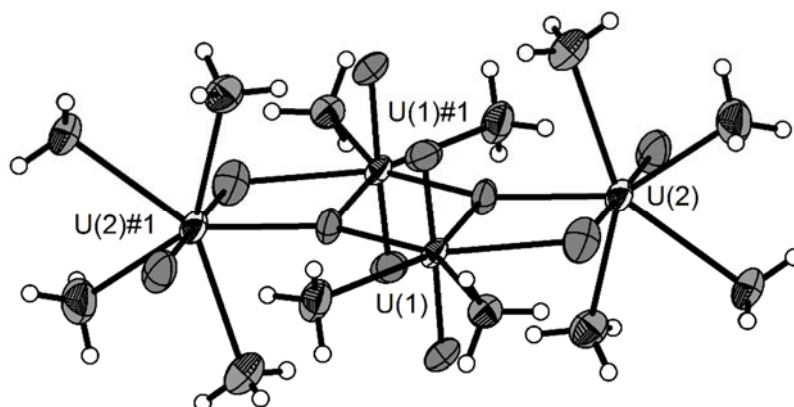


Abbildung 93. Darstellung des μ_3 - und μ_2 -oxido verbrückten Netzwerk der Verbindung $[\text{U}_4\text{O}_{10}(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ (**17**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist auf die Beschriftung der meisten Atome verzichtet worden. Die thermischen Auslenkungsparameter sind für die Nichtwasserstoffatome mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x, -y, -z$.

Von vergleichbaren Netzwerken wurde von *Åberg* berichtet.^[170,171] In der Verbindung $[(\text{UO}_2)_4\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sind die Uranylkationen μ_2 -OH (2,38(2) Å) oder μ_3 -O (2,24(2) – 2,26(2) Å) verbrückt^[170] und in der Verbindung $[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit 2,17(3) Å für μ_3 -O und 2,40(3) bis 2,44(3) für μ_2 -OH.^[171] Auch in der Verbindung $[\text{pyH}]_4[(\text{UO}_2)_2(2\text{-SB})_2\text{O}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (2-SB = 2-sulfobenzoat) wurde ein vergleichbarer U–O-Abstand für das μ_3 -verbrückende Sauerstoffatom von 2,189(3) bis 2,263(3) Å beobachtet.^[172]

Wegen den kurzen intermolekularen N \cdots Br- und N \cdots N-Abständen kann auf die Anwesenheit von Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrücken geschlossen werden. So finden sich N \cdots Br-Abstände im Bereich von 3,557(6) bis 3,629(6) Å und N \cdots N-Abstände im Bereich von 3,114(7) bis 3,432(9) Å (Tabelle 50). Das Bromidanion Br(1) koordiniert über diese Wechselwirkungen vier benachbarter $[(\text{U}_4\text{O}_{10}(\text{NH}_3)_{12})^{2+}$ -Einheiten (Abbildung 94). Auch für die Sauerstoffatome der Uranylkationen kann über die kurzen N \cdots O-Abstände, von 3,055(7) bis 3,114(7) Å, auf eine Beteiligung an Wasserstoffbrückenbindungen geschlossen werden.

Hierbei werden sowohl intermolekulare zu vier weiteren $[(U_4O_{10}(NH_3)_{12})^{2+}]$ -Einheiten, als auch intramolekulare Wechselwirkungen ausgebildet.

Auf eine Diskussion der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen wird im folgendem verzichtet, da die Positionen der Wasserstoffatome mit Hilfe eines Reitermodells bestimmt und verfeinert wurden.

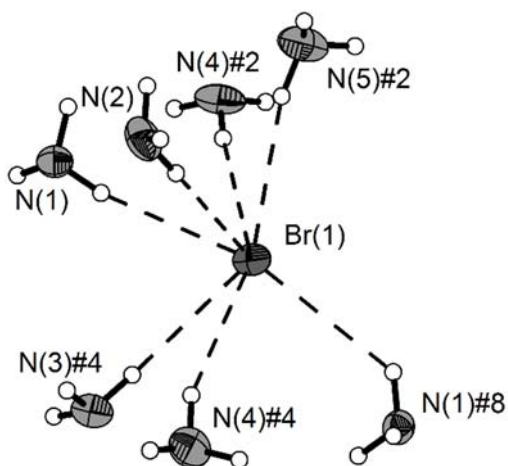


Abbildung 94. Koordinationssphäre des Bromatoms Br(1) in Verbindung 17. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2 $x, -y+1/2, -z+1/2$; #4 $-x+1, -y, -z$; #8 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$.

Tabelle 50. Auflistung der $D-H$, $H\cdots A$, $D\cdots A$ -Abstände und $\angle DHA$ -Winkel der Verbindung **17**. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x, -y, -z$; #2 $x, -y+1/2, z+1/2$; #3 $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; #4 $-x+1, -y, -z$; #5 $x, -y+1/2, z-1/2$; #6 $-x, -y+1, -z$; #7 $x-1, y, z$.

Atome	$D-H$ / Å	$H\cdots A$ / Å	$D\cdots A$ / Å	$\angle DHA$ / °
N(1)—H(1A) \cdots Br(1)	0,91	2,68	3,564(5)	166
N(1)—H(1B) \cdots O(4)#2	0,91	2,16	3,055(7)	170
N(1)—H(1C) \cdots Br(1)#3	0,91	2,97	3,666(5)	135
N(2)—H(2A) \cdots O(4)#1	0,91	2,15	3,058(8)	174
N(2)—H(2C) \cdots Br(1)	0,91	2,68	3,569(6)	166
N(3)—H(3A) \cdots Br(1)#4	0,91	2,71	3,557(6)	155
N(3)—H(3C) \cdots O(2)#4	0,91	2,26	3,114(7)	157
N(4)—H(4A) \cdots Br(1)#4	0,91	3,1	3,936(7)	154
N(4)—H(4B) \cdots N(8)	0,91	2,27	3,133(9)	159
N(4)—H(4C) \cdots Br(1)#5	0,91	2,72	3,629(6)	173
N(5)—H(5A) \cdots Br(1)#5	0,91	2,68	3,570(6)	166
N(5)—H(5C) \cdots N(7)#6	0,91	2,27	3,162(9)	168
N(6)—H(6A) \cdots N(9)#5	0,91	2,5	3,222(10)	137
N(6)—H(6B) \cdots N(7)#6	0,91	2,44	3,334(10)	167
N(6)—H(6C) \cdots N(8)#7	0,91	2,69	3,432(9)	140

4.1.11 Darstellung und Charakterisierung von Doeicosammin-eicosaoxidotetrauran(VI)-tetrauran(V)-bromid-Ammoniak (1/16) $[\text{U}_8\text{O}_{20}(\text{NH}_3)_{22}]\text{Br}_4 \cdot 16 \text{NH}_3$ (18)

4.1.11.1 Darstellung von Verbindung 18

In ein Reaktionsrohr wurden 71 mg (0,18 mmol) UBr_4 eingewogen. Nach dem Kühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden ungefähr 10 mL Ammoniak auf den dunkelbraunen Feststoff aufkondensiert. Dies führte zu einer klaren, gelben Lösung und einem schwarzen Rückstand. Die Reaktionslösung ist bis zur Bildung von gelben Kristallen bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in einem offenen Reaktionsrohr gelagert worden (40 Monate).

Wegen der Ähnlichkeit der Verbindung **18** mit der Verbindung $[\text{U}_4\text{O}_{10}(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ (**17**) wird davon ausgegangen, dass Verbindung **18** nach einem vergleichbaren Reaktionsmechanismus entstanden ist, wie Verbindung **17**. Beide Substanzen wurden aus dem gleichen Reaktionsansatz isoliert, nach unterschiedlichen Reaktionszeiten.

4.1.11.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 18

Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung der Schweratommethode in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) und wurde anschließend gegen F^2 verfeinert. Weitere kristallographische Daten können aus Tabelle 51 entnommen werden. Die Nichtwasserstoffatompositionen wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt und anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome sind mit Hilfe eines Reitermodells positioniert und verfeinert worden. Die Restelektronendichte ist an den Uranatomen U(1) und U(4) lokalisiert. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter können der Tabelle 119 und Tabelle 120 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 51. Kristallographische Daten der Verbindung **18**.

	[U ₈ O ₂₀ (NH ₃) ₂₂]Br ₄ · 16 NH ₃ (18)
Summenformel	U ₈ Br ₄ O ₂₀ N ₃₈ H ₁₁₄
Farbe und Habitus	orange Plättchen
Formelmasse / g · mol ⁻¹	3191,17
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> / Å	10,5496(2)
<i>b</i> / Å	11,6243(3)
<i>c</i> / Å	17,6352(3)
α / °	95,962(2)
β / °	104,366(2)
γ / °	106,584(2)
<i>V</i> / Å ³	1857,34(6)
<i>Z</i>	1
$\rho_{\text{calc.}}$ / Mg · m ⁻³	2,853
λ / Å	0,71073
<i>T</i> / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm ⁻¹	19,59
<i>R</i> _{int}	0,058
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,043; 0,080
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,095; 0,105
<i>S</i> (alle Daten)	0,93
Daten; Parameter; Restraints	20469; 328; 0
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ / e · Å ⁻³	4,46; -3,83

Alle Atome der asymmetrischen Einheit (Abbildung 95) liegen auf der allgemeinen Lage *2i*. Aus dieser Abbildung geht hervor, dass der thermische Auslenkungsparameter für das Sauerstoffatom O(4) geringfügig größer ist als für alle restlichen Sauerstoffatome. Eine Verfeinerung dieser Atomposition als Stickstoffatom führt zu einem kleineren Auslenkungsparameter (Abbildung 96). Die *R*-Werte verändern sich jedoch nicht. Wegen der großen strukturellen Gemeinsamkeiten zwischen den Verbindungen **17** ([U₄O₁₀(NH₃)₁₂]Br₂ · 6 NH₃) und Verbindung **18** ([U₈O₂₀(NH₃)₂₂]Br₄ · 16 NH₃), wird analog zu Verbindung **18** diese Atomposition als Sauerstoffatom verfeinert.

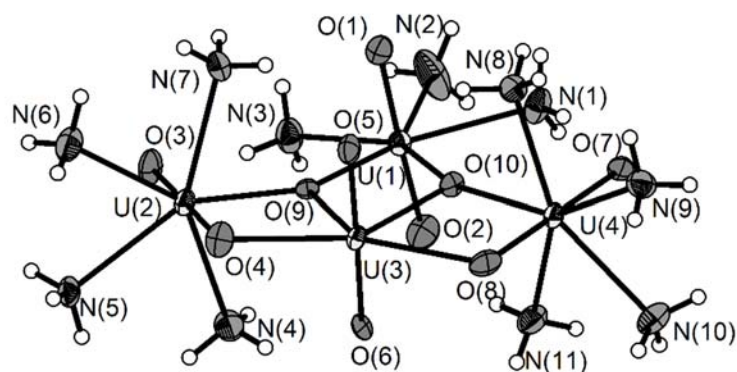


Abbildung 95. Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{U}_8\text{O}_{20}(\text{NH}_3)_{22}]\text{Br}_4 \cdot 16 \text{NH}_3$ (**18**). Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

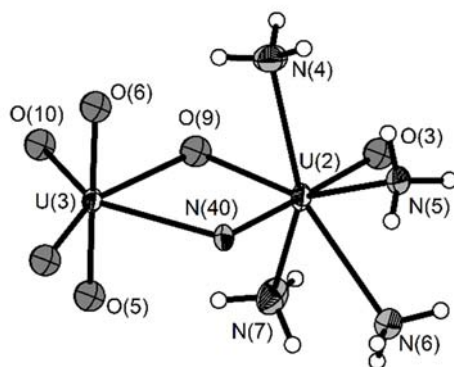


Abbildung 96. Strukturausschnitt aus der asymmetrischen Einheit der Verbindung **18**. Die Sauerstoffposition O(4) wurde als Stickstoffposition N(40) verfeinert. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Den Sauerstoffatomen konnten aus der Differenz-Fouierkarte keine Wasserstoffatome zugeordnet werden. Für eine Ladungsneutralität des Moleküls müssen somit vier hexavalente Uranatome und vier pentavalente Uranatome vorliegen.

So bilden die Uranatome U(1) und U(3) mit den Sauerstoffatomen O(1) und O(2) beziehungsweise O(5) und O(6) je ein hexavalentes $[\text{UO}_2]^{2+}$ -Kation und die Uranatome U(2) und U(4) mit den Sauerstoffatomen O(3) und O(4) beziehungsweise O(7) und O(8) je ein pentavalentes $[\text{UO}_2]^+$ -Kation. Eine Übersicht der U–O-Abstände und O–U–O-Winkel der unterschiedlichen Uranylkationen ist in Tabelle 52 aufgezeigt. Die Abweichung des O–U–O-Winkels von 180° ist mit maximal $\pm 5^\circ$ nicht groß. Der U–O-Abstand der unterschiedlichen Uranylkationen ist im Vergleich zur Verbindung $[\text{U}_4\text{O}_{10}(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ (**17**) (circa 0,1 Å) mit 0,02 bis 0,04 Å nicht so stark wie erwartet.

Tabelle 52. Übersicht über die unterschiedlichen Uranylkationen, des U–O-Abstandes und des O–U–O-Winkels in der Verbindung **18**.

Uranylkation	OZ	U–O-Atomabstand / Å	O–U–O-Winkel in / °
O(1)–U(1)–O(2)	+6	1,802(4) und 1,805(4)	175,3(2)
O(3)–U(2)–O(4)	+5	1,808(5) und 1,826(4)	178,5(2)
O(5)–U(3)–O(6)	+6	1,800(4) und 1,811(4)	178,3(1)
O(7)–U(4)–O(8)	+5	1,819(4) und 1,843(5)	179,6(2)

Insgesamt sind die U–O-Abstände in Verbindung **18** vergleichbar mit den U–O-Abständen, die für pentavalenten $[\text{UO}_2]^+$ -Kationen im Bereich von 1,81 bis 1,83 Å bekannt sind.^[132,133,135] In der Verbindung $[\text{U}_4\text{O}_{10}(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ (**17**) konnte der U–O-Abstand im Bereich von 1,794(4) bis 1,830(5) Å beobachtet werden.

Diese Uranylkationen verbrücken untereinander über Sauerstoffatome zu einem Tetramer (Abbildung 97). So wird das Uranatom U(1) über die beiden Sauerstoffatome O(9) und O(10) (μ_3 -O) mit den Uranatomen U(2), U(3) und U(4) verknüpft. Die Uranatome U(2) und U(4) verbinden sich über die Sauerstoffatome O(4) beziehungsweise O(8) (μ_2 -O) noch mit dem Uranatom U(3). Formal entsteht auf diesem Wege eine $[\text{U}_4\text{O}_{10}]$ -Einheit. Der U–O-Abstand für diese verbrückenden Sauerstoffatome kann im Bereich von 2,208(8) bis 2,536(4) Å beobachtet

werden. Vergleichbare U–O-Abstände sind in mehrkernigen Uranyl(V)-Verbindungen wie $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}([\text{18}]\text{K6})]_2$ (dbm = dibenzoylmethan) (U–O: 2,346(8) – 2,400(9) Å),^[173] oder in Verbindungen wie $[(\text{UO}_2)_4\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (U–O: 2,24(2) – 2,26(2) Å)^[170] und $[\text{pyH}]_4[(\text{UO}_2)_2(2\text{-SB})_2\text{O}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (2-SB = 2-sulfobenzoat) (U–O: 2,189(3) bis 2,263(3) Å)^[172] zu finden.

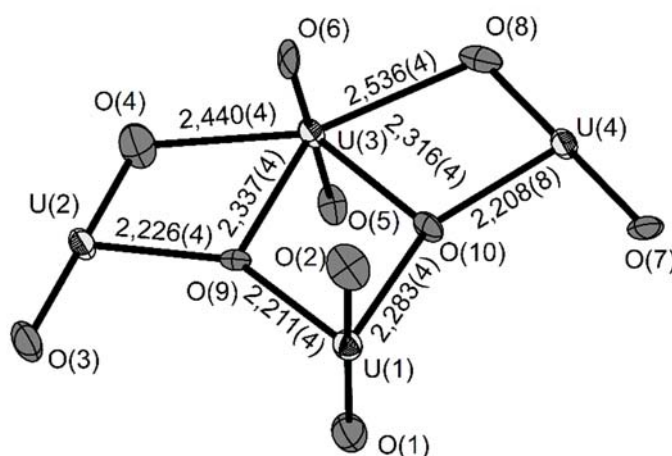


Abbildung 97. Atomabstände in Å für die μ_2 - und μ_3 -verbrückenden Sauerstoffatome in der asymmetrischen Einheit von $[\text{U}_8\text{O}_{20}(\text{NH}_3)_{22}]\text{Br}_4 \cdot 16 \text{NH}_3$ (**18**). Amminliganden werden zur besseren Übersicht nicht gezeigt. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt.

Neben der Verknüpfung der Uranylkationen mittels μ_2 - und μ_3 -verbrückenden Sauerstoffatome werden diese noch von Amminliganden koordiniert, wobei jedes dieser Uranylkationen siebenfach koordiniert wird. So werden an das Uranatom U(1) drei weitere Amminliganden (N(1), N(2) und N(3)) mit einem U–N-Abstand von 2,560(5) bis 2,639(6) Å gebunden. An die Uranatome U(2) und U(4) koordinieren jeweils vier weitere Amminliganden (N(4), N(5), N(6) und N(7) oder N(8), N(9), N(10) und N(11)) in einem Abstand von 2,569(5) bis 2,621(5) Å. Diese U–N-Abstände sind vergleichbar mit den beobachteten Abständen der Verbindungen $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2 \cdot \text{NH}_3$ (X = Cl (**10**), Br (**14**) oder NO_3 (**15**)) mit 2,5 bis 2,6 Å. Eine Aufstellung ausgewählter Atomabstände und Winkel ist in Tabelle 53 aufgelistet.

Tabelle 53. Aufstellung ausgewählter Atomabstände und Winkel der Verbindung **18**.

Atomabstand / Å		Winkel / °	
U(1)—O(2)	1,794(4)	O(2)—U(1)—O(1)	175,3(2)
U(1)—O(1)	1,804(4)	O(2)—U(1)—O(5)	91,08(18)
U(1)—O(5)	2,228(4)	O(1)—U(1)—O(3)	90,7(2)
U(1)—O(5)#1	2,289(4)	O(5)—U(1)—O(3)	140,36(17)
U(1)—O(3)	2,421(5)	O(5)—U(1)—N(2)	79,43(17)
U(1)—N(2)	2,583(5)	O(3)—U(1)—N(1)	72,30(17)
U(1)—N(1)	2,595(5)	N(2)—U(1)—N(1)	67,92(18)
U(1)—U(2)	3,5349(3)	U(2)—O(3)—U(1)	110,2(2)
U(1)—U(1)#1	3,6483(4)		
U(2)—O(4)	1,830(5)	O(4)—U(2)—O(3)	178,7(2)
U(2)—O(3)	1,873(5)	O(4)—U(2)—O(5)#1	99,50(19)
U(2)—O(5)#1	2,243(4)	O(3)—U(2)—O(5)#1	79,22(19)
U(2)—N(3)	2,575(6)	O(4)—U(2)—N(3)	88,6(2)
U(2)—N(6)	2,584(6)	N(4)—U(2)—N(5)	72,5(2)
U(2)—N(4)	2,607(5)	N(6)—U(2)—N(5)	72,1(2)
U(2)—N(5)	2,618(6)		
O(5)—U(2)#1	2,243(4)		
O(5)—U(1)#1	2,289(4)		
U(3)—O(4)	2,440(4)	O(6)—U(3)—O(5)	178,27(19)
U(3)—O(6)	1,800(4)	O(6)—U(3)—O(10)	93,59(16)
U(3)—O(5)	1,811(4)	O(5)—U(3)—O(10)	88,11(16)
U(3)—O(10)	2,316(4)		
U(3)—O(9)	2,337(4)		
U(3)—O(8)#1	2,492(4)		
U(3)—O(8)	2,536(4)		
U(3)—U(4)	3,5401(3)		
U(3)—U(3)#1	4,0702(4)		
U(4)—O(7)	1,819(4)	O(7)—U(4)—O(8)	179,6(2)
U(4)—O(8)	1,843(5)	O(7)—U(4)—O(10)	96,70(17)
U(4)—O(10)	2,208(3)	O(8)—U(4)—O(10)	82,89(17)
U(4)—N(8)	2,569(5)	O(7)—U(4)—N(8)	90,75(18)
U(4)—N(10)	2,575(5)	O(8)—U(4)—N(8)	89,20(19)
U(4)—N(11)	2,583(5)		
U(4)—N(9)	2,587(5)		

Durch das Inversionszentrum i wird aus dem vierkernigen, gemischtvalenten Uranylkomplex ein achtkerniger Uranylkomplex (Abbildung 98). Die Uranyleinheiten (jeweils Koordinationszahl 7) bilden je eine pentagonale Bipyramide, die mit benachbarten Bipyramiden gemeinsame Kanten teilen. Neben dieser Verknüpfung sind die Polyeder zueinander verkippt. So schließen die pentagonalen Flächen der Polyeder 1 (P1) mit U(1) zum Polyeder 2 mit U(2) einen $88,82(9)^\circ$ -Winkel ein, P2 zu Polyeder 3 einen $85,34(9)^\circ$ -Winkel und P3 zu Polyeder 4 einen $68,07(9)^\circ$ -Winkel.

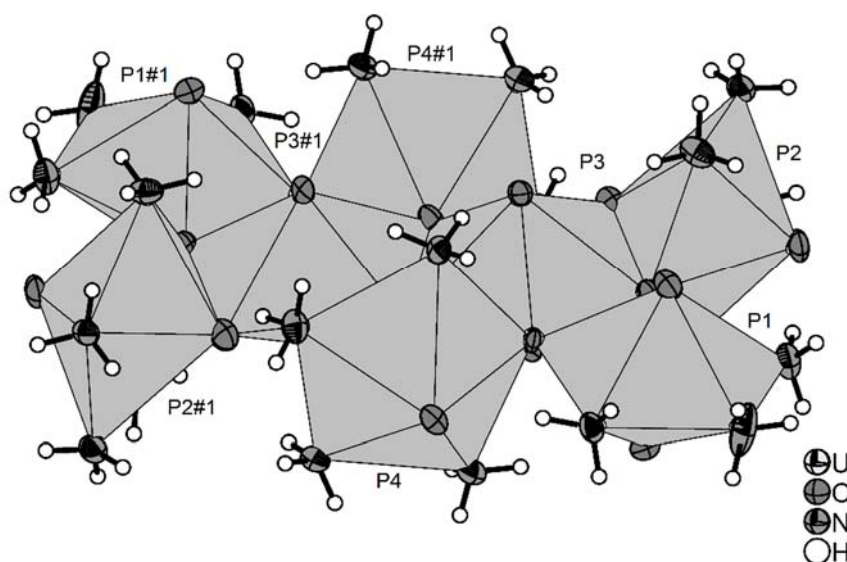


Abbildung 98. Achtkerniger, gemischtvalenter Uranylkomplex der Verbindung $[\text{U}_8\text{O}_{20}(\text{NH}_3)_{22}]\text{Br}_4 \cdot 16 \text{NH}_3$ (**18**). Die pentagonalen Bipyramiden sind als Polyeder (P) dargestellt. Auf die Beschriftung der Atome ist verzichtet worden. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Polyeder: #1 $-x+1, -y+1, -z+1$.

Wegen den kurzen $\text{N}\cdots\text{Br}$ -, $\text{N}\cdots\text{O}$ - und $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abständen kann auf die Anwesenheit von Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrücken geschlossen werden. So ist das Folgende zu beobachten: Die $\text{N}\cdots\text{Br}$ -Abstände im Bereich von $3,444(5)$ bis $3,751(6)$ Å, die $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstände im Bereich von $2,924(6)$ bis $3,346(7)$ Å und die $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abstände im Bereich von $3,101(8)$ bis $3,397(8)$ Å (Tabelle 53). Das Bromatom Br(2) koordiniert über $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}$ -

Wasserstoffbrückenbindungen je drei benachbarte $[\text{U}_8\text{O}_{20}(\text{NH}_3)_{22}]^{2+}$ -Kationen und vernetzt auf diese Weise die Kationen untereinander (Abbildung 99), im Gegensatz zum Bromatom Br(1), das keine benachbarten $[\text{U}_8\text{O}_{20}(\text{NH}_3)_{22}]^{2+}$ -Kationen verknüpft (Abbildung 100). Die N–H···N-Wasserstoffbrücken tragen zur Verknüpfung der $[\text{U}_8\text{O}_{20}(\text{NH}_3)_{22}]^{2+}$ -Kationen untereinander bei und damit zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes bei. Die N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen nur intramolekular.

Auf eine Diskussion der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung wird im Folgenden verzichtet, da Wasserstoffatome mit Hilfe eines Reitermodells zur Struktur zugefügt und verfeinert wurden.

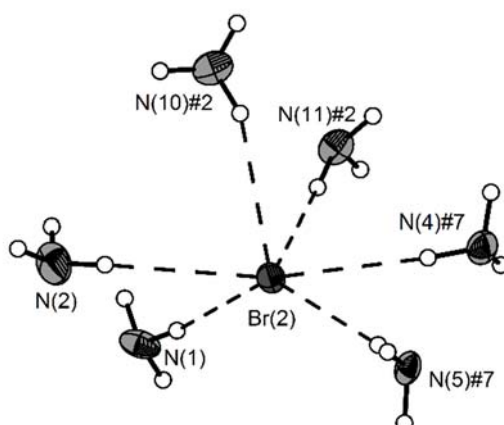


Abbildung 99. Koordinationssphäre des Bromatoms Br(2) der Verbindung $[\text{U}_8\text{O}_{20}(\text{NH}_3)_{22}]\text{Br}_4 \cdot 16 \text{NH}_3$ (18). Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #2 $-x, -y, -z+1$; #7 $x, y-1, z$.

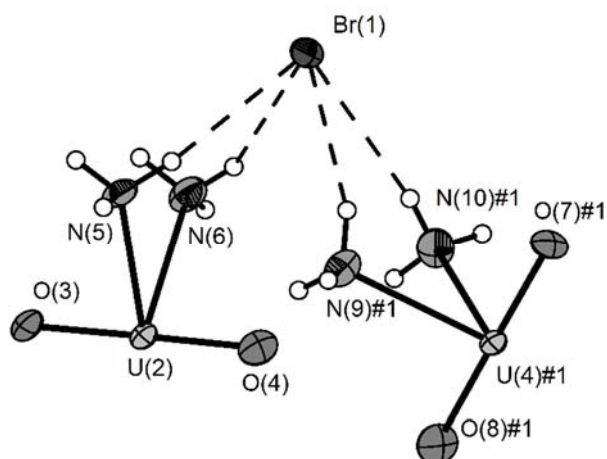


Abbildung 100. Koordinationssphäre des Bromatoms Br(1) der Verbindung $[\text{U}_8\text{O}_{20}(\text{NH}_3)_{22}]\text{Br}_4 \cdot 16 \text{NH}_3$ (**18**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur ein Ausschnitt des $[\text{U}_8\text{O}_{20}(\text{NH}_3)_{22}]^{2+}$ -Kations gezeigt. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 – $x+1, -y+1, -z+1$.

Tabelle 54. Auflistung der $D-H$ -, $H\cdots A$ -, $D\cdots A$ -Abstände und $\angle DHA$ -Winkel der Verbindung $[U_8O_{20}(NH_3)_{22}]Br_4 \cdot 16 NH_3$ (**18**). Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 – $x+1, -y+1, -z+1$; #2 – $-x, -y, -z+1$; #3 – $-x, -y+1, -z+1$; #4 – $x, y+1, z$; #5 – $-x, -y+1, -z$; #6 – $x+1, y, z$.

Atome	$D-H / \text{Å}$	$H\cdots A / \text{Å}$	$D\cdots A / \text{Å}$	$\angle DHA / ^\circ$
N(1)—H(1A)···Br(2)	0,91	2,54	3,444(5)	173
N(1)—H(1B)···O(7)#2	0,91	2,55	3,346(7)	146
N(1)—H(1C)···O(7)	0,91	2,04	2,924(6)	164
N(2)—H(2A)···N(16)	0,91	2,5	3,226(9)	137
N(2)—H(2C)···Br(2)	0,91	2,73	3,598(7)	160
N(3)—H(3A)···O(3)	0,91	2,13	3,017(7)	165
N(3)—H(3B)···N(18)	0,91	2,26	3,154(9)	167
N(3)—H(3C)···N(16)	0,91	2,33	3,208(9)	161
N(4)—H(4A)···O(6)	0,91	2,25	3,047(7)	145
N(4)—H(4B)···N(12)#3	0,91	2,62	3,397(8)	144
N(4)—H(4C)···Br(2)#4	0,91	2,6	3,504(5)	173
N(5)—H(5A)···Br(2)#4	0,91	2,55	3,441(5)	168
N(5)—H(5B)···O(3)#5	0,91	2,25	3,084(6)	153
N(5)—H(5C)···Br(1)	0,91	2,61	3,511(5)	171
N(6)—H(6A)···Br(1)	0,91	2,92	3,751(6)	153
N(6)—H(6B)···O(3)#5	0,91	2,3	3,161(7)	158
N(6)—H(6C)···N(15)	0,91	2,4	3,302(9)	171
N(7)—H(7A)···N(15)	0,91	2,34	3,201(8)	158
N(7)—H(7B)···N(19)	0,91	2,31	3,189(10)	163
N(7)—H(7C)···O(5)	0,91	2,6	3,337(7)	139
N(8)—H(8A)···N(14)#6	0,91	2,35	3,249(8)	169
N(8)—H(8B)···O(5)	0,91	2,3	3,118(7)	150
N(8)—H(8C)···N(13)	0,91	2,26	3,101(8)	153
N(9)—H(9A)···Br(1)#1	0,91	2,99	3,788(5)	148
N(9)—H(9B)···O(4)#1	0,91	2,19	3,016(7)	150
N(9)—H(9C)···N(14)#6	0,91	2,42	3,307(8)	164
N(10)—H(10A)···Br(2)#3	0,91	2,77	3,633(5)	158
N(10)—H(10B)···O(4)#1	0,91	2,36	3,063(7)	134
N(10)—H(10C)···Br(1)#1	0,91	2,71	3,591(6)	164
N(11)—H(11A)···O(2)	0,91	2,37	3,249(7)	164
N(11)—H(11B)···N(12)	0,91	2,36	3,250(9)	165
N(11)—H(11C)···Br(2)#2	0,91	2,55	3,449(5)	168

4.1.12 Darstellung und Charakterisierung von Octamminisopropanolatouran(IV)-chlorid-Ammoniak (1/5) $[\text{U}(\text{NH}_3)_8(\text{OC}_3\text{H}_7)]\text{Cl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ (19)

4.1.12.1 Darstellung der Verbindung $[\text{U}(\text{NH}_3)_8(\text{OC}_3\text{H}_7)]\text{Cl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ (19)

Ein Reaktionsrohr wird mit 50 mg (0,13 mmol) UCl_4 beladen und nach Kühlung auf -78 °C wird Ammoniak auf den grünen Feststoff kondensiert. Es entsteht eine klare, farblose Flüssigkeit und ein grüner Feststoff verbleibt am Boden des Reaktionsrohr. Für die Reaktion wurde dem Reaktionsgemisch noch eine kleine Menge an Isopropanol (ca. 0,5 mL) zugegeben. Nach einer Lagerung von 25 Monaten bei -40 °C konnten grüne Kristalle an der Gefäßwand isoliert werden.

Die Zugabe von Isopropanol zur Reaktionsmischung erfolgte unabsichtlich. Bei einer Kontrolle des Reaktionsansatzes auf Kristallbildung wurden der verwendet Mikrolöffel nicht mit Wasser und anschließend mit Acton gereinigt, sondern die abschließende Reinigung erfolgte mit Isopropanol.



4.1.12.2 Röntgenographische Charakterisierung der Verbindung $[\text{U}(\text{NH}_3)_8(\text{OC}_3\text{H}_7)]\text{Cl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ (19)

Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung der Schweratommethode in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), und die Verfeinerung der Strukturlösung gegen F^2 . Weitere kristallographische Daten können aus Tabelle 55 entnommen werden. Die Atompositionen für die Nichtwasserstoffatome sind aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt und anisotrop verfeinert worden. Die Wasserstoffatompositionen wurden entweder aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt und isotrop verfeinert oder mit Hilfe eines Reitermodells. Die Abstände der Wasserstoffatome H(7A), H(12C) und H(13C) zu den entsprechenden Stickstoffatomen wurden mit 0,9 Å festgelegt. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen

und anisotropen Auslenkungsparameter können der Tabelle 121 und Tabelle 122 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 55. Kristallographische Daten der Verbindung **19**.

	[U(NH ₃) ₈ (OC ₃ H ₇)]Cl ₃ · 5 NH ₃
Summenformel	C ₃ H ₄₆ Cl ₃ N ₁₃ O _U
Farbe und Habitus	grüne Plättchen
Formelmasse / g · mol ⁻¹	624,91
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> / Å	8,3227(2)
<i>b</i> / Å	11,1031(3)
<i>c</i> / Å	14,4804(2)
α / °	69,712(2)
β / °	78,899(2)
γ / °	70,942(2)
<i>V</i> / Å ³	1181.86(5)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calc.}}$ / g · cm ⁻³	1,76
λ / Å	0.71073
<i>T</i> / K	123
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm ⁻¹	7,22
<i>R</i> _{int}	0,047
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,030; 0,045
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,062; 0,084
<i>S</i> (alle Daten)	1,06
Daten; Parameter; Restraints	13281; 285; 3
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ / e · Å ⁻³	4,88; -3;12

Alle Atome der asymmetrischen Einheit U(1), N(1) bis N(12), Cl(1) bis Cl(3), C(1) bis C(3) und O(1) besetzen die kristallographische Lage (2i). Eine Darstellung der Elementarzelle wird in Abbildung 101 gezeigt.

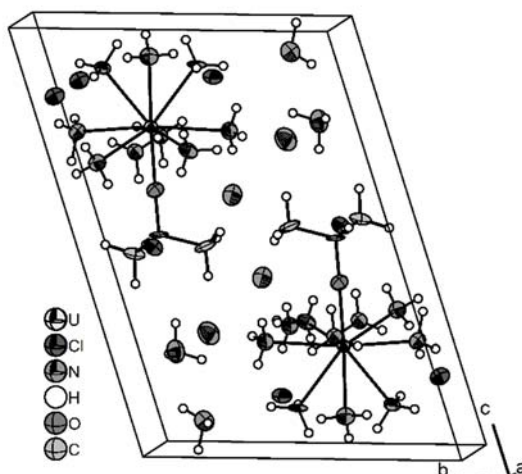


Abbildung 101. Einheitszelle der Verbindung $[\text{U}(\text{NH}_3)_8(\text{OC}_3\text{H}_7)]\text{Cl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ (**19**). Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Das Uranatom U(1) wird durch acht Stickstoffatome in einem U–N-Abstand von 2,576(3) bis 2,717(2) Å und einem Sauerstoffatom O(1) in einem U–O-Abstand von 2,043(2) Å koordiniert (Abbildung 102). Atomabstände und Winkel können aus Tabelle 56 entnommen werden. Über vergleichbare U–N-Abstände wird für die Verbindungen $(\text{NH}_4)_3[\text{UF}_7(\text{NH}_3)] \cdot \text{NH}_3$ und $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ (2,698(3) – 2,618(5) Å) berichtet,^[149] genauso wie für die Uranylverbindungen $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X} \cdot \text{NH}_3$ (X = Cl (**10**), Br (**14**) und NO_3 (**15**)) mit durchschnittlich U–N-Abstand von 2,5 Å. Ein vergleichbarer Abstand vom Metallatom zum Isopropanolato-Liganden wurde in der Verbindung $\text{Th}_2\text{I}_4(\text{O}-i\text{-Pr})_4(\text{HO}-i\text{-Pr})_2$ mit 2,056(7) Å beobachtet.^[174] Die C–O- und C–C-Abstände in dieser Verbindung stimmen ebenfalls mit den Abständen in Verbindung **19** gut überein.

Das Koordinationspolyeder kann am besten als Deltaeder bezeichnet werden und mit seinen 14 Flächen, 21 Kanten und neun Ecken als dreifach erweitertes Dreiecksprisma. Ein „klassischer“ Koordinationspolyeder, wie ein dreifach überkapptes trigonales Prisma oder ein einfachüberkapptes quadratische Antiprisma ist wegen der großen Abweichung der Atome von entsprechenden Least-Square-Ebenen nicht möglich.

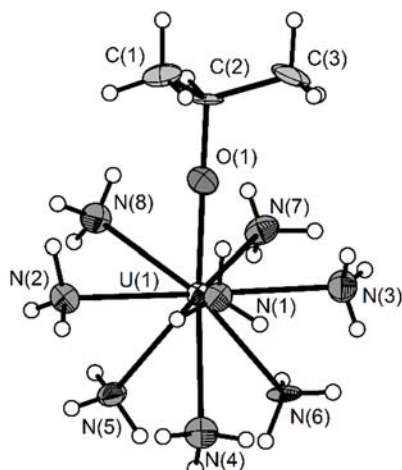


Abbildung 102. Die $[U(NH_3)_8(OC_3H_7)]^{3+}$ -Einheit der Verbindung **19**. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Tabelle 56. Aufstellung ausgewählter Atomabstände und Winkel der Verbindung **19**.

	Abstand / Å		Winkel / °
U(1)–O(1)	2,043(2)	C(2)–O(1)–U(1)	170,19(18)
U(1)–N(1)	2,658(3)	O(1)–U(1)–N(1)	74,73(9)
U(1)–N(2)	2,584(3)	O(1)–U(1)–N(2)	86,32(9)
		N(2)–U(1)–N(4)	78,76(9)
		N(2)–U(1)–N(1)	71,01(8)
U(1)–N(3)	2,576(3)	O(1)–U(1)–N(3)	81,16(10)
		N(3)–U(1)–N(2)	139,80(9)
U(1)–N(4)	2,655(3)	O(1)–U(1)–N(4)	138,63(8)
U(1)–N(5)	2,664(3)	O(1)–U(1)–N(5)	142,23(9)
U(1)–N(6)	2,717(2)	O(1)–U(1)–N(6)	138,00(9)
U(1)–N(7)	2,590(3)	O(1)–U(1)–N(7)	78,54(9)
		N(7)–U(1)–N(6)	66,75(9)
U(1)–N(8)	2,645(3)	O(1)–U(1)–N(8)	72,84(9)
U(1)–Cl(1)	5,1020(8)		
O(1)–C(2)	1,422(4)	O(1)–C(2)–C(1)	110,1(2)
C(1)–C(2)	1,507(4)	C(1)–C(2)–C(3)	112,3(3)
C(2)–C(3)	1,518(5)		

Der Abstand des Uranatoms zu den Chloratomen Cl(1), Cl(2) und Cl(3) liegt im Bereich von 4,962(1) bis 5,102(1) Å und somit in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Abständen in der Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**10**) (U–Cl = 4,955(3) Å).

Wegen der relativ kurzen N··Cl- und N··N-Abständen von 3,436(6) bis 3,638(3) Å beziehungsweise 3,092(4) bis 3,248(5) Å kann von Wasserstoffbrücken ausgegangen werden. Das Chloridanion Cl(1) wird über N–H··Cl-Wasserstoffbrückenbindungen durch je ein Molekül Kristallammoniak und sieben Amminliganden von drei unterschiedlichen, benachbarten $[\text{U}(\text{NH}_3)_8(\text{OC}_3\text{H}_7)]^{3+}$ -Einheiten koordiniert (Abbildung 103). Die Koordination des Chloridanion Cl(2) erfolgt über neun N–H··Cl-Wasserstoffbrückenbindungen und eine C–H··Cl-Wasserstoffbrückenbindung (Abbildung 104). Auf diesem Wege werden drei benachbarte $[\text{U}(\text{NH}_3)_8(\text{OC}_3\text{H}_7)]^{3+}$ -Einheiten und vier Moleküle Kristallammoniak verknüpft. Die Koordination des Chloridanion Cl(3) erfolgt über sechs N–H··Cl-Wasserstoffbrückenbindungen und drei C–H··Cl-Wasserstoffbrückenbindung von drei benachbarten $[\text{U}(\text{NH}_3)_8(\text{OC}_3\text{H}_7)]^{3+}$ -Einheiten und einem Moleküle Kristallammoniak (Abbildung 105).

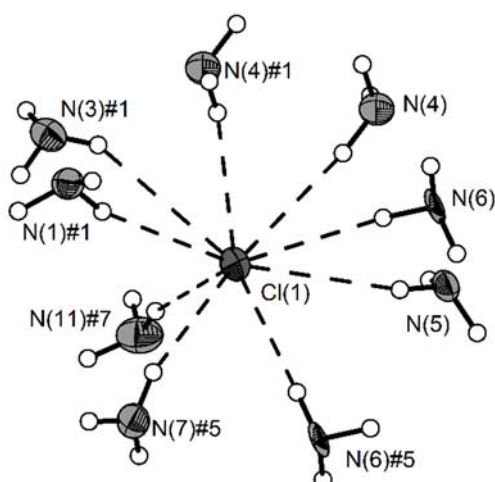


Abbildung 103. Koordinationssphäre des Chloratoms Cl(1) der Verbindung [U(NH₃)₈(OC₃H₇)]Cl₃ · 5 NH₃ (**19**). Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+2, -y+1, -z+2$; #5 $-x+1, -y-1, -z+2$; #7 $-x+1, -y+2, -z+2$.

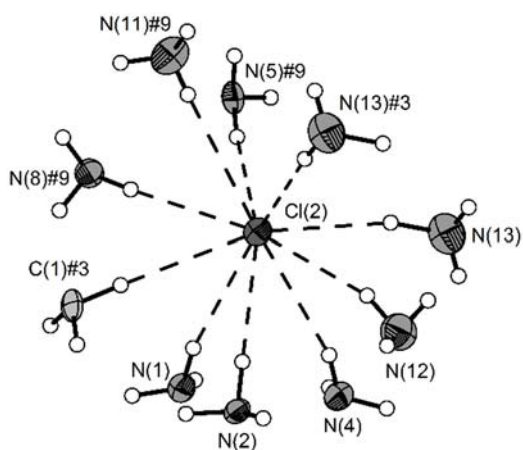


Abbildung 104. Koordinationssphäre des Chloratoms Cl(2) der Verbindung [U(NH₃)₈(OC₃H₇)]Cl₃ · 5 NH₃ (**19**). Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3 $-x+2, -y+2, -z+1$; #9 $x+1, y, z$.

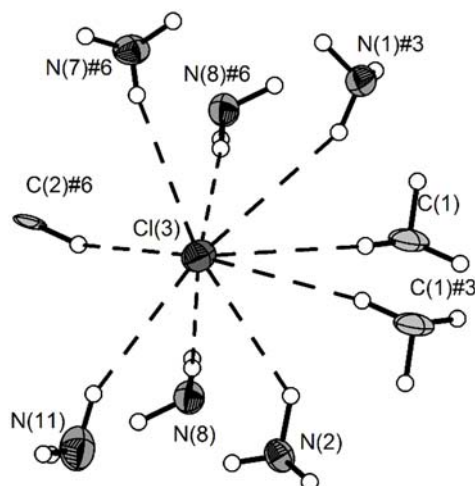


Abbildung 105. Koordinationssphäre des Chloratoms Cl(3) der Verbindung $[U(NH_3)_8(OC_3H_7)]Cl_3 \cdot 5 NH_3$ (**19**). Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3 $-x+2, -y+2, -z+1$; #6 $-x+1, -y+2, -z+1$.

Bei einem Vergleich der Verkürzung des Wasserstoff...Akzeptor-Abstandes ($H \cdots A$) gegenüber der Summe beider van-der-Waals Radien^[12,65] und die Abweichung des $D-H \cdots A$ -Winkels von 180° , kann auf die Stärke der Wechselwirkung geschlossen werden.^[29] Diese Beurteilung der Stärke der Wechselwirkung kann im vorliegenden Fall nur für die Stickstoffatome N(2), N(3), N(7) und N(8) durchgeführt werden. Für die Stickstoffatome N(1), N(4), N(5) und N(6) sind die Wasserstoffatome mit Hilfe eines Reitermodells positioniert und verfeinert worden.

Für die verbleibenden $N-H \cdots Cl$ -Wasserstoffbrückenbindungen kann eine maximale Verkürzung von 15 % (Abweichung: acht Grad) für $N(2)-H(2A) \cdots Cl(3)$ berechnet werden und eine durchschnittliche Verkürzung von 9 % (Abweichung: 18°). Wegen dieser geringen Verkürzungen ist von schwachen $N-H \cdots Cl$ -Wasserstoffbrückenbindungen auszugehen. Dabei ist für die $N-H \cdots N$ -Wasserstoffbrückenbindungen eine maximale Verkürzung von 21 % (Abweichung: 27°) für $N(3)-H(3C) \cdots N(9)\#3$ und eine durchschnittliche Verkürzung von 14 % (Abweichung: 18°) zu beobachten. Ein graphischer Vergleich (Abbildung 106) zeigt, dass beide Wasserstoffbrückenbindungen im gleichen Bereich liegen. Eine vergleichende

Diskussion dieser N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt bei Verbindung $[\text{U}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{ NH}_3$ (**20**). Eine Aufstellung aller relevanten D–H- und D···A-Abstände, des $\angle\text{DHA}$ -Winkels und der berechneten Verkürzung ist in Tabelle 57 gezeigt.

Tabelle 57. Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung $[\text{U}(\text{NH}_3)_8(\text{OC}_3\text{H}_7)]\text{Cl}_3 \cdot 5 \text{ NH}_3$ (**19**), der Verkürzung gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien^[7,12] und der Abweichung des $\angle\text{DHA}$ -Winkels von 180° mit *D* = Donor und *A* = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2 *x*, *y*–1, *z*; #3 –*x*+3, –*y*+2, –*z*+1; #4 *x*–1, *y*, *z*; #5 –*x*+1, –*y*–1, –*z*+2; #6 –*x*+1, –*y*+2, –*z*+1; #7 –*x*+1, –*y*+2, –*z*+2; #8 –*x*+2, –*y*+2, –*z*+2.

Atome	D–H / Å	H···A / Å	D···A / Å	$\angle\text{DHA}$ / °	Abweichung von 180° / °	Verkürzung / %
N(2)—H(2A)···Cl(3)	0,97(5)	2,67(5)	3,436(3)	136(4)	44,00	11
N(2)—H(2B)···N(11)	0,78(5)	2,48(5)	3,237(4)	165(4)	15,00	9
N(2)—H(2C)···Cl(2)	0,92(5)	2,56(5)	3,481(3)	172(4)	8,00	14
N(3)—H(3A)···N(10)#2	0,83(5)	2,62(5)	3,440(5)	170(4)	10,00	4
N(3)—H(3C)···N(9)#3	0,79(5)	2,37(5)	3,092(4)	153(5)	27,00	21
N(7)—H(7A)···N(10)#2	0,93(5)	2,23(5)	3,123(5)	162(4)	18,00	18
N(7)—H(7C)···Cl(3)#6	0,73(5)	2,76(5)	3,462(3)	164(5)	16,00	8
N(7)—H(7B)···Cl(1)#5	0,85(5)	2,80(5)	3,558(3)	150(4)	30,00	6
N(8)—H(8C)···Cl(2)#4	0,90(5)	2,61(5)	3,506(3)	175(4)	5,00	13
N(8)—H(8B)···Cl(3)#6	0,85(5)	2,79(5)	3,638(3)	171(4)	9,00	7
N(8)—H(8A)···Cl(3)	0,95(5)	2,67(5)	3,602(3)	167(4)	13,00	11
N(11)—H(11A)···Cl(1)#7	0,87(5)	2,90(5)	3,754(4)	167(4)	13,00	3
N(11)—H(11B)···Cl(2)#4	0,77(5)	2,88(5)	3,627(4)	163(5)	17,00	4
N(11)—H(11C)···Cl(3)	0,90(6)	2,75(7)	3,612(4)	160(5)	20,00	8
N(12)—H(12B)···Cl(2)	0,92(6)	2,75(6)	3,613(4)	158(5)	22,00	8
N(13)—H(13A)···Cl(2)#8	0,78(6)	2,82(6)	3,577(4)	162(5)	18,00	6

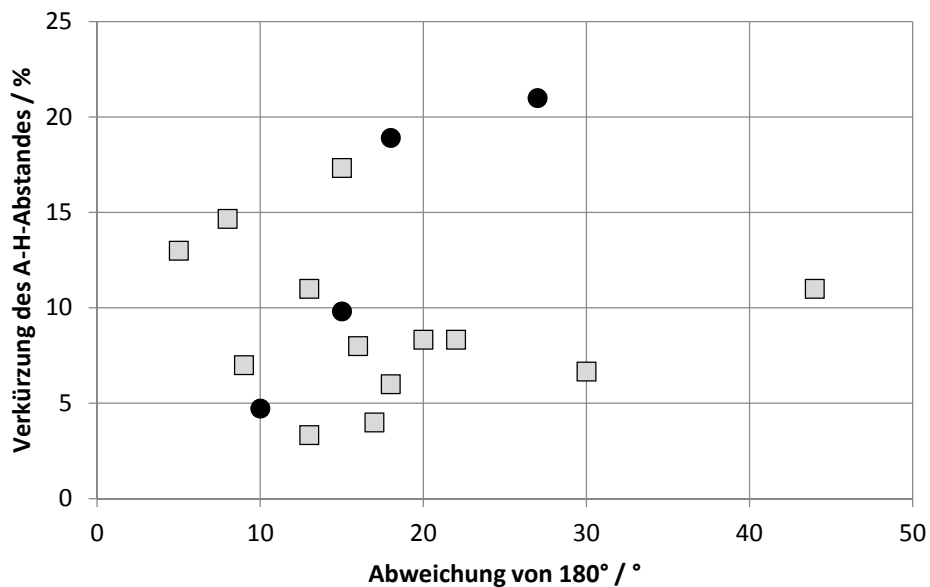


Abbildung 106. Auftragung der Verkürzung des H··Cl- (Quadrate) und H··N-Abstandes (Kreise) über der Abweichung des $\angle DHA$ -Winkels von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **19**. Es sind nur die Wechselwirkungen der Stickstoffatome N(2), N(3), N(7) und N(8) gezeigt. Der Fehler liegt typischerweise bei 0,7 % für die Abstandsverkürzung und bei 3° für Winkelabweichung.

4.2 Zusammenfassung der Untersuchung der Löslichkeit von Uranylverbindungen in flüssigem Ammoniak

Mit den Verbindungen Pentammindioxidouran(VI)-chlorid-Ammoniak (1/1) $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**10**) und Bis(triammindifluoridouran(VI))-Ammoniak (1/1) $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (**12**) konnten erstmals Ammin-Komplexe der Uranylverbindungen UO_2Cl_2 und UO_2F_2 strukturell beschrieben werden. Reaktionen von Uranylhalogeniden mit $\text{NH}_3(\text{l/g})$ wurden schon früher von unterschiedlichen Arbeitsgruppen beschrieben. So wurden die Produkte meist als gelblich oder orange bezeichnet und deren Zusammensetzung mittels Elementaranalyse oder im Tensieudiometer bestimmt. Beim Aufkondensieren von Ammoniak auf die entsprechenden Edukte (UO_2Cl_2 oder UO_2F_2) konnte immer eine Gelbfärbung des Solvens beobachtet werden, woraus sich eine qualitative Löslichkeit dieser Uranylverbindungen ableiten lässt. Auch konnte an den Verbindungen $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**10**) und $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (**12**) gezeigt werden, dass beide Verbindungen im Bereich von -78 °C bis 500 °C thermolabil sind. Bei Zimmertemperatur konnten die entsprechenden Triammin-Komplexe beobachtet und isoliert werden.

An Hand der zu $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**10**) isotypen Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**14**) konnte die große Oxophilie von Uranverbindungen^[122] bestätigt werden. Wird ein mit oxidischen Uranylverbindungen verunreinigtes UBr_4 eingesetzt, erfolgt offenbar eine Oxidation der vierwertigen Uranverbindung und nur die Uranylverbindung kann isoliert werden. Bringt man organisches Lösungsmittel mit einer endständigen Hydroxid-Gruppe, wie zum Beispiel Isopropanol, in eine Reaktion von UCl_4 und $\text{NH}_3(\text{l})$ ein, wird dieses an das Uran gebunden. So konnte eine Uranverbindung mit einem Isopropanolato-Liganden isoliert werden ($[\text{U}(\text{NH}_3)_8(\text{OC}_3\text{H}_7)]\text{Cl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ (**19**)).

Die Stabilität von fünfwertigen Uranylkationen $[\text{UO}_2]^+$ konnte anhand der Verbindungen $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_3$ (**15**) und den gemischtvalenten Verbindungen $[\text{U}_4\text{O}_{10}(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ (**17**) und $[\text{U}_8\text{O}_{20}(\text{NH}_3)_{22}]\text{Br}_4 \cdot 16 \text{NH}_3$ (**18**) aufgezeigt werden. Letztere bilden, analog zu Reaktionen in organischen Lösungsmitteln^[175] oder in wässriger Lösung,^[8,172] über

Sauerstoffatome verbrückte Netzwerke aus. Bei $[\text{U}_4\text{O}_{10}(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ (**17**) werden vier Uranyl-Einheiten und bei Verbindung $[\text{U}_8\text{O}_{20}(\text{NH}_3)_{22}]\text{Br}_4 \cdot 16 \text{NH}_3$ (**18**) acht Uranyl-Einheiten verknüpft.

Ein Vergleich aller vorgestellten Uranyl(VI)-Verbindungen zeigt, dass die U^{6+} -Kationen bevorzugt mit sieben Liganden koordiniert werden, wobei das Koordinationspolyeder folglich als pentagonale Bipyramide beschrieben werden muss. Axial werden je zwei Sauerstoffatome gebunden (1,7 bis 1,8 Å) und äquatorial eine entsprechende Anzahl an Ammin-Liganden oder μ_2 - bzw. μ_3 -verbrückende Sauerstoffatome. Der U-N-Abstand ist in allen diskutierten Verbindungen durchschnittlich 2,55 Å. Im Gegensatz zu den axialen Sauerstoffatomen mit der Dreifachbindung zum Uranatom^[176] ist der U-O-Abstand der verbrückenden Sauerstoffatome mit durchschnittlich 2,2 Å deutlich länger. In den entsprechenden Uranyl(V)-Einheiten mit gleicher Koordination, kann keine Verlängerung der durchschnittlichen äquatorialen Abstände beobachtet werden (U-N: 2,6 Å). Die axialen U-O-Abstände (Uranylkation) sind erwartungsgemäß verlängert. Im Falle der Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_3$ (**15**) kann ein um 0,1 Å längerer U-O-Abstand beobachtet werden. In den beiden Verbindungen $[\text{U}_4\text{O}_{10}(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ (**17**) und $[\text{U}_8\text{O}_{20}(\text{NH}_3)_{22}]\text{Br}_4 \cdot 16 \text{NH}_3$ (**18**) erfolgt über eines dieser „axialen“ Sauerstoffatome eine Verbrückung zu einer benachbarten $[\text{UO}_2]^{2+}$ -Einheit was eine entsprechende Verlängerung des U-O-Abstandes mit sich bringt. So ergibt sich für die μ_2 -Sauerstoffatome ein um 0,04 Å verlängerter U-O-Abstand ($\mu_2\text{-O-U}$: 1,873(5) Å und O-U : 1,830(5) Å). Bei den verbrückenden Verbindungen werden die Koordinationspolyeder entweder über gemeinsame Ecken verknüpft ($[(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)(\mu\text{-O})(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)]\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ (**16**)) oder über gemeinsame Kanten, wie bei den Verbindungen $[\text{U}_4\text{O}_{10}(\text{NH}_3)_{12}]\text{Br}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ (**17**) und $[\text{U}_8\text{O}_{20}(\text{NH}_3)_{22}]\text{Br}_4 \cdot 16 \text{NH}_3$ (**18**). Die U-N-Abstände sind in der Verbindung $[\text{U}(\text{NH}_3)_8(\text{OC}_3\text{H}_7)]\text{Cl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ (**19**) auf Grunde der größeren Koordination des Uranatoms um circa 0,1 Å verlängert (U-N: 2,65 Å), der U-O-Abstand ist im Vergleich zu den „äquatorialen“ U-O-Abständen um in etwa 0,2 Å kürzer (U-O: 2,0 Å).

Burns konnte an circa 200 Uranyl(VI)-Verbindungen mit siebenfach koordinierten Uranatom zeigen, dass der durchschnittliche $\text{U-O}_{\text{axial}}$ -Abstand 1,793(35) Å ist, und der durchschnittliche

U–O_{äquatorial}-Abstand 2,368(10) Å (Abbildung 107).^[177] Die in dieser Arbeit festgestellten U–O_{axial}- und U–O_{äquatorial}-Abstände sind somit etwas länger als der häufigst aufgetretene Abstand.

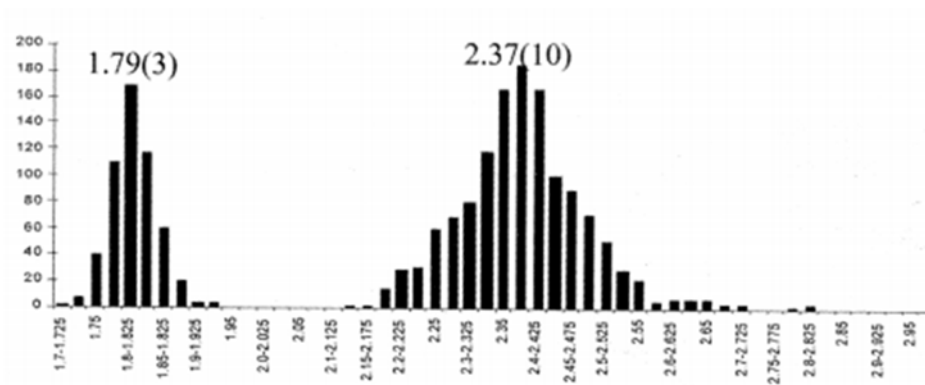


Abbildung 107. Übersicht über die Verteilung der Länge der U–O-Abstände in siebenfach koordinierten sechswertigen Uranverbindungen.^[177]

4.3 Untersuchung zu Fluoridionenakzeptoreigenschaften von Uran- und Uranylverbindungen

4.3.1 Einleitung

Eine mögliche Darstellung von Uran(III)-nitrid könnte über die Synthese von Amidfluoriden, Imidfluoriden oder Nitridfluoriden mit anschließender Abstraktion der Fluoridionen in flüssigem Ammoniak erfolgen. Ein Einsatz von bekannten, in Fluorwasserstoff verwendeten, starken Fluoridionenakzeptoren wie SbF_5 , AsF_5 oder TaF_5 ist im Lösungsmittel Ammoniak nicht möglich. Von SbF_5 und AsF_5 ist eine Zersetzung unter der Bildung von orangefarbenem Pulver beschrieben^[10,178] und $[\text{Sr}(\text{HF})_3(\text{TaF}_6)_2]$ reagiert mit $\text{NH}_3(\text{l})$ zur Verbindung $[\text{TaF}_5(\text{NH}_3)_3]$ ^[179]. Aus Untersuchungen zu Akzeptor-Eigenschaften für Fluoridionen im System $\text{NH}_3(\text{l})$ konnte gezeigt werden, dass harte Lewis-Säuren, wie zum Beispiel das Be^{2+} -Ion, sich am besten eignen.^[73,74,180]

Für das Uranylkation $[\text{UO}_2]^{2+}$ ist bekannt, dass es bis zu fünf Fluoridionen akzeptieren kann. Aus wässriger Lösung sind Uranate mit der Zusammensetzung $M_3(\text{UO}_2\text{F}_5)$ ($M = \text{NH}_4$ ^[161] und K ^[160]) erhaltbar. Ähnliche Verbindungen wurden auch im Solvens $\text{SO}_2(\text{l})$ unter Verwendung von Uranaten $M_3\text{UOF}_5$ ($M = \text{NH}_4$, K , Rb und Cs) durch die Reaktion von Alkalimetallfluoriden oder Ammoniumfluorid mit UOF_4 synthetisiert.^[181]

Im Zuge dieser Arbeit soll durch verschiedene Umsetzungen in $\text{NH}_3(\text{l})$ gezeigt werden, dass sowohl von Uranfluoriden die Fluoridionen abstrahiert werden können, als auch, dass das $[\text{UO}_2]^{2+}$ -Kation als Fluoridionenakzeptor wirken kann.

4.3.2 Darstellung und Charakterisierung von Octamminfluoridouran(IV)-chlorid-Ammoniak (1/3,5) $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{ NH}_3$ (**20**)

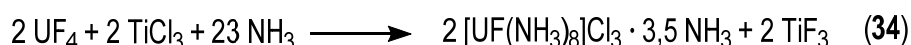
4.3.2.1 Darstellung von Verbindung 20

In ein Reaktionsrohr sind neben 161 mg (1 mmol) violetterm TiCl_3 auch 218 mg (0,69 mmol) grünes UF_4 unter Schutzgasatmosphäre eingefüllt worden. Nach Kühlen auf -78 °C wurden 10 mL wasserfreies NH_3 auf die Feststoffe aufkondensiert, wobei sich das TiCl_3 nach grau verfärbte. Es bildete sich eine klare, farblose Flüssigkeit und am Boden des Reaktionsrohres verbleibt ein grau-grüner Rückstand. Der Ansatz wurde bei -40 °C gelagert und das Ammoniak nach fünf Monaten auf die Hälfte reduziert. Nach einer weiteren Lagerung von drei Monaten bei -40 °C konnten aus dem Rückstand grünliche Kristalle neben farblosen Kristallen isoliert werden.

Die Kristallstruktur der farblosen Verbindung ($[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{ NH}_3$ (**26**)) wird in einem späteren Kapitel ausführlich diskutiert.

Hintergrund dieser Reaktion war die Akzeptor- und Donor-Eigenschaften der beiden Reaktionspartner im Lösungsmittel $\text{NH}_3(\text{l})$ zu erproben. Als Fluoridionenakzeptoren eignen sich besonders harte Lewis-Säuren. Zu diesen zählt auch das vierwertige Titankation. Entsprechende vierwertige Titanverbindungen sollten sich zwar gut in $\text{NH}_3(\text{l})$ lösen lassen, aber wie gezeigt wurde nur unter Ammonolyse.^[7,182] Aus diesem Grund wurde eine dreiwertige Titanverbindung eingesetzt. Das Ti^{3+} sollte zwar eine nicht so harte Lewis-Säuren sein (d-Elektronen in der äußeren Schale), Halogenverbindungen sind aber gut löslich in $\text{NH}_3(\text{l})$.^[12]

Aus der Zusammensetzung der grünen Verbindung, $\text{UFCl}_3\text{N}_{11,5}\text{H}_{34,5}$, ist eine Reaktion der beiden Edukte analog der folgenden Gleichung **34** zu erwarten.



4.3.2.2 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindung 20

Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung Direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15). Diese Strukturlösung wurde gegen F^2 verfeinert. Weitere kristallographische Daten können aus Tabelle 58 entnommen werden. Die Atompositionen der Nichtwasserstoffatome sind aus der Differenz-Fouriersynthese bestimmt und anisotrop verfeinert worden. Die Positionierung der Wasserstoffatome erfolgte entweder aus der Differenz-Fourierkarte oder mit Hilfe eines Reitermodells. Für das Stickstoffatom N(11) findet man eine statistische Unterbesetzung dieser Lage. Die H-N-Abstände der Wasserstoffatome H(1A), H(1B), H(2A), H(2B) und H(5A) wurden auf 0,9 Å festgelegt. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter kann der Tabelle 123 und Tabelle 124 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 58. Kristallographische Daten der Verbindung $[\text{U}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{ NH}_3$ (**20**).

	$[\text{U}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{ NH}_3$
Summenformel	$\text{H}_{34,5}\text{FCl}_3\text{N}_{11,5}\text{U}$
Farbe und Habitus	grüne Plättchen
Formelmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	559,27
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$C2/c$ (15)
$a / \text{Å}$	22,0165(3)
$b / \text{Å}$	14,7706(2)
$c / \text{Å}$	12,3866(2)
$\beta / ^\circ$	107,69(1)
$V / \text{Å}^3$	3837,57(10)
Z	8
$\rho_{\text{calc.}} / \text{Mg} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,94
$\lambda / \text{Å}$	0,71073
T / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	8,89
R_{int}	0,037
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,020; 0,034
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,044; 0,047
S (alle Daten)	0,98
Daten; Parameter; Restraints	11015; 203; 5
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	1,77; -1,27

Die Atome der asymmetrischen Einheit von Verbindung **20** besetzen lediglich zwei kristallographische Lagen. Die Atome U(1), F(1), N(1) bis N(10), N(12) und Cl(1) bis Cl(3) besetzen die 8*f*-Lage und das Stickstoffatom N(11) besetzt eine 4*e*-Lage. Das Uranatom U(1) wird durch die Stickstoffatome N(1) bis N(8) und das Fluoratom F(1) unter der Bildung eines Octamminfluoridouran(IV)-Kations $[\text{U}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$, wie in Abbildung 108 gezeigt, koordiniert. Das Koordinationspolyeder kann am besten als dreifach überkapptes trigonales Prisma bezeichnet werden. Die Dreiecksflächen (N(1), N(2), F(1) und N(4), N(5), N(5)) haben zueinander einen Winkel von $5,24(8)^\circ$ und einen Abstand von 1,872(1) und 1,648(1) Å zum Uranatom. Die Vierecksflächen schließen zueinander einen Winkel von $63,27(3)$, $58,37(4)$ und $58,38(4)^\circ$ ein

und diese werden von Stickstoffatome N(6) (1,755(2) Å), N(8) (1,734(2) Å) und N(3) (1,671(2) Å) überkappt. Die Stickstoffatome weichen nur mit maximal $\pm 0,049(1)$ Å von den entsprechenden Least-Square-Ebenen der Quadrate ab. Gegenüber einem quadratischen Antiprisma können die Least-Square-Ebenen, zum Beispiel definiert durch die Atome N(8), N(5) und N(1) sowie N(3), N(5) und N(1), einen Winkel größer Null zueinander aufspannen ($26,08(10)^\circ$).

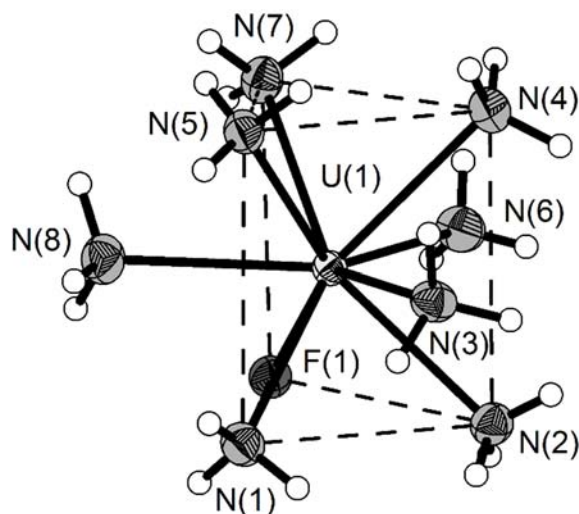


Abbildung 108. Das $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ -Kation der Verbindung $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{ NH}_3$ (**20**). Die Kanten des trigonalen Prismas sind mit durchbrochenen Linien dargestellt. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K abgebildet und die H-Atome isotrop bei willkürlichem Radius.

Der U–N-Abstand ist in Verbindung **20** mit 2,559(1) bis 2,630(1) Å vergleichbar mit den Abständen der Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_8(\text{OC}_3\text{H}_7)]\text{Cl}_3 \cdot 5 \text{ NH}_3$ (**19**) (2,576(3) – 2,712(2) Å). Auch die Verbindungen $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ zeigen vergleichbare U–N-Abstände mit 2,618(5) Å, obwohl das Uranatom nur achtfach koordiniert ist.^[149] Der U–F-Abstand ist mit 2,117(1) Å wesentlich kürzer, als in den Verbindungen $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ (2,188(4) Å) und $(\text{NH}_4)_3[\text{UF}_7(\text{NH}_3)] \cdot \text{NH}_3$ (2,200(2) bis 2,336(2) Å).^[149] Auch in der schon diskutierten Verbindung $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{ NH}_3$ (**12**) sind längere U–F-Abstände im Bereich von 2,217(2)

bis 2,241(2) Å beobachtet worden. Eine detaillierte Auflistung von Atomabständen und Winkeln der Verbindung **20** kann nachstehender Tabelle 59 entnommen werden.

Tabelle 59. Aufstellung ausgewählter Atomabstände und Winkel der Verbindung $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{NH}_3$ (**19**).

	Abstand / Å		Winkel / °
U(1)—F(1)	2,1174(11)	F(1)—U(1)—N(1)	77,54(5)
U(1)—N(1)	2,5599(17)	F(1)—U(1)—N(2)	76,93(5)
U(1)—N(2)	2,5670(17)	F(1)—U(1)—N(3)	135,96(5)
U(1)—N(3)	2,6302(16)	F(1)—U(1)—N(5)	139,17(5)
U(1)—N(4)	2,6106(16)	N(1)—U(1)—N(3)	68,47(5)
U(1)—N(5)	2,6094(17)	N(2)—U(1)—N(3)	69,01(5)
U(1)—N(6)	2,5966(19)	N(1)—U(1)—N(6)	138,37(6)
U(1)—N(7)	2,5590(16)	N(5)—U(1)—N(4)	73,56(5)
U(1)—N(8)	2,5875(17)		
U(1)—Cl(1)	5,0986(5)		
U(1)—Cl(2)	4,7222(5)		
U(1)—Cl(3)	5,1416(5)		

Die kurzen N...Cl-, N...F- und N...N-Abstände weisen auf entsprechende Wasserstoffbrückenbindungen hin (Tabelle 60). So wird das Chloratom Cl(1) über sechs N—H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen drei benachbarte $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ -Kationen koordiniert (Abbildung 109) und das Chloratom Cl(2) über sieben N—H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen von ebenfalls drei benachbarte $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ -Kationen (Abbildung 110). Das Chloratom Cl(3) Akzeptor für sieben N—H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen von drei benachbarte $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ -Kationen (Abbildung 111) und das Fluoratom F(1) Akzeptor für eine benachbarte $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ -Einheit. Diese Koordination *via* N—H...Cl-, N—H...F- und auch N—H...N-Wechselwirkungen führt zu einem dreidimensionalen Netzwerk (Abbildung 112).

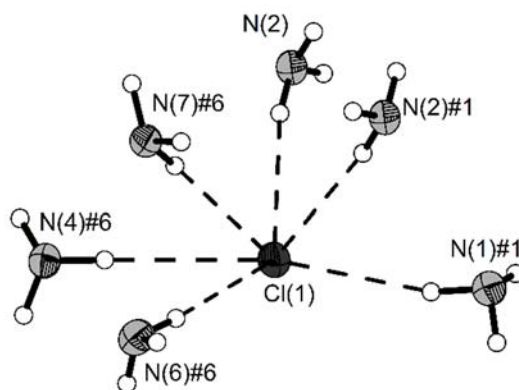


Abbildung 109. Koordinationssphäre des Chloratoms Cl(1) der Verbindung $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{NH}_3$. Die thermischen Auslenkungsparameter für die Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; #6 $x, -y, z+1/2$.

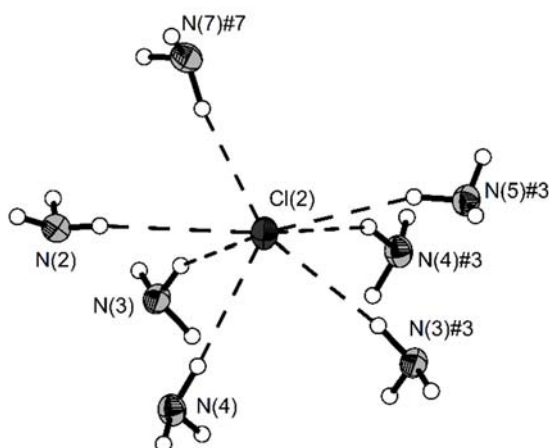


Abbildung 110. Koordinationssphäre des Chloratoms Cl(2) der Verbindung $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{NH}_3$. Die thermischen Auslenkungsparameter für Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3 $-x+1/2, -y+1/2, -z$; #7 $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$.

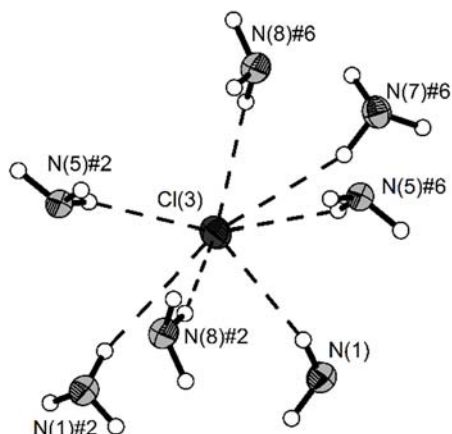


Abbildung 111. Koordinationssphäre des Chloratoms Cl(3) der Verbindung $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{NH}_3$. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x, y, -z+1$; #6 $x, -y, -z+1/2$.

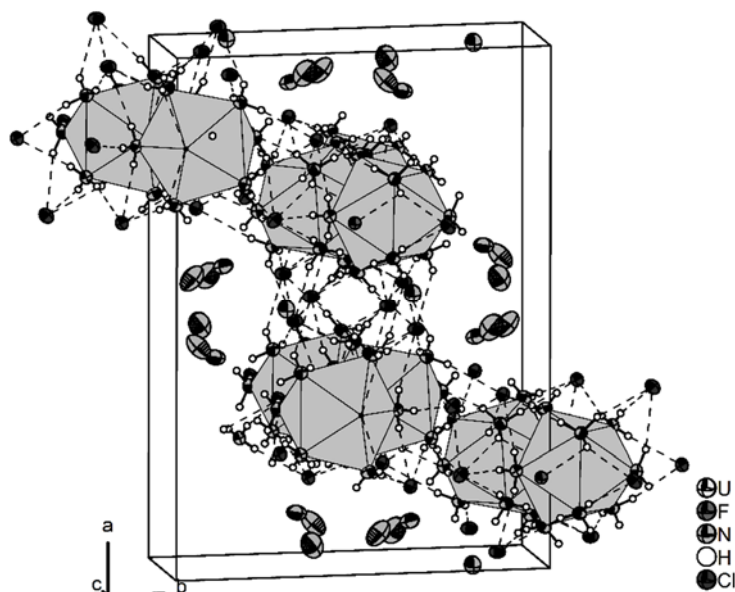


Abbildung 112. Projektion der Elementarzelle der Verbindung $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{NH}_3$ mit den N-H \cdots Cl- und N-H \cdots F-Wasserstoffbrückenbindungen. Die $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ -Einheiten sind als graue Polyeder dargestellt, die Wasserstoffbrückenbindungen als durchbrochene Linien. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Bei Beurteilung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen werden im Folgenden die Stickstoffatome N(3), N(4), N(7) und N(8) nicht mit einbezogen, da deren Wasserstoffatome unter der Verwendung eines Reitermodelles erzeugt und verfeinert wurden.

Für die verbleibenden N-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen kann eine maximale Verkürzung von 17 % (Abweichung: 17°) für N(1)—H(1A)...Cl(3) beobachtet werden und für alle Wechselwirkungen dieses Typs eine durchschnittliche Verkürzung von 12 % (Abweichung: 18°). Wegen dieser geringen Verkürzungen und der großen Abweichung von 180° ist von schwachen N-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen auszugehen. Im Vergleich zur Verbindung [U(NH₃)₈(OC₂H₇)]Cl₃ · 5 NH₃ (**19**) ist dieser Typ von Wechselwirkung mit einer durchschnittlichen Verkürzung von 9 % (Abweichung: 18°) nicht viel stärker. In Verbindung [(UO₂(NH₃)₄(μ-O))(UO₂(NH₃)₄)Cl₂ · 4 NH₃ (**16**) wurde eine durchschnittliche Verkürzung des H...Cl-Abstandes von 13 % (Abweichung 18°) beobachtet. Die H...O- und H...N-Abstand in dieser Verbindungen haben eine durchschnittliche Verkürzung von 13 % (Abweichung: 19°) beziehungsweise 10 % (Abweichung: 30°). Alle Wasserstoffbrückentypen haben somit eine vergleichbare Stärke in diesen drei Verbindungen. Ein graphischer Vergleich der drei Verbindungen wird in Abbildung 113 gezeigt.

Tabelle 60. Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung $[\text{UF}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{ NH}_3$ (**19**) und der Abweichung des $\angle DHA$ -Winkel. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; #2 $-x, y, -z+1/2$; #3 $-x+1/2, -y+1/2, -z$; #4 $x, -y, z-1/2$.

Atome	$D-H$ / Å	$H \cdots A$ / Å	$D \cdots A$ / Å	$\angle DHA$ / °	Abweichung von 180° / °	Verkürzung / %
N(1)—H(1A)···Cl(3)	0,83(2)	2,48(2)	3,2798(18)	163(2)	17,33	17
N(1)—H(1B)···Cl(1)#1	0,88(3)	2,58(3)	3,4286(19)	161(2)	14,00	19
N(1)—H(1C)···C(13)#2	0,85(2)	2,73(2)	3,4782(19)	147(2)	9,00	33
N(2)—H(2B)···Cl(1)#1	0,79(2)	2,64(2)	3,4247(19)	173(3)	12,00	7
N(2)—H(2A)···Cl(1)	0,86(2)	2,56(2)	3,4117(19)	169(2)	14,67	11
N(2)—H(2C)···Cl(2)	0,79(3)	2,79(3)	3,5547(19)	164(2)	7,00	16
N(5)—H(5C)···Cl(2)#3	0,89(3)	2,60(3)	3,4460(18)	160(2)	13,33	20
N(5)—H(5A)···Cl(3)#2	0,83(2)	2,59(2)	3,3595(18)	156(3)	13,67	24
N(5)—H(5B)···Cl(3)#4	0,80(3)	2,82(3)	3,571(2)	159(2)	6,00	21
N(6)—H(6A)···N(9)#1	0,78(3)	2,28(3)	3,052(3)	172(3)	17,09	8
N(6)—H(6C)···Cl(1)#4	0,80(3)	2,61(3)	3,391(2)	165(3)	13,00	15

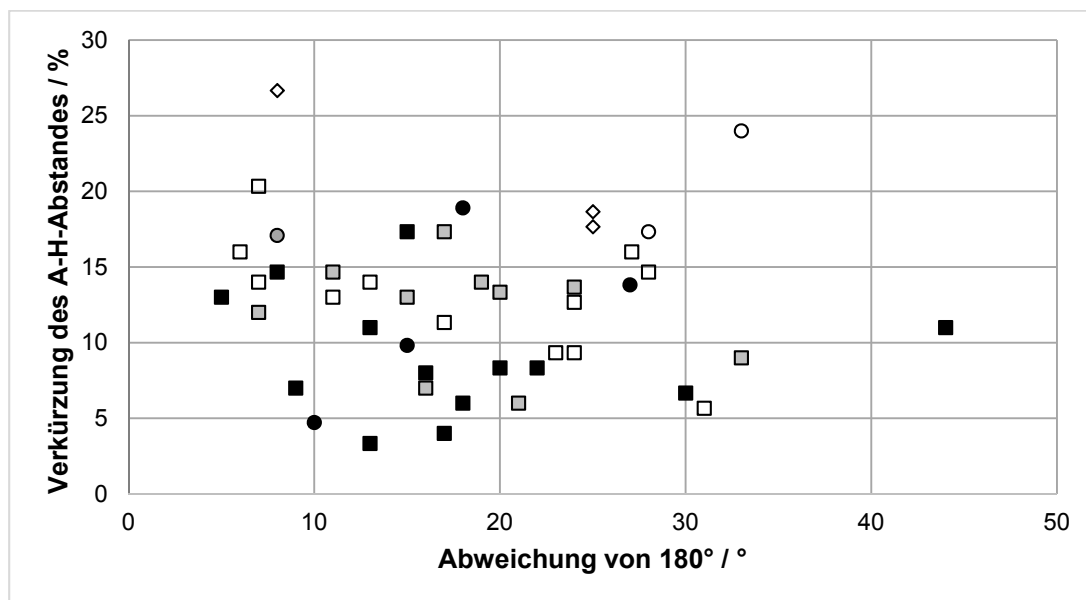
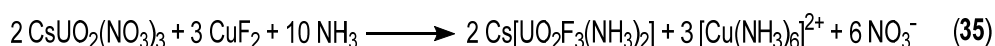


Abbildung 113. Auftragung der Verkürzung des $H \cdots Cl$ - (Quadrate), des $H \cdots N$ - (Kreise) und des $H \cdots O$ -Abstandes (Rauten) über der Abweichung des $\angle DHA$ -Winkels von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung $[\text{UF}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{ NH}_3$ (**20**) (graue Füllung), $[\text{U}(\text{NH}_3)_8(\text{OC}_2\text{H}_7)]\text{Cl}_3 \cdot 5 \text{ NH}_3$ (**19**) (schwarze Füllung) und $[(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-O}))(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{ NH}_3$ (**16**) (keine Füllung). Der Fehler liegt typischerweise bei 0,7 % für die Abstandsverkürzung und bei 3° für die Winkelabweichung.

4.3.3 Darstellung und Charakterisierung von Cäsium-diammintrifluoridodioxidouranat(VI) Cs[$\text{UO}_2\text{F}_3(\text{NH}_3)_2$] (21)

4.3.3.1 Darstellung der Verbindung Cs[$\text{UO}_2\text{F}_3(\text{NH}_3)_2$] (21)

In einem Reaktionsrohr wurden 50 mg (0,09 mmol) Cs[$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$] und 8,8 mg (0,09 mmol) CuF_2 unter Schutzgas eingewogen. Bei einer Temperatur von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 10 mL wasserfreies, flüssiges Ammoniak auf die beiden Feststoffe aufkondensiert, wobei sich die klare, farblose Lösung dunkelblau verfärbte. Diese Reaktionsmischung wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach einer Lagerung von 10 Monaten konnten gelbe Kristalle aus dem grünlich-blauen, ungelösten Rückstand für eine kristallographische Analyse entnommen werden. Die Umsetzung verlief vermutlich nach Gleichung 35.



4.3.3.2 Röntgenographische Charakterisierung der Verbindung Cs[$\text{UO}_2\text{F}_3(\text{NH}_3)_2$] (21)

Die Strukturlösung erfolgte unter der Verwendung Direkter Methoden in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62). Diese Strukturlösung wurde im folgendem gegen F^2 verfeinert. Weitere kristallographische Daten können aus Tabelle 61 entnommen werden. Alle Atompositionen sind aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt worden, die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und alle Wasserstoffatome isotrop. Der Abstand zwischen dem Wasserstoffatom H(1C) und dem Stickstoffatom N(1) wurde auf $0,9\text{ \AA}$ festgelegt. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter sind der Tabelle 125 und der Tabelle 126 im Abschnitt 9 zu entnehmen.

Tabelle 61. Kristallographische Daten der Verbindung Cs[UO₂F₃(NH₃)₂] (**21**).

	Cs[UO ₂ F ₃ (NH ₃) ₂]
Summenformel	F ₃ H ₆ N ₂ O ₂ UCs
Farbe und Habitus	gelbe Plättchen
Formelmasse / g · mol ⁻¹	494,01
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pnma</i> (62)
<i>a</i> / Å	11,8140(3)
<i>b</i> / Å	8,3903(2)
<i>c</i> / Å	7,8116(2)
<i>V</i> / Å ³	774,31(3)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc.}}$ / g · cm ⁻³	4,238
λ / Å	0,71073
<i>T</i> / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm ⁻¹	25,59
<i>R</i> _{int}	0,033
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,022; 0,027
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,055; 0,059
<i>S</i> (alle Daten)	1,11
Daten; Parameter; Restraints	2345; 62; 1
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ / e · Å ⁻³	3,48; -2,62

Das Uranatom U(1) und die beiden Sauerstoffatome O(1) und O(2) liegen auf der kristallographischen Lage 4c und bilden gemeinsam ein fast lineares ($\angle\text{O-U-O} = 177,71(14)^\circ$) Uranyl(VI)-Kation [UO₂]²⁺ mit U-O-Abständen von 1,793(3) und 1,802(3) Å. Durch die Koordination von zwei symmetrieäquivalenten Amminliganden mit dem Stickstoffatom N(1) (8d) und drei Fluoratomen F(1) (8d), F(1)#1 und F(2) (4c) kann das Koordinationspolyeder am besten als pentagonale Bipyramide (Abbildung 114) beschrieben werden.

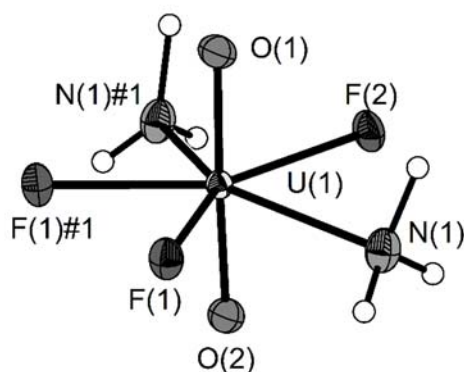


Abbildung 114. Das $[\text{UO}_2\text{F}_3(\text{NH}_3)_2]^-$ -Anion der Verbindung **21**. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Der U–N-Abstand kann mit 2,549(3) Å und der Abstand zu den Fluoratomen mit 2,2508(18) und 2,257(3) Å angegeben werden. Weitere Abstände sind in Tabelle 62 aufgeführt. Im Vergleich zu den Verbindungen $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**10**) und $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 3 \text{NH}_3$ (**12**) stimmen die U–N-Abstände gut überein. In beiden Verbindungen liegen diese im Bereich von 2,506(2) bis 2,551(3) Å. Die U–F-Abstände liegen im Vergleich zu den Verbindungen $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ (U–F = 2,188(4) Å) und $(\text{NH}_4)_3[\text{UF}_7(\text{NH}_3)] \cdot \text{NH}_3$ mit einem U–F-Abstand von 2,200(2) bis 2,337(2) Å im gleichen Bereich.^[149] Fast identische U–F-Abstände mit 2,217(2) Å können in der Verbindung $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 3 \text{NH}_3$ (**12**) beobachtet werden. Im Gegensatz zu $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 3 \text{NH}_3$ (**12**) sind in Verbindung **21** aber auch Fluoratome benachbart. Der U–F-Abstand in Verbindung **21** ist identisch zu literaturbekannten Uranaten wie $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ ^[161] (U–F: $2,2 \pm 0,2$ Å) und $\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ ^[160] (U–F: $2,24 \pm 0,2$ Å).

Tabelle 62. Aufstellung ausgewählter Atomabstände und Winkel der Verbindung **21**.

Abstand / Å		Winkel / °	
U(1)—O(2)	1,793(3)	O(2)—U(1)—O(1)	177,71(14)
U(1)—O(1)	1,802(3)	O(2)—U(1)—F(1)	91,17(9)
U(1)—F(1)#1	2,2508(18)	O(1)—U(1)—F(1)	90,63(10)
U(1)—F(1)	2,2508(18)	F(1)#1—U(1)—N(1)	145,13(8)
U(1)—F(2)	2,257(3)	F(1)—U(1)—N(1)	69,53(8)
U(1)—N(1)	2,549(3)	F(2)—U(1)—N(1)	72,83(6)
U(1)—N(1)#1	2,549(3)	F(1)#1—U(1)—N(1)#1	69,53(8)
U(1)—Cs(1)	4,4135(3)	F(1)—U(1)—N(1)#1	145,13(8)
Cs(1)—F(1)	2,9876(18)	F(2)—U(1)—N(1)#1	72,83(6)
		N(1)—U(1)—N(1)#1	143,56(12)

Auf Grund der kurzen $D \cdots A$ -Abstände von 2,954(3) für $N(1) \cdots H(1A) \cdots F(1)\#9$ und 3,131(4) Å für $N(1) \cdots H(1B) \cdots F(2)\#10$ sind auch für diese Verbindung Wasserstoffbrücken zu erwarten. Diese $H \cdots F$ -Abstände stimmen gut mit den entsprechenden Abständen aus den Verbindungen $(NH_4)_3[UF_7(NH_3)] \cdot NH_3$ (2,667(4)–3,221(5) Å) und $[UF_4(NH_3)_4] \cdot NH_3$ mit einem kleinsten $N \cdots F$ -Abstand von 3,082(4) Å überein.^[149] Für die Verbindung $[UO_2F_2(NH_3)_3]_2 \cdot 2 NH_3$ (**12**) wurden mit 2,799(4) bis 3,287(5) Å vergleichbare $H \cdots F$ -Abstände beobachtet. So koordiniert ein $[UO_2F_3(NH_3)_2]^-$ -Anion über $N-H \cdots F$ -Wasserstoffbrückenbindungen vier $[UO_2F_3(NH_3)_2]^-$ -Anionen. Auch das Uranyl(VI)-Kation beteiligt sich an der Verbrückung zu benachbarten $[UO_2F_3(NH_3)_2]^-$ -Anionen mittels $N-H \cdots O$ -Wechselwirkungen. Über diese werden zwei weitere, benachbarte $[UO_2F_3(NH_3)_2]^-$ -Anionen koordiniert. Insgesamt werden also Wasserstoffbrückenbindungen zu sechs benachbarte $[UO_2F_3(NH_3)_2]^-$ -Einheiten ausgebildet (Abbildung 115).

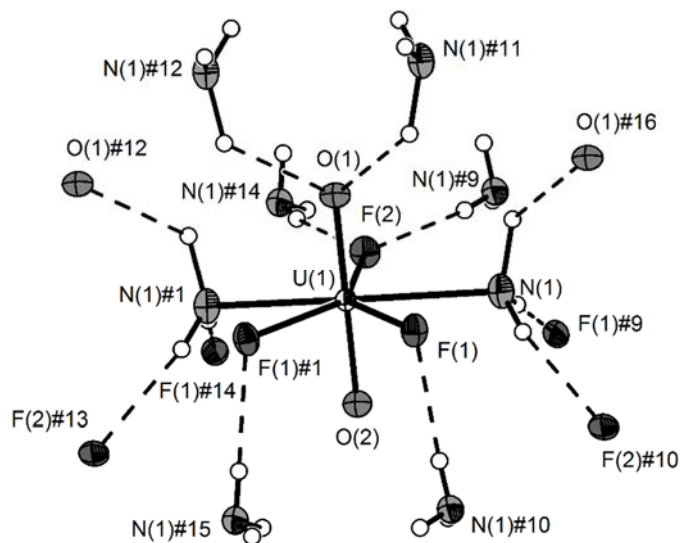


Abbildung 115. Koordinationssphäre eines $[\text{UO}_2\text{F}_3(\text{NH}_3)_2]^-$ -Anions der Verbindung $\text{Cs}[\text{UO}_2\text{F}_3(\text{NH}_3)_2]$ (**21**). Die N–H···F- und N–H···O-Wasserstoffbrücken zu benachbarten $[\text{UO}_2\text{F}_3(\text{NH}_3)_2]^-$ -Anionen sind mit durchbrochenen Linien dargestellt. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x, -y+1/2, z$; #9 $-x+1/2, -y, z+1/2$; #10 $-x+1/2, -y, z-1/2$; #11 $-x, -y, -z+1$; #12 $-x, y+1/2, -z+1$; #13 $-x+1/2, -y+1, z-1/2$; #14 $-x+1/2, y+1/2, z+1/2$; #15 $-x+1/2, y+1/2, z-1/2$; #16 $-x, y-1/2, -z+1$.

Die N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen weisen eine Verkürzung von 21 % (Abweichung: 4°) für N(1)—H(1A)···F(1)#9 bzw. eine Verkürzung von 16 % (Abweichung: 11°) für N(1)—H(1B)···F(2)#10 auf. Die Stärke der N–H···F-Wasserstoffbrückenbindung ist somit vergleichbar mit denen von Verbindung $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (**12**). Hier wurde eine maximale Verkürzung von 21 %, bei einer Abweichung von nur 7° bestimmt.

Die Verkürzung des H···O-Abstandes ist in Verbindung **21** mit 15 % (Abweichung: 59°) erheblich länger gegenüber dem H···F-Abständen. Bei dieser großen Abweichung von der Linearität der Bindung, muss von einer schwachen Wechselwirkung ausgegangen werden. Eine Aufstellung aller D–H- und D···A-Abstände, des $\angle\text{DHA}$ -Winkel und der berechneten Verkürzung ist in Tabelle 63 aufgezeigt.

Tabelle 63. Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung Cs[$\text{UO}_2\text{F}_3(\text{NH}_3)_2$] (**21**), der Verkürzung gegenüber der van-der-Waals Radien^[12,65] und der Abweichung des $\angle\text{DHA}$ -Winkels von 180° mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #9 $-x+1/2, -y, z$; #10 $-x+1/2, -y, z-1/2$; #11 $-x, -y, -z+1$.

Atome	$D\text{-H}$ /Å	$\text{H}\cdots A$ /Å	$D\cdots A$ /Å	$\angle\text{DHA}$ /°	Verkürzung / %	Abweichung von 180° / °
N(1)—H(1A)···F(1)#9	0,81(6)	2,14(6)	2,954(3)	176(5)	20,74	4
N(1)—H(1B)···F(2)#10	0,87(5)	2,27(6)	3,131(4)	169(5)	15,93	11
N(1)—H(1C)···O(1)#11	1,19(7)	2,31(8)	3,102(4)	121(5)	15,07	59

4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Untersuchung von Fluoridionenakzeptoreigenschaften von Uran- und Uranyl-Verbindungen

In verschiedenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass sich harte Lewis-Säuren wie das Berylliumkation als Fluoridionenakzeptoren im Solvens $\text{NH}_3(\text{l})$ eignen.^[10,73,74,180] Neben BeCl_2 oder BeF_2 sind auch vierwertige Thoriumverbindungen oder vierwertige Titanverbindungen als Fluoridionenakzeptoren von Interesse. Beide Kationen sind harte Lewis-Säuren und Verbindungen wie $M_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ oder Cs) oder TiCl_4 lösen sich gut in flüssigem NH_3 . Da die vierwertigen Titanverbindungen jedoch mit dem Lösungsmittel reagieren,^[7,182] wurde anstelle der vierwertigen Verbindung eine dreiwertige Titanverbindung eingesetzt. Aus der Reaktion von UF_4 mit TiCl_3 in flüssigem Ammoniak konnte die Verbindung $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{NH}_3$ (**20**) isoliert werden. Damit konnte gezeigt werden, dass das Ti^{3+} -Kation von UF_4 Fluoridionen akzeptieren/abstrahieren kann.

In einer weiteren Reaktion wurden die Akzeptor-Eigenschaften des Uranlykations untersucht. Aus der Umsetzung von $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ mit CuF_2 in flüssigem Ammoniak konnte die Verbindung Cäsium-diammintrifluoridodioxidouranat(VI) $\text{Cs}[\text{UO}_2\text{F}_3(\text{NH}_3)_2]$ (**21**) isoliert werden.

Wie gezeigt werden konnte, eignen sich beide Verbindungen als Fluoridionenakzeptoren in flüssigem Ammoniak, wobei beide Substanzen gut löslich sind. Im Gegensatz zum Th^{4+} wurden von Ti^{3+} oder $[\text{UO}_2]^{2+}$ nur drei Fluoridionen akzeptiert, wobei das Uranyl-Kation maximal sieben Fluoridionen aufnehmen kann, wie mit den Uranaten $M_3(\text{UO}_2\text{F}_5)$ ($M = \text{NH}_4$ ^[161] und K ^[160]) gezeigt wurde. Die Verbindung $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ ist experimentell sehr gut zugänglich, analog zu den entsprechenden Thoraten (nachfolgendes Kapitel). Bei der Verwendung von dreiwertigen Titanverbindungen oder vierwertigen Thoriumverbindungen als Fluoridionen-Akzeptoren kann auch von Vorteil sein, dass sich schwerlösliche Metallfluoride bilden, die dann leicht aus der Reaktionslösung abgetrennt werden können.

4.5 Charakterisierung von Alkalimetall-Thoriumnitratverbindungen und Untersuchungen zur Reaktion in flüssigem Ammoniak

Die Alkalimetall-Thoriumverbindungen $M_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ oder Cs) sind als wasserfreie Edukte für Synthesen in wasserfreien Lösungsmitteln (z. B.: $\text{NH}_3(\text{l})$ oder $\text{SO}_2(\text{l})$) von Interesse. Ein Verwendung von anderen wasserfreien Thoriumverbindungen wie ThO_2 oder ThF_4 ist im Solvens $\text{NH}_3(\text{l})$ auf Grund deren Unlöslichkeit nicht möglich.^[7] Vorteil dieser Alkalimetall-Thoriumverbindungen ist vor allem die einfache Synthese aus $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 2, 4$ und 5) und dem entsprechenden Alkalimetallnitrat analog zur Synthese von Alkalimetall-Uranylverbindungen $M[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)^[141,142,183]. Im Gegensatz zu der Synthese von wasserfreien Thoriumnitraten ist eine Dehydratisierung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 2, 4$ und 5) aufwändiger. Diese ist durch thermische Behandlung nicht möglich, da sich oberhalb von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 2, 4$ oder 5) zum ThO_2 zersetzt.^[122] Eine Synthese von wasserfreien $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ist daher auf diesem Wege nicht möglich. *Weigelt* schlägt für die Dehydratisierung eine Umsetzung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ mit Distickstoffpentoxid N_2O_5 vor. Eine anschließende Entfernung von gebildeten HNO_3 und überschüssigem N_2O_5 erfolgt bei 10^{-5} Torr und 150 bis $160 \text{ }^\circ\text{C}$.^[11]

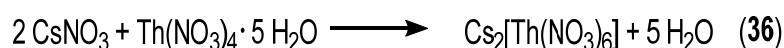
Strukturelle Untersuchungen an den Alkalimetall-Verbindungen von Thoriumnitrat erfolgten unter anderem an den Verbindungen $\text{K}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ ^[184,185] $\text{Rb}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ ^[186] und $(\text{NH}_4)_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ ^[187]. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Umsetzung von CsNO_3 bzw. LiNO_3 mit $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ vorgestellt.

Das Th^{4+} sollte sich analog zu Be^{2+} im nicht-wässrigem System $\text{NH}_3(\text{l})$ als Fluoridionen-Akzeptor eigenen und somit einen Zugang zu neuen Verbindungen ermöglichen. Durch die Zugabe von Verbindungen wie $M[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) zu Uranfluoriden sollte damit eine Abstraktion der F^- -Ionen vom Uranatom möglich sein und somit eine Synthese von stickstoffhaltigen Uranfluoridverbindungen, die in weiteren Reaktionen zu Urannitriden wie UN , U_2N_3 oder UN_2 führen könnten.

4.5.1 Darstellung und Charakterisierung von Dicäsiumhexanitratthor(IV), $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ (22)

4.5.1.1 Darstellung von $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ (22)

Die Synthese von $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ erfolgte analog zu den in der Literatur beschriebenen Uranylverbindungen $M[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$ oder Cs).^[141,142] Hierfür wurden 100 mg (0,18 mmol) $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und 70 mg (0,36 mmol) CsNO_3 eingewogen, mit Wasser aufgenommen und einige Tropfen HNO_3 (6 M) der Lösung zugegeben. Diese gesättigte Lösung wurde bis zur Kristallbildung langsam aufkonzentriert (60 °C und 22 mbar). Dieser Prozess ist dreimal durchgeführt worden, wobei beim letzten Schritt das Reaktionsgefäß bei Zimmertemperatur bis zur vollständigen Kristallisation offen verblieb.



4.5.1.2 Kristallographische Charakterisierung von Verbindung 22

Die Strukturlösung erfolgte mittels Direkter Methoden in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Eine Verfeinerung der Strukturlösung erfolgte nach F^2 . Weitere kristallographische Daten enthält die Tabelle 64. Alle Atompositionen wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt und anisotrop verfeinert. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter können der Tabelle 127 und Tabelle 128 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 64. Kristallographische Daten der Verbindung Cs₂[Th(NO₃)₆] (**22**)

	Cs ₂ [Th(NO ₃) ₆] (22)
Summenformel	Cs ₂ ThN ₆ O ₁₈
Farbe und Habitus	farblose Blöcke
Formelmasse / g · mol ⁻¹	159,04
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P2₁/c</i> (14)
<i>a</i> / Å	8,1259(14)
<i>b</i> / Å	7,1873(12)
<i>c</i> / Å	15,583(12)
<i>β</i> / °	120,631(10)
<i>V</i> / Å ³	783,1(2)
<i>Z</i>	2
<i>ρ</i> _{calc.} / Mg · m ⁻³	3,69
<i>λ</i> / Å	0,71073
<i>T</i> / K	123(2)
<i>μ</i> (Mo-K _α) / mm ⁻¹	14,22
<i>R</i> _{int}	0,043
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,023; 0,038
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,044; 0,047
<i>S</i> (alle Daten)	1,04
Daten; Parameter; Restraints	3684; 124; 0
<i>Δρ</i> _{max} ; <i>Δρ</i> _{min} / e · Å ⁻³	2,14; -1,35

Von den Atomen der asymmetrischen Einheit werden zwei kristallographische Lagen besetzt, die Atome Cs, N und O besetzen die allgemeine Lage 4e und das Thoriumatom Th(1) die Lage 2c. Das Thoriumatom wird von sechs Nitratliganden zweizählig, mit einem Th–O-Abstand von 2,541(2) bis 2,581(2) Å, koordiniert (Abbildung 116). Das Koordinationspolyeder kann analog zu den Verbindungen Rb₂[Th(NO₃)₆]^[183,186] und (NH₄)₂[Th(NO₃)₆]^[187] als Ikosaeder bezeichnet werden. Die Th–O-Abstände von Verbindung **22** sind vergleichbar mit den Abständen der Thoriumverbindungen Th(NO₃)₄(H₂O)₂ (2,54(1) bis 2,61(1) Å)^[188] und Th(NO₃)₅(H₂O) (2,50(1) bis 2,62(1) Å)^[189,190]. Identische Th–O-Abstände sind für die Verbindung M₂[Th(NO₃)₆] (*M* = K^[184], Rb^[186] oder NH₄^{+[187]}) beschrieben worden.

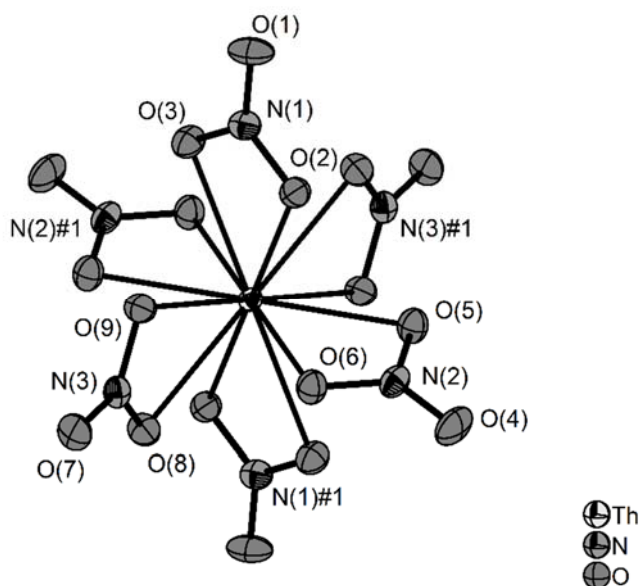


Abbildung 116. Darstellung der $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ -Einheit der Verbindung **22**. Auf die Beschriftung der symmetrieäquivalenten Sauerstoffatome ist aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet worden. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x, -y+1, -z$.

Die Nitratliganden bestehen aus je einem Stickstoffatom und drei Sauerstoffatomen, mit einem N–O-Abstand im Bereich von 1,210(3) bis 1,287(3) Å. Die Sauerstoffatome, die dem Thoriumatom abgewandt sind, weisen jeweils einen um 0,07 Å kürzeren N–O-Abstand auf (Tabelle 65). Durch die Koordination des Nitratliganden an das Thoriumatom wird die Resonanzstabilisierung des Nitrations aufgehoben und eine Bindung zum „freien“ Sauerstoffatom wird Doppelbindungscharakter haben was in einer kürzeren Bindung resultiert. Diese Verkürzung des N–O-Abstandes für koordinierende Sauerstoffatome ist auch in bereits erwähnten Thoriumnitrat-Verbindungen beobachtet worden.^[186–190] In all diesen Verbindungen koordinieren die Sauerstoffatome der NO_3^- zweizählig an das Thoriumatom. Der N–O-Abstand liegt in diesen Verbindungen bei 1,20(2) bis 1,28(2) Å.

Die Koordination von jeweils zwei symmetrieäquivalente Nitratliganden zum Thoriumatom, erfolgt auf einer gemeinsamen Ebene. Benachbarte Ebenen stehen annähernd senkrecht aufeinander. So haben die Ebene mit den Stickstoffatomen N(1) und N(1)#1 und die Ebene mit den Stickstoffatomen N(2) und N(2)#1 einen Winkel von $89,14(7)^\circ$ zueinander.

Tabelle 65. Atomabstände und Winkel der Verbindung **22**. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x$, $-y+1$, $-z$.

	Atomabstand / Å		Winkel / °
Th(1)—O(2)	2,561(2)	O(3)—N(1)—Th(1)	58,37(14)
Th(1)—O(2)#1	2,561(2)	O(2)—N(1)—Th(1)	57,86(13)
Th(1)—O(3)	2,573(2)	O(1)—N(1)—O(2)	121,4(3)
Th(1)—O(3)#1	2,573(2)	O(1)—N(1)—O(3)	123,0(3)
Th(1)—O(5)	2,547(2)	O(3)—N(1)—O(2)	115,6(2)
Th(1)—O(5)#1	2,547(2)	O(2)—Th(1)—O(2)#1	180
Th(1)—O(6)	2,581(2)	O(3)—Th(1)—O(3)#1	180
Th(1)—O(6)#1	2,581(2)	O(6)—N(2)—Th(1)	58,96(13)
Th(1)—O(8)	2,578(2)	O(5)—N(2)—Th(1)	57,49(13)
Th(1)—O(8)#1	2,578(2)	O(4)—N(2)—O(6)	123,3(3)
Th(1)—O(9)	2,541(2)	O(4)—N(2)—O(5)	121,3(2)
Th(1)—O(9)#1	2,541(2)	O(6)—N(2)—O(5)	115,4(2)
N(1)—O(1)	1,212(3)	O(8)—N(3)—Th(1)	58,82(13)
N(1)—O(2)	1,283(3)	O(9)—N(3)—Th(1)	57,20(12)
N(1)—O(3)	1,270(3)	O(7)—N(3)—O(8)	123,3(3)
N(2)—O(4)	1,212(3)	O(7)—N(3)—O(9)	121,5(2)
N(2)—O(6)	1,271(3)	O(8)—N(3)—O(9)	115,2(2)
N(2)—O(5)	1,285(3)		
N(3)—O(7)	1,210(3)		
N(3)—O(8)	1,275(3)		
N(3)—O(9)	1,287(3)		

Die $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ -Ikosaeder liegen deckungsgleich in Kanälen entlang der *a*-Achse (Abbildung 117).

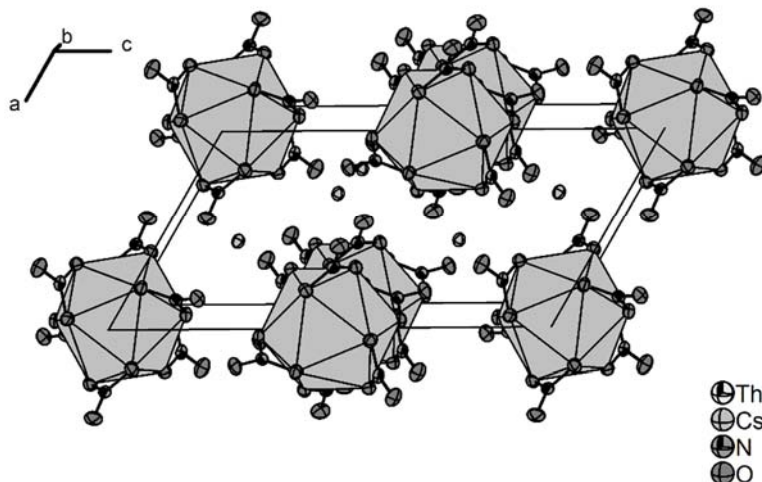


Abbildung 117. Einheitszelle der Verbindung **22**. Die $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ -Einheiten (Ikosaeder) liegen deckungsgleich in Kanälen parallel zur *a*-Achse. Die thermischen Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Sechs benachbarte $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ -Einheiten werden über Nitratliganden durch die Cäsiumatome untereinander verbunden (Abbildung 118) ($\text{Cs}\cdots\text{O}$ -Abstand: 3,090(2) bis 3,552(2) Å). Dieser Abstand ist auf Grund des größeren Ionenradius von Cs^+ gegenüber dem $\text{Rb}\cdots\text{O}$ -Abstand (2,932 – 3,316 Å) in der Verbindung $\text{Rb}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ verlängert.^[186] Die Autoren beschreiben die Koordinationssphäre des Rubidiumatoms in der Rubidium-Verbindung als zehneckigen Koordinationspolyeder. In Verbindung **22** erfolgt jedoch eine Koordination des Cäsiumatoms von zwölf Sauerstoffatomen. Werden die CsO_{12} - und ThO_{12} -Einheiten als kugelförmig betrachtet, so formen die CsO_{12} -Einheiten eine hexagonal-dichteste Kugelpackung und die ThO_{12} -Einheiten besetzen die Hälfte aller Oktaederlücken.

Von *Walker* und Mitarbeitern wurde die Verbindung $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ als isotyp zur Rubidiumverbindung beschrieben.^[183] Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit ähnlichen Zellparametern ($\text{Rb}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$: $a = 8,34$, $b = 6,89$,

$c = 15,31 \text{ \AA}$, $\beta = 121,2^\circ$, $V = 775,13 \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$; $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$: $a = 8,1259(14)$, $b = 7,1873(12)$,
 $c = 15,583(12) \text{ \AA}$, $\beta = 120,63(1)^\circ$, $V = 783,1(2) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$). Wegen der fehlenden
 Atompositionen für die Rubidiumverbindung kann jedoch keine Aussage darüber gemacht
 werden, ob beide Verbindungen zueinander isotyp sind, wie von Walker beschrieben.

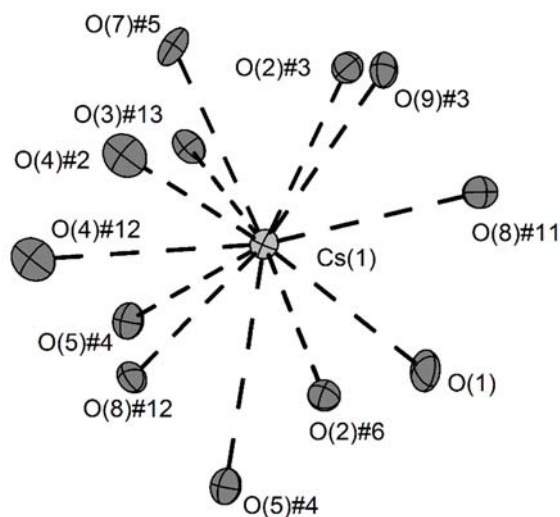


Abbildung 118. Koordinationssphäre des Cäsiumatoms Cs(1) der Verbindung $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ (**22**). Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; #3 $x, y+1, z$; #4 $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; #5 $-x+1, -y+1, -z$; #6 $x+1, y+1, z$; #11 $x, y+1, z$; #12 $x+1, -y+3/2, z+1/2$; #13 $-x, y+1/2, -z+1/2$.

4.5.1.3 Untersuchung der Verbindung $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ (**22**) durch Infrarotspektroskopie

Für die Aufnahme von Schwingungsspektren an Verbindung **22**, wurden aus dem Kristallisationsansatz einige farblose Kristalle entnommen, gemörsert und auf einer Diamant-ATR-Zelle eines IR-Spektrometers vermessen. Zu den experimentell bestimmten Schwingungsbanden und deren Zuordnung wird auf Tabelle 66 verwiesen. Das Schwingungsspektrum ist in Abbildung 119 abgebildet.

Charakteristische Schwingungsmoden für das Nitration treten typischer Weise im Bereich um 720 ($\rho(\text{NO}_3)$), 830 ($\delta_s(\text{NO}_3)$), 1050 ($\nu_s(\text{NO}_3)$) und 1390 cm^{-1} ($\delta_{as}(\text{NO}_3)$) auf.^[77,191] Für die Verbindung **22** können die Schwingungsbanden bei 1519 , 1266 , 1025 , 807 , 740 und 705 cm^{-1} den entsprechenden Schwingungsmoden des Nitrato-Liganden zugeordnet werden. Für einen zweizähnigen NO_3^- -Liganden sind höhere Frequenzen für die (NO)-Valenzschwinung zu erwarten. So wird für die Verbindung $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ über eine $\nu(\text{NO})$ -Bande bei 1628 cm^{-1} berichtet.^[192] Eine vergleichbare Frequenz kann auch in Verbindung **22** mit 1616 cm^{-1} beobachtet werden. Bei den in der Literatur beschriebenen Thoriumnitrat-Verbindungen $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ^[193] und $\text{Rb}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ ^[186] wurde diese Bande ebenfalls beobachtet. Die übrigen Schwingungsmodi in Verbindung **22** stimmen mit den Banden der Verbindungen $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ und $\text{Rb}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ gut überein.

Tabelle 66. Experimentell beobachtete Infrarot-Schwingungen der Verbindung $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ (**22**) im Vergleich mit den Banden der Verbindungen $\text{Rb}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ ^[186] und $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ^[193]. Alle Schwingungsbanden sind in cm^{-1} angegeben.

Verbindung 22	Zuordnung	$\text{Rb}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$
1616	$\nu(\text{NO})$	1613	1620
	$\nu(\text{NO})$	1557	1560
1519	$\nu(\text{NO})$	1534	
	$\delta_{\text{as}}(\text{NO}_3)$	1385	1328
1266	$\delta_{\text{as}}(\text{NO}_3)$	1291	1240
1025	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$	1032	1010
807	$\delta_{\text{s}}(\text{NO}_3)$	808	800
740	$\rho(\text{NO}_3)$	745	740
705	$\rho(\text{NO}_3)$	708	

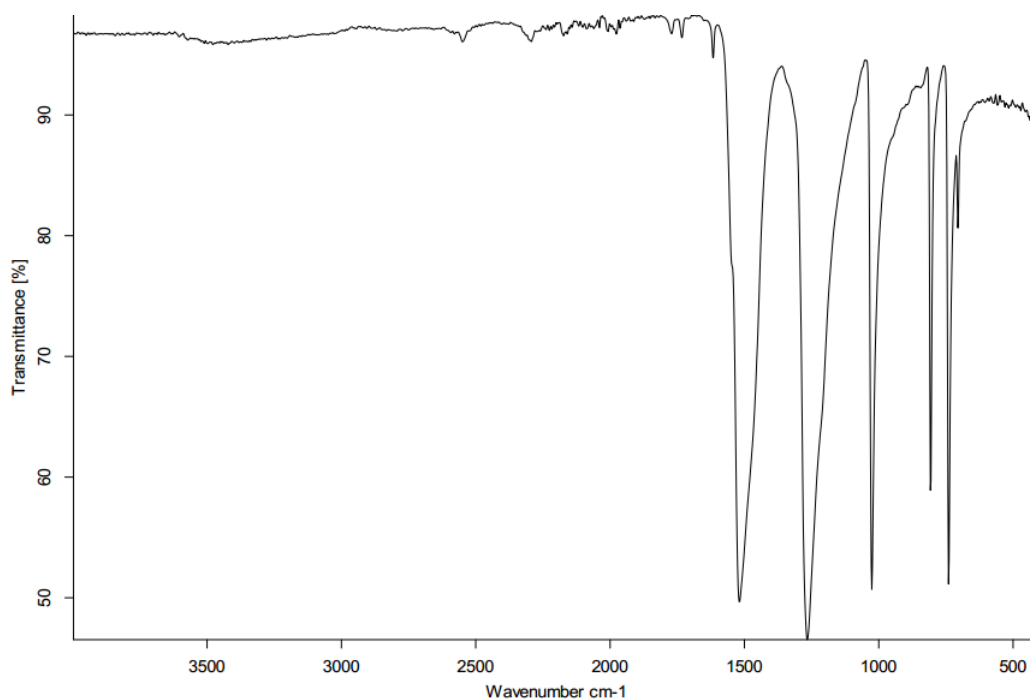
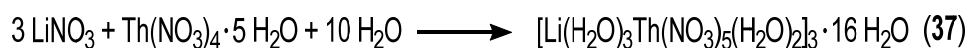


Abbildung 119. Schwingungsspektrum der Verbindung $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ (**22**), aufgenommen auf einem Diamant-ATR-Modul.

4.5.2 Darstellung und Charakterisierung von Tris(triaqualithium(I)-diaquapentanitratthorath(IV))-Wasser (3/16), $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Th}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ (23)

4.5.2.1 Darstellung von $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Th}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ (23)

Die Synthese von $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Th}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ erfolgte analog zu den in der Literatur beschriebenen Uranylverbindungen $M[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$ und Cs).^[141,142] Hierfür wurden 100 mg (0,18 mmol) $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und 70 mg (1 mmol) LiNO_3 eingewogen, mit dest. Wasser aufgenommen und einige Tropfen HNO_3 (6 M) zugeben. Diese Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation langsam bei 60 °C und 22 mbar eingeengt. Dieser Prozess wurde dreimal durchgeführt, wobei beim letzten Schritt das Reaktionsgefäß bei Zimmertemperatur bis zur vollständigen Kristallisation offen verblieb.



4.5.2.2 Kristallographische Charakterisierung der Verbindung 23

Eine Strukturlösung erfolgte mittels Direkten Methoden in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Die Strukturlösung wurde anschließend nach F^2 verfeinert. Weitere kristallographische Daten können aus Tabelle 67 entnommen werden. Alle Atompositionen der Nichtwasserstoffatome sind aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt worden. Die Verfeinerung der meisten Nichtwasserstoffatome erfolgte anisotrop, die die Atome N(24), N(25), O(56) und Li(2) wurden isotrop verfeinert. Die Lithiumatompositionen Li(1) und Li(3) wurden mit dem 1,5-fachen Auslenkungsparameter der Sauerstoffatome O(16) bzw. O(35) verfeinert. Die Wasserstoffatome der Aqualiganden konnten weder aus der Differenz-Fourierkarte noch mittels Reitermodell lokalisiert werden. Der Abstand zwischen dem Lithiumatom Li(3) und dem Sauerstoffatom O(48) wurde mit einer Längeneinschränkung (Li-O-Abstand = 1,9 Å) verfeinert. Die Restelektronendichte von 6,96 und $-6,45 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ ist am Thoriumatom Th(1) lokalisiert. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen

Auslenkungsparameter kann der Tabelle 129 und Tabelle 130 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 67. Kristallographische Daten der Verbindung $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Th}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ (**23**).

	$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Th}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{Li}_3\text{Th}_3\text{O}_{70}\text{N}_{15}\text{H}_{50}$
Farbe und Habitus	farblose Plättchen
Formelmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	2097,49
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)
$a / \text{Å}$	21,7103(5)
$b / \text{Å}$	13,953(2)
$c / \text{Å}$	20,4112(4)
$\beta / ^\circ$	114,946(3)
$V / \text{Å}^3$	5608,73(3)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	2,48
$\lambda / \text{Å}$	0,71073
T / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	8,1
R_{int}	0,065
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,044; 0,112
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,097; 0,0116
S (alle Daten)	0,087
Daten; Parameter; Restraints	31867; 789; 1
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	6,96; -6,45

Alle Atome der asymmetrischen Einheit (Th, N, O und Li) der Verbindung **23** besetzen eine allgemeine Lage 4e. Die Koordination der symmetrieunabhängigen Thoriumatome Th(1), Th(2) und Th(3) erfolgt jeweils gleich, daher wird im Folgenden nur die Koordination des Thoriumatoms Th(2) beschrieben (Abbildung 120).

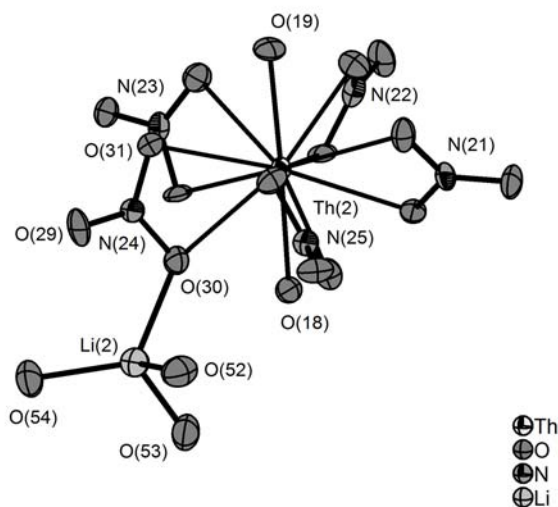


Abbildung 120. Darstellung der $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Th}(2)(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Einheit der Verbindung **23**. Auf eine vollständige Beschriftung der Atome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt.

Das Thoriumatom Th(2) wird axial von den Sauerstoffatomen O(18) und O(19) der Aqua-Liganden mit einem Abstand von 2,454(3) bzw. 2,469(3) Å koordiniert, wobei der entsprechende O–Th–O-Winkel nur gering von 180° abweicht ($\angle\text{O}(1)\text{–Th}(1)\text{–O}(2) = 177,72(11)^\circ$). Für die Verbindung $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wird von einem, um 0,1 Å längeren Abstand zu den Aqualiganden berichtet (2,47(1) – 2,59(1) Å).^[188] Das Thoriumatom wird zudem äquatorial von jeweils fünf Nitrato-Liganden koordiniert, wobei, wie schon für $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ (**22**) gezeigt, die Nitrato-Liganden zweizählig koordinieren. Die Th–O-Abstände von Verbindung **23** sind mit 2,657(4) und 2,623(4) Å für Th(1)–O(30) und Th(1)–O(31) vergleichbar mit den Th–O-Abständen der Verbindung $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ (**22**) (2,541(2) – 2,581(2) Å). Ähnliche Th–O-Abstände wurden auch an den Verbindungen $\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (2,54(1) bis 2,61(1) Å)^[188], $\text{Th}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})$ (2,50(1) bis 2,62(1) Å)^[189,190] und $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{tmu})_2]$ ($\text{tmu} = \text{OC}(\text{NMe}_2)_2$) (mittlerer Th–O-Abstand = 2,545(6) Å)^[194] beobachtet. Die N–O-Abstände im Nitrato-Liganden stimmen mit 1,209(5) bis 2,283(5) Å gut mit literaturbekannten Abständen (z. B. LiNO_3) überein.^[188–190]

Wie in Verbindung $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ (**22**) kann auch für Verbindung **23** die Koordination um das Thoriumatom am besten als Ikosaeder beschrieben werden (Abbildung 121).

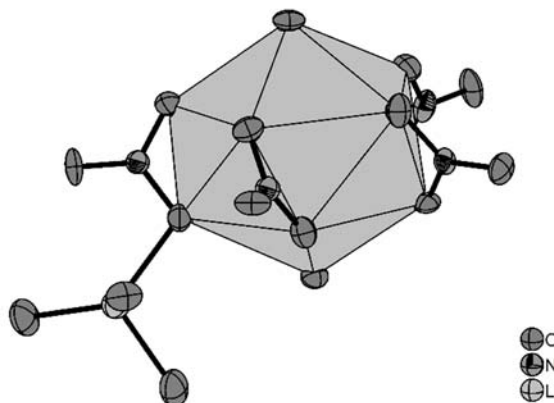


Abbildung 121. Koordinationspolyeder einer $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Th}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Einheit der Verbindung **23**. Auf eine Beschriftung der Atome ist aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet worden. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt.

Das Lithiumatom $\text{Li}(2)$ wird von den Sauerstoffatomen der drei Aqua-Liganden ($\text{O}(52 - 54)$) und des Nitrate-Liganden ($\text{O}(30)$) tetraedrisch koordiniert. Der $\text{O}-\text{Li}-\text{O}$ -Winkel weicht mit maximal $\pm 17^\circ$ ($\angle \text{O}(52)-\text{Li}(2)-\text{O}(54) = 126,3(5)^\circ$) von einem idealen Tetraederwinkel (109°) ab. Der $\text{Li}-\text{O}_{\text{Nitrat}}$ -Abstand ist $2,074(10)$ Å und der $\text{Li}-\text{O}_{\text{Wasser}}$ -Abstand liegt im Bereich von $1,926(10)$ bis $1,971(10)$ Å. Der $\text{Li}-\text{O}_{\text{Nitrat}}$ -Abstand ist damit etwas verlängert gegenüber dem $\text{Li}-\text{O}_{\text{Wasser}}$ Abstand. Ein Vergleich der $\text{Li}-\text{O}_{\text{Wasser}}$ -Abstände aus Verbindung **23** mit den Verbindungen $\text{Li}_3\text{VO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Li}-\text{O}$: $1,963(3)$ bis $1,972(3)$ Å)^[195] und $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{Ga}(\text{edta})]$ ($\text{Li}-\text{O}$: $1,896(3)$ bis $1,936(3)$ Å)^[196] ergibt gut übereinstimmende $\text{Li}-\text{O}$ -Abstände.

Wichtige Atomabstände und Winkel der Verbindung **23** enthält die Tabelle 68. Die Koordinationssphären der Thoriumatome $\text{Th}(1)$ und $\text{Th}(3)$ sind in Abbildung 122 und Abbildung 123 gezeigt. Für beide $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Th}(x)(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Einheiten ($x = 1$ oder 2) konnten die Lithiumpositionen nicht frei verfeinert werden (ihre Auslenkungsparameter wurden den benachbarten Atomen angeglichen).

Tabelle 68. Wichtige Atomabstände und Winkel der Verbindung **23**.

Atomabstand / Å		Winkel / °	
Th(1)—O(2)	2,422(3)	O(2)—Th(1)—O(1)	178,87(12)
Th(1)—O(1)	2,468(3)	O(2)—Th(1)—O(17)	66,15(12)
Th(1)—O(17)	2,572(3)	O(1)—Th(1)—O(17)	112,82(11)
Th(1)—O(16)	2,615(3)	O(2)—Th(1)—O(16)	112,05(12)
N(15)—O(15)	1,221(5)	O(1)—Th(1)—O(16)	67,13(12)
N(15)—O(17)	1,263(5)	O(15)—N(15)—O(17)	121,4(4)
N(15)—O(16)	1,273(5)	O(15)—N(15)—O(16)	122,0(4)
Li(1)—O(16)	2,141(12)	O(17)—N(15)—O(16)	116,7(4)
Li(1)—O(55)	1,837(12)	N(15)—O(16)—Li(1)	108,2(4)
Li(1)—O(56)	1,746(12)	Li(1)—O(16)—Th(1)	144,4(3)
Li(1)—O(56)#1	2,276(13)	O(56)—Li(1)—O(16)	99,9(5)
		O(55)—Li(1)—O(16)	103,0(5)
		O(16)—Li(1)—O(56)#1	97,8(5)
Th(2)—O(18)	2,454(3)	O(18)—Th(2)—O(19)	177,72(11)
Th(2)—O(19)	2,469(3)	O(18)—Th(2)—O(31)	112,49(11)
Th(2)—O(30)	2,657(4)	O(19)—Th(2)—O(31)	65,45(12)
Th(2)—O(31)	2,623(4)	O(29)—N(24)—O(31)	123,9(4)
N(24)—O(29)	1,209(5)	O(29)—N(24)—O(30)	120,8(4)
N(24)—O(31)	1,263(5)	O(31)—N(24)—O(30)	115,2(4)
N(24)—O(30)	1,283(5)	N(24)—O(30)—Li(2)	106,9(4)
Li(2)—O(30)	2,074(10)	Li(2)—O(30)—Th(2)	154,7(3)
Li(2)—O(52)	1,926(10)	O(52)—Li(2)—O(30)	100,6(4)
Li(2)—O(53)	1,947(10)	O(53)—Li(2)—O(30)	103,3(5)
Li(2)—O(54)	1,971(10)	O(54)—Li(2)—O(30)	114,6(5)
		O(52)—Li(2)—O(53)	106,6(5)
		O(52)—Li(2)—O(54)	126,3(5)
		O(53)—Li(2)—O(54)	103,1(5)
Th(3)—O(36)	2,447(3)	O(36)—Th(3)—O(35)	178,21(11)
Th(3)—O(35)	2,504(3)	O(36)—Th(3)—O(47)	66,43(11)
Th(3)—O(47)	2,566(3)	O(35)—Th(3)—O(47)	112,43(11)
Th(3)—O(48)	2,659(3)	O(36)—Th(3)—O(48)	110,45(12)
N(34)—O(46)	1,221(5)	O(35)—Th(3)—O(48)	67,99(11)
N(34)—O(47)	1,275(5)	N(34)—O(48)—Li(3)	121,1(6)
N(34)—O(48)	1,266(6)	Li(3)—O(48)—Th(3)	142,8(5)
Li(3)—O(57)	1,999(19)	O(58)—Li(3)—O(48)	110,1(8)
Li(3)—O(58)	1,907(18)	O(57)—Li(3)—O(48)	88,4(6)
Li(3)—O59	2,070(18)	O(59)—Li(3)—O(48)	118,1(9)
		O(58)—Li(3)—O(59)	104,0(8)
		O(57)—Li(3)—O(59)	119,9(9)

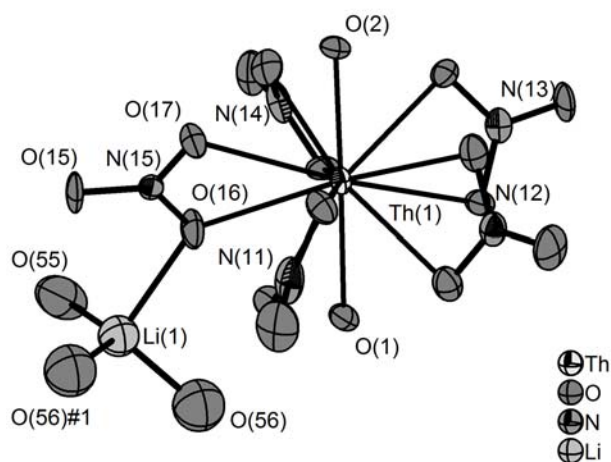


Abbildung 122. Darstellung der $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Th}(1)(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Einheit der Verbindung **23**. Auf eine vollständige Beschriftung der Atome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K.

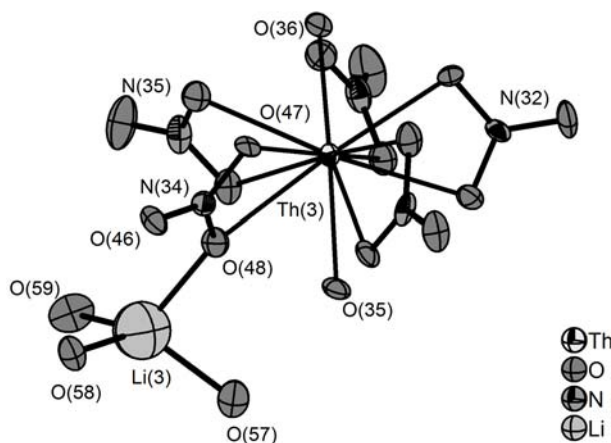


Abbildung 123. Darstellung der $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Th}(3)(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Einheit der Verbindung **23**. Auf eine vollständige Beschriftung der Atome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt.

4.5.2.3 Untersuchung der Verbindung $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Th}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ (**23**) durch Infrarotspektroskopie

Für die Aufnahme von Schwingungsspektren an der Verbindung **23** wurden aus dem Kristallisationsansatz einige farblose Kristalle entnommen, gemörsert und auf einer Diamant-ATR-Zelle eines Spektrometers vermessen. Ein Aufstellung der experimentell bestimmten Schwingungsbanden und deren Zuordnung ist der Tabelle 69 zu entnehmen. Das Schwingungsspektrum ist in Abbildung 124 gezeigt.

Charakteristische Schwingungsmoden für den Nitrate-Liganden treten typischerweise im Bereich um 720 ($\rho(\text{NO}_3)$), 830 ($\delta_s(\text{NO}_3)$), 1050 ($\nu_s(\text{NO}_3)$) und 1390 cm^{-1} ($\delta_{as}(\text{NO}_3)$) auf.^[77,191] Für die Verbindung **23** können Schwingungsbanden bei 1498, 1407, 1289, 1029, 806 und 746 cm^{-1} den entsprechenden Schwingungsmodi des Nitrate-Liganden zugeordnet werden. Im Vergleich mit Literaturwerten für $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ und $\text{Th}(\text{NO}_3)_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ werden die Banden der Verbindung **23** in vergleichbaren Bereichen beobachtet.^[193] Die breite Bande bei 3459 cm^{-1} kann der Valenzschwingung koordinierten Wassermolekülen zugeordnet werden, die scharfe Bande bei 1633 cm^{-1} der (HOH)-Deformationsschwingung.^[77]

Im Vergleich zu Verbindung $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ (**22**) ist hier keine typische (NO)-Valenzschwingung für eine zweizählige Koordination des NO_3^- -Liganden festzustellen. Diese wird durch die starke (HOH)-Deformationsschwingung verdeckt, die bei gleichen Frequenzen erscheint.

Tabelle 69. Schwingungsbanden der Verbindung $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Th}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]_3 \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ (**23**) im Vergleich mit den Banden der Verbindungen $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4^{[193]}$ und einem experimentellen Infrarotspektrum von LiNO_3 . Alle Schwingungsbanden sind in cm^{-1} angegeben.

Verbindung 23	Zuordnung	$\text{Th}(\text{NO}_3)_5 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	LiNO_3
	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3518		
3459	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3440		
	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3080		
	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1655		
1633	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1630		
	$\nu(\text{NO})$		1620	
	$\nu(\text{NO})$	1550	1560	
1498	$\nu(\text{NO})$	1510		
1407	$\nu(\text{NO})$	1420		
	$\delta_{\text{as}}(\text{NO}_3)$	1350		
	$\delta_{\text{as}}(\text{NO}_3)$	1325	1328	1339 (br)
1289	$\delta_{\text{as}}(\text{NO}_3)$	1293	1240	
	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$	1040		
1029	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$	1030	1010	
	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$	875		
806	$\delta_{\text{s}}(\text{NO}_3)$	815		836 (vs)
	$\delta_{\text{s}}(\text{NO}_3)$	808	800	
	$\delta_{\text{s}}(\text{NO}_3)$	760		
746	$\rho(\text{NO}_3)$	745	740	736 (s)

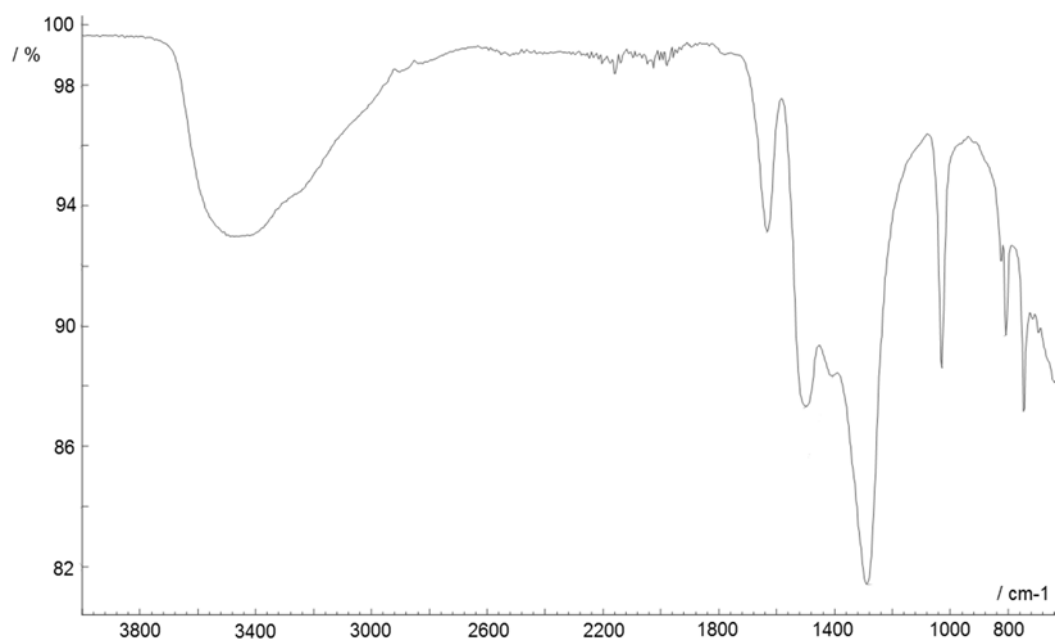


Abbildung 124. Schwingungsspektrum der Verbindung $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Th}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ (**23**), aufgenommen auf einer Diamant-ATR-Einheit. Die Wellenzahlen sind in cm^{-1} angegeben.

4.5.3 Darstellung und Charakterisierung von Dotriacontammin-hexadeca- μ -fluorido-tetra- μ_3 -oxido-tetra- μ_4 -oxido-decathorium(IV)-nitrat-Ammoniak (1/19,6), $[\text{Th}_{10}\text{F}_{16}\text{O}_8(\text{NH}_3)_{32}](\text{NO}_3)_8 \cdot 19,6 \text{ NH}_3$ (24)

4.5.3.1 Darstellung von $[\text{Th}_{10}\text{F}_{16}\text{O}_8(\text{NH}_3)_{32}](\text{NO}_3)_8 \cdot 19,6 \text{ NH}_3$ (24)

Für die Synthese der Verbindung **24** wurde eine Mischung aus farblosem $\text{K}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ (50 mg, 1 mmol) und grünem UF_4 (32 mg, 1 mmol) in ein Reaktionsrohr eingefüllt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ Ammoniak aufkondensiert. Dies führte zu einer klaren und farblosen Lösung und ungelösten grünem und farblosem Feststoff. Die Reaktionsmischung wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von sechs Monaten aufbewahrt bis zur Bildung von farblosen Kristallen.

Durch die Reaktion von, in $\text{NH}_3(\text{l})$ gut löslichem $\text{K}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ mit UF_4 in $\text{NH}_3(\text{l})$ sind die Akzeptor-Eigenschaften von Th^{4+} gegenüber der Uranverbindung untersucht worden.

Da die entstandene Uranspezies nicht isoliert werden konnte, wird im Folgenden keine Reaktionsgleichung angegeben.

4.5.3.2 Kristallographische Charakterisierung von Verbindung 24

Die Strukturlösung erfolgte mittels Direkter Methoden in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ (Nr. 114) und wurde nach F^2 verfeinert. Für weitere kristallographische Daten wird auf die Tabelle 70 verwiesen. Alle Atompositionen von Nichtwasserstoffatomen wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt und anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden mit der Hilfe eines Reitermodells zur Struktur hinzugefügt und isotrop verfeinert. Die Atomposition für das Stickstoffatom N(12) wurde als unterbesetzt gefunden und die Atomposition für das Stickstoffatom N(13) ist als Splittposition verfeinert worden. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter können der Tabelle 131 und Tabelle 132 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 70. Kristallographische Daten der Verbindung **24**.

	[Th ₁₀ F ₁₆ O ₈ (NH ₃) ₃₂](NO ₃) ₈ · 19,6 NH ₃ (24)
Summenformel	Th ₁₀ F ₁₆ N _{59,6} O ₃₂ H _{154,8}
Farbe und Habitus	farblose Plättchen
Formelmasse / g · mol ⁻¹	4127,43
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{4}$ ₂ <i>c</i> (114)
<i>a</i> / Å	18,4167(2)
<i>c</i> / Å	14,7920(4)
<i>V</i> / Å ³	5017,07(16)
<i>Z</i>	2
Flack <i>x</i>	0,001(9)
ρ_{calc} / Mg · m ⁻³	2,73
λ / Å	0,71073
<i>T</i> / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm ⁻¹	14,87
<i>R</i> _{int}	0,057
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,028; 0,040
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,061; 0,064
<i>S</i> (alle Daten)	0,96
Daten; Parameter; Restraints	11568; 280; 30
$\Delta\rho_{\text{max}}$; $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e · Å ⁻³	2,23; -1,93

Grundstruktur der Verbindung **24** ist ein zehnkerniger Thoriumkomplex [Th₁₀O₄]³²⁺ der einer inversen P₄O₁₀-Struktur vergleichbar wäre. Weitere Strukturanaloga sind die eckenverknüpften [Zn₄S]-Tetraeder des Sphalerit, die eckenverknüpften SiN₄-Tetraeder in Nitridosilikaten^[197] und die T₂-Supertetraeder. Diese sind beispielsweise für Chalkogenide,^[198] mit einer [Ge₄S₁₀]⁴⁻-Einheit bekannt.^[199] Der zehnkernige Thoriumkomplex setzt sich aus den Thoriumatomen Th(1) (8e), Th(2) (4c) und Th(3) (8e) zusammen, wobei die Thoriumatome von vier symmetrieäquivalenten Sauerstoffatomen O(1) (8e) bis O(1)#3 μ_4 -verbrückt werden (Abbildung 125). Es bilden sich vier [Th₄O]¹⁴⁺-Tetraeder. Diese verknüpfen sich untereinander über je drei Ecken (Thoriumatome), so dass jeweils nur eine Ecke pro Tetraeder frei bleibt.

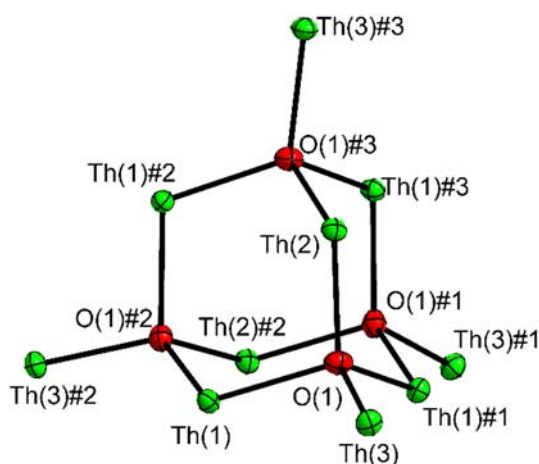


Abbildung 125. Darstellung der $[\text{Th}_{10}\text{O}_4]^{32+}$ -Einheit der Verbindung **24**. Die thermischen Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x, -y+1, -z$ #2 $-x+1, y, -z$ #3 $-x+1, -y+1, z$.

Außerdem werden die Thoriumatome von vier weiteren symmetriäquivalenten Sauerstoffatomen O(2) (8e) bis O(2)#3 μ_3 -verbrückt (Abbildung 126).

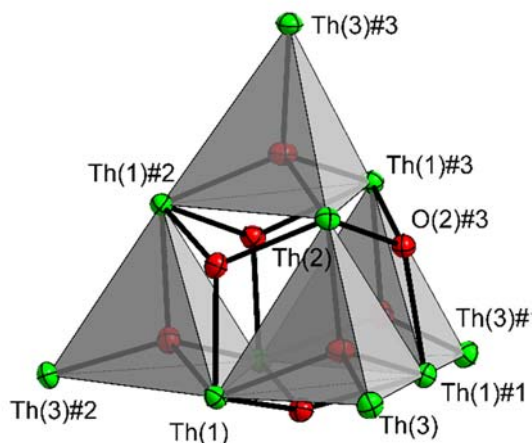


Abbildung 126. Darstellung der $[\text{Th}_{10}\text{O}_4]^{32+}$ -Einheit der Verbindung **24** mit den vier μ_3 -verbrückenden Sauerstoffatomen. Die $[\text{Th}_4\text{O}]^{14+}$ -Tetraeder sind grau eingefärbt, die thermischen Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf einen großen Teil der Beschriftung verzichtet. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x, -y+1, -z$ #2 $-x+1, y, -z$ #3 $-x+1, -y+1, z$.

Die Fluoratome F(1) bis F(4) (alle 8e) überbrücken die verbleibenden Kanten der $[\text{Th}_{10}\text{O}_4]^{32+}$ -Einheit (Abbildung 127).

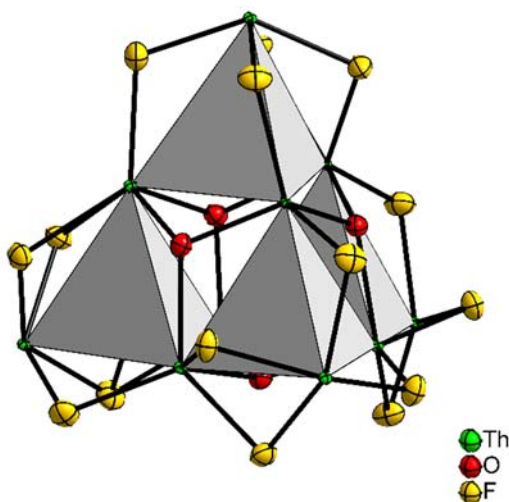


Abbildung 127. Darstellung der $[\text{Th}_{10}\text{O}_4]^{32+}$ -Einheit der Verbindung **24** mit den vier μ_3 -O Atomen und den acht μ -F Atomen. Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt. Die Thoriumatome sind verkleinert und mit willkürlichem Radius abgebildet.

Die $[\text{Th}_{10}\text{F}_{16}\text{O}_8(\text{NH}_3)_{32}]^{8+}$ -Einheit wird letztendlich durch die Koordination von einer unterschiedlichen Anzahl von Amminliganden an die Thoriumatome vollendet (Abbildung 128). So koordinieren an die vier symmetrieäquivalenten Thoriumatome Th(1) jeweils drei Amminliganden, die Koordinationszahl für das Thoriumatom wird somit zehn. Formal bildet sich so eine $[\text{Th}(1)\text{O}_4\text{F}_3(\text{NH}_3)_3]^{7-}$ -Einheit. Die Koordinationszahl der beiden Thoriumatome Th(2) wird durch die Koordination von zwei weiteren Amminliganden acht. Dies entspricht formal einer $[\text{Th}(2)\text{O}_4\text{F}_2(\text{NH}_3)_2]^{6-}$ -Einheit. Für die vier Thoriumatome Th(3) wird durch die Koordination von vier Amminliganden die Koordinationszahl neun als formale $[\text{Th}(3)\text{O}_4\text{F}_4(\text{NH}_3)_4]^{2-}$ -Einheit.

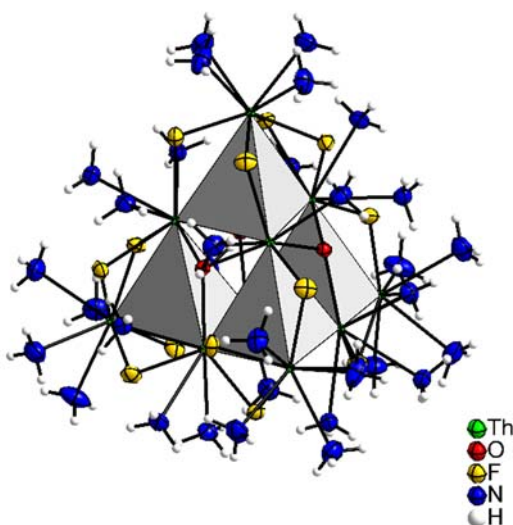


Abbildung 128. Darstellung des $[\text{Th}_{10}\text{F}_{16}\text{O}_8(\text{NH}_3)_{32}]^{8+}$ -Kations der Verbindung **24**. Die $[(\mu_4\text{-O})\text{Th}_4]^{14+}$ -Einheiten sind als graue Tetraeder abgebildet. Thermische Auslenkungsparameter der nicht Wasserstoffatome sind bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt, mit Ausnahme der Thoriumatome. Diese sind mit willkürlichem Radius gezeigt genauso wie die H-Atome (isotrop).

Der Abstand der Thoriumatome zueinander ist mit 3,790(1) bis 4,035(1) Å für eine direkte Wechselwirkung zwischen den Thoriumatomen zu groß. Der Th–O-Abstand liegt im Bereich von 2,236(4) bis 2,449(4) Å, der Th–F-Abstand im Bereich von 2,301(3) bis 2,592(3) Å und der Th–N-Abstand im Bereich von 2,645(5) und 2,688(5) Å. Für eine Aufstellung ausgewählten Atomabständen wird auf die Tabelle 71 verwiesen.

Tabelle 71. Ausgewählte Atomabstände der Verbindung **24**.

	Atomabstand / Å		Atomabstand / Å	
Th(1)—O(2)	2,361(3)	Th(2)—O(2)#3	2,236(4)	
Th(1)—O(2)#1	2,362(3)	Th(2)—O(2)	2,236(4)	
Th(1)—O(1)#2	2,406(4)	Th(2)—O(1)#3	2,367(3)	
Th(1)—O(1)	2,449(4)	Th(2)—O(1)	2,367(3)	
Th(1)—F(4)	2,563(3)	Th(2)—F(2)#3	2,495(3)	
Th(1)—F(3)#2	2,574(3)	Th(2)—F(2)	2,495(3)	
Th(1)—F(1)	2,592(3)	Th(2)—N(6)#3	2,688(5)	
Th(1)—N(1)	2,702(4)	Th(2)—N(6)	2,688(5)	
Th(1)—N(2)	2,750(5)	Th(2)—Th(1)#3	3,8286(2)	
Th(1)—N(5)	2,756(4)	Th(2)—Th(1)#2	3,8335(2)	
Th(1)—Th(3)	3,7900(3)			
Th(1)—Th(2)	3,8286(2)			
Th(3)—O(1)	2,347(3)	N(20)—O(22)	1,200(8)	
Th(3)—F(3)	2,301(3)	N(20)—O(21)#2	1,247(8)	
Th(3)—F(1)	2,336(3)	N(20)—O(23)	1,288(8)	
Th(3)—F(2)#3	2,348(3)	O(21)—N(20)#1	1,247(8)	
Th(3)—F(4)	2,351(3)	O(33)—N(30)	1,129(11)	
Th(3)—N(4)	2,645(5)	O(31)—N(30)	1,331(12)	
Th(3)—N(3)	2,659(5)	O(32)—N(30)	1,260(12)	
Th(3)—N(7)	2,674(5)			
Th(3)—N(8)	2,692(5)			
Th(3)—Th(1)#1	4,0348(3)			

Vergleicht man den Th–Th-Abstand aus Verbindung **24** mit sechskernigen Thoriumkomplexen ($[\text{Th}_6(\text{OH})_4\text{O}_4]^{12+}$ -Einheiten), die aus der Chemie des Thoriums in wässriger Lösung bekannt sind, dann ergeben sich vergleichbare Th–Th-Abstände (3,9 Å).^[8,200–202] Die Thoriumatome sind in diesen Verbindungen μ_3 -OH- beziehungsweise μ_3 -O-verbrückt und besetzen in einem gedachten Oktaeder jeweils die Eckpositionen. Für Verbindungen mit einem $[\text{Th}_6(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_4]^{12+}$ -Kern wurde über einen Th–Th-Abstand von 3,922(14) Å^[202] und 3,912(1) bis 3,984(1) Å^[200] berichtet. Ähnliche Th–Th-Abstände (3,856 – 3,874 Å) konnten auch in achtkernigen Thoriumkomplexen beobachtet werden.^[8,203] Für dinukleare Thoriumkomplexe, wie $[\text{Th}_2(\mu_2\text{-OH})_2]^{6+}$, wurde ein Th–Th-Abstand im Bereich von 3,981(2) bis 4,020(2) Å berichtet.^[8,204]

Der Th–O-Abstand in Verbindung **24** ist für die μ_4 -verbrückenden Sauerstoffatome mit 2,406(4) Å (Th(1)–O(1)#2) länger als für die μ_3 -verbrückenden Sauerstoffatome mit 2,361(3) und 2,362(3) Å (Th(1)–O(2) und Th(1)–O(2)#1). Für sechskernige Thoriumkomplexe ist der Abstand der μ_3 -verbrückenden Sauerstoffatome (Überdachung einer Oktaederfläche) zum Metallatom mit 2,291(10) Å^[202] bis 2,318(5) Å^[201] beschrieben worden und in den achtkernigen Thoriumkomplexen mit 2,298(2) bis 2,304(11) Å.^[203] Ein μ_4 -verbrückendes Sauerstoffatom mit einem Th–O-Abstand von 2,51(1) Å ist für [Th₄Cl₈(O)(C₈H₁₆O₅)₃] · 3 CH₃CN berichtet worden.^[205]

Der Th–F-Abstand ist in Verbindung **24** länger (2,5 Å) als im Thoriumtetrafluorid ThF₄ (2,4 Å).^[206]

Die Nitratanionen koordinieren nicht an die Thoriumatome und der N–O-Abstand (1,129(11) bis 1,331(12) Å) stimmt mit typischen Literaturwerten überein.^[164,188–190] Schwach gebundene Nitratkomplexe sind nur für Verbindungen (wässriger Lösung) mit der Zusammensetzung [An(IV)NO₃]³⁺ und [An(IV)(NO₃)₂]²⁺ (An = U oder Th) beschrieben worden.^[9]

Die Kristallammoniakmoleküle werden von den Stickstoffatomen N(9) bis N(13) (alle 8e) gebildet, wobei das Stickstoffatom N(12) nicht vollbesetzt ist und das Stickstoffatom N(13) als Splitt-Position verfeinert wurde.

4.6 Zusammenfassung der Ergebnisse über die Charakterisierung von Alkalimetall-Thoriumnitratverbindungen und Untersuchungen zur Reaktion in flüssigem Ammoniak

Mit der Verbindung Dicäsiumhexanitratthorat(IV) $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ (**22**) konnte neben den bekannten Verbindungen $\text{K}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$, $\text{Rb}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ eine weitere Alkalimetall-Thoriumverbindung strukturell beschrieben werden. Ihre einfache Synthese erfolgte durch Umsetzung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ mit CsNO_3 in wässriger Lösung unter Zugabe von wenigen Millilitern Salpetersäure. Diese Thoriumverbindungen können somit als wasserfreie Edukte eingesetzt werden. Das Entfernen von Wasser aus $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 2, 4$ und 5) durch Aufheizen ist nicht möglich. Diese Verbindung zersetzt sich oberhalb von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ zum ThO_2 .^[122] Weigelt schlägt daher eine Umsetzung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ mit Distickstoffpentaoxid N_2O_5 , gefolgt von einer Zersetzung bei 10^{-5} Torr und $150 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$, vor.^[11]

Die analoge Umsetzung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ mit LiNO_3 führte zu $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Th}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ (**23**) und somit nicht zum gewünschten wasserfreien Produkt analog zu den obigen Verbindungen. Im Gegensatz zu den höheren Homologen bildet das Lithium relativ stabile LiL_4^+ -Tetraeder zum Beispiel mit H_2O oder NH_3 . Eine Dehydratisierung scheint daher bei Raumtemperatur nicht möglich zu sein.

Diese Alkalimetall-Thoriumnitrate $M_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ lösen sich gut im Solvens NH_3 und eignen sich daher als wasserfreie Edukte. Lässt man $\text{K}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ mit UF_4 in Ammoniak reagieren, entsteht die Verbindung $[\text{Th}_{10}\text{F}_{16}\text{O}_8(\text{NH}_3)_{32}](\text{NO}_3)_8 \cdot 19,6 \text{NH}_3$ (**24**). Dabei handelt es sich um den ersten in der Literatur beschriebenen zehnkernigen Thorium-Komplex. Bisher wurde nur über zwei-, drei-, vier- und sechskernige Komplexe berichtet.^[8,9] Verbindung **24** ist durch eckenverknüpfte $[(\mu_4\text{-O})\text{Th}_4]^{14+}$ -Tetraeder analog zur Struktur von 1,3,5,7-Tetramethyladamantan aufgebaut. Auch wenn der Verbleib der Uranspezies bei der Umsetzung von $\text{K}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ mit UF_4 nicht aufgeklärt werden konnte, ist trotzdem offensichtlich, dass die erwartete Abstraktion von Fluoridionen erfolgt ist. Die Anwendung von Fluoridionenakzeptoren könnte im Solvens NH_3 zu neuen Verbindungen wie Amid-, Imid- und

Nitridfluoriden führen. In weiteren Reaktionen sollen diese Verbindungen zum Uran(III)-nitrid umgewandelt werden. Ein Einsatz dieser Verbindung als Kernbrennstoff ist auf Grund ihrer hohen Dichte und guten thermischen Leitfähigkeit von Interesse.^[5]

Da das Solvens flüssiges Ammoniak viele Ähnlichkeiten mit dem wässrigen System hat,^[7] eignet sich dieses gut als Modellsystem für die Isolierung von kristallinen Verbindungen, die im wässrigen System nicht zugänglich sind. So können neue strukturelle Erkenntnisse das Wissen über das Verhalten von Actinoidverbindungen in wässriger Lösung in Bezug auf den Kernbrennstoffkreislauf oder die Radioökologie erweitern.^[8,9]

5 Allgemeine Löslichkeitsuntersuchungen im Lösungsmittel flüssiges Ammoniak und die Untersuchung von ungewöhnlichen Koordinationssphären

5.1 Einleitung

Im Allgemeinen gilt, dass sich viele Metallfluoride wegen ihrer hohen Gitterenergie in flüssigem Ammoniak schlecht oder gar nicht lösen.^[7] Um Verbindungen wie Metallfluoride oder Metallhalogenide in flüssigem Ammoniak zur Reaktion zu bringen, sollte laut *Biltz* für die Solvatation erst eine Aufweitung des Kristallgitters erfolgen.^[207] Die hohe Gitterenergie der Metallfluoride kann oft nur schwer oder gar nicht aufgebracht werden, besonders bei tiefen Temperaturen (-40 °C). *Biltz* und Mitarbeiter zeigten aber, dass sich durch die Verwendung von Hydraten der entsprechenden schwerlöslichen Metallfluoride diese leichter in $\text{NH}_3(\text{l})$ lösen lassen.^[1] Auf diesem Wege konnten zum Beispiel die Amminkomplexe von CdF_2 oder CuF_2 isoliert und charakterisiert werden. Beide Edukte können aus flüssigem Ammoniak als Hexamminmetall(II)-fluorid-Hydrat (1/1), dem $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[100]}$ und dem $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[80]}$ isoliert werden. Bei einigen Metallfluoriden ist dieser Umweg jedoch nicht nötig. So konnte analog zur Verbindung *mer*- $[\text{FeF}_3(\text{NH}_3)_3]^{[208]}$ Vanadium(III)-fluorid VF_3 zu einem geringen Teil in flüssigem Ammoniak gelöst werden und die fliederfarbenen Kristalle des entstehenden Produkts als *mer*- $[\text{VF}_3(\text{NH}_3)_3]$ charakterisiert werden. Auch bei den Verbindungen CuF_2 ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**6**)), UO_2F_2 ($[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (**12**)), BeF_2 ($[\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2]^{[73]}$) oder UF_4 ($[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3^{[149]}$), die alle als nichtlöslich in $\text{NH}_3(\text{l})$ beschrieben wurden,^[1,7,209] ist die Verwendung von Metallfluorid-Hydraten nicht notwendig.

Neben der Nutzung der Akzeptor- und Donoreigenschaften von Metallhalogeniden im System $\text{NH}_3(\text{l})$ kann die reversible Aufnahme und Abgabe von Ammoniak durch die Verbindungen auch industriell von Interesse sein: So wird das Metallhalogenid/ NH_3 auch als Energiespeichermaterial für die indirekte Speicherung von Wasserstoff in Form von NH_3 für den Ersatz in Brennstoffzellen diskutiert.^[191,210] Hier sind vor allem Verbindungen mit einer

Zusammensetzung von $[M(\text{NH}_3)_y]X_2$ ($M = \text{Mg, Ca, Mn}$ oder Ni ; $y = 6$ oder 8 ; $X = \text{Cl}$ oder Br) von Interesse, da die Verbindungen leicht zugänglich sind und Octamminkomplexe bilden (geringe Masse bei hohem Massenanteil an NH_3). Besonders intensiv wurde hier das System CaX_2/NH_3 mit $X = \text{Cl, Br}$ oder I untersucht. Neben dem Absorptions- und Desorptionsverhalten wurden an den Verbindungen Tensionsmessungen und Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt.^[211,212] Der farblose Feststoff der Reaktion von CaCl_2 mit NH_3 wurde von *Westman* und Mitarbeitern durch Strukturlösung am Pulver als $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ bestimmt.^[212] Im Folgenden konnten die Reaktionsprodukte von CaBr_2 und CaI_2 in flüssigem Ammoniak (bei -40 °C) anhand von Einkristallstrukturdaten neu bewertet werden.

Flüssiges Ammoniak kann auch, wegen seiner großen Ähnlichkeit mit Wasser,^[7,213] als Modellsystem Verwendung finden. Es können Verbindungen dargestellt werden, die im wässrigen System nicht zugänglich sind. So zeigt flüssiges Ammoniak, im Gegensatz zu Wasser, einen geringeren Grad der Autoprotolyse und besitzt einen breiteren pH-Bereich. Im Solvens NH_3 können auch Verbindungen gehandhabt werden, die im wässrigen System nicht stabil sind, wie einwertige Kupferverbindungen (Disproportionierung) oder vierwertige Uranverbindungen (Oxidation zur sechswertigen Uranylverbindungen).

5.2 Darstellung und Charakterisierung von *mer*- Triammintrifluoridovanadium(III), *mer*-[VF₃(NH₃)₃] (25)

5.2.1 Darstellung von VF₃

Das Edukt VF₃ wurde durch Umsetzung von schwarzem Vanadium(III)-oxid V₂O₃ mit Fluorwasserstoff synthetisiert. Hierfür ist ein passiviertes Magnesiumschiffchen mit 150 mg (1 mmol) V₂O₃ beladen und in einen Rohrofen gebracht worden. Anschließend wurde dieser Ofen erst für 10 min mit Argon gespült, bevor auf HF(g) umgestellt und der Ofen mit einer Rate von 2 K/min auf 400 °C geheizt wurde. Diese Temperatur wurde für vier Stunden gehalten. Nach der Reaktionszeit erfolgte eine Abkühlung mit 2 K/min auf 50 °C. Abschließend wurde Fluorwasserstoff durch Argon verdrängt.



Der erhaltene grüne Feststoff wurde mittels Röntgenbeugung als Vanadium(III)-fluorid charakterisiert (Abbildung 129).

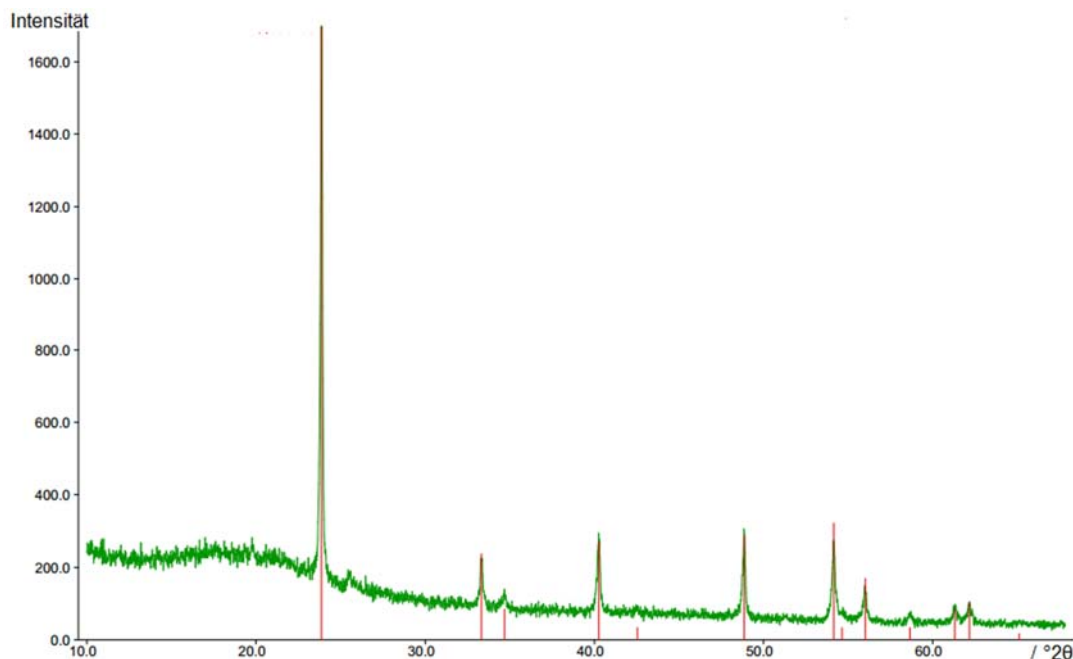
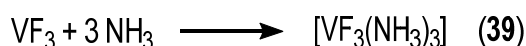


Abbildung 129. Pulverdiffraktogramm der Verbindung VF₃, der Reflex bei 26 °2θ konnte nicht zugeordnet werden.

5.2.2 Darstellung von $[\text{VF}_3(\text{NH}_3)_3]$ (**25**)

Für die Synthese von Verbindung **25** wurde ein Reaktionsrohr mit 120 mg (1 mmol) VF_3 beladen und nach Kühlung auf -78 °C 10 mL $\text{NH}_3(\text{l})$ aufkondensiert. Dabei entstand eine farblose, klare Lösung und ein grüner Feststoff verblieb auf dem Boden des Reaktionsrohrs. Nach einer Lagerung bei -40 °C für 36 Monate konnten violette Kristalle aus dem nicht gelösten grünen Feststoff isoliert werden.

Neben einem Ansatz bei tiefer Temperatur (-40 °C) wurden weitere Reaktionen bei Zimmertemperatur und bei 40 °C durchgeführt. Hierfür wurden in Bombenrohre je 13 mg (0,12 mmol) VF_3 eingefüllt, nach Kühlung auf -78 °C je 0,5 mL $\text{NH}_3(\text{l})$ aufkondensiert und jedes mit einem Erdgas-Sauerstoffbrenner abgeschmolzen. Die Lagerung der Bombenrohre erfolgte bei Zimmertemperatur und 40 °C . Nach einer Lagerung von 3 Monaten konnten violette Kristalle auf dem grünen Rückstand beobachtet werden.



5.2.3 Kristallographische Charakterisierung von Verbindung **25**

Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung Direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Diese Strukturlösung wurde gegen F^2 verfeinert. Weitere kristallographische Daten sind der Tabelle 72 zu entnehmen. Alle Atompositionen wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt, die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und alle Wasserstoffatome isotrop. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter können der Tabelle 133 und der Tabelle 134 im Abschnitt 9 entnommen werden. Verbindung **25** ist isotyp zu $mer\text{-}[\text{FeF}_3(\text{NH}_3)_3]$.^[208]

Tabelle 72. Kristallographische Daten der Verbindung $[\text{VF}_3(\text{NH}_3)_3]$ (**25**).

	$[\text{VF}_3(\text{NH}_3)_3]$
Summenformel	$\text{VF}_3\text{N}_3\text{H}_9$
Farbe und Habitus	Violette Plättchen
Formelmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	159,04
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)
$a / \text{Å}$	5,7284(4)
$b / \text{Å}$	9,2033(5)
$c / \text{Å}$	10,5271(6)
$\beta / ^\circ$	91,759(6)
$V / \text{Å}^3$	554,72(6)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1,90
$\lambda / \text{Å}$	0,71073
T / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1,17
R_{int}	0,035
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,025; 0,036
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,056; 0,060
S (alle Daten)	0,98
Daten; Parameter; Restraints	3047; 100; 0
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	1,08; -0,52

Das Vanadiumatom V(1) wird von drei symmetrieunabhängigen Fluoratomen F(1) bis F(3) und drei, ebenfalls symmetrieunabhängigen Stickstoffatomen N(1) bis N(3) koordiniert. Die Anordnung der Fluor- und Stickstoffatome entspricht der eines *mer*-Isomeren (Abbildung 130). Alle Atome besetzen die kristallographische Lage 4e. Der Abstand zwischen dem Vanadiumatom und dessen Liganden kann für die Stickstoffatome im Bereich von 2,140(8) bis 2,161(9) Å und für die Fluoratome im Bereich von 1,896(6) bis 1,901(6) Å angegeben werden. Die beobachteten Winkel im $[\text{VF}_3(\text{NH}_3)]$ -Molekül weichen nur sehr geringfügig mit maximal $\pm 3^\circ$ von den für einen Oktaeder zu erwartenden Winkeln (180° für gegenüberliegende Liganden und je 90° für benachbarte Liganden) ab. Eine ausführliche Aufstellung von Atomabständen und Winkeln ist in Tabelle 73 aufgelistet.

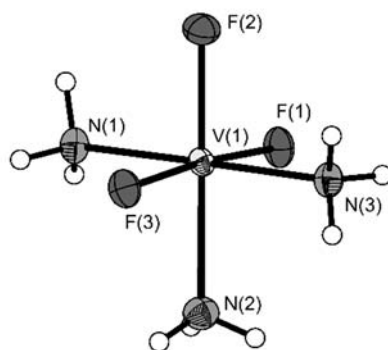


Abbildung 130. Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{VF}_3(\text{NH}_3)_3]$. Die thermischen Auslenkungsparameter für die Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Im Vergleich zur isotypen Verbindung *mer*- $[\text{FeF}_3(\text{NH}_3)_3]$, weichen die Fe–F- als auch Fe–N-Abstände mit 1,8981(15) bis 1,908(16) Å und 2,118(3) bis 2,139(3) Å nicht gegenüber den entsprechenden Abständen in Verbindung **25** ab.^[208] Beide Ionenradien sind bei einer sechsfachen Koordination gleich groß (0,78 Å,^[12] Fe^{3+} als high-spin Komplex). Der V–F-Abstand aus Verbindung **25** ist gegenüber dem V–F-Abstand in VF_3 (1,95 Å) verkürzt.^[214] Dies kann mit der oktaedrischen Koordination des Vanadiumatoms mit sechs Fluoridanionen erklärt werden. Ein Vergleich des V–F-Abstandes in Verbindung **25** mit Werten aus der Literatur, ergibt eine sehr gute Übereinstimmung bei Verbindungen mit einem oktaedrischen $[\text{VF}_6]^{3-}$ -Anion, wie zum Beispiel für die Verbindung $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{V}_2\text{F}_8$ und für die Verbindung $(\text{NH}_4)_3[\text{VF}_6]$.

Tabelle 73. Atomabstände und Winkel der Verbindung $[\text{VF}_3(\text{NH}_3)_3]$ (**25**).

Atomabstand / Å		Winkel / °	
V(1)–F(1)	1,901(6)	F(2)–V(1)–N(2)	179,34(3)
V(1)–F(2)	1,901(6)	N(1)–V(1)–N(3)	179,38(3)
V(1)–F(3)	1,896(6)	F(1)–V(1)–F(3)	174,79(3)
V(1)–N(1)	2,140(8)	F(1)–V(1)–F(2)	93,44(3)
V(1)–N(1)	2,161(9)	F(1)–V(1)–N(2)	87,17(3)
V(1)–N(1)	2,141(8)	F(1)–V(1)–N(1)	89,86(3)
		F(1)–V(1)–N(3)	90,14(3)

Die Elementarzelle der Verbindung **25** ist in Abbildung 131 dargestellt.

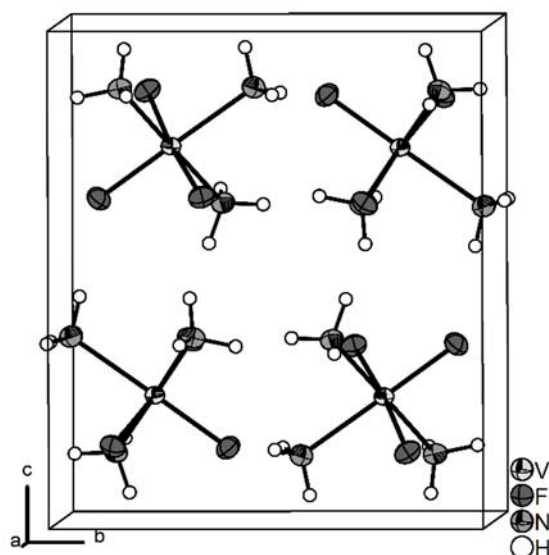


Abbildung 131. Elementarzelle der Verbindung *mer*- $[\text{VF}_3(\text{NH}_3)_3]$ (**25**). Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Durch die sehr kurzen F...N-Abstände von 2,9422(11) bis 3,2668(11) Å und die kurzen H...F-Abstände im Bereich von 2,025(16) bis 2,242(14) Å muss man von Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen ausgehen. Wie in Abbildung 132 gezeigt, ist jedes Fluoratom Akzeptor von je drei N–H...F-Wasserstoffbrückenbindungen mit drei benachbarten, symmetrieunabhängigen $[\text{VF}_3(\text{NH}_3)_3]$ -Molekülen. Diese Verbrückung *via* N–H...F-

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den $[\text{VF}_3(\text{NH}_3)_3]$ -Molekülen führt zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes.

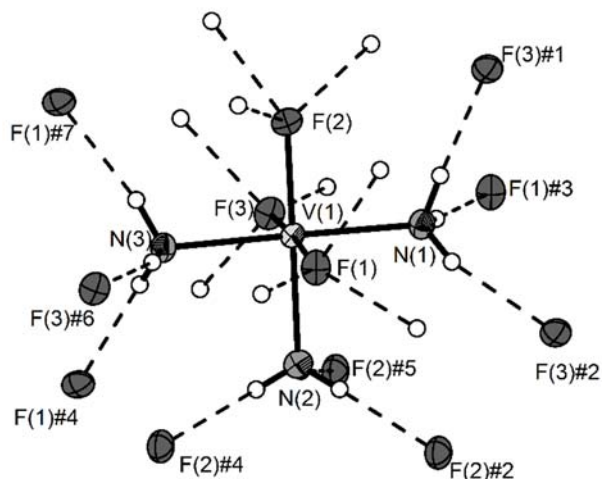


Abbildung 132. Ein $[\text{VF}_3(\text{NH}_3)_3]$ -Molekül und die N-H...F-Wasserstoffbrückenbindung zu benachbarten Molekülen. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 – $x+2, y+1/2, -z+1/2$; #2 $x, -y+1/2, z+1/2$; #3 $x+1, y, z$; #4 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; #5 $-x+2, y-1/2, -z+1/2$; #6 $x-1, y, z$; #7 $x, -y+1/2, z-1/2$.

Die Berechnung der Verkürzung des H...A-Abstandes gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien und der Abweichung des D-H...A-Winkels gegenüber 180° , ergibt die größte Verkürzung für N(1)-H(1A)...F(3)#1 mit 24 % bei einer Abweichung von nur 3° . Die geringste Verkürzung und damit geringste Stärke der Wechselwirkung kann für N(2)-H(2A)...F(2)#5 mit 9 % und 13° Abweichung bestimmt werden. Eine genaue Aufstellung der Abstände und der berechneten Verkürzungen zeigt die Tabelle 74. In der isotypen Verbindung *mer*- $[\text{FeF}_3(\text{NH}_3)_3]$ wird von Verkürzungen von 12 bis 25 % bei einer Abweichung von 5 bis 19° von 180° berichtet.^[208] Vergleicht man beide Verbindungen graphisch mit einander (Abbildung 133), kann gezeigt werden, dass bei Verbindung **25** zwei N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen geringfügig stärker sind als bei der isotypen Eisen-Verbindung. In der Vandiumverbindung sind

die Abweichungen gegenüber dem idealen 180° für die N–H···F-Winkel geringer, durchschnittlich 10° gegenüber 12° in der Eisenverbindung. Sonst zeigen sich keine Unterschiede. Die Werte für die Verbindung **25** sind auch in guter Übereinstimmung zu den Werten für die Wasserstoffbrücken in den Verbindungen $[M(\text{NH}_3)_4\text{F}_4] \cdot \text{NH}_3$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$).^[44]

Tabelle 74. Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung *mer*-[VF₃(NH₃)₃] (**25**), der Verkürzung gegenüber der van-der-Waals-Radien^[12] und der Abweichung des ∠DHA-Winkels von 180° mit *D* = Donor und *A* = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 – $x+2, y+1/2, -z+1/2$; #2 $x, -y+1/2, z+1/2$; #3 $x+1, y, z$; #4 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; #5 $-x+2, y-1/2, -z+1/2$; #6 $x-1, y, z$; #7 $x, -y+1/2, z-1/2$.

Atome	<i>D</i> –H / Å	H··· <i>A</i> / Å	<i>D</i> ··· <i>A</i> / Å	∠ <i>DHA</i> / °	Verkürzung / %	Abweichung von 180° / °
N(1)—H(1A)···F(3)#1	0,918(16)	2,025(16)	2,9422(11)	176,8(14)	24,16	3
N(1)—H(1B)···F(3)#2	0,840(14)	2,156(15)	2,9717(10)	163,7(13)	19,25	16
N(1)—H(1C)···F(1)#3	0,862(14)	2,074(14)	2,9225(10)	168,2(14)	22,32	12
N(2)—H(2A)···F(2)#4	0,847(15)	2,242(14)	3,0617(10)	162,8(14)	16,03	17
N(2)—H(2B)···F(2)#5	0,841(15)	2,441(14)	3,2668(11)	167,4(14)	8,58	13
N(2)—H(2C)···F(2)#2	0,863(15)	2,102(15)	2,9647(11)	178,4(12)	21,27	2
N(3)—H(3A)···F(3)#6	0,887(13)	2,060(13)	2,9242(10)	164,5(13)	22,85	16
N(3)—H(3B)···F(1)#4	0,863(15)	2,153(15)	3,0122(11)	173,8(13)	19,36	6
N(3)—H(3C)···F(1)#7	0,906(15)	2,066(15)	2,9642(10)	171,5(14)	22,62	9

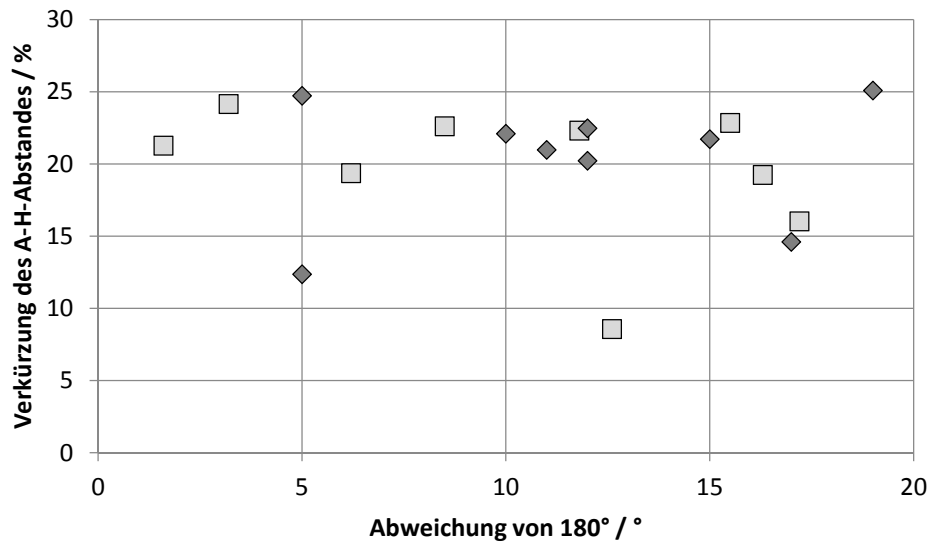


Abbildung 133. Auftragung der Verkürzung des H...F-Abstandes über der Abweichung des \angle DHA-Winkels von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung mer-[VF₃(NH₃)₃] (**25**) (Quadrate) im Vergleich mit der isotypen Verbindung mer-[FeF₃(NH₃)₃]^[208]. Der Fehler der berechneten Werte liegt typischerweise bei 0,7 % für die Abstandsverkürzung und bei 3° für die Winkelabweichung.

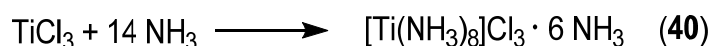
5.3 Darstellung und Charakterisierung von Octammin-titan(III)-chlorid-Ammoniak (1/6), $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ (26)

5.3.1 Darstellung von $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ (26)

In ein Reaktionsrohr wurden neben 161 mg (1 mmol) violetterm TiCl_3 218 mg (0,69 mmol) grünes UF_4 unter Schutzgasatmosphäre eingefüllt. Nach Kühlen auf -78 °C wurden 10 mL trockenes $\text{NH}_3(\text{l})$ auf die Feststoffe aufkondensiert, wobei sich das TiCl_3 grau färbte. Es bildete sich eine klare, farblose Flüssigkeit und am Boden des Reaktionsrohrs verblieb ein grau-grüner Rückstand. Der Ansatz wurde bei -40 °C gelagert und das Ammoniak nach fünf Monaten auf die Hälfte einreduziert. Nach weiteren zwei Monaten bei -40 °C konnten aus dem grünlichen Rückstand farblose Kristalle neben grünlichen Kristallen isoliert werden.

Die grünen Kristalle konnten als Octamminuran(IV)-Komplex $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{NH}_3$ (20) identifiziert werden.

Wie schon bei Verbindung $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ (20) beschrieben, wurden mit dieser Reaktion die Fluoridionenakzeptor- und Donor-Eigenschaften von TiCl_3 gegenüber UF_4 im Lösungsmittel $\text{NH}_3(\text{l})$ getestet.



5.3.2 Kristallographische Charakterisierung von Verbindung 26

Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung Direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 13). Die Strukturlösung wurde gegen F^2 verfeinert. Für weitere kristallographische Daten wird auf Tabelle 75 verwiesen. Alle Atompositionen wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt, die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und alle Wasserstoffatome isotrop. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter können der Tabelle 135 und Tabelle 136 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 75. Kristallographische Daten der Verbindung **26**.

	[Ti(NH ₃) ₈]Cl ₃ · 6 NH ₃ (26)
Summenformel	TiCl ₃ N ₁₄ H ₄₀
Farbe und Habitus	farblose Nadeln
Formelmasse / g · mol ⁻¹	392,73
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P2/c</i> (13)
<i>a</i> / Å	9,1065(3)
<i>b</i> / Å	9,4014(4)
<i>c</i> / Å	12,3552(5)
β / °	92,544(3)
<i>V</i> / Å ³	1056,73(4)
<i>Z</i>	2
ρ _{calc.} / Mg · m ⁻³	1,23
λ / Å	0,71073
<i>T</i> / K	123(2)
μ(Mo-K _α) / mm ⁻¹	0,79
<i>R</i> _{int}	0,087
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,029; 0,053
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,053; 0,056
<i>S</i> (alle Daten)	0,086
Daten; Parameter; Restraints	3231; 167; 0
Δρ _{max} ; Δρ _{min} / e · Å ⁻³	0,46; -0,27

In der asymmetrischen Einheit werden von den Elementen Titan, Stickstoff und Chlor drei unterschiedliche kristallographische Lagen besetzt. Das Titanatom Ti(1) auf der 2e-Lage wird von acht Stickstoffatomen N(1) bis N(4) und N(1)#1 bis N(4)#1 (alle 4g) unter Bildung eines quadratischen Antiprismas koordiniert (Abbildung 134). Die beiden quadratischen Grundflächen liegen mit 1,2619(7) Å äquidistant zum Ti(1) (spezielle Lage mit zweizähliger Drehachse) und sind zueinander um einen Winkel unter 1° verkippt.

Hoffmann und Mitarbeiter beurteilen das quadratische Antiprisma über den Winkel zwischen der Metall-Ligand-Bindung und der achtzähligen Drehinversionsachse (*S*₈).^[215] Für eine perfekte Anordnung der Liganden im quadratischen Antiprisma definierten die Autoren einen Winkel von 59,22°. *Keper*t konnte zeigen, dass die ideale quadratisch-antiprismatische Anordnung energetisch ungünstiger ist gegenüber der leicht verzerrten Anordnung. Den

Winkel zwischen der Metall-Ligand-Bindung und der achtzähligen Drehinversionsachse gibt der Autor mit $57,1^\circ$ an.^[216] In Verbindung **26** können mit $57,1^\circ$ ($\angle\text{Ti}(1)\text{-N}(1)\text{-S}_8$) und $56,2^\circ$ ($\angle\text{Ti}(1)\text{-N}(2)\text{-S}_8$) vergleichbare Winkel beobachtet werden und somit kann das Koordinationspolyeder von Verbindung **26** als verzerrtes quadratisches Antiprisma bezeichnet werden.

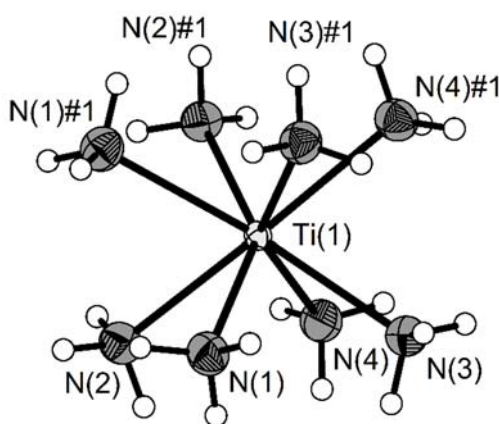


Abbildung 134. Darstellung des $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ -Kations der Verbindung **26**. Die thermischen Auslenkungsparameter für die Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformation zur Generierung der äquivalenten Atome: #1 $-x, y, -z+1/2$.

Im Allgemeinen haben Titan(III)-Komplexe eine Zusammensetzung von TiL_6^{3+} , TiX_2L_4^+ oder TiX_6^{3-} , wobei diese oktaedrisch aufgebaut sind. In wässriger Lösung ist ein Hexaaqua-Kation $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ bekannt und durch Umsetzung von TiX_3 in flüssigem Ammoniak mit Alkalimetallcyaniden (wie zum Beispiel KCN) bilden sich Komplexe der Form $\text{K}_3\text{Ti}(\text{CN})_6$ oder $\text{K}_4\text{Ti}(\text{CN})_7$.^[12] Für die Reaktion von TiI_3 in flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur konnte *Jacobs* und Mitarbeiter nur über ein Nebenprodukt berichten, der Verbindung $[(\text{NH}_3)_5\text{Ti-O-Ti}(\text{NH}_3)_5]_4 \cdot \text{NH}_3$.^[217] Hier ist das dreiwertige Titan in der Struktureinheit $[(\text{NH}_3)_5\text{TiO}_{0,5}]^{2+}$ ebenfalls sechsfach koordiniert. In vierwertigen Zirkonium- und Hafniumverbindungen können als Struktur motive das quadratische Antiprisma ($M(\text{NH}_3)_4\text{F}_4$)^[44]

und das zweifach überkappte trigonale Prisma in der Verbindung $M(\text{NH}_3)\text{F}_4$ ^[218] (Koordinationssphäre: $[M(\text{NH}_3)\text{F}_7]^{3-}$) beobachtet werden. Bei der Synthese von $\text{TiX}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ ($X = \text{Cl}$ oder Br) beobachteten Schäfer und Mitarbeiter Verbindungen mit der Zusammensetzung von $\text{TiBr}_3 \cdot 8 \text{NH}_3$ und $\text{TiCl}_3 \cdot 7 \text{NH}_3$.^[219] Die Octammin- und Heptamminverbindung wurde jedoch nicht weiter charakterisiert. Weitere Untersuchungen des Systems $\text{TiCl}_3/\text{NH}_3$ zeigten, dass jedes Mal das Hexammin Titan(III)-chlorid hergestellt wurde.^[220] In allen Fällen wurde der farblose Feststoff nach dem Entfernen von $\text{NH}_3(\text{l})$ auf Zimmertemperatur erwärmt und dessen Zusammensetzung mittels Elementaranalyse bestimmt. Ein achtfach koordiniertes dreiwertiges Titan scheint nur bei tiefen Temperaturen (-40 °C) stabil zu sein, wie anhand den Octamminkomplexes des Calciums im Folgenden noch gezeigt wird.

Der Ti–N-Abstand liegt zwischen 2,2752(13) und 2,3115(12) Å und ist somit länger als in der Verbindung $[(\text{NH}_3)_5\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}(\text{NH}_3)_5]_4 \cdot \text{NH}_3$ in der von einem Ti–N-Abstand von 2,21(1) bis 2,29 Å berichtet wurde.^[217] Der längere Atomabstand zwischen Ti und N in Verbindung **26** kann auf die größere Koordinationszahl zurückgeführt werden. Für weitere Amminkomplexe aus der Titangruppe, wie $M(\text{NH}_3)\text{F}_4$ oder $[M(\text{NH}_3)_4\text{F}_4] \cdot \text{NH}_3$ ($M = \text{Zr}$ und Hf) sind vergleichbare M–N-Abstände mit 2,337(4) und 2,29(2) Å beziehungsweise 2,397(3) und 2,383(8) Å zu finden.^[44,218] Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 76 aufgelistet.

Die Stickstoffatome der Kristallammoniakmoleküle besetzen alle die 4g Lage.

Tabelle 76. Atomabstände und Winkel der Verbindung $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ (**26**).

	Atomabstand / Å		Winkel / °
Ti(1)—N(1)	2,3115(12)	N(1)#1—Ti(1)—N(1)	80,85(7)
Ti(1)—N(1)#1	2,3115(12)	N(2)—Ti(1)—N(1)	73,32(5)
Ti(1)—N(2)	2,3063(12)	N(3)—Ti(1)—N(1)	71,75(5)
Ti(1)—N(3)	2,2902(12)	N(4)—Ti(1)—N(1)	114,15(5)
Ti(1)—N(4)	2,2752(13)		

Die Chloratome Cl(1) und Cl(2) besetzen die kristallographische Lage 4g beziehungsweise die Lage 2f. Mit einem Ti...Cl-Abstand von 4,1374(4) und 4,7104(2) Å besteht kein Kontakt zwischen dem Titan- und den Halogenatomen. Die Chloridionen sind Akzeptoren für N-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen. So wird das Cl(1) Kation von sechs Amminliganden von zwei benachbarten $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ -Kationen und von drei Molekülen Kristallammoniak koordiniert (Abbildung 135). Das Chloridion Cl(2) ist Akzeptor für sechs N-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen von zwei benachbarten $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ -Kationen und für zwei N-H...Cl-Wasserstoffbrücken von zwei Molekülen Kristallammoniak (Abbildung 136).

Die Elementarzelle der Verbindung $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ (**26**) zeigt die Abbildung 137. Durch die N-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindung werden die $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ -Einheiten untereinander verknüpft.

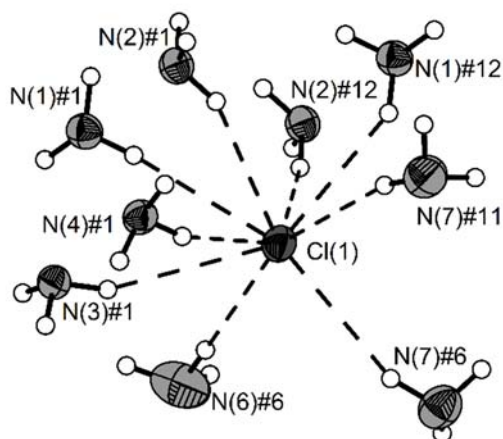


Abbildung 135. Koordinationssphäre des Chloratoms Cl(1) der Verbindung $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ (**26**). Die N-H...Cl-Wasserstoffbrücken stellen durchbrochenen Linien dar. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x, y, -z+1/2$; #6 $-x, -y, -z+1$; #11 $x, -y, z+1/2$; #12 $x, -y+1, z+1/2$.

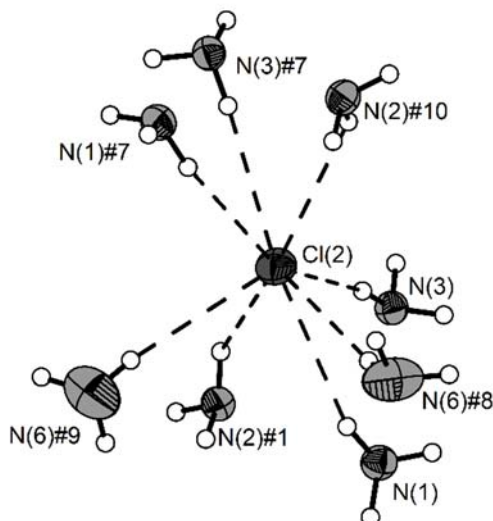


Abbildung 136. Koordinationssphäre des Chloratoms Cl(2) der Verbindung $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ (**26**). Die N–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen sind mit durchbrochenen Linien gezeigt. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x, y, -z+1/2$; #7 $-x-1, y, -z+1/2$; #8 $-x-1, y+1, -z+1/2$; #9 $x, y+1, z$; #10 $x-1, y, z$.

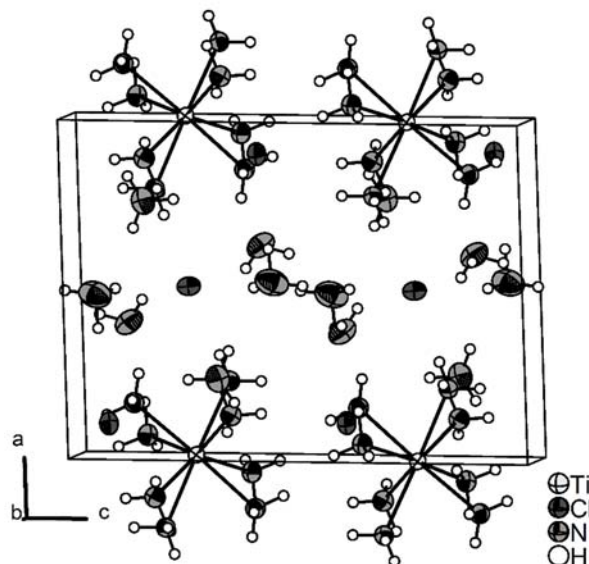


Abbildung 137. Elementarzelle der Verbindung $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ (**26**). Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K dargestellt und die H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Die Berechnete Verkürzung des H...Cl-Abstandes liegt zwischen 15 % (Abweichung: 9°) und einer Verkürzung von 5 % (Abweichung: 21°), mit einem H...A-Abstand von 2,604(7) bis 2,969(18) Å (Tabelle 77). Bei dieser geringen Verkürzung kann von einer geringen Stärke der N-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen gesprochen werden. So sind zum Vergleich starke N-H...Cl-Wasserstoffbrücken in der Verbindung $[\text{U}(\text{NH}_3)_8(\text{OC}_3\text{H}_7)]\text{Cl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ (**19**) mit einer maximalen Verkürzung von 40 % bei einer Abweichung von 11° zu finden. Für die Verbindungen $M(\text{NH}_3)_4$ ($M = \text{Zr}$ oder Hf) erwartet man für die N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen kleinere H...F-Abstände als für Verbindung **26**. Die Autoren berichten für die Zirkonium-Verbindung ($[\text{Zr}(\text{NH}_3)_7\text{F}_7]^{3-}$ -Polyeder) diese Abstände mit 2,44(4) bis 2,94(5) Å.^[218] Neben den N-H...Cl-Wasserstoffbrücken werden in Verbindung **26** auch N-H...N-Wasserstoffbrücken ausgebildet. Mit einem H...N-Abstand von 2,191(19) bis 2,49(2) Å können Verkürzungen von 20 % (Abweichung: 9°) bis 9 % (Abweichung: 15°) beobachtet werden. Ein Vergleich beider Wechselwirkungen miteinander (Abbildung 138) ergibt, dass bei einem Großteil der N-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen die berechnete Verkürzung des H...A-Abstandes kürzer ist als bei den N-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen. Diese unterscheiden sich jedoch durch eine größere Abweichung des DHA-Winkels von 180° bei den N-H...N-Wechselwirkungen. Daher muss davon ausgegangen werden, dass beide Wechselwirkungen in Verbindung $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ (**26**) sich in ihrer Stärke nur gering unterscheiden.

Tabelle 77. Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ (**26**), der Verkürzung gegenüber der van-der-Waals-Radien^[12] und der Abweichung des $\angle\text{DHA}$ -Winkels von 180° mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x, y, -z+1/2$; #2 $x, -y+1, z-1/2$; #3 $x+1, y, z$; #4 $x, -y, z-1/2$; #5 $x, y-1, z$; #6 $-x, -y, -z+1$; #7 $-x-1, y, -z+1/2$.

Atome	$D\text{-H}$ / Å	$\text{H}\cdots A$ / Å	$D\cdots A$ / Å	$\angle\text{DHA}$ / °	Verkürzung / %	Abweichung von 180° / °
N(1)—H(1A)···Cl(1)#2	0,875(18)	2,606(17)	3,3724(14)	146,7(13)	13,13	33
N(1)—H(1B)···Cl(1)#1	0,822(17)	2,682(18)	3,4611(15)	158,7(15)	10,60	21
N(1)—H(1C)···Cl(2)	0,899(18)	2,842(18)	3,6938(14)	158,6(15)	5,27	21
N(2)—H(2C)···Cl(1)#2	0,902(18)	2,618(18)	3,4760(14)	159,1(14)	12,73	2
N(2)—H(2B)···Cl(2)#3	0,84(2)	2,82(2)	3,4854(14)	138,0(15)	6,00	42
N(2)—H(2A)···Cl(1)#1	0,832(18)	2,619(19)	3,3949(14)	155,6(15)	12,70	24
N(3)—H(3A)···Cl(2)	0,852(16)	2,549(17)	3,3922(14)	170,7(13)	15,03	9
N(3)—H(3B)···N(7)	0,896(18)	2,239(18)	3,1273(19)	170,9(14)	18,58	9
N(3)—H(3C)···Cl(1)#1	0,856(17)	2,689(17)	3,4836(14)	155,0(13)	10,37	25
N(4)—H(4A)···Cl(1)#1	0,850(17)	2,703(17)	3,4867(14)	153,9(14)	9,90	26
N(4)—H(4C)···N(5)#1	0,892(18)	2,191(19)	3,075(2)	170,8(15)	20,33	9
N(4)—H(4B)···Cl(1)#4	0,839(18)	2,969(18)	3,5676(13)	130,1(13)	1,03	50
N(6)—H(6B)···Cl(2)#5	0,79(2)	2,84(2)	3,620(2)	169,5(18)	5,33	11
N(6)—H(6A)···Cl(1)#6	0,91(2)	2,58(2)	3,4916(19)	175,9(18)	14,00	4
N(7)—H(7C)···Cl(1)#4	0,84(2)	2,76(2)	3,5846(17)	166,1(18)	8,00	14
N(7)—H(7B)···N(6)#7	0,84(2)	2,49(2)	3,310(2)	165,3(17)	9,45	15
N(7)—H(7A)···Cl(1)#6	0,856(19)	2,67(2)	3,4733(16)	155,9(16)	11,00	24

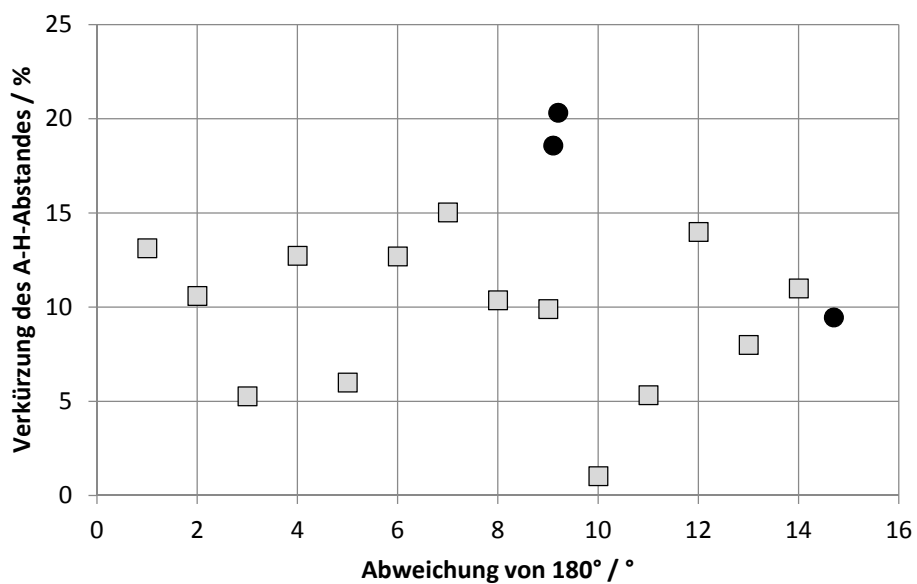
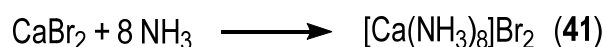


Abbildung 138. Auftragung der Verkürzung der H...Cl-Abstände (graue Quadrate) und H...N-Abstände (schwarze Kreise) über der Abweichung des $\angle DHA$ -Winkels von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ (**26**). Der Fehler der berechneten Werte liegt typischerweise bei 0,7 % für die Abstandsverkürzung und bei 3° für Winkelabweichung.

5.4 Darstellung und Charakterisierung von Octammincalcium(II)-bromid, [Ca(NH₃)₈]Br₂ (27)

5.4.1 Darstellung von [Ca(NH₃)₈]Br₂ (27)

Für die Synthese der Verbindung **27** wurden 50 mg (0,25 mmol) CaBr₂ in ein Reaktionsrohr eingefüllt, bei -78 °C 10 mL Ammoniak aufkondensiert und die klare, farblose Lösung über einem farblosen Feststoff bei -40 °C gelagert. Nach 3 Wochen Lagerung konnten farblose Kristalle beobachtet werden.



5.4.2 Kristallographische Charakterisierung von Verbindung **27**

Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung Direkter Methoden in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62). Diese Strukturlösung wurde gegen F^2 verfeinert. Für weitere kristallographische Daten wird auf Tabelle 78 verwiesen. Alle Atompositionen wurden aus der Differenz-Fouriersynthese bestimmt und die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Mit Ausnahme des Wasserstoffatoms H(5B) sind alle Wasserstoffatome isotrop verfeinert. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, sowie der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter können der Tabelle 137 und Tabelle 138 im Abschnitt 9 entnommen werden.

Tabelle 78. Kristallographische Daten der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_2$ (**27**).

	$[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_2$
Summenformel	$\text{CaBr}_2\text{N}_8\text{H}_{24}$
Farbe und Habitus	farblose Plättchen
Formelmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	336,17
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pnma</i> (62)
<i>a</i> / Å	12,0478(3)
<i>b</i> / Å	7,4406(2)
<i>c</i> / Å	15,7216(4)
<i>V</i> / Å ³	1409,33(6)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1,58
λ / Å	0,71073
<i>T</i> / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm^{-1}	6,09
<i>R</i> _{int}	0,046
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,024; 0,042
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,056; 0,059
<i>S</i> (alle Daten)	0,93
Daten; Parameter; Restraints	4341; 95; 0
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0,77; -0,81

Das Calciumatom Ca(1) wird von den Stickstoffatomen N(1) bis N(5) und den symmetrieäquivalenten Stickstoffatomen N(1)#1 bis N(3)#1 koordiniert (Abbildung 139). Es werden von den beiden Atomsorten zwei kristallographische Lagen besetzt. Das Ca(1) besetzt die 4*c*-Lage genauso wie die Stickstoffatome N(4) und N(5), und die Stickstoffatome N(1), N(2) und N(3) besetzen die 8*d*-Lage.

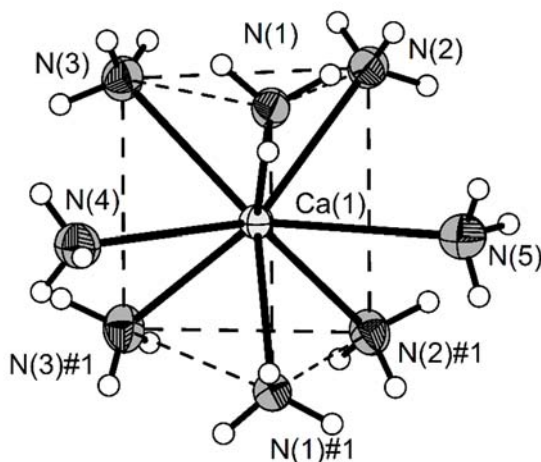


Abbildung 139. Das $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ -Kation der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_2$ (**27**). Die Kanten des trigonalen Prismas sind mit durchbrochenen Linien dargestellt. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K gezeigt und die H-Atome isotrop bei willkürlichem Radius.

Das Koordinationspolyeder kann als trigonales, zweifach überkappedes Prisma beschrieben werden. Das trigonale Prisma wird von den Stickstoffatomen N(1) bis N(3) und deren symmetrieäquivalenten Atome aufgespannt. Das Calciumatom Ca(1) hat zu beiden Ebenen den Abstand von 1,736(1) Å. Die Stickstoffatome N(4) und N(5) überkappen je eine viereckige Seitenfläche mit einem Abstand von 1,893(2) und 1,963(2) Å zur jeweiligen Fläche. Das Stickstoffatom N(4) ist über der Seitenfläche des Prismas lokalisiert, welche durch die Stickstoffatome N(1), N(3), N(1)#1 und N(3)#1 gebildet wird. Der Winkel der viereckigen Seitenflächen zueinander weicht mit $\pm 5^\circ$ gering vom idealen 60° -Winkel ab ($54,59(2)$, $60,11(4)$ und $65,30(3)^\circ$). Eine Anordnung der Stickstoffatome um das Calciumatom Ca(1) in Form eines quadratischen Antiprismas kann ausgeschlossen werden. Die beiden Least-Square-Ebenen (E1: N(4), N(1) und N(1)#1; E2: N(5), N(1) und N(1)#1) sollten in einer quadratisch-antiprismatischen Anordnung keine Winkel zueinander aufspannen. Der Winkel der beiden Ebenen zueinander ist jedoch $25,18(4)^\circ$. Für die entsprechenden Ebenen der beiden

Stickstoffatome N(4) und N(5) mit N(2) und N(2)#1 beziehungsweise N(3) und N(3)#1 weichen die Winkel ebenfalls von 0° ab (10,39(4) und 14,79(2)°).

Quantenmechanische Berechnungen (PBE0/def2-TZVPP Level) zeigen für Verbindung **27**, dass das quadratische Antiprisma (S_8) mit 15 kJ/mol gegenüber dem zweifach überkappten trigonalen Prisma in der Gasphase bevorzugt sein sollte.^[221]

Der Ca–N-Abstand für die Stickstoffatome N(1) bis N(3) liegt im Bereich von 2,546(1) bis 2,619(1) Å. Für die flächenüberkappenden Stickstoffatome N(4) und N(5) ist der Ca–N-Abstand (2,681(1) und 2,861(1) Å) bis zu 0,2 Å verlängert. Die Abstände für N(1) bis N(3) sind vergleichbar mit den Ca–N-Abständen der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (2,52 bis 2,72 Å).^[212] Aufgrund der kleineren Kationen sind für die Verbindungen $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ und $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ ($X = \text{Cl}$ oder I) kürzere M –N-Abstände zu erwarten (2,198(3) Å bzw. 2,27 bis 2,28 Å).^[222]

Für eine Auflistung ausgewählter Abstände und Winkel wird auf die Tabelle 79 verwiesen.

Tabelle 79. Atomabstände und Winkel der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_2$ (**27**).

	Atomabstand / Å		Winkel / °
Ca(1)–N(1)	2,5467(12)	N(1)–Ca(1)–N(1)#1	92,48(6)
Ca(1)–N(2)	2,6015(12)	N(1)–Ca(1)–N(2)	80,45(4)
Ca(1)–N(3)	2,6189(13)	N(2)–Ca(1)–N(2)#1	82,51(6)
Ca(1)–N(4)	2,6757(17)	N(1)–Ca(1)–N(3)	84,92(4)
Ca(1)–N(5)	2,7953(16)	N(3)–Ca(1)–N(3)#	76,45(6)
Ca(1)–Br(1)	4,8524(4)	N(4)–Ca(1)–N(1)	72,46(4)
Ca(1)–Br(2)	5,3258(4)	N(4)–Ca(1)–N(3)	72,18(4)
		N(4)–Ca(1)–N(5)	127,28(6)

Eine trigonale prismatische Anordnung mit zwei überkappten Flächen ist für ein achtfach koordiniertes Calciumkation Ca^{2+} im wässrigen System nicht üblich. Die Anordnung der Liganden um das Calciumatom erfolgt in Form eines quadratischen Antiprismas, so zum Beispiel in Verbindungen wie $\text{CaO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$ ^[223,224] oder $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ^[225].

Die Bromatome Br(1) und Br(2) besetzen die kristallographische Lage 4c und weisen keine Bindung zum Calciumatom auf (Ca–Br: 4,8524(4) bis 5,3258(4) Å).

Beide Bromatome fungieren als Akzeptoren für N–H···Br-Wasserstoffbrückenbindungen. Das Bromatom Br(1) wird über acht Wasserstoffbrückenbindungen von insgesamt vier benachbarte $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ -Kationen koordiniert (Abbildung 140) und das Bromatom Br(2) von zehn Wasserstoffbrückenbindungen von fünf benachbarte $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ -Kationen (Abbildung 141). Die Anwesenheit von Wasserstoffbrückenbindungen in zweiwertigen Hexamminmetallbromiden $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ und Cd) wurde bereits zuvor über Infrarot-Messungen gezeigt.^[103]

Der *Donor*···*Akzeptor*-Abstand ($D\cdots A$) kann für N···Br in einem Bereich von 3,558(1) Å für N(1)–H(1B)···Br(1)#2 bis 3,893(1) Å für N(2)–H(2C)···Br(2)#3 bestimmt werden. Eine ausführliche Auflistung von weiteren $D\cdots A$ -, $H\cdots A$ - und $D\text{--}H$ -Abständen kann der Tabelle 80 entnommen werden.

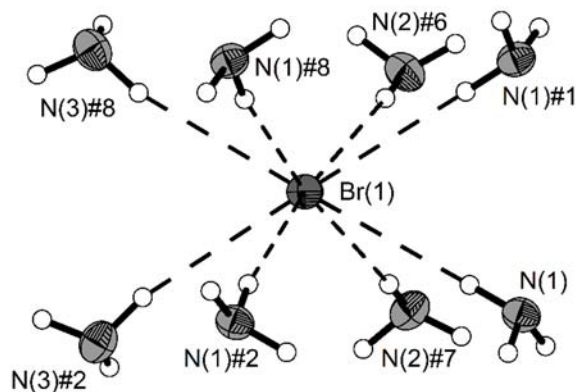


Abbildung 140. Koordinationssphäre von Br(1) der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_2$ (**27**). Die Wasserstoffbrücken sind mit durchbrochenen Linien gezeigt. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K abgebildet und die H-Atome isotrop bei willkürlichem Radius. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x, -y+1/2, z$; #2 $-x+1, -y, -z+1$; #6 $x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$; #7 $x-1/2, y, -z+1/2$; #8 $-x+1, y+1/2, -z+1$.

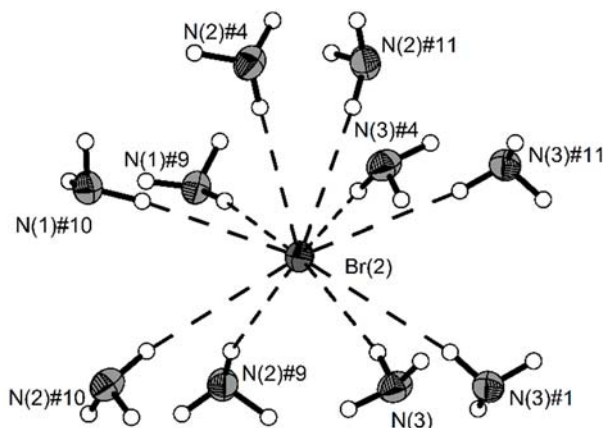


Abbildung 141. Koordinationssphäre von Br(2) der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_2$ (**27**). Die Wasserstoffbrücken sind mit durchbrochenen Linien gezeigt. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K abgebildet und die H-Atome isotrop bei willkürlichem Radius. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x, -y+1/2, z$; #4 $-x+2, -y, -z+1$; #9 $-x+3/2, y+1/2, z+1/2$; #10 $-x+3/2, -y, z+1/2$; #11 $-x+2, y+1/2, -z+1$.

Tabelle 80. Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_2$ (**27**), der Verkürzung gegenüber der van-der-Waals-Radien^[12] und der Abweichung des $\angle\text{DHA}$ -Winkels von 180° mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #2 – $x+1, -y, -z+1$; #3 – $-x+3/2, -y, z-1/2$; #4 – $-x+2, -y, -z+1$; #5 $x+1/2, y, -z+1/2$.

Atome	$D\text{--}H$ / Å	$H\cdots A$ / Å	$D\cdots A$ / Å	$\angle\text{DHA}$ / °	Verkürzung / %	Abweichung von 180° / °
N(1)–H(1A)···Br(1)	0,93(2)	2,73(2)	3,6407(12)	167,2(16)	11,94	13
N(1)–H(1B)···Br(1)#2	0,85(2)	2,72(2)	3,5581(13)	169,3(18)	12,26	11
N(1)–H(1C)···Br(2)#3	0,93(2)	2,80(2)	3,7175(12)	171,0(17)	9,68	9
N(2)–H(2A)···Br(2)#4	0,83(2)	2,99(2)	3,8115(13)	173,4(19)	3,55	7
N(2)–H(2B)···Br(1)#5	0,92(2)	2,67(2)	3,5776(13)	168,4(18)	13,87	12
N(2)–H(2C)···Br(2)#3	0,88(2)	3,04(2)	3,8931(14)	164,1(19)	1,94	16
N(3)–H(3A)···Br(1)#2	0,91(2)	2,79(2)	3,6754(14)	167,6(16)	10,00	12
N(3)–H(3B)···Br(2)	0,85(2)	2,99(2)	3,8306(13)	169,7(18)	3,55	10
N(3)–H(3C)···Br(2)#4	0,88(2)	2,93(2)	3,7861(13)	166,2(17)	5,48	14

Mit einer maximalen Verkürzung des $H\cdots A$ -Abstandes von 14 % gegenüber der Summe der van-der-Waals Radien bei einer Abweichung von 12° ist die Wechselwirkung zwischen N(2)–H(2B) und Br(1)#5 am stärksten. Für N(2)–H(2C)···Br(2)#3 ist diese mit einer Verkürzung von nur 2 % (Abweichung: 16°) am schwächsten. Eine graphische Darstellung enthält die Abbildung 142. Im Vergleich zu Verbindungen wie *mer*- $[\text{MF}_3(\text{NH}_3)_3]$ ($M = \text{V}$ (**25**) oder $\text{Fe}^{[208]}$) oder $[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{F}_4] \cdot \text{NH}_3$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$)^[44] mit deren N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen, handelt es sich bei den N–H···Br-Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_2$ (**26**) um sehr schwache Wechselwirkungen. In beiden Verbindungen wurden Verkürzungen des $H\cdots F$ -Abstandes um maximal 25 % (Abweichung: 3°) beobachtet. Der $N\cdots\text{Br}$ -Abstand stimmt mit den $N\cdots\text{Cl}$ -Abständen gut überein, die für die Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ berichtet wurden (2,52 bis 3,72 Å).^[212] Über vergleichbare $D\cdots A$ -Abstände mit 3,520(3) bis 3,623(3) Å und $H\cdots A$ -Abstände mit 2,76(3) bis 2,88(4) Å sind auch für die Verbindung $[\text{CrBr}_2(\text{NH}_3)_4][\text{CrBr}_4(\text{NH}_3)_2]$ berichtet worden.^[158]

Eine vergleichende Diskussion der beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt bei der isotypen Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$ (**28**) (siehe nachfolgendes Kapitel)

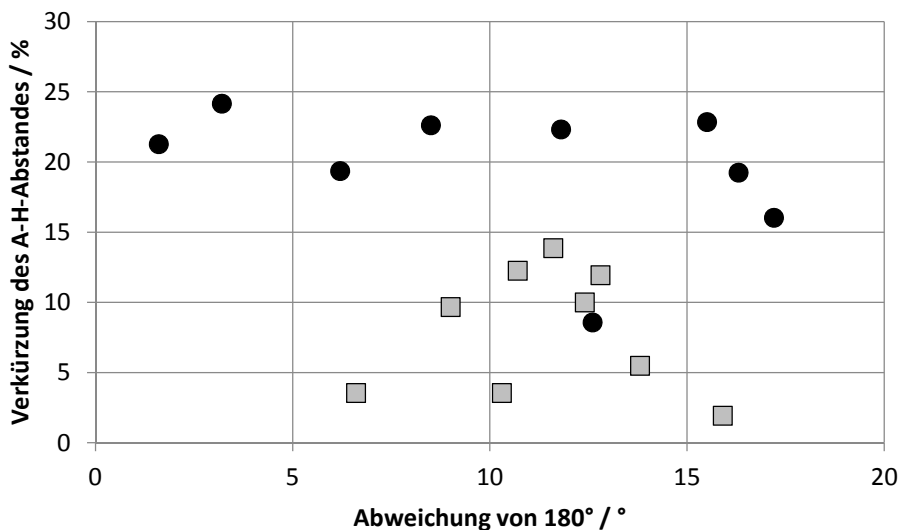


Abbildung 142. Auftragung der Verkürzung des H...Br-Abstandes (Quadrate) über der Abweichung des \angle DHA-Winkels von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_2$ (**27**) im Vergleich mit der Verkürzung des H...F-Abstandes (Kreise) in Verbindung *mer*- $[\text{VF}_3(\text{NH}_3)_3]$ (**25**). Der Fehler der berechneten Werte liegt typischerweise bei 0,7 % für die Abstandsverkürzung und bei 3° für die Winkelabweichung.

Die N-H...Br-Wasserstoffbrücken führen in Verbindung **27** zu einer dreidimensionalen Verknüpfung benachbarter $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ -Kationen (Abbildung 143). Wegen der speziellen Lage (4c) der Stickstoffatome N(4) und N(5) war es nicht möglich die Wasserstoffatome in der Fourierkarte zu lokalisieren. In der Diskussion der Wasserstoffbrückenbindungen sind diese ebenso nicht berücksichtigt.

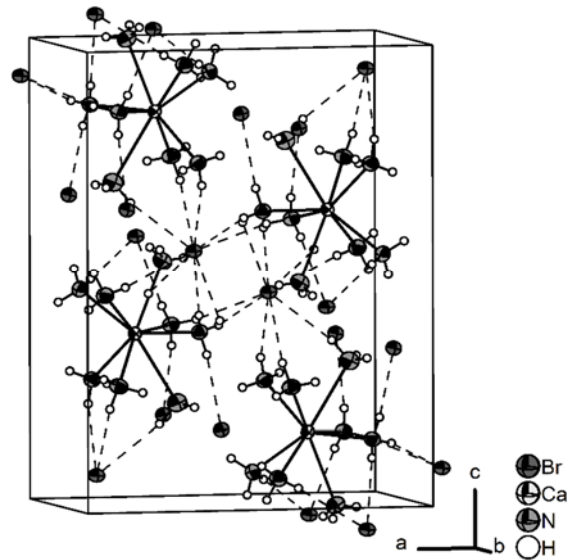
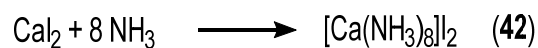


Abbildung 143. Strukturausschnitt aus der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_2$ (**27**) mit Elementarzelle. $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ -Einheiten sind via N–H...Br-Wasserstoffbrückenbindungen (durchbrochene Linien) untereinander verknüpft. Auf eine Beschriftung der Atome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K abgebildet und die H-Atome isotrop bei willkürlichem Radius.

5.5 Darstellung und Charakterisierung von Octammincalcium(II)-iodid, [Ca(NH₃)₈]I₂ (28)

5.5.1 Darstellung von [Ca(NH₃)₈]I₂ (28)

In ein Bombenrohr wurden 45 mg (0,15 mmol) CaI₂ eingewogen und bei -78 °C 0,3 mL Ammoniak aufkondensiert. Es entstand eine klare, farblose Lösung und ein farbloser Feststoff verblieb am Boden des Bombenrohres. Nach einer Lagerung über drei Wochen bei Zimmertemperatur waren an der Glaswand des Bombenrohres farblose Kristalle zu beobachten.



5.5.2 Kristallographische Charakterisierung von Verbindung 28

Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung Direkten Methoden in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62). Diese Strukturlösung ist gegen *F*² verfeinert worden. Für weitere kristallographische Daten wird auf die Tabelle 81 verwiesen. Alle Atompositionen wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome isotrop mit Ausnahme des Wasserstoffatoms H(5B). Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, sowie der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter können der Tabelle 139 und Tabelle 140 im Abschnitt 9 entnommen werden. Die Verbindung [Ca(NH₃)₈]I₂ (28) ist isotyp zur Verbindung [Ca(NH₃)₈]Br₂ (27).

Tabelle 81. Kristallographische Daten der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$ (**28**).

	$[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$
Summenformel	$\text{CaBr}_2\text{N}_8\text{H}_{24}$
Farbe und Habitus	farblose Plättchen
Formelmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	430,15
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pnma</i> (62)
<i>a</i> / Å	12,1113(4)
<i>b</i> / Å	7,7706(3)
<i>c</i> / Å	16,7145(6)
<i>V</i> / Å ³	1573,04(10)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1,82
λ / Å	0,71073
<i>T</i> / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm^{-1}	4,30
<i>R</i> _{int}	0,029
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,022; 0,034
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>); alle Daten)	0,038; 0,040
<i>S</i> (alle Daten)	1,03
Daten; Parameter; Restraints	5866; 109; 0
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0,84; -1,09

Aufgrund der Isotypie der Verbindungen $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$ (**27**) und $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$ (**28**) ergeben sich für die Atompositionen und die kristallographisch Lagen keine Unterschiede, außer für die Halogene. Die entsprechenden Bromatome werden in Verbindung **28** zu Iodatome. Das Koordinationspolyeder der Verbindung **28** kann ebenso am besten durch ein zweifach überkapptes trigonales Prisma beschrieben werden (Abbildung 144).

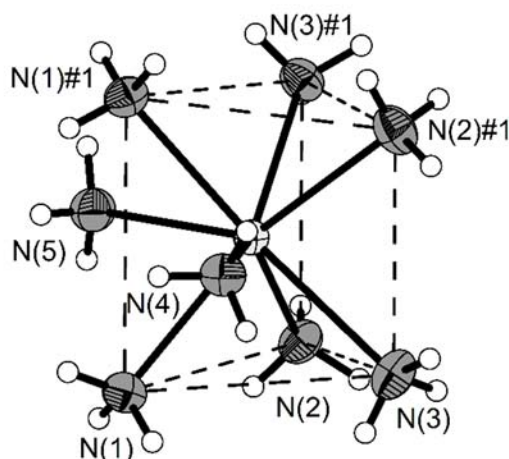


Abbildung 144. Das $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ -Kation der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]_2$ (**28**). Die Kanten des trigonalen Prismas sind mit durchbrochenen Linien dargestellt. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K gezeigt und H-Atome isotrop mit willkürlichem Radius.

Der Abstand des Calciumatoms Ca(1) ist äquidistant ($1,758(1)$ Å) zu beiden Dreiecksflächen. Die Stickstoffatome N(4) und N(5) überkappen auch in dieser Verbindung je eine Seitenfläche mit einem Abstand von $1,899(2)$ und $1,934(2)$ Å zur jeweiligen Fläche. Das Stickstoffatom N(4) ist über der Seitenfläche des Prismas lokalisiert, welche durch die Stickstoffatome N(1), N(3), N(1)#1 und N(3)#1 definiert ist. Der Winkel der Seitenflächen zueinander weichen mit $\pm 5^\circ$ gering vom idealen 60° -Winkel ab ($54,53(2)$, $60,40(4)$ und $65,07(3)^\circ$). Wie in der isotypen Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$ (**27**) sollten die beiden Ebenen (E1: N(4), N(1) und N(1)#1; E2: N(5), N(1) und N(1)#1) identisch sein und somit keine Winkel zueinander aufspannen. Der Winkel zwischen diesen beiden Ebenen ist jedoch $21,18(3)^\circ$. Für die entsprechenden Ebenen der beiden Stickstoffatome N(4) und N(5) mit N(2) und N(2)#1 beziehungsweise N(3) und N(3)#1 weichen die Winkel ebenfalls von 0° ab.

Die Abstände der Stickstoffatome zum Calciumatom Ca(1) sind mit $2,5786(9)$ bis $2,7404(14)$ Å vergleichbar mit den Abständen in der Verbindung **27**. Ausgewählte Atomabstände sind in Tabelle 82 aufgelistet.

Tabelle 82. Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]_2$ (**28**).

	Atomabstand / Å		Winkel / °
Ca(1)–N(1)	2,5686(9)	N(1)–Ca(1)–N(1)#1	96,79(5)
Ca(1)–N(2)	2,6180(10)	N(1)–Ca(1)–N(2)	79,97(3)
Ca(1)–N(3)	2,6200(10)	N(2)–Ca(1)–N(2)#1	81,02(5)
Ca(1)–N(4)	2,6575(13)	N(1)–Ca(1)–N(3)	84,34(3)
Ca(1)–N(5)	2,7404(14)	N(3)–Ca(1)–N(3)#	74,64(5)
Ca(1)–Br(1)	5,0202(3)	N(4)–Ca(1)–N(1)	72,35(3)
Ca(1)–Br(2)	5,5219(3)	N(4)–Ca(1)–N(3)	73,72(3)
		N(4)–Ca(1)–N(5)	124,53(5)

Wie auch in Verbindung **26** sind in Verbindung **27** Wasserstoffbrückenbindungen präsent. Das Iodidion I(1) wird von elf Amminliganden aus vier benachbarten $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ -Einheiten koordiniert (Abbildung 145) und das Iodidion I(2) ist Akzeptor von zwölf N–H···I-Wasserstoffbrückenbindungen von fünf benachbarten $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ -Einheiten (Abbildung 146). In zweiwertigen Hexamminmetallbromiden $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ und Cd) wurde die Anwesenheit von N–H···X ($X = \text{Br}$)-Wasserstoffbrückenbindungen bereits früher durch Infrarot-Messungen bestätigt.^[103]

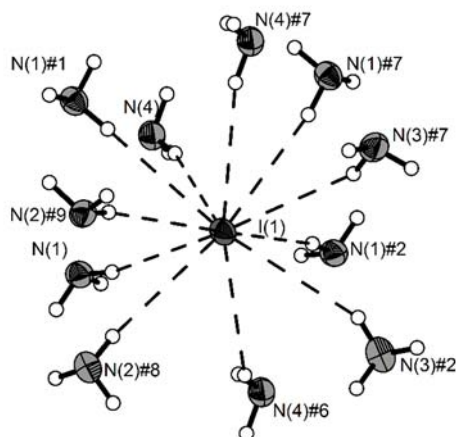


Abbildung 145. Koordinationssphäre von I(1) der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$ (**28**). Die Wasserstoffbrücken stellen durchbrochenen Linien dar. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K abgebildet und die H-Atome isotop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x, -y+1/2, z$; #2 $-x+1, -y, -z+1$; #6 $-x+1, y-1/2, -z+1$; #7 $-x+1/2, y+1/2, -z+1$; #8 $x-1/2, y, -z+1/2$; #9 $x-1/2, -y+1/2, -z+1/2$.

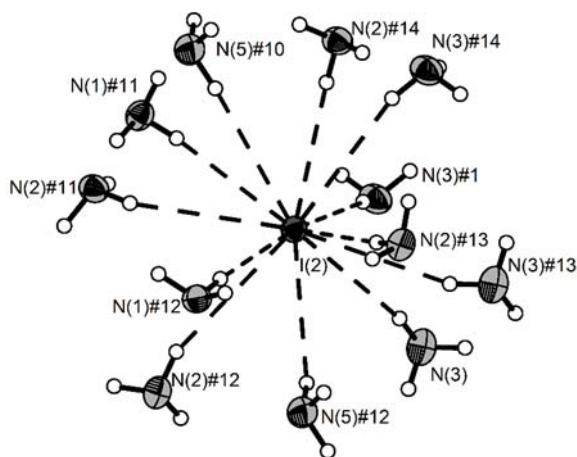


Abbildung 146. Koordinationssphäre von I(2) der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$ (**28**). Die Wasserstoffbrücken sind mit durchbrochenen Linien gezeigt. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K abgebildet und die H-Atome isotop mit willkürlichem Radius. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x, -y+1/2, z$; #10 $-x+3/2, -y+1, z+1/2$; #11 $-x+3/2, y+1/2, z+1/2$; #12 $-x+3/2, -y, z+1/2$; #13 $-x+2, -y, -z+1$; #14 $-x+2, y+1/2, -z+1$.

Der *Donor*···*Akzeptor*-Abstand (N···I) ist 3,7906(10) Å bis 4,0477(10) Å und der H···I-Abstand 2,962(18) bis 3,258(18) Å. Diese Abstände sind, wie zu erwarten, im Vergleich zur isotypen Verbindung [Ca(NH₃)₈]Cl₂ (**27**) verlängert. Eine ausführliche Auflistung von weiteren *D*···*A*-, H···*A*- und *D*-H-Abständen ergibt sich aus Tabelle 83. Mit einer maximalen Verkürzung des H···*A*-Abstandes von 19 % (Abweichung: 3°) ist die Wechselwirkung zwischen N(2)-H(2C)···I(2)#3 am stärksten. Für N(4)-H(4B)···I(1)#3 ist diese mit einer Verkürzung von nur 3 % und einer Abweichung von 34° am schwächsten. Im Vergleich zu Verbindungen wie *mer*-[MF₃(NH₃)₃] (M = V (**25**) oder Fe^[208]) oder [M(NH₃)₄F₄] · NH₃ (M = Zr, Hf)^[44] mit deren N-H···F-Wasserstoffbrückenbindungen, sind die N-H···I-Wasserstoffbrückenbindungen ebenfalls schwächer. In beiden Verbindungen wurden Verkürzungen des H···F-Abstandes um maximal 25 % (Abweichung: 3°) beobachtet. Eine graphische Darstellung ist in Abbildung 147 gezeigt.

Vergleicht man die Stärke der N-H···X-Wasserstoffbrückenbindungen (X = Br und I) der beiden isotypen Verbindungen **27** und **28** miteinander (Abbildung 148), so beobachtet man für diese vergleichbar starke Wasserstoffbrückenbindungen. Die durchschnittliche Verkürzung für den H···Br-Abstand ist 8 % und für den H···I-Abstand 6 %. In Verbindung *mer*-[VF₃(NH₃)₃] beobachtet man für den H···F-Abstand eine durchschnittliche Verkürzung von 20 %. Wie zu erwarten (I⁻: weichere Lewis-Base) sind insgesamt die Wasserstoffbrückenbindungen bei Verbindung **28** etwas schwächer als bei [Ca(NH₃)₈]Cl₂ (**27**).

Tabelle 83. Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]_2$ (**28**), der Verkürzung gegenüber der van-der-Waals Radien^[12] und der Abweichung des $\angle\text{DHA}$ Winkels von 180° mit D = Donor und A = Akzeptor. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #2 – $x+1, -y, -z+1$; #3 – $-x+3/2, -y, z-1/2$; #4 – $-x+2, -y, -z+1$; #5 $x+1/2, y, -z+1/2$.

Atome	$D-H$ / Å	$H\cdots A$ / Å	$D\cdots A$ / Å	$\angle\text{DHA}$ / °	Verkürzung / %	Abweichung von 180° / °
N(1)—H(1A)···I(1)#2	0,839(18)	2,962(18)	3,7906(10)	169,8(15)	10,24	10
N(1)—H(1B)···I(2)#3	0,852(18)	3,106(18)	3,9468(9)	169,5(13)	5,88	1
N(1)—H(1C)···I(1)	0,901(17)	2,984(17)	3,8683(10)	167,4(13)	9,58	13
N(2)—H(2A)···I(2)#4	0,890(17)	3,091(17)	3,9812(10)	178,7(14)	6,33	1
N(2)—H(2B)···I(1)#5	0,827(18)	2,989(19)	3,7951(10)	165,5(13)	9,42	15
N(2)—H(2C)···I(2)#3	0,848(18)	3,201(18)	4,0122(11)	160,8(15)	3,00	19
N(3)—H(3A)···I(2)	0,90(2)	3,16(2)	4,0477(10)	169,1(16)	4,24	11
N(3)—H(3B)···I(2)#4	0,839(19)	3,165(19)	3,9732(11)	162,4(16)	4,09	18
N(3)—H(3C)···I(1)#2	0,842(19)	3,089(18)	3,8632(12)	153,9(15)	6,39	26
N(4)—H(4A)···I(1)#2	0,834(18)	3,258(18)	3,9753(3)	145,7(15)	1,27	34
N(4)—H(4B)···I(1)	0,88(3)	3,14(3)	3,9946(14)	162(2)	4,85	18
N(5)—H(5A)···I(2)#3	0,81(3)	3,25(3)	4,0238(4)	163(2)	1,52	17

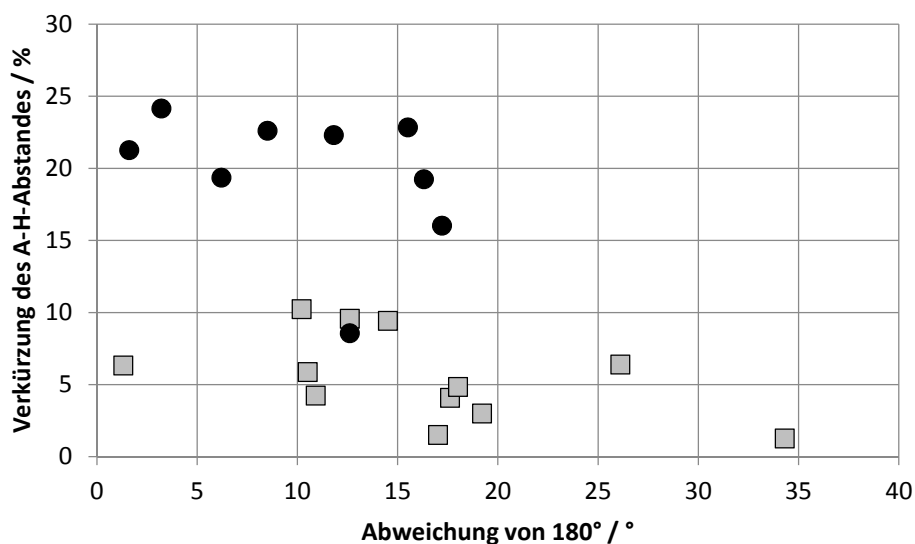


Abbildung 147. Auftragung der Verkürzung des $\text{H}\cdots\text{I}$ -Abstandes (Quadrate) über der Abweichung des $\angle\text{DHA}$ -Winkels von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]_2$ (**28**) im Vergleich mit der Verkürzung des $\text{H}\cdots\text{F}$ -Abstandes (Kreise) in Verbindung $\text{mer-}[\text{VF}_3(\text{NH}_3)_3]$ (**25**). Der Fehler der berechneten Werte liegt typischerweise bei 0,7 % für die Abstandsverkürzung und bei 3° für die Winkelabweichung.

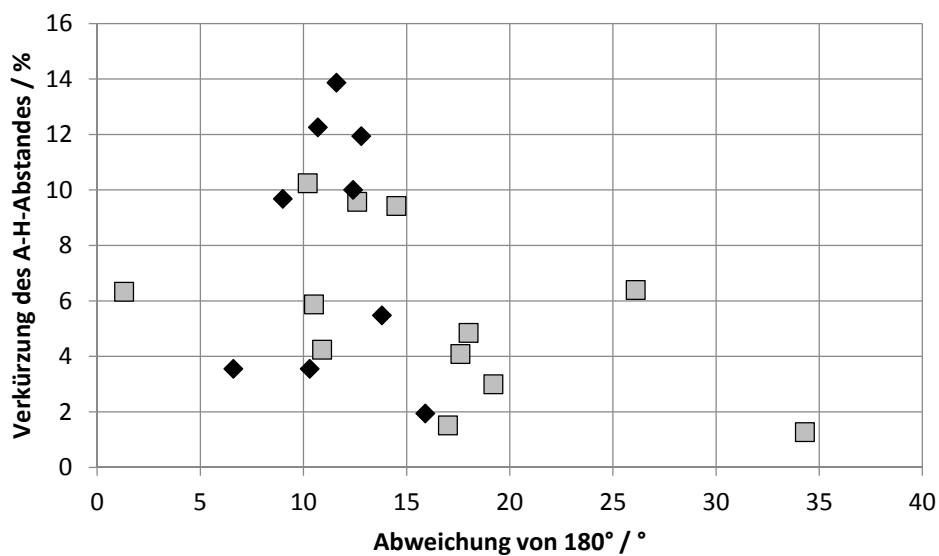


Abbildung 148. Vergleichende Auftragung der Verkürzung des $H\cdots X$ ($X = Br$ und I) Abstandes über der Abweichung des $\angle DHA$ -Winkels von 180° für die Wasserstoffbrückenbindungen in den Verbindungen $[Ca(NH_3)_8]Br_2$ (**27**) (Rauten) und $[Ca(NH_3)_8]I_2$ (**28**) (Quadrate). Der Fehler der berechneten Werte liegt typischerweise bei 0,7 % für die Abstandsverkürzung und bei 3° für die Winkelabweichung.

5.5.3 Betrachtung der Verbindung **28** bei Zimmertemperatur

Die Untersuchung der Verbindung **28** bei Zimmertemperatur erfolgte nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter Schutzgas. Man erhält einen farblosen Feststoff (**28a**), der mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie, Infrarotspektroskopie und Thermogravimetrie untersucht wurde.

5.5.3.1 Pulverdiffraktometrie

Der erhaltene Feststoff wurde unter Schutzgas in einem Mörser zerkleinert und in eine Lindemann-Kapillare eingefüllt. Der Vergleich des erhaltenen Pulverdiffraktogramms mit einem, aus Tieftemperatur-Einkristalldaten erzeugten theoretischen Diffraktogramm der Verbindung **28** ergab keine Übereinstimmung der Reflexlagen. Das Pulverdiffraktogramm (Abbildung 149) konnte im kubischen Kristallsystem mit $a = 11,18617(9) \text{ \AA}$ und $V = 1399,73(9) \text{ \AA}^3$ bei $T = 298 \text{ K}$ indiziert werden. Über vergleichbare Zellparameter $a = 10,984(5)$ und $V = 1325,2 \text{ \AA}^3$ wurden für die Verbindung $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ berichtet.^[226] Für eine Strukturlösung der Verbindung **28a** sind die Atompositionen der Manganverbindung als Startwert verwendet worden. Beide Verbindungen kristallisieren somit isotyp in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (225). Weitere Daten zur Rietveldverfeinerung sind in Tabelle 84 zusammengefaßt, für die Atompositionen wird auf Tabelle 141 verwiesen. Der Ca–N-Abstand im Hexammincalciumiodid ist mit $2,502(14) \text{ \AA}$ um circa $0,1 \text{ \AA}$ kürzer als der Ca–N-Abstand in der Octamminverbindung **28**, was auf die größere Koordinationssphäre zurückzuführen ist.

Tabelle 84. Kristallographische Daten der Rietveldverfeinerung der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]_2$ (**28a**).

	$[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]_2$ (28a)
Summenformel	$\text{H}_{18}\text{N}_6\text{Ca}_2$
Farbe und Habitus	farbloser Feststoff
Formelmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	396,05
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe (Nr.)	$Fm\bar{3}m$ (225)
a / Å	11,18617(9)
V / Å ³	1399,73(9)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1,88
λ / Å	1,54051 ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$)
T / K	293
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm^{-1}	3,86 ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$)
R, wR	0,048, 0,063
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,024, 0,027
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,029, 0,030
S (alle Daten)	0,98

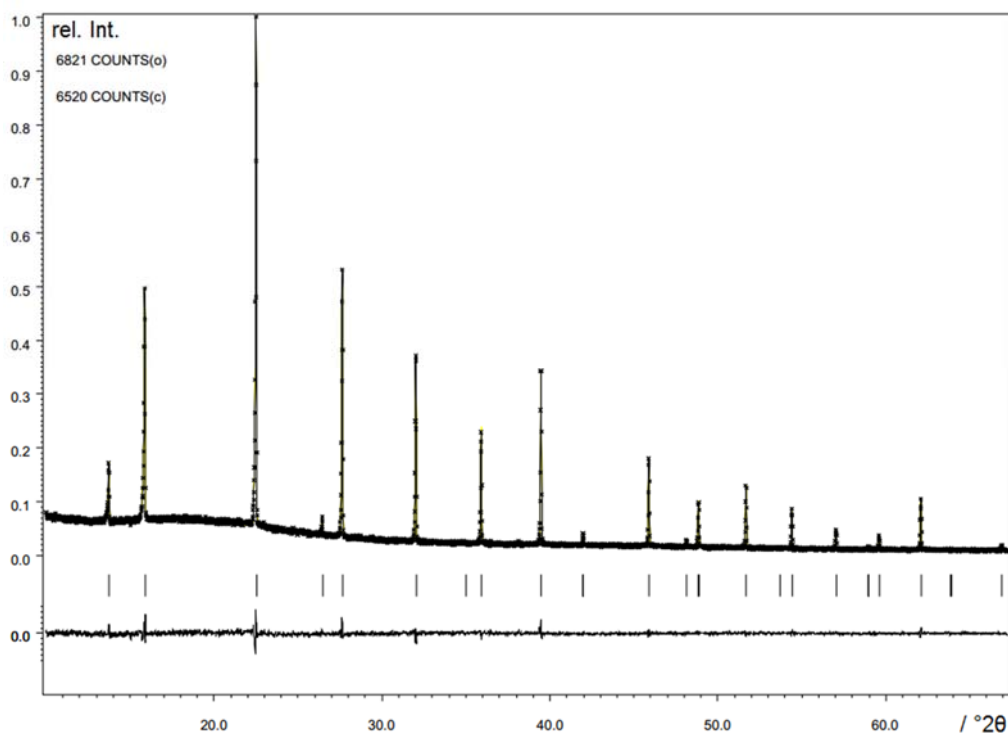


Abbildung 149. Pulverdiffraktogramm der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]_2$ (**28a**) bei Zimmertemperatur. Die experimentellen Daten sind mit Kreuzen abgebildet und der berechnete Rietveldprofilfit ($R = 4,8\%$ und $R(w) = 6,3\%$) als durchgehende Linie (darunter: Differenz-Diagramm). Die berechneten Reflexpositionen werden als Striche gezeigt. Verbindung **28a** kristallisiert in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) mit den Gitterparametern $a = 11,18617(9)\text{ \AA}$ und einem Volumen $V = 1399,73(9)\text{ \AA}^3$ bei $T = 298\text{ K}$. Auf der Ordinate ist die rel. Intensität aufgetragen, auf der Abszisse der Winkel in $^\circ 2\theta$.

5.5.3.2 Thermogravimetrie und Massenspektrometrie

Eine thermogravimetrische Messung wurde an Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]_2$ (**28a**) im Bereich von Zimmertemperatur bis $500\text{ }^\circ\text{C}$ unter Schutzgas durchgeführt. Diese zeigt im Wesentlichen zwei Abbaustufen im Temperaturbereich von 75 bis $210\text{ }^\circ\text{C}$. Nach den beiden Abbaustufen kann ein weiterer sehr geringer Gewichtsverlust über den Temperaturbereich von 210 bis $500\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet werden (Abbildung 150).

In einer ersten Abbaustufe von 75 bis $130\text{ }^\circ\text{C}$ verliert Verbindung **28a** 16% ihres Gewichtes und in der zweiten, gleich anschließenden Abbaustufe bis $210\text{ }^\circ\text{C}$ weitere 8% . Für die Abgabe von einem Mol NH_3 ergibt sich rechnerisch eine Gewichtsreduktion von $4,3\%$ ausgehend von $\text{Ca}_2 \cdot 6\text{ NH}_3$ (Röntgenbeugung bei Zimmertemperatur). Rechnerisch lassen sich damit bei den

beiden Abbaustufen eine Abgabe von 3,5 Mol NH₃ (erste Stufe) und von 2 Mol NH₃ der zweiten Abbaustufe zuordnen. Damit ergibt sich für das Zersetzungsprodukt der Verbindung **28a** eine Zusammensetzung von CaI₂ · 0,5 NH₃ bei 250 °C. Man erhält einen farblosen, röntgenamorphen Feststoff.

Im ATR-IR-Spektrum des farblosen Feststoffes werden schwache Banden beobachtet, die Amminliganden zugeordnet werden können. Die beiden Banden bei 3501 und 3440 cm⁻¹ entsprechen den N–H-Valenzschwingungen, die Bande bei 1592 cm⁻¹ einer asymmetrischen Deformationschwingung und die Bande bei 473 cm⁻¹ einer Schaukelschwingung. Wegen der großen Verschiebung der Frequenzen der Valenzschwingungen gegenüber Hexamminkomplexen wie [M(NH₃)₆]Br₂ (M = Ca, Co und Ni)^[103] muss von einer schwachen Koordination der Amminliganden ausgegangen werden. Die symmetrische Deformationsbande wird dagegen nicht beobachtet. Alle Banden sind in Tabelle 85 aufgelistet und das Infrarotspektrum wird in Abbildung 152 gezeigt.

Im Vergleich zu den Tensionsmessungen, die von *Hüttig* im System CaI₂/NH₃ durchgeführt wurden, zeigen die thermischen Abbauprobe für die ersten beiden Zersetzungsstufen gute Übereinstimmung.^[211] Es konnte gezeigt werden, dass sich CaI₂ · 8 NH₃ im Bereich von -78 bis -20 °C nicht zersetzt. Bei höheren Temperaturen erfolgt eine Abgabe von zwei Molekülen Ammoniak. Das CaI₂ · 6 NH₃ gibt weiteres Ammoniak bis 136,5 °C ab und soll über 215,3 °C zum CaI₂ · NH₃ zersetzt werden. Diese letzte Abbaustufe konnte in eigenen Experimenten nicht beobachtet werden. Im Vergleich mit Zersetzungsexperimenten an den Verbindungen [Mn(NH₃)₆]X (X = Cl und Br) konnte auch hier im Temperaturbereich von 231 bis 311 °C eine Zersetzung zum entsprechenden MnX₂ · 0,5 NH₃ beobachtet werden.^[191]

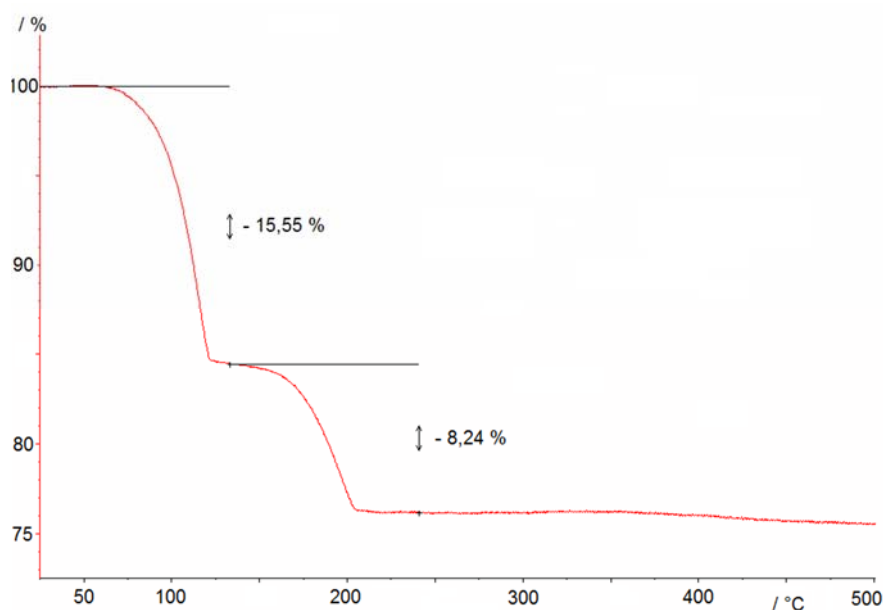


Abbildung 150. Thermogramm der Zersetzung von Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ (**28a**) von Zimmertemperatur bis 500 °C mit zwei Abbaustufen im Bereich von 75 bis 130 °C und 130 bis 210 °C.

5.5.3.3 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie erfolgte am Feststoff auf einem Diamant-ATR-Modul unter Schutzgas. Die experimentell bestimmten Banden im Bereich von 3400 bis 500 cm^{-1} können typischen Banden für Amminliganden zugeordnet werden (Tabelle 85) mit 3400–3000 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$) und $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$), 1650–1550 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$) 1370–1000 cm^{-1} ($\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$) und 950–590 cm^{-1} ($\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$).^[75] Das Infrarotspektrum wird in Abbildung 151 gezeigt.

Die für Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ (**28a**) bestimmten Banden sind mit 3346, 3256, 3167, 1538, 115 und 513 cm^{-1} identisch mit den Banden für die Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ und vergleichbar mit weiteren Hexamminkomplexen wie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$,^[103] oder $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}$ und Fe)^[226]. Ausgehend von der Verschiebung der Valenzschwingungsbanden zu kleineren Wellenzahlen gegenüber reinem Ammoniak muss davon ausgegangen werden, dass eine M–NH₃-Bindung in Verbindung **28a** gebildet wird, genauso wie in den diskutierten Verbindungen.

Tabelle 85. Schwingungsbanden der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ (**28a**) und der zersetzten Verbindung **28a** nach der Thermogravimetrie im Vergleich mit den Banden der Verbindungen

$[M(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Co}$ und Ni)^[103] und $[M(\text{NH}_3)_6]_2$ ($M = \text{Mn}$ und Fe)^[226]. Die Werte aller Schwingungsbanden sind in cm^{-1} angegeben.

$[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]_2$ (28a)	28a nach TG	Zuordnung	$[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]_2$
3346	3501	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	3347	3343	3345
3256	3440	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	3248	3230	3220
3167		$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	3150	3156	
1538	1592	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1593	1600	1583
1115		$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	1203	1172	1160
513	473	$\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$	471	645	596

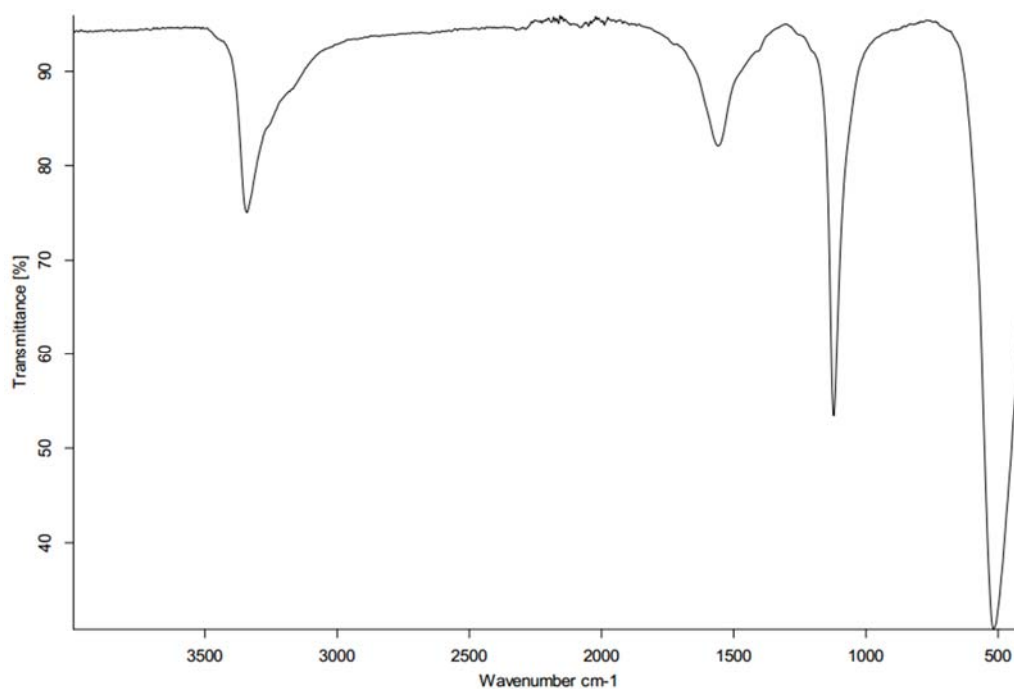


Abbildung 151. Schwingungsspektrum der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]_2$ (**28a**), aufgenommen unter Schutzgas auf einem Diamant-ATR-Modul.

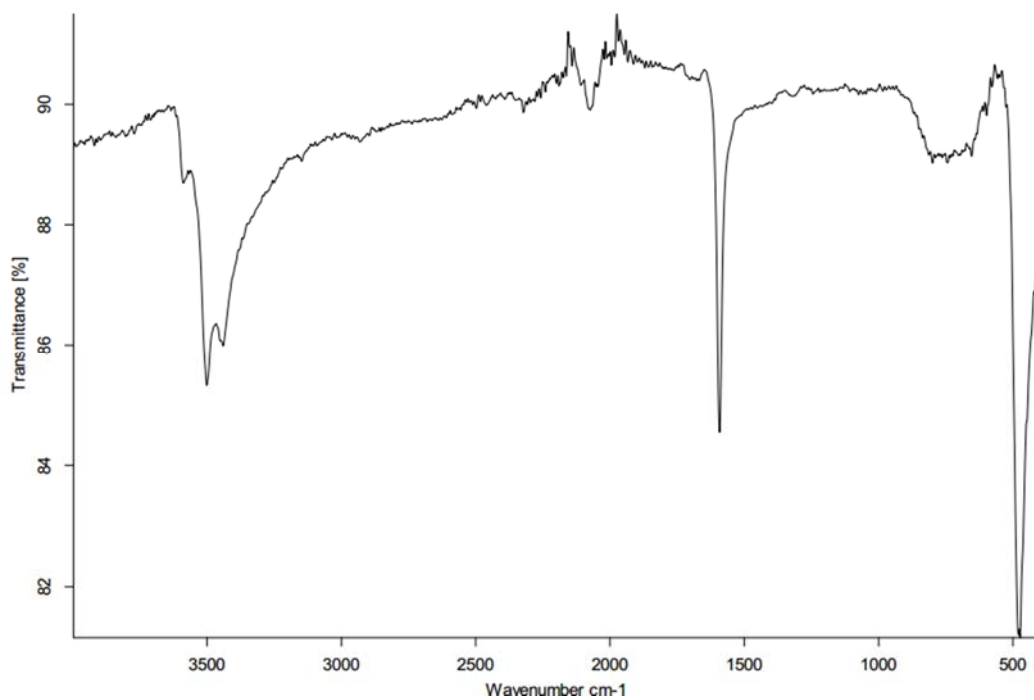


Abbildung 152. Schwingungsspektrum der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]_2$ (**28a**) nach der Thermogravimetrie, aufgenommen unter Schutzgas auf einem Diamant-ATR-Modul.

5.6 Darstellung und Charakterisierung von Diamminalcium(II)-chlorid, [Ca(NH₃)₂]Cl₂ (29)

5.6.1 Darstellung von [Ca(NH₃)₂]Cl₂ (29)

In ein Bombenrohr wurden 45 mg (0,45 mmol) CaCl₂ eingewogen und bei -78 °C 0,3 mL Ammoniak aufkondensiert. Es entstand eine klare, farblose Lösung und ein farbloser Feststoff verblieb. Nach einer Lagerung über drei Wochen bei Zimmertemperatur wurde das Bombenrohr geöffnet.

5.6.2 Charakterisierung von [Ca(NH₃)₂]Cl₂ (29)

Für eine Charakterisierung der Verbindung wurde das Bombenrohr geöffnet, das Ammoniak entfernt und der farblose Rückstand auf Zimmertemperatur aufgewärmt. Dieser Feststoff ist mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie, Elementaranalyse und Schwingungsspektroskopie untersucht worden.

Die erhaltenen Reflexe in einem Pulverdiffraktogramm stimmen mit den Reflexlagen der Verbindung [Ca(NH₃)₂]Cl₂ gut überein (Abbildung 153).^[212]

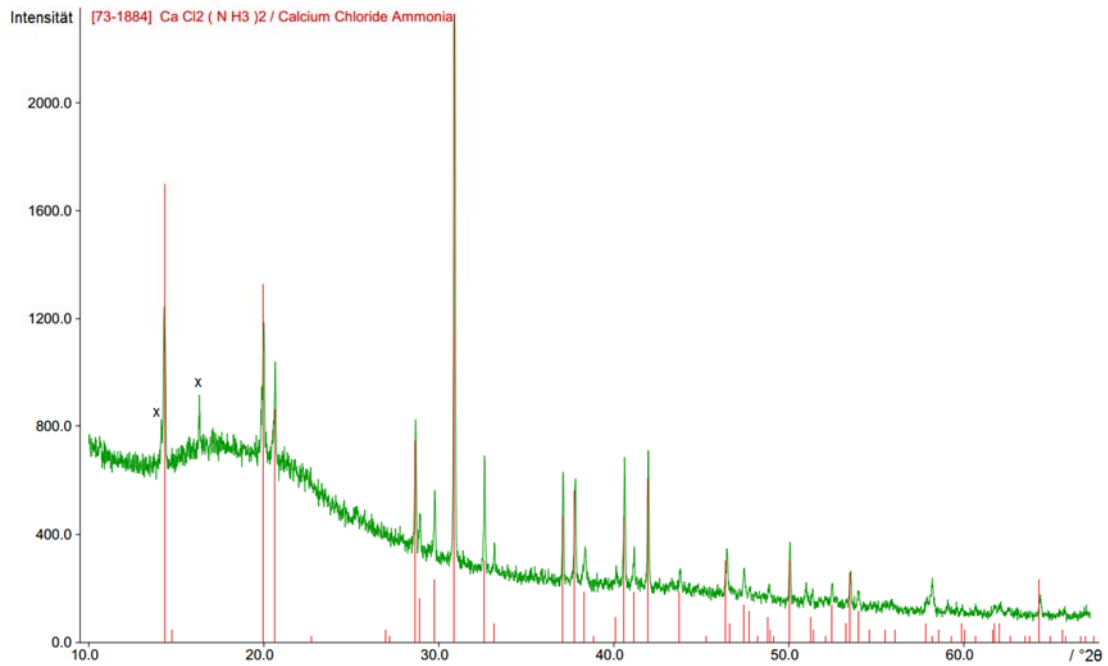


Abbildung 153. Pulverdiffraktogramm des Produktes der Umsetzung von CaCl_2 mit Ammoniak. Die experimentellen Reflexlagen stimmen gut mit den Reflexlagen der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ ^[212] überein. Der Reflexe bei circa 14 und 16 °2θ konnten nicht zugeordnet werden.

In einer CHN-Analyse des farblosen Feststoffes kann für die Elemente Stickstoff und Wasserstoff ein durchschnittlicher Gehalt von 17,7 % und 4,1 % bestimmt werden. Berechnete und gefundene Werte können aus Tabelle 86 entnommen werden. Vor allem der bestimmte Anteil an Stickstoff ($18,4 \% \pm 0,5 \%$ und $16,9 \% \pm 0,5 \%$) weicht doch recht erheblich vom berechneten Stickstoffgehalt ($19,3 \%$) ab. Diese große Abweichung kann nicht durch gerätebedingte Fehler erklärt werden. Einen möglichen Fehler kann eine fehlerhafte Einwaage darstellen. Auch kann durch die fehlende Analyse des Gehaltes an Calcium und Chlor keine endgültige Aussage getroffen werden, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass nicht noch eine weitere Verbindung im farblosen Feststoff vorliegt. Im Pulverdiffraktogramm wird das kristalline Produkt als $\text{CaCl}_2(\text{NH}_3)_2$ identifiziert, es werden aber auch ein amorpher Rest und nicht zuordenbare Reflexe beobachtet. Dies führt zu einer fehlerhaften Stickstoffbestimmung.

Tabelle 86. Gefundene (Doppelbestimmung) und berechnete Werte für eine CHN-Analyse an Verbindung **29**.

Element	Gefunden / %	Berechnet / %
N	18,4 ± 0,5	19,3
	16,9 ± 0,5	
H	4,3 ± 1,1	4,1
	3,9 ± 1,1	

Wird mit dem farblosen Feststoff ein ATR-IR-Experiment bei Zimmertemperatur durchgeführt, können bei 3347, 3269, 1559, 1227, 1190 und 479 cm^{-1} Schwingungsbanden beobachtet werden (Abbildung 154). Diese können, für einen Amminliganden typischen Schwingungsbanden im Bereich von 3400–3000 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$) und $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$), 1650–1550 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$) 1370–1000 cm^{-1} ($\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$) und 950–590 cm^{-1} ($\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$) zugeordnet werden (Tabelle 87).^[75] Diese sind aber gegenüber reinem Ammoniak verschoben, was auf eine Komplexbildung hindeutet. Eine Verbreiterung der Deformationsschwingung ($\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3) = 1559 \text{ cm}^{-1}$) deutet ebenfalls auf eine Metall-Ligand-Bindung hin.^[77] Die für Verbindung **29** beobachteten Banden sind auch vergleichbar mit den Schwingungsbanden für Verbindung wie $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ ^[103] und weiteren Hexamminkomplexen $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}$ und Fe)^[226].

Tabelle 87. Schwingungsbanden der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (**29**) im Vergleich mit den Banden der Verbindungen $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Co}$ und Ni)^[103] und $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}$ und Fe)^[226]. Werte der Schwingungsbanden sind in cm^{-1} angegeben.

$[\text{Ca}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (29)	Zuordnung	$[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$
3347	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	3347	3345
3269	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	3248	3220
		3150	
1559	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1593	1583
1227	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$		
1190	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	1203	1160
479	$\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$	471	596

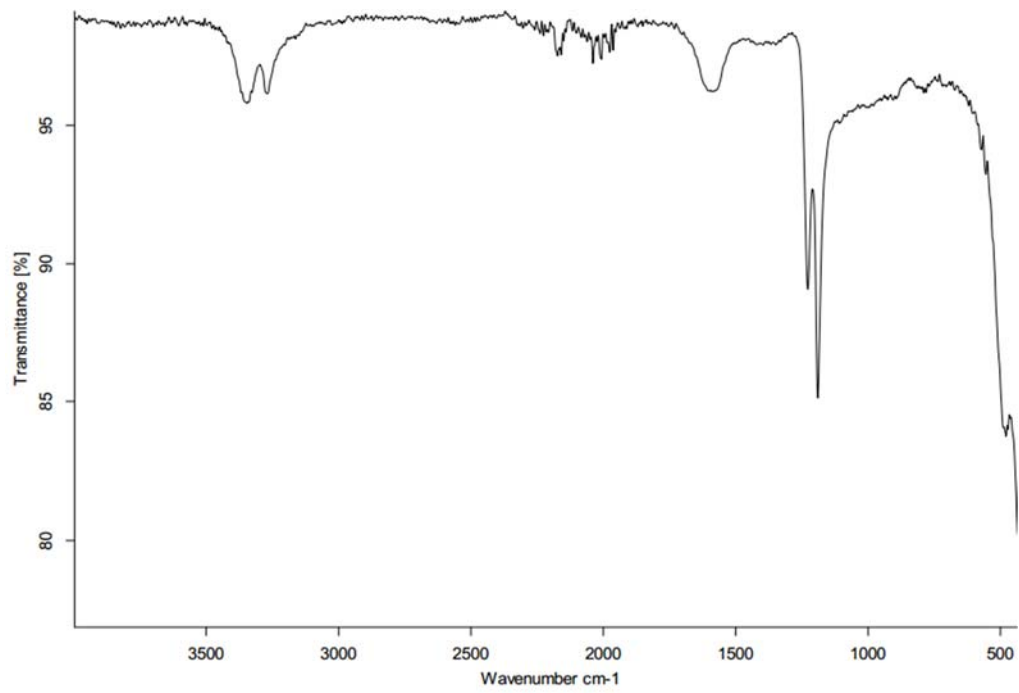


Abbildung 154. Schwingungsspektrum der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (**29**), aufgenommen unter Schutzgas auf einem Diamant-ATR-Modul.

5.7 Zusammenfassung der Löslichkeitsuntersuchungen im Lösungsmittel flüssiges Ammoniak und die Untersuchung von ungewöhnlichen Koordinationssphären

Die Löslichkeit von Metallfluoriden im Solvens Ammoniak wird durch deren hohe Gitterenergie bestimmt.^[207] *Biltz* und Mitarbeiter beschreiben mit der Umsetzung von Hydraten der entsprechenden Metallfluoride, dass eine Ammoniakatbildung/Amminbildung möglich ist.^[1] Bei der Umsetzung von Vanadium(III)-fluorid in $\text{NH}_3(\text{l})$ wurde kein entsprechendes Hydrat eingesetzt und trotzdem wurde die Verbindung *mer*- $[\text{VF}_3(\text{NH}_3)_3]$ (**25**) erhalten. Verbindung **25** kristallisiert isotyp zur Verbindung *mer*- $[\text{FeF}_3(\text{NH}_3)_3]$ ^[208] und weist wie diese starke N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen auf. Trotz einer gründlichen Trocknung (dynamisches Vakuum, Bunsenbrenner) kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich Spuren von Wasser auf der Glasoberfläche der Reaktionsrohre befunden hat. Diese Spuren können für eine Erhöhung der Löslichkeit von Metallfluoriden in $\text{NH}_3(\text{l})$ reichen.

Aus der Umsetzung von TiCl_3 und UF_4 in flüssigem Ammoniak konnten neben grünen Kristallen von $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{ NH}_3$ (**20**) farblose Kristalle isoliert werden. Aus Einkristallstrukturdaten konnte gezeigt werden, dass das dreiwertige Titan achtfach koordiniert ist ($[\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{ NH}_3$ (**26**)). Von *Schäfer* und Mitarbeiter wurde über Verbindungen mit der Zusammensetzung $\text{TiBr}_3 \cdot 8 \text{ NH}_3$ und $\text{TiCl}_3 \cdot 7 \text{ NH}_3$ im Zuge deren Synthese von $\text{TiX}_3 \cdot 6 \text{ NH}_3$ ($X = \text{Cl}$ oder Br) berichtet, aber die Autoren charakterisierten diese Verbindungen nicht weiter.^[219] Strukturell ist für das dreiwertige Titan eine achtfach Koordination untypisch. Viel häufiger sind Ti^{3+} -Kationen oktaedrisch koordiniert (TiL_6^{3+} , $\text{TiX}_2\text{L}^{4+}$ oder TiX_6^{3-}).^[12]

Die Reaktion von CaBr_2 in flüssigem Ammoniak führte zur Isolierung der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_2$ (**27**). Das Koordinationspolyeder dieser Verbindung kann als zweifach überkapptes trigonales Prisma beschrieben werden. Diese Atomanordnung ist untypisch für ein achtfach koordiniertes Ca^{2+} -Ion. Aus wässriger Lösung erhaltbare Verbindungen zeigen eine quadratisch-antiprismatische Koordination des Ca^{2+} -Ions.^[212,223–225] Auch quantenmechanische Berechnungen (PBE0/def2-TZVPP Level) zeigen für Verbindung **27**,

dass das quadratische Antiprisma (S_8) mit 15 kJ/mol gegenüber dem zweifach überkappten trigonalen Prisma in der Gasphase bevorzugt sein sollte.^[221] Im Kristall scheint aber durch das Ausbilden von N-H...X-Wasserbrückenbindungen ($X = \text{Br}$ oder I) die Anordnung der Atome um Ca^{2+} als zweifach überkapptes trigonales Prisma bevorzugt zu sein.

Aus der Reaktion von CaCl_2 mit NH_3 berichtet die Gruppe um *Westman* von einer Verbindung mit der Zusammensetzung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ in der das Ca^{2+} durch sechs Amminliganden in Form eines verzerrten trigonalen Prismas koordiniert wird.^[212] Die Strukturlösung erfolgte bei *Westman* durch Röntgenbeugung am Pulver und Rietfeldverfeinerung in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* ($a = 12.1143$, $b = 7.3076$, $c = 15.0829$ Å, $V = 1335,24$ Å³, $T = 298$ K). Die Autoren merkten in Ihrer Veröffentlichung an, dass deren Atomkoordinaten für die Leichtatome nicht besonders genau wären.^[212] Im Hinblick auf die isotypen Bromid- (**27**) und Iodidverbindungen (**28**) sollte die Zusammensetzung des $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ wahrscheinlich besser zu $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$ umformuliert werden.

Mit der Reaktion von CaI_2 in flüssigem Ammoniak konnte eine zur Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_2$ (**27**) isotype Verbindung synthetisiert und charakterisiert werden. Wie auch bei der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_2$ (**27**) kann das Koordinationspolyeder von Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$ (**28**) am besten als trigonales Prisma mit zwei überkappten Flächen (C_{2v}) beschrieben werden. Untersuchungen der beiden Calcium-Verbindungen bei Zimmertemperatur und nach Entfernen des Lösungsmittels zeigten, dass sich $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$ (**28**) bei diesem Prozess zersetzt. Der farblose Feststoff wurde mittels Infrarot-Spektroskopie, Thermogravimetrie und Pulverdiffraktometrie untersucht. Das Pulverdiffraktogramm konnte im kubischen Kristallsystem mit den Zellparametern $a = 11,18580(6)$, $V = 1399,59(1)$ Å³ bei $T = 298$ K indiziert werden. Eine Strukturlösung ergab die Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ (**28a**) die isotyp zur Verbindung $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ ist.^[226] Das erhaltene Infrarotspektrum zeigt identische Banden wie für die Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ ^[103], deren Zusammensetzung von *Hüttig* in einem Tensi-Eudiometer bestimmt wurde.^[90,211] Er fand auch, dass diese Verbindung im Temperaturbereich von -20 bis 140 °C thermostabil sein sollte. In eigenen thermischen Zersetzungsversuchen zersetzte sich $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ (**28a**) in zwei Stufen zwischen 75 und 210 °C zum $\text{CaI}_2 \cdot 0,5 \text{NH}_3$.

Durch die Reaktion von CaCl_2 mit Ammoniak konnte die Verbindung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ ^[212] reproduziert werden.

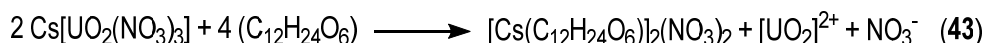
6 Sonstige Verbindungen aus flüssigem Ammoniak

6.1 Darstellung und Charakterisierung von ([18]-Krone-6)-Cäsiumnitrat, $[[[18]\text{-Krone-6}](\text{CsNO}_3)]_2$ (30)

6.1.1 Darstellung von $[[[18]\text{-Krone-6}](\text{CsNO}_3)]_2$ (30)

In ein Reaktionsrohr wurden 127 mg (0,22 mmol) $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ und 0,057 mg (0,22 mmol) $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$ ([18]-Krone-6) eingewogen. Nach Kühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 10 mL wasserfreies Ammoniak auf die gelbliche Reaktionsmischung kondensiert, wobei eine klare gelbliche Flüssigkeit entstand. Das Reaktionsrohr wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und nach fünf Monaten die Hälfte des Ammoniaks unter Schutzgas entfernt. Nach einer weiteren Lagerung über fünf Monate konnten farblose Kristalle an der Wand des Reaktionsrohrs festgestellt werden.

Die Bildung von Verbindung **30** erfolgt vermutlich analog zu Gleichung **43**. Durch die gelbliche Farbe des Solvens kann auf die Anwesenheit einer Uranylspezies geschlossen werden. Das Edukt $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ scheint sich in $\text{NH}_3(\text{l})$ zu lösen und CsNO_3 wird von [18]-Krone-6 (gut löslich in Ammoniak^[227]) komplexiert, wobei die Uranylspezies in der Lösung verbleibt.



6.1.2 Kristallographische Charakterisierung von Verbindung **30**

Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung Direkter Methoden in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) und diese wurde gegen F^2 verfeinert. Für weitere kristallographische Daten wird auf Tabelle 88 verwiesen. Alle Atompositionen wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt. Wegen der schlechten Kristallqualität war eine anisotrope Verfeinerung für alle Nichtwasserstoffatome nicht möglich, daher wurden die Atome O(8), C(8), C(14), C(22) und C(23) nur isotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden mit Hilfe eines Reitermodells zur Struktur hinzugefügt und verfeinert. Eine detaillierte Auflistung der Atomkoordinaten, so

wie der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter können der Tabelle 142 und der Tabelle 143 im Abschnitt 9 entnommen werden. Die Restelektronendichte ist an beiden Cäsiumatomen Cs(1) und Cs(2) lokalisiert.

Tabelle 88. Kristallographische Daten der Verbindung $[[18\text{-Krone-6}](\text{CsNO}_3)]_2$ (**30**).

	$[[18\text{-Krone-6}](\text{CsNO}_3)]_2$
Summenformel	$\text{Cs}_2\text{N}_2\text{O}_{18}\text{C}_{24}\text{H}_{48}$
Farbe und Habitus	farblose Plättchen
Formelmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	918,46
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)
$a / \text{Å}$	8,4044(5)
$b / \text{Å}$	12,3395(10)
$c / \text{Å}$	18,7827(17)
$\alpha / ^\circ$	77,349(7)
$\beta / ^\circ$	79,959(6)
$\gamma / ^\circ$	72,531(6)
$V / \text{Å}^3$	1800,5(2)
Z	2
$\rho_{\text{calc.}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1,69
$\lambda / \text{Å}$	0,71073
T / K	123(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	2,10
R_{int}	0,075
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,129; 0,186
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$; alle Daten)	0,389; 0,354
S (alle Daten)	1,22
Daten; Parameter; Restriktions	10324; 385; 0
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	11,48; -4,54

Alle Atome der asymmetrischen Einheit besetzen die kristallographische Lage $2i$ (Abbildung 155). Die beiden symmetrieunabhängigen [18]-Krone-6-Moleküle werden durch die Atome C(1) bis C(12) und O(7) bis O(12) gebildet, beziehungsweise durch die Atome C(13) bis C(24) und O(13) bis O(18). Die beiden Cäsiumatome werden vom Kronenether komplexiert und sind in einem Abstand von 1,301(6) Å für Cs(1) beziehungsweise 1,371(6) Å für Cs(2) außerhalb

(Least-Square-Ebene) der Kronenether lokalisiert. Der Abstand der Sauerstoffatome zu den Cäsiumatomen liegt im Bereich von 3,044(1) bis 3,315(14) Å und ist somit vergleichbar mit literaturbekannten Abständen.^[228,229] Die beiden $[\text{Cs}([\text{18}\text{-Krone-6})]^+$ -Einheiten bilden keinen Sandwichkomplex wie in Verbindung $[\text{2Cs}^+([\text{18}\text{-Krone-6})_2(\text{CHO}_2^-)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.^[229] Stattdessen haben beide Kronenether einen Winkel von $45,21(16)^\circ$ zueinander. Die beiden Nitratmoleküle werden von den Stickstoffatomen N(1) und N(2) und den Sauerstoffatomen O(1) bis O(3) beziehungsweise O(4) bis O(6) gebildet. Der N–O-Abstand im Anion ist mit 1,225(18) bis 1,28(2) Å vergleichbar mit den Abständen aus CsNO_3 .^[230] Beide Cäsiumatome haben zu den Nitratanionen einen Cs–O-Abstand im Bereich von 3,073(13) bis 3,30(2) Å.

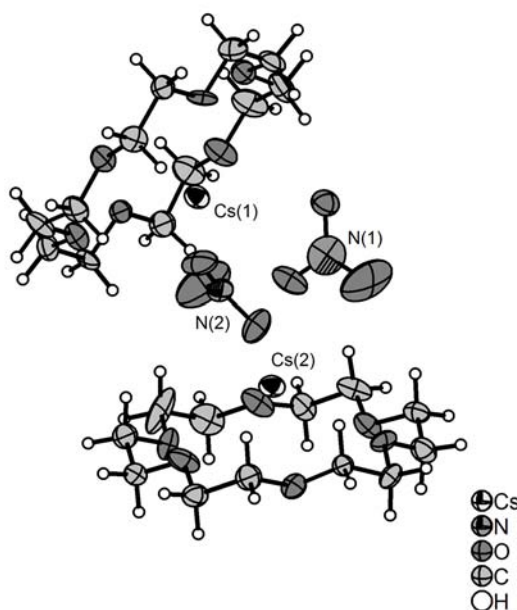


Abbildung 155. Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Cs}([\text{18}\text{-Krone-6})]_2(\text{NO}_3)_2$ (**30**). Auf eine vollständige Beschriftung der Atome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % bei 123 K abgebildet, ausgenommen der Atome O(8), C(8), C(14), C(22) und C(23). Die H-Atome sind isotrop mit willkürlichem Radius gezeigt.

7 Allgemeine Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit konnte durch die Reaktion von Kupfer(I)-Substanzen in flüssigem Ammoniak verschiedene neue Verbindungen vorgestellt werden. Die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**1**), I (**2**) und CN (**3**)), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_2]\text{F}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$ (**4**) und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**) wurden mit Röntgenbeugung am Einkristall und am Pulver, sowie Infrarot-Spektroskopie und Thermogravimetrie untersucht. Außerdem wurden an Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F} \cdot \text{NH}_3$ (**5**) unterschiedliche Zersetzungsversuche zur Darstellung von CuF durchgeführt. Neben der Umsetzung von einwertigen Kupferverbindungen erfolgte auch eine Umsetzung mit zweiwertigen Kupferhalogeniden und –pseudohalogeniden. Hier konnten die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**6**), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{CN}_2(\text{NH}_3)_2)_2] \cdot 2 \text{NH}_3$ (**7**) und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ (**8**) charakterisiert werden.

Die Untersuchung von einwertigen Silberverbindungen in flüssigem Ammoniak führte zur Charakterisierung der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OAc}$ (**9**), welche als Oxidationsmittel in flüssigem Ammoniak Verwendung finden könnte.

In zukünftigen Experimenten könnten diese Verbindungen als Edukte für die Synthese von einwertigen Kupferfluorid oder Goldfluorid eingesetzt werden.

Im Bereich der Actinoidverbindungen konnte eine neue Darstellungsmethode für Uranylchlorid UO_2Cl_2 etabliert werden. Desweiteren wurde gezeigt, dass Uranyl-Verbindungen sich gut in Ammoniak lösen können und mit diesem reagieren. Die Verbindungen $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**10**), $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (**12**), $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**14**) und $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_3$ (**15**) wurden mit Röntgenbeugung am Einkristall und zum Teil auch mit Röntgenbeugung am Pulver, sowie Infrarot-Spektroskopie und Thermogravimetrie untersucht. Die Verbindungen $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**10**) und $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**14**) sind zueinander isotyp. Mit Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_3$ (**15**) kann gezeigt werden, dass auch pentavalente Uranyl-Kationen im Solvens Ammoniak stabil sind und nicht wie wässriger Lösung disproportionieren. Weitere Untersuchungen an diesem System zeigten, dass auch in diesem Solvens (große) sauerstoffverbrückte Netzwerke ausgebildet werden

$[(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)_2\text{O}]\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{ NH}_3$ (**16**), $[(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_4)(\text{O})(\text{UO}_2(\text{NH}_3)_2)]_2\text{Br}_2 \cdot 6 \text{ NH}_3$ (**17**) und $[\text{U}_8\text{O}_{20}(\text{NH}_3)_{22}]\text{Br}_4 \cdot 16 \text{ NH}_3$ (**18**). Die große Oxophilie der Uranverbindungen konnte durch die Umsetzung von UCl_4 mit *iso*-Propanol in Ammoniak und der Isolierung der Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_8(\text{OC}_3\text{H}_7)]\text{Cl}_3 \cdot 5 \text{ NH}_3$ (**19**) gezeigt werden. Auch war es möglich durch die Umsetzung von TiCl_3 mit UF_4 in Ammoniak Chlorid gegen Fluorid auszutauschen. Hier konnte die Verbindung $[\text{UF}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{ NH}_3$ (**20**) isoliert und charakterisiert werden. Als Nebenprodukt wurden die Verbindung $\text{Ti}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{ NH}_3$ (**26**) hergestellt, in der für das Ti^{3+} eine ungewöhnliche Koordination beobachtet werden kann. Mit der Verbindung $\text{Cs}[\text{UO}_2\text{F}_3(\text{NH}_3)_2]$ (**21**) konnte die Akzeptoreigenschaft des Uranylkations $[\text{UO}_2]^{2+}$ gezeigt werden.

Zur Darstellung von einheitlichen, wasserfreien Edukten wurden Alkalimetall-Thoriumverbindungen $M_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ hergestellt und die farblosen Kristalle des Reaktionsprodukts von CsNO_3 bzw. LiNO_3 mit $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ charakterisiert. Die Reaktion von $\text{K}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ mit UF_4 führte zu einem zehnkernigen Thoriumcluster $[\text{Th}_{10}\text{F}_{16}\text{O}_8(\text{NH}_3)_{32}](\text{NO}_3)_8 \cdot 19,6 \text{ NH}_3$. Anhand diesem Cluster wurde ebenfalls gezeigt, dass sich das vierwertige Th^{4+} als Fluoridionen-Akzeptor im Solvens NH_3 eignet.

Das Ammoniakat *mer*- $[\text{VF}_3(\text{NH}_3)]$ (**25**) war ein Produkt von Löslichkeitsversuchen in flüssigen Ammoniak, welches isotyp zur Verbindung *mer*- $[\text{FeF}_3(\text{NH}_3)]$ ^[208] ist. Auch hier erfolgte die Charakterisierung mittels Röntgenbeugung am Einkristall. Mit den Verbindungen $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**27**) und I (**28**)) konnte der Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen auf das Koordinationsverhalten der Liganden aufgezeigt werden. Bei beiden isotypen Verbindungen erfolgt die Koordination des Ca^{2+} nicht quadratisch-antiprismatisch (energetisch bevorzugt) sondern trigonal-prismatisch zweifach überkappt.

8 Literaturverzeichnis

- [1] W. Biltz, E. Rahlfs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1927**, 166, 351–376.
- [2] Roberto C. Dante, C. K. Kajdas, *Wear* **2012**, 288, 27–38.
- [3] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, 28, L2112.
- [4] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, *J. Appl. Phys.* **1994**, 76, 1363.
- [5] R. B. Matthews, K. M. Childester, C. W. Hoth, R. E. Mason, R. L. Petty, *J. Nucl. Mater.* **1988**, 151, 334–344.
- [6] a) F. Anselin, *J. Nucl. Mater.* **1963**, 10, 301–320. b) T. Muromura, H. Tagawa, *J. Nucl. Mater.* **1977**, 71, 65–72. c) T. Muromura, *J. Nucl. Mater.* **1979**, 80, 330–338. d) Ch. B. Yeaman, *J. Nucl. Mater.* **2008**, 374, 75–78.
- [7] J. Jander, H. Spandau, C. C. Addison, *Chemie in wasserfreiem flüssigem Ammoniak. Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak*, Akademie Verlag, Berlin, **1963**.
- [8] K. E. Knope, L. Soderholm, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 944–994.
- [9] M. Altmaier, X. Gaona, T. Fanghänel, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 901–943.
- [10] S. A. Baer, *Dissertation*, Technische Universität München, **2013**.
- [11] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [12] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [13] a) U. Schindewolf, *Chem. Unserer Zeit* **1970**, 4, 37–43. b) P. P. Edwards, H. J. Emeléus, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Academic Press, New York; London; Paris; San Diego; San Francisco; Sao Paulo; Sydney; Tokyo; Toronto, **1982**. c) M. C. R. Symons, *Chem. Soc. Rev.* **1976**, 5, 337–358.
- [14] M. B. Fichtl, *Masterarbeit*, Technische Universität München, **2010**.
- [15] W. R. Myers, W. B. De Long, *Chem. Eng. Progr.* **1984**, 44, 359.
- [16] a) J.D. Jackson, *Chem. Eng. Progr.* **1961**, 57, 61. b) K. Hauffe, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **1984**, 15, 427–435.
- [17] *CrysalisCCD*, Oxford Diffraction Ltd., UK, **2009**.
- [18] *CrysalisRED*, Oxford Diffraction Ltd., UK, **2009**.
- [19] *APEX2. APEX suite of crystallographic software*, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **2008**.
- [20] *SAINT*, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **2008**.
- [21] *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **2008**.
- [22] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97. Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [23] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [24] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1281–1284.
- [25] A. L. Spek, *PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, **2003**.
- [26] K. Brandenburg, *Diamond*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2012**.
- [27] S. P. Westrip, *pubCIF. An application to edit and preview a CIF for publication*, IUCr, **2012**.

- [28] Gastone Gilli, Paola Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford, **2009**.
- [29] T. Roßmeier, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2005**.
- [30] *STOE WinXPOW*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2011**.
- [31] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana 2006 - The Crystallographic Computing System*, Praha, Czech Republic, **2006**.
- [32] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie. Eine Einführung*, Wiley, Weinheim, **2003**.
- [33] *Resolutions Pro*, Varian Inc., Santa Clara, **2009**.
- [34] *OPUS*, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, **2009**.
- [35] *TA Analysis*, Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, **1996**.
- [36] *Quadstar*, INFICON GmbH, Bad Ragaz, **2005**.
- [37] K. B. Nilsson, I. Persson, *Dalton Trans.* **2004**, 1312.
- [38] W. Bacher, E. Jacob, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Silber, Teil B6*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1975**.
- [39] W. Biltz, W. Stollenwerk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1920**, 114, 174–202.
- [40] W. Biltz, W. Wein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, 148, 192–206.
- [41] Toshio Yamaguchi, Oliver Lidqvist, *Acta Chem. Scand.* **1983**, 37, 685–689.
- [42] U. Zachwieja, H. Jacobs, *Z. Kristallogr.* **1992**, 201, 207–212.
- [43] P. Nockermann, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1636–1640.
- [44] F. Kraus, S. A. Baer, M. B. Fichtl, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 441–447.
- [45] D. M. P. Mingos, J. Yau, S. Menzer, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 319.
- [46] L. M. Scherf, S. A. Baer, F. Kraus, S. M. Bawaked, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 2157–2161.
- [47] S. Lloyd, *J. Phys. Chem.* **1907**, 12, 398–403.
- [48] W. Peters, *Z. Anorg. Chem.* **1912**, 77, 137–190.
- [49] W. Stollenwerk, W. Biltz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1921**, 119, 97–114.
- [50] W. Biltz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1923**, 130, 93–139.
- [51] F. Ephraim, E. Ammann, *Helv. Chim. Acta* **1933**, 16, 1273–1287.
- [52] W. Müller-Litz, *Z. Chem.* **1968**, 8, 389–390.
- [53] J. J. Berzelius, J.-B. Valerius, *Traité de chimie* **1838**.
- [54] F. Ebert, H. Woitinek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, 210, 269–272.
- [55] H. von Wartenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, 241, 381–394.
- [56] H. M. Haendler, L. H. Towle, E. F. Bennett, W. L. Patterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2178–2179.
- [57] J. Crabtree, C. Lees, K. Little, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, 1, 213–217.
- [58] D. J. Gulliver, W. Levason, M. Webster, *Inrg. Chim. Acta* **1981**, 52, 153–159.
- [59] F. H. Jardine, L. Rule, A. G. Vohra, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 238–240.
- [60] X. Wang, L. Andrews, F. Brosi, S. Riedel, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 1397–1409.
- [61] S. G. Francis, S. L. Matthews, O. K. Poleshchuk, N. R. Walker, A. C. Legon, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6489–6491.

- [62] a) S. E. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 2834–2839. b) T. C. Ehlert, J. S. Wang, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 2069–2073. c) R. E. Steele, H. P. Broida, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 2300–2305. d) U. Naehrer, A. Bracker, X. R. Chen, P. Jakob, J. Wanner, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8376–8379.
- [63] U. Zachwieja, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *571*, 37–50.
- [64] G. Margraf, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2003**, 956.
- [65] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [66] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136–1149.
- [67] H. Schmidbauer, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391–400.
- [68] K. M. Merz, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2120–2127.
- [69] a) P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451–1457. b) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597–636.
- [70] S. J. Hibble, S. G. Eversfield, A. R. Cowley, A. M. Chippindale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 628–630.
- [71] D. T. Cromer, A. C. Larson, R. B. Roof, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 192–197.
- [72] G. A. Bowmaker, B. J. Kennedy, J. C. Reid, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3968–3974.
- [73] F. Kraus, M. B. Fichtl, S. A. Baer, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 257–262.
- [74] F. Kraus, S. A. Baer, M. R. Buchner, A. J. Karttunen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2131–2142.
- [75] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [76] Johann Weidlein, Ulrich Müller, Kurt Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie. Eine Einführung*, Thieme, Stuttgart, New York, **1988**.
- [77] H. Siebert, *Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1966**.
- [78] E. Kellö, V. Vrabel, M. Melnik, M. Dunaj-Jurco, J. Garaj, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *417*, 229–234.
- [79] L. I. Pavlenko, A. N. Sergeeva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1969**, *14*, 680–682.
- [80] P. Woidy, W. Meng, F. Kraus, *Z. Naturforsch.* **2014**, *69b*, 1–7.
- [81] F. Hanic, I. A. Cakaydova, *Acta Crystallogr.* **1958**, *B11*, 610–612.
- [82] F. Hanic, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 739–744.
- [83] G. Boche, F. Bosold, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1779–1781.
- [84] T. Distler, P. A. Vaughan, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 126–129.
- [85] R. F. Chaiken, D. J. Sibbett, J. E. Sutherland, D. K. van de Mark, A. Wheeler, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 2311.
- [86] H.-P. Bojar, F. Walter, J. Baumgartner, G. Farber, *Can. Mineral.* **2011**, *48*, 1359–1371.
- [87] A. L. Geddes, G. L. Bottger, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 802–807.
- [88] Giorgio Peyronel, *Gazz. Chim. Ital.* **1941**, *71*, 363–375.
- [89] H. Elliott, B. J. Hathaway, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 885–889.
- [90] G. F. Hüttig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1920**, *114*, 161–173.
- [91] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. Lond.* **1937**, *A161*, 220–235.
- [92] a) Dufan, *Comp. Rend.* **1898**, *36*, 1099–1119. b) E. Malmberg, *Archiv d. Pharm.* **1898**, *236*, 250–258. c) F. P. Treadwell, C. v. Girsewald, *Z. Anorg. Chem.* **1904**, *39*, 84–97.

- [93] A. Benrath, W. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1924**, *135*, 205–225.
- [94] D. Cooper, R. A. Plane, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1677–1682.
- [95] J. Garaj, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 304–308.
- [96] J. Baglio, P. Vaughan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 803–810.
- [97] R. J. Williams, D. T. Cromer, A. C. Larson, *Acta Cryst* **1971**, *B27*, 1701–1706.
- [98] V. Vrábel, J. Garaj, J. Sivý, D. Oktavec, *Acta Crystallogr.* **1999**, *C55*, 1381–1383.
- [99] Charles Kappenstein, Ulrich Schubert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1116–1118.
- [100] F. Kraus, *Monatsh. Chem.* **2012**, *143*, 1097–1100.
- [101] K. B. Nilsson, L. Eriksson, V. G. Kessler, I. Persson, *J. Mol. Liq.* **2007**, *131-132*, 113–120.
- [102] M. Pavelka, M. Šimánek, J. Šponer, J. V. Burda, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4795–4809.
- [103] R. Eßmann, *J. Mol. Struct.* **1995**, *351*, 91–94.
- [104] S. Caulder, K. Stern, F. Carter, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 234–235.
- [105] H. M. Maurer, A. Weiss, *Z. Kristallogr.* **1977**, *146*, 227–240.
- [106] a) B. Ziegler, K. Seitz, D. Babel, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 1589–1597. b) D. Babel, W. Meske, K. Seitz, B. Ziegler, *Z. Kristallogr.* **1988**, *185*, 464.
- [107] C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2436–2439.
- [108] G. A. Bowmaker, R. K. Harris, B. Assadollahzadeh, D. C. Apperley, P. Hodgkinson, P. Amornsakchai, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 819–826.
- [109] M. G. Miles, J. H. Patterson, C. W. Hobbs, M. J. Hopper, J. Overend, R. S. Tobias, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1721–1729.
- [110] H. M. Maurer, A. Weiss, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 4046.
- [111] W. Meng, F. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3068–3074.
- [112] R. D. Mounts, T. Ogura, Q. Fernando, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 802–805.
- [113] P. de Meester, S. R. Fletcher, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2575.
- [114] a) U. Schubert, D. Neugebauer, A. A. M. Aly, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *464*, 217–232. b) M.-E. Moret, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5675–5690. c) S. Sculfort, P. Braunstein, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2741.
- [115] G. Gilli, P. Gilli, *J. Mol. Struct.* **2000**, *552*, 1–15.
- [116] a) M. D. Judd, B. A. Plunkett, M. I. Pope, *J. Therm. Anal.* **1974**, *6*, 555–563. b) V. Logvinenko, O. Polunina, Yu. Mikhailov, K. Mikhailov, B. Bokhonov, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *90*, 813–816.
- [117] G. F. Svatos, D. M. Sweeny, S.-I. Mizushima, C. Curran, J. V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3313–3315.
- [118] K. Ito, H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.* **1956**, *34*, 170–178.
- [119] F. Quilés, A. Burneau, *Vib. Spectrosc.* **1998**, *16*, 105–117.
- [120] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman and Company, San Francisco and London, **1960**.
- [121] E. H. P. Cordfunke, *The Chemistry of Uranium*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, **1969**.

- [122] J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss, *The Chemistry of the Actinide Elements*, Chapman and Hall, London, New York, **1986**.
- [123] E. Péligot, *Ann. Chim. Phys.* **1842**, 5, 5–47.
- [124] J. J. Berzelius, *Pogg. Ann.* **1824**, 1, 34.
- [125] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1948**, 1, 277–281.
- [126] a) W. L. Myers, *Los Alamos Reports*, **1990**. b) W. Bacher, E. Jacob, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Uran, Ergänzungsband C8*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1980**.
- [127] P. Spacu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, 230, 181–185.
- [128] A. von Unruh, *Dissertation*, Universität Rostock, **1909**.
- [129] I. Kalnins, G. Gibson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, 11, 115–123.
- [130] a) K. A. Kraus, F. Nelson, G. L. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2510–2517. b) K. A. Kraus, F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2517–2522.
- [131] S.-Y. Kim, H. Tomiyasu, Y. Ikeda, *J. Nucl. Sci. Technol.* **2002**, 39, 160–165.
- [132] P. L. Arnold, J. B. Love, D. Patel, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1973–1978.
- [133] J.-C. Berthet, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1952–1954.
- [134] J.-C. Berthet, G. Siffredi, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2009**, 3478.
- [135] T. W. Hayton, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2005–2014.
- [136] a) L. Ochs, F. Strassmann, *Z. Naturforsch.* **1977**, 7b, 637–639. b) D. C. Bradley, Amar K. Chatterjee, Amiya K. Chatterjee, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, 12, 71–78.
- [137] a) B. Kanellakopoulos, H. Parthey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 2541–2549. b) J. Van Wazer, G. John, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1207.
- [138] a) D. M. Gruen, R. L. McBeth, *Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, 4, 299–303. b) E. Hercezyńska, *Radiochem. Radioanal. Letters* **1973**, 13, 301–305.
- [139] H. Schäfer, C. Göser, L. Bayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, 263, 87–101.
- [140] T. Bäcker, A. Mudring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1002–1005.
- [141] L. J. Jouffret, S. V. Krivovichev, P. C. Burns, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1475–1480.
- [142] S. V. Krivovichev, P. C. Burns, *Radiochemistry* **2004**, 46, 16–19.
- [143] G. A. Barclay, T. M. Sabine, T. C. Taylor, *Acta Crystallogr.* **1965**, B19, 205–209.
- [144] E. G. Arutyunyan, M. A. Porai-Koshits, *J. Struct. Chem.* **1963**, 4, 96–97.
- [145] T. J. Hall, C. J. Mertz, S. M. Bachrach, W. G. Hipple, R. D. Rogers, *J. Struct. Chem.* **1989**, 19, 499–505.
- [146] M. Bühl, N. Sieffert, A. Chaumont, G. Wipff, *Inorg. Chem* **2011**, 50, 299–308.
- [147] P. C. Debets, *Acta Crystallogr.* **1968**, B24, 400–402.
- [148] J. C. Taylor, P. W. Wilson, *Acta Crystallogr.* **1973**, B29, 1073–1076.
- [149] F. Kraus, S. A. Baer, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8269–8274.
- [150] G. K. T. Conn, C. K. Wu, *Trans. Faraday Soc* **1938**, 34, 1483–1492.
- [151] J. I. Bullock, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 2257–2264.
- [152] J. Marshall, *Asian J. of Chem.* **2007**, 19, 4645–4648.
- [153] M. Atoji, M. J. McDermott, *Acta Crystallogr.* **1970**, B26, 1540–1544.

- [154] F. Kraus, S. A. Baer, M. Hoelzel, A. J. Karttunen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 4184–4190.
- [155] J. I. Bullock, *J. Chem. Soc., A* **1969**, 781–784.
- [156] K. Ohwada, G. Fujisawa, *Spectrochim. Acta* **1995**, 51A, 309–318.
- [157] J. C. Levet, M. Potel, J. Y. Le Marouille, *Acta Crystallogr.* **1977**, B33, 2542–2546.
- [158] L. Stork, X. Liu, B. P. T. Fokwa, R. Dronskowski, *Acta Crystallogr.* **2009**, C65, 54–56.
- [159] H. Brusset, N. Quy Dao, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, 33, 1365–1372.
- [160] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1954**, 7, 783–787.
- [161] H. Brusset, H. Gillier-Pandraud, Nguyen-Quy Dao, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 67–73.
- [162] a) D. M. H. Kern, E. F. Orlemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2102–2106. b) T. W. Newton, F. B. Baker, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1166–1170. c) A. Ekstrom, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2237–2241.
- [163] E. J. Freney, L. A. J. Garvie, T. L. Groy, P. R. Buseck, *Acta Crystallogr.* **2009**, B65, 659–663.
- [164] J. K. Nimmo, B. W. Lucas, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 1968–1971.
- [165] P. C. Burns, K.-A. Hughes, *Am. Mineral.* **2003**, 88, 1165–1168.
- [166] M.-R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis, E. Dornberger, B. Kanellakopulos, B. Powietzka, *Polyhedron* **1996**, 15, 1503–1508.
- [167] C. J. Weiss, T. J. Marks, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6576.
- [168] A. E. Enriquez, B. L. Scott, M. P. Neu, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7403–7413.
- [169] a) A. Perrin, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 1658–1661. b) M. Åberg, L. Nilson, C. Larsen, P. H. Nielsen, A. A. Lindberg, G. Jansen, B. Lamm, B. Samuelsson, *Acta Chem. Scand.* **1969**, 23, 791–810.
- [170] M. Åberg, A. Cabrini, G. Scibona, G. Johansson, M. Sandström, *Acta Chem. Scand.* **1976**, A30, 507–514.
- [171] M. Åberg, M. Sandström, H. Mosbæk, I. Søtofte, O. Smidsrød, C.-O. Pontchour, P. Phavanantha, S. Pramatus, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, *Acta Chem. Scand.* **1978**, 32, 101–107.
- [172] P. Thuéry, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 58–68.
- [173] a) G. Nocton, P. Horeglad, J. Pécaut, M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16633–16645. b) F. Burdet, J. Pécaut, M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16512–16513.
- [174] D. M. Barnhart, T. M. Frankcom, P. L. Gordon, N. N. Sauer, J. A. Thompson, J. G. Watkin, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4862–4867.
- [175] a) J.-C. Berthet, G. Siddredi, P. Thuery, M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2009**, 3478–3494. b) C. Volkringer, N. Henry, S. Grandjean, T. Loiseau, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 1275–1283.
- [176] P. Woidy, A. J. Karttunen, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 2044–2052.
- [177] P. C. Burns, *Can. Mineral.* **2005**, 43, 1839–1894.
- [178] F. Kraus. Persönliche Mitteilung, **2012**.
- [179] S. A. Baer, M. Lozinšek, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 2586–2588.
- [180] F. Kraus, *Biolnorg. React. Mech.* **2012**, 8, 29–39.
- [181] P. Joubert, R. Bougon, B. Gaudreau, *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 1874–1880.
- [182] O. Schmitz-DuMont, G. Mietens, B. Ross, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 792.
- [183] D. I. Walker, D. T. Cromer, E. Staritzky, *Anal. Chem.* **1956**, 28, 1635.

- [184] G. E. Sigmon, P. C. Burns, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 1604–1608.
- [185] G. E. Sigmon, *Dissertation*, University Notre Dame, Indiana, **2010**.
- [186] N. G. Chernorukov, Y. N. Mikhailov, A. V. Knyazev, A. S. Kanishcheva, A. A. Sazonov, E. V. Vlasova, *Russ. J. Coord. Chem.* **2007**, *33*, 145–148.
- [187] M. R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, E. Dornberger, *Acta Crystallogr.* **1992**, *C48*, 1161–1164.
- [188] P. Charpin, G. Chevrier, M. Lance, M. Nierlich, D. Vigner, J. Livet, C. Musikas, *Acta Crystallogr.* **1987**, *C43*, 1239–1241.
- [189] T. Ueki, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 836–841.
- [190] J. C. Taylor, M. H. Mueller, R. L. Hitterman, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 842–851.
- [191] H. Reardon, J. M. Hanlon, M. Grant, I. Fullbrook, D. H. Gregory, *Crystals* **2012**, *2*, 193–212.
- [192] B. O. Field, C. J. Hardy, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5278–5281.
- [193] J. R. Ferraro, A. Walker, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 550–553.
- [194] Abdul Ghany M. Al-Daher, Kenneth W. Begnall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 615–618.
- [195] S. Schnabel, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 1235–1245.
- [196] A. D. Vasil'ev, N. N. Golovnev, *Russ. J. Coord. Chem.* **2009**, *35*, 640–642.
- [197] a) W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 679–683. b) M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7898–7920. c) M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7754–7775. d) H. Huppertz, O. Oeckler, A. Lieb, R. Glaum, D. Johrendt, M. Tegel, R. Kaindl, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10857–10864.
- [198] a) X. Bu, N. Zheng, P. Feng, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3356–3362. b) P. Feng, X. Bu, N. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 293–303.
- [199] K. Tan, Y. Ko, J. B. Parise, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 448–453.
- [200] K. E. Knope, R. E. Wilson, M. Vasiliu, D. A. Dixon, L. Soderholm, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9696–9704.
- [201] C. Hennig, S. Takao, K. Takao, S. Weiss, W. Kraus, F. Emmerling, A. C. Scheinost, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12818.
- [202] Y.-J. Hu, K. E. Knope, S. Skanthakumar, L. Soderholm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4159–4163.
- [203] K. E. Knope, M. Vasiliu, D. A. Dixon, L. Soderholm, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4239–4249.
- [204] R. E. Wilson, S. Skanthakumar, G. Sigmon, P. C. Burns, L. Soderholm, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2368–2372.
- [205] R. D. Rogers, A. H. Bond, M. M. Witt, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *182*, 9–17.
- [206] G. Benner, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *588*, 33–42.
- [207] W. Biltz, H. G. Grimm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *145*, 63–87.
- [208] F. Kraus, S. A. Baer, *Z. Naturforsch.* **2011**, *66b*, 865–867.
- [209] H. J. Berthold, H. Knecht, *Naturwissenschaften* **1966**, *53*, 305.
- [210] a) R. Z. Sørensen, J. S. Hummelshøj, A. Klerke, J. B. Reves, T. Vegge, J. K. Nørskov, C. H. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8660–8668. b) J. Schmidt, O. Marcovitch, A. Lubezky, Y. Kozirovski, M. Folman, *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *75*, 85–94. c) O. Marcovitch, A. Lubezky, Y. Kozirovski, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2530.

- [211] G. F. Hüttig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1922**, 123, 31–42.
- [212] S. Westman, P.-E. Werner, T. Schuler, W. Raldow, P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* **1981**, 35, 467–472.
- [213] J. J. Lagowski, G. A. Moczygemba, *The Chemistry of non-aqueous Solvents. Volume II Acidic and Basic Solvents*, Academic Press, New Yoek, **1967**.
- [214] H. Jack, V. Gutmann, *Acta Crystallogr.* **1951**, B4, 246.
- [215] J. K. Burdett, R. Hoffmann, R. C. Fay, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2553–2568.
- [216] D. C. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.* **1978**, 24, 179–249.
- [217] T. Sichla, R. Niewa, U. Zachwieja, H. Jacobs, R. Eßmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 2074–2078.
- [218] C. Plitzko, M. Strecker, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 79–83.
- [219] H. L. Schläfer, W. Schroeder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 347, 45–58.
- [220] a) W. C. Schumb, R. F. Sundström, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 596–604. b) H. Georges, A. Stähler, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1909**, 42, 3200–3210.
- [221] A. J. Karttunen. Persönliche Mitteilung, **2014**.
- [222] a) I.-C. Hwang, T. Drews, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8486–8489. b) R. Eßmann, G. Kreiner, A. Niemann, D. Rechenbacher, A. Schmieding, Th. Sichla, U. Zachwieja, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1161–1166.
- [223] R. S. Shineman, A. J. King, *Acta Crystallogr.* **1951**, 4, 67–68.
- [224] G.V. Shilov, A.I. Karelin, D.G. Lemesheva, L.S. Leonova, L.O. Atovmyan, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2005**, 50, 921–927.
- [225] H. Leligny, J. C. Monier, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 355–358.
- [226] H. Jacobs, J. Bock, C. Stüve, *J. Less. Common. Met.* **1987**, 134, 207–214.
- [227] C. Suchentrunk, T. Roßmeier, N. Korber, *Z. Kristallogr.* **2006**, 221, 162–165.
- [228] a) I. Heldt, T. Borrmann, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1980–1985. b) J. Pickardt, P. Wischlinsky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1125–1128.
- [229] F. Dornhaus, H.-W. Lerner, M. Bolte, *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, 39, 326–328.
- [230] B. W. Lucas, *Acta Crystallogr.* **1983**, C39, 1591–1594.

9 Anhang

9.1 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindungen 1 bis 30

9.1.1 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Cu(NH₃)₃]Br (1)

Tabelle 89. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Br(1)	0,3333	0,6667	0,7500	0,02030(19)
Cu(1)	0,0000	10,000	0,7500	0,0225(3)
N(1)	-0,154(3)	0,6849(10)	0,7500	0,0337(15)
H(1A)	-0,285(9)	0,665(16)	0,7500	0,050
H(1B)	-0,168(14)	0,626(5)	0,872(6)	0,018(13)

Tabelle 90. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^2h^2U_{11} + b^2k^2U_{22} + c^2l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br(1)	0,0211(2)	0,0211(2)	0,0187(3)	0,01055(12)	0,000	0,000
Cu(1)	0,0246(4)	0,0246(4)	0,0184(4)	0,01231(18)	0,000	0,000
N(1)	0,023(5)	0,025(3)	0,0188(18)	-0,013(4)	0,000	0,000

9.1.2 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Cu(NH₃)₃]I (2)

Tabelle 91. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
I(1)	0,3333	0,6667	0,7500	0,01997(6)
Cu(1)	0,0000	10,000	0,7500	0,02357(8)
N(1)	-0,1586(12)	0,6969(3)	0,7500	0,0259(4)
H(1A)	-0,286(3)	0,656(5)	0,7500	0,039
H(1B)	-0,148(5)	0,646(2)	0,864(3)	0,043(9)

Tabelle 92. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^*{}^2h^2U_{11} + b^*{}^2k^2U_{22} + c^*{}^2l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I(1)	0,02096(6)	0,02096(6)	0,01798(7)	0,01048(3)	0,000	0,000
Cu(1)	0,02547(11)	0,02547(11)	0,01977(15)	0,01274(5)	0,000	0,000
N(1)	0,0292(15)	0,0229(6)	0,0211(5)	0,0097(18)	0,000	0,000

9.1.3 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Cu(NH₃)₃(CN)] (3)

Tabelle 93. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	0,03267(4)	0,2500	0,86677(4)	0,02084(16)
C(1)	0,1946(3)	0,2500	0,9947(3)	0,0189(5)
N(1)	-0,0275(2)	0,0232(3)	0,7176(2)	0,0228(4)
H(1A)	-0,075(3)	0,066(5)	0,639(3)	0,037(8)
H(1B)	0,036(2)	-0,043(4)	0,673(3)	0,017(6)
H(1C)	-0,079(4)	-0,050(5)	0,781(4)	0,053(9)
N(2)	0,2912(3)	0,2500	1,0786(3)	0,0267(5)
N(3)	-0,1705(3)	0,2500	0,9905(4)	0,0275(6)
H(3A)	-0,241(5)	0,2500	0,930(6)	0,054(14)
H(3B)	-0,180(4)	0,152(5)	1,049(4)	0,070(12)

Tabelle 94. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu(1)	0,0184(2)	0,0233(2)	0,0209(2)	0,000	-0,00231(12)	0,000
C(1)	0,0193(12)	0,0154(11)	0,0219(12)	0,000	0,0010(9)	0,000
N(1)	0,0253(9)	0,0210(8)	0,0223(8)	0,0012(7)	0,0002(7)	-0,0019(7)
N(2)	0,0237(12)	0,0277(13)	0,0288(13)	0,000	-0,0015(10)	0,000
N(3)	0,0247(13)	0,0266(13)	0,0314(14)	0,000	0,0038(11)	0,000

9.1.4 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

[Cu(NH₃)₂]₂[Cu₂(NH₃)₄]F₄ · 4 NH₃ (4)

Tabelle 95. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	0,0000	0,39430(12)	0,5000	0,0160(5)
Cu(2)	0,18932(4)	0,1516(3)	-0,00775(7)	0,02029(18)
Cu(3)	0,0000	-0,09111(13)	0,5000	0,0161(5)
F(1)	0,15334(18)	0,6509(12)	-0,2787(3)	0,0220(6)
F(2)	0,13039(19)	-0,3464(12)	0,2507(3)	0,0228(7)
N(1)	0,1080(3)	0,4049(9)	0,4894(6)	0,0174(10)
H(1A)	0,133(4)	0,258(13)	0,488(9)	0,03(2)
H(1B)	0,144(4)	0,456(17)	0,451(9)	0,05(3)
H(1C)	0,121(5)	0,487(13)	0,566(7)	0,016(18)
N(2)	-0,0087(4)	-0,1086(9)	0,3173(5)	0,0205(11)
H(2A)	-0,007(8)	-0,002(18)	0,256(11)	0,05(3)
H(2B)	-0,045(4)	-0,179(15)	0,289(10)	0,04(3)
H(2C)	0,033(4)	-0,198(12)	0,292(6)	0,003(15)
N(3)	0,2076(3)	0,2012(8)	-0,1913(5)	0,0191(12)
H(3A)	0,1848	0,3340	-0,2169	0,029
H(3B)	0,1875	0,0828	-0,2378	0,029
H(3C)	0,2591	0,2099	-0,2050	0,029
N(4)	0,1913(3)	0,2036(9)	0,1775(5)	0,0211(13)
H(4A)	0,2404	0,1913	0,2079	0,032
H(4B)	0,1613	0,0978	0,2171	0,032
H(4C)	0,1731	0,3461	0,1945	0,032
N(5)	0,1153(4)	-0,1641(10)	-0,0167(6)	0,0227(11)
H(5A)	0,122(5)	-0,211(15)	0,056(4)	0,03(2)
H(5B)	0,066(5)	-0,160(12)	-0,023(9)	0,02(2)
H(5C)	0,126(5)	-0,250(13)	-0,076(6)	0,04(3)
N(6)	-0,0147(4)	0,3537(9)	0,1799(6)	0,0268(14)
N(7)	-0,1858(3)	-0,0569(9)	0,5176(6)	0,0241(12)

Tabelle 96. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu(1)	0,0214(9)	0,0120(6)	0,0147(7)	0,000	-0,0003(7)	0,000
Cu(2)	0,0238(3)	0,0205(3)	0,0166(3)	0,0028(6)	0,0019(3)	0,0022(6)
Cu(3)	0,0174(9)	0,0102(7)	0,0205(8)	0,000	0,0012(7)	0,000
F(1)	0,0225(17)	0,0217(15)	0,0217(14)	0,001(3)	-0,0016(12)	0,004(3)
F(2)	0,0236(17)	0,0216(15)	0,0233(14)	0,003(3)	0,0037(12)	0,006(3)
N(1)	0,017(3)	0,016(2)	0,020(2)	-0,0024(19)	0,007(2)	-0,001(2)
N(2)	0,027(3)	0,011(2)	0,024(3)	0,001(2)	-0,001(2)	-0,0015(19)
N(3)	0,024(3)	0,015(3)	0,018(2)	-0,0016(18)	0,0013(18)	0,0017(17)
N(4)	0,024(3)	0,021(3)	0,019(2)	-0,002(2)	0,003(2)	0,0003(18)
N(5)	0,023(3)	0,024(3)	0,021(3)	-0,004(2)	0,000(2)	0,000(2)
N(6)	0,041(4)	0,017(2)	0,022(3)	-0,001(2)	0,001(2)	0,002(2)
N(7)	0,024(3)	0,015(2)	0,034(3)	0,0009(19)	0,006(3)	-0,006(2)

9.1.5 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Cu(NH₃)₂]F · NH₃ (5)

Tabelle 97. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	0,3333	0,6667	0,4357(2)	0,01681(13)
N(1)	0,3333	0,6667	0,5330(5)	0,019(2)
H(1)	0,107(17)	0,553(8)	0,545(3)	0,013(12)
N(2)	0,3333	0,6667	0,3414(4)	0,0145(18)
H(2)	0,233(13)	0,767(13)	0,316(5)	0,05(3)
N(3)	0,6667	0,3333	0,4355(4)	0,0283(8)
F(1)	0,6667	0,3333	0,6028(9)	0,0182(3)

Tabelle 98. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*kIU_{23} + 2a^*b^*hIU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu(1)	0,01886(14)	0,01886(14)	0,01273(16)	0,00943(7)	0,000	0,000
N(1)	0,021(3)	0,021(3)	0,016(4)	0,0103(15)	0,000	0,000
N(2)	0,017(3)	0,017(3)	0,009(3)	0,0087(13)	0,000	0,000
N(3)	0,0314(12)	0,0314(12)	0,0223(16)	0,0157(6)	0,000	0,000
F(1)	0,0176(4)	0,0176(4)	0,0193(8)	0,00879(19)	0,000	0,000

9.1.6 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

[Cu(NH₃)₅]F₂ · NH₃ (6)

Tabelle 99. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	0,34003(2)	0,65970(3)	0,708895(15)	0,01097(4)
F(1)	0,76361(13)	0,6859(2)	0,55989(9)	0,0166(2)
F(2)	0,74891(14)	0,70805(14)	1,07480(10)	0,0176(2)
N(1)	0,33644(19)	0,6654(5)	0,90829(12)	0,0166(2)
H(1A)	0,251(4)	0,776(5)	0,922(3)	0,023(7)
H(1B)	0,440(4)	0,691(6)	0,958(2)	0,031(7)
H(1C)	0,305(4)	0,545(5)	0,923(3)	0,015(6)
N(2)	0,34989(18)	0,6550(5)	0,51050(12)	0,0171(2)
H(2A)	0,316(4)	0,528(5)	0,476(3)	0,025(8)
H(2B)	0,271(5)	0,765(5)	0,453(3)	0,023(7)
H(2C)	0,461(3)	0,666(8)	0,516(2)	0,028(5)
N(3)	0,6422(2)	0,5049(2)	0,79225(16)	0,0144(2)
H(3A)	0,702(3)	0,552(3)	0,739(2)	0,014(5)
H(3B)	0,692(3)	0,557(3)	0,874(2)	0,016(5)
H(3C)	0,654(4)	0,372(5)	0,798(2)	0,032(7)
N(4)	0,1176(2)	0,4344(2)	0,65110(14)	0,0132(2)
H(4A)	0,119(3)	0,360(3)	0,582(2)	0,016(5)
H(4B)	0,007(4)	0,510(4)	0,616(2)	0,025(6)
H(4C)	0,130(3)	0,363(3)	0,728(2)	0,010(4)
N(5)	0,4090(2)	0,9875(2)	0,72573(16)	0,0146(2)
H(5A)	0,374(3)	1,050(4)	0,650(2)	0,016(5)
H(5B)	0,522(4)	1,001(4)	0,756(2)	0,018(5)
H(5C)	0,367(3)	1,045(4)	0,783(2)	0,013(5)
N(6)	0,8708(2)	0,9806(3)	0,84152(19)	0,0207(3)
H(6A)	0,984(4)	1,057(4)	0,872(2)	0,026(6)
H(6B)	0,875(4)	0,908(4)	0,918(3)	0,031(6)
H(6C)	0,870(4)	0,893(5)	0,770(3)	0,033(6)

Tabelle 100. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu(1)	0,01174(6)	0,01172(6)	0,01010(7)	-0,00125(12)	0,00469(5)	-0,00070(13)
F(1)	0,0151(4)	0,0183(7)	0,0173(4)	0,0017(4)	0,0070(3)	0,0029(4)
F(2)	0,0160(4)	0,0187(5)	0,0176(4)	0,0014(3)	0,0055(3)	-0,0021(3)
N(1)	0,0176(5)	0,0175(6)	0,0159(5)	-0,0014(10)	0,0075(4)	0,0001(10)
N(2)	0,0152(5)	0,0217(5)	0,0157(5)	0,0005(11)	0,0070(4)	0,0002(11)
N(3)	0,0151(6)	0,0114(5)	0,0169(6)	-0,0007(5)	0,0060(5)	-0,0008(5)
N(4)	0,0131(6)	0,0148(5)	0,0100(5)	-0,0002(4)	0,0020(5)	0,0004(5)
N(5)	0,0154(6)	0,0122(5)	0,0165(7)	0,0008(5)	0,0060(5)	0,0017(5)
N(6)	0,0178(7)	0,0188(6)	0,0250(8)	-0,0027(5)	0,0072(6)	-0,0005(6)

9.1.7 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

[Cu(NH₃)₆][Cu(CN)₂(NH₃)₂]₂ · 2 NH₃ (7)

Tabelle 101. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	0,0000	0,0000	0,0000	0,01419(4)
Cu(2)	0,135743(11)	0,0000	-0,305836(11)	0,01639(4)
C(1)	-0,02834(10)	0,0000	-0,33031(9)	0,01648(19)
C(2)	0,25440(9)	0,0000	-0,16775(9)	0,01700(19)
N(1)	-0,03487(7)	-0,21060(11)	0,09104(6)	0,01727(12)
H(1A)	0,0233(12)	-0,270(2)	0,1237(11)	0,037(4)*
H(1B)	-0,0627(10)	-0,177(2)	0,1354(11)	0,035(4)
H(1C)	-0,0805(10)	-0,2908(17)	0,0506(10)	0,026(3)
N(2)	0,20444(11)	0,0000	0,12152(12)	0,0272(2)
H(2A)	0,243(3)	0,0000	0,090(3)	0,094(11)
H(2B)	0,2264(14)	0,094(2)	0,1527(13)	0,065(5)
N(3)	0,15456(7)	0,22763(12)	-0,40768(6)	0,02116(14)
H(3A)	0,1424(11)	0,1888(18)	-0,4674(11)	0,033(3)
H(3B)	0,2172(11)	0,2854(17)	-0,3908(10)	0,026(3)
H(3C)	0,1064(11)	0,3099(19)	-0,4108(10)	0,034(3)
N(4)	-0,12528(9)	0,0000	-0,34771(10)	0,0256(2)
N(5)	0,32339(9)	0,0000	-0,08299(9)	0,0236(2)
N(6)	-0,46806(15)	0,0000	-0,65021(13)	0,0357(3)
H(6A)	-0,4433(16)	0,103(3)	-0,6588(14)	0,094(8)
H(6B)	-0,514(4)	0,0000	-0,710(2)	0,25(3)

Tabelle 102. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu(1)	0,02011(9)	0,01136(9)	0,01378(8)	0,000	0,00925(7)	0,000
Cu(2)	0,01502(7)	0,01989(8)	0,01401(6)	0,000	0,00458(5)	0,000
C(1)	0,0199(5)	0,0153(5)	0,0139(4)	0,000	0,0051(4)	0,000
C(2)	0,0163(4)	0,0158(5)	0,0195(5)	0,000	0,0068(4)	0,000
N(1)	0,0217(3)	0,0159(3)	0,0161(3)	-0,0017(3)	0,0089(3)	-0,0003(2)
N(2)	0,0246(5)	0,0225(6)	0,0321(6)	0,000	0,0066(5)	0,000
N(3)	0,0224(3)	0,0201(4)	0,0201(3)	-0,0030(3)	0,0061(3)	0,0019(3)
N(4)	0,0190(5)	0,0290(6)	0,0277(5)	0,000	0,0064(4)	0,000
N(5)	0,0225(5)	0,0205(5)	0,0231(5)	0,000	0,0012(4)	0,000
N(6)	0,0518(8)	0,0214(6)	0,0411(8)	0,000	0,0250(7)	0,000

9.1.8 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

[Cu(NH₃)₆]Br₂ · 4 NH₃ (8)

Tabelle 103. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	0,5	0	0,5	0,01654(6)
Br(1)	0,12939(2)	0,103599(13)	0,792586(14)	0,01864(5)
N(1)	0,5900(2)	0,12727(13)	0,63125(14)	0,0202(3)
H(1A)	0,484(4)	0,1345(19)	0,685(2)	0,052(7)
H(1B)	0,604(3)	0,1861(18)	0,6016(18)	0,023(5)
H(1C)	0,719(4)	0,1089(18)	0,680(2)	0,038(6)
N(2)	0,4091(2)	-0,09608(14)	0,63763(13)	0,0193(3)
H(2A)	0,509(4)	-0,1070(19)	0,699(2)	0,048(7)
H(2B)	0,320(3)	-0,0564(18)	0,675(2)	0,036(6)
H(2C)	0,363(3)	-0,1657(18)	0,6151(18)	0,028(5)
N(3)	0,1546(2)	0,10392(14)	0,44908(14)	0,0217(3)
H(3A)	0,110(4)	0,1095(19)	0,520(3)	0,050(7)
H(3B)	0,149(3)	0,173(2)	0,416(2)	0,048(7)
H(3C)	0,064(4)	0,060(2)	0,389(2)	0,049(7)
N(4)	-0,3230(3)	0,35352(15)	0,48432(17)	0,0277(3)
H(4A)	-0,226(4)	0,366(2)	0,445(2)	0,046(7)
H(4B)	-0,444(4)	0,379(2)	0,424(3)	0,056(7)
H(4C)	-0,302(4)	0,3942(19)	0,532(2)	0,034(7)
N(5)	-0,2236(3)	-0,12600(14)	0,85525(16)	0,0250(3)
H(5A)	-0,125(4)	-0,071(2)	0,842(2)	0,046(7)
H(5B)	-0,179(3)	-0,192(2)	0,832(2)	0,042(6)
H(5C)	-0,220(3)	-0,1270(19)	0,927(2)	0,038(7)

Tabelle 104. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu(1)	0,01911(13)	0,01772(13)	0,01261(11)	-0,00296(11)	0,00246(9)	-0,00111(10)
Br(1)	0,02006(7)	0,02002(8)	0,01582(7)	-0,00068(7)	0,00324(5)	-0,00062(6)
N(1)	0,0221(7)	0,0203(8)	0,0179(6)	0,0001(6)	0,0026(5)	-0,0010(5)
N(2)	0,0203(6)	0,0203(7)	0,0173(6)	-0,0009(6)	0,0032(5)	-0,0004(6)
N(3)	0,0218(7)	0,0244(7)	0,0185(6)	-0,0010(6)	0,0030(5)	0,0014(6)
N(4)	0,0337(9)	0,0229(8)	0,0253(8)	-0,0052(7)	0,0020(7)	-0,0008(7)
N(5)	0,0301(8)	0,0241(8)	0,0203(7)	0,0024(6)	0,0031(6)	0,0009(6)

9.1.9 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Ag(NH₃)₂](OAc) (9)

Tabelle 105. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ag(1)	0,125101(11)	0,225128(7)	0,772024(14)	0,01503(3)
N(1)	0,28510(14)	0,08558(9)	0,81453(19)	0,01601(16)
H(1A)	0,384(3)	0,0988(19)	0,815(4)	0,032(6)
H(1B)	0,288(3)	0,0454(18)	0,943(4)	0,028(5)
H(1C)	0,238(3)	0,0463(18)	0,695(4)	0,025(5)
N(2)	-0,02358(14)	0,36914(10)	0,72632(19)	0,01719(17)
H(2A)	0,041(3)	0,4255(19)	0,743(4)	0,029(5)
H(2B)	-0,079(3)	0,3738(18)	0,836(4)	0,023(5)
H(2C)	-0,100(3)	0,3705(19)	0,598(4)	0,031(6)
C(1)	-0,30614(15)	0,09978(9)	0,6371(2)	0,01424(17)
C(2)	-0,44249(19)	0,15159(12)	0,4363(2)	0,0213(2)
C(H2A)	-0,554(5)	0,149(3)	0,450(6)	0,072(10)
C(H2B)	-0,413(4)	0,226(2)	0,427(6)	0,053(8)
C(H2C)	-0,450(5)	0,123(3)	0,314(6)	0,082(11)
O(1)	-0,16402(13)	0,07074(9)	0,60652(17)	0,02054(17)
O(2)	-0,34086(13)	0,08859(9)	0,82370(16)	0,01969(17)

Tabelle 106. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag(1)	0,01549(4)	0,01596(4)	0,01354(4)	0,00215(3)	0,00428(3)	-0,00073(3)
N(1)	0,0155(4)	0,0165(4)	0,0165(4)	-0,0002(3)	0,0056(3)	-0,0006(3)
N(2)	0,0162(4)	0,0186(4)	0,0159(4)	0,0025(3)	0,0036(3)	-0,0013(3)
C(1)	0,0148(4)	0,0124(4)	0,0146(4)	-0,0005(3)	0,0032(3)	-0,0005(3)
C(2)	0,0210(5)	0,0208(6)	0,0189(5)	0,0040(4)	0,0014(4)	0,0036(4)
O(1)	0,0168(4)	0,0245(5)	0,0217(4)	0,0042(3)	0,0080(3)	0,0024(3)
O(2)	0,0184(4)	0,0257(5)	0,0158(3)	0,0015(3)	0,0062(3)	0,0023(3)

9.1.10 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

[UO₂(NH₃)₅]Cl₂ · NH₃ (10)

Tabelle 107. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
U(1)	0,5000	0,142082(11)	0,7500	0,00984(3)
O(1)	0,5000	0,14355(18)	0,9530(2)	0,0184(3)
N(1)	0,61837(16)	-0,0479(2)	0,7500	0,0144(4)
H(1A)	0,588(4)	-0,111(4)	0,7500	0,025(10)
H(1B)	0,658(2)	-0,048(3)	0,827(4)	0,031(8)
N(2)	0,3102(2)	0,2167(3)	0,7500	0,0354(8)
H(2A)	0,276(4)	0,174(5)	0,815(5)	0,070(14)
H(2B)	0,298(6)	0,283(10)	0,7500	0,106
N(3)	0,5000	0,3813(3)	0,7500	0,0220(7)
H(3A)	0,555(8)	0,425(10)	0,789(13)	0,033
H(3B)	0,5000	0,373(4)	0,850(2)	0,033
N(4)	0,5000	0,3091(3)	12,500	0,0298(8)
Cl(1)	0,68611(5)	0,5000	10,000	0,02088(12)

Tabelle 108. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^2h^2U_{11} + b^2k^2U_{22} + c^2l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
U(1)	0,00971(4)	0,00763(4)	0,01218(6)	0,000	0,000	0,000
O(1)	0,0248(8)	0,0166(7)	0,0138(8)	0,000	0,000	0,0015(7)
N(1)	0,0120(7)	0,0133(8)	0,0176(10)	-0,0006(6)	0,000	0,000
N(2)	0,0159(10)	0,0193(11)	0,071(2)	0,0048(9)	0,000	0,000
N(3)	0,0246(15)	0,0100(12)	0,031(2)	0,000	0,000	0,000
N(4)	0,044(2)	0,0081(13)	0,037(2)	0,000	0,000	0,000
Cl(1)	0,0145(2)	0,0297(3)	0,0184(3)	0,000	0,000	-0,0035(2)

9.1.11 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

 $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ (12)

Tabelle 109. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
U(1)	0,458215(6)	0,2500	0,175776(18)	0,01026(3)
F(1)	0,56570(11)	0,2500	0,1729(3)	0,0155(5)
F(2)	0,37054(12)	0,2500	0,0245(3)	0,0215(6)
O(1)	0,45722(9)	0,0546(2)	0,1789(3)	0,0177(4)
N(1)	0,35829(17)	0,2500	0,3520(5)	0,0136(7)
H(1A)	0,361(2)	0,2500	0,466(7)	0,016
H(1B)	0,3381(18)	0,168(4)	0,342(4)	0,025(10)
N(2)	0,4903(2)	0,2500	-0,1164(5)	0,0166(8)
H(2A)	0,456(2)	0,2500	-0,175(7)	0,05(2)
H(2B)	0,5086(17)	0,192(4)	-0,151(4)	0,023(11)
N(3)	0,48978(19)	0,2500	0,4707(5)	0,0181(8)
H(3A)	0,4846(18)	0,182(4)	0,533(5)	0,023
H(3B)	0,534(2)	0,2500	0,500(6)	0,014(13)
U(2)	0,203092(6)	0,2500	-0,25214(2)	0,01101(4)
F(3)	0,21757(9)	0,0186(2)	-0,1798(2)	0,0232(4)
O(2)	0,28300(14)	0,2500	-0,3246(4)	0,0176(6)
O(3)	0,12298(14)	0,2500	-0,1818(4)	0,0201(7)
N(4)	0,23648(19)	0,2500	0,0442(5)	0,0187(8)
H(4A)	0,2231(19)	0,169(4)	0,099(5)	0,035(11)
H(4B)	0,280(3)	0,2500	0,073(7)	0,025(14)
N(5)	0,16916(13)	0,0888(3)	-0,4897(3)	0,0157(5)
H(5A)	0,1594(17)	0,009(4)	-0,457(4)	0,019(10)
H(5B)	0,2015(17)	0,060(5)	-0,554(5)	0,031(12)
H(5C)	0,1340(13)	0,109(5)	-0,534(5)	0,049(14)
N(6)	0,60384(16)	-0,0188(4)	0,3793(5)	0,0251(7)
H(6A)	0,621(2)	0,021(5)	0,473(7)	0,062(17)
H(6B)	0,6323(19)	-0,051(5)	0,346(6)	0,035(14)
H(6C)	0,5885(18)	0,059(5)	0,324(5)	0,027(11)

Tabelle 110. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
U(1)	0,00920(6)	0,01097(7)	0,01060(6)	0,000	0,00023(5)	0,000
F(1)	0,0090(10)	0,0199(13)	0,0176(13)	0,000	0,0019(10)	0,000
F(2)	0,0122(11)	0,0365(16)	0,0159(13)	0,000	-0,0035(10)	0,000
O(1)	0,0179(10)	0,0140(10)	0,0212(11)	0,0001(8)	0,0018(9)	-0,0007(9)
N(1)	0,0108(15)	0,0154(18)	0,0146(18)	0,000	0,0013(13)	0,000
N(2)	0,0184(19)	0,0150(19)	0,0163(19)	0,000	-0,0013(16)	0,000
N(3)	0,0149(17)	0,026(2)	0,0135(18)	0,000	-0,0027(14)	0,000
U(2)	0,00848(6)	0,01359(7)	0,01095(7)	0,000	-0,00028(5)	0,000
F(3)	0,0266(9)	0,0175(10)	0,0254(11)	-0,0046(8)	-0,0095(8)	0,0062(9)
O(2)	0,0127(12)	0,0247(18)	0,0154(16)	0,000	0,0008(12)	0,000
O(3)	0,0127(13)	0,0302(19)	0,0175(16)	0,000	-0,0016(12)	0,000
N(4)	0,0150(18)	0,028(2)	0,0135(18)	0,000	-0,0007(14)	0,000
N(5)	0,0155(12)	0,0163(13)	0,0153(13)	-0,0016(10)	-0,0023(10)	0,0016(11)
N(6)	0,0238(16)	0,0242(16)	0,0274(18)	0,0052(13)	-0,0004(13)	0,0071(14)

9.1.12 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

[UO₂(NH₃)₅]Br₂·NH₃ (14)

Tabelle 111. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Occ. (<1)
U(1)	0,5	0,140485(13)	0,25	0,00762(5)	
O(1)	0,5	0,1418(2)	0,0514(3)	0,0160(5)	
Br(1)	0,18591(3)	0,000	0,000	0,01680(7)	
N(1)	0,5	0,3795(4)	0,25	0,0166(8)	
N(2)	0,3170(3)	0,2172(3)	0,25	0,0237(7)	
H(2A)	0,2913(16)	0,218(4)	0,353(5)	0,036	0,5
H(2B)	0,276(2)	0,160(4)	0,189(5)	0,036	0,5
H(2C)	0,3138(6)	0,303(4)	0,208(5)	0,036	0,5
N(3)	0,6142(2)	-0,0507(3)	0,25	0,0132(4)	
H(3A)	0,578	-0,1208	0,2753	0,020	0,5
H(3B)	0,6647	-0,0391	0,3178	0,020	0,5
H(3C)	0,6412	-0,0613	0,1569	0,020	0,5
N(4)	0,5	-0,3083(4)	0,25	0,0221(9)	

Tabelle 112. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²) der Verbindung [UO₂(NH₃)₅]Br₂·NH₃, U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^2h^2U_{11} + b^2k^2U_{22} + c^2l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
U(1)	0,00890(8)	0,00640(6)	0,00755(7)	0,0000	0,0000	0,0000
O(1)	0,0246(13)	0,0141(9)	0,0094(9)	0,0000	0,0000	-0,0006(7)
Br(1)	0,01371(15)	0,02335(16)	0,01334(14)	0,0000	0,0000	0,00386(10)
N(1)	0,018(2)	0,0092(13)	0,023(2)	0,0000	0,0000	0,0000
N(2)	0,0147(13)	0,0158(12)	0,041(2)	0,0039(10)	0,0000	0,0000
N(3)	0,0122(11)	0,0124(10)	0,0149(11)	0,0005(8)	0,0000	0,0000
N(4)	0,034(3)	0,0070(14)	0,025(2)	0,0000	0,0000	0,0000

9.1.13 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

[UO₂(NH₃)₅]NO₃·NH₃ (15)

Tabelle 113. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
U(1)	0,114500(6)	0,228487(16)	0,801782(6)	0,00915(4)
O(1)	0,11836(14)	-0,0112(4)	0,79457(13)	0,0145(4)
O(2)	0,10581(16)	0,4689(4)	0,80631(15)	0,0179(5)
N(1)	0,26320(17)	0,2176(4)	0,86187(17)	0,0142(5)
H(1A)	0,291(4)	0,299(9)	0,863(3)	0,039(18)
H(1B)	0,292(3)	0,144(7)	0,849(3)	0,015(12)
H(1C)	0,263(4)	0,187(8)	0,9067(14)	0,035(16)
N(2)	0,0976(2)	0,2183(5)	0,93861(18)	0,0182(6)
H(2A)	0,114(3)	0,114(8)	0,960(3)	0,024(15)
H(2B)	0,049(3)	0,231(7)	0,964(3)	0,05(2)
H(2C)	0,137(4)	0,280(7)	0,961(3)	0,032(17)
N(3)	-0,0495(2)	0,2184(5)	0,8166(2)	0,0185(6)
H(3A)	-0,069(4)	0,316(5)	0,795(3)	0,038(18)
H(3B)	-0,067(4)	0,134(8)	0,794(3)	0,025(14)
H(3C)	-0,074(4)	0,187(9)	0,858(2)	0,045(19)
N(4)	0,0394(2)	0,2335(4)	0,67697(19)	0,0190(6)
H(4A)	0,0035	0,3255	0,6747	0,029
H(4B)	0,0094	0,1341	0,6709	0,029
H(4C)	0,0792	0,2428	0,6422	0,029
N(5)	0,2334(2)	0,2757(5)	0,71002(18)	0,0190(6)
H(5A)	0,2144	0,3469	0,6749	0,028
H(5B)	0,2487	0,1722	0,6909	0,028
H(5C)	0,2791	0,3246	0,7317	0,028
N(6)	-0,0713(3)	0,3024(7)	1,0070(2)	0,0324(9)
H(6A)	-0,109(4)	0,228(8)	1,014(4)	0,032(19)
H(6B)	-0,095(4)	0,378(9)	0,988(4)	0,040(18)
H(6C)	-0,055(5)	0,326(11)	1,0511(18)	0,06(2)
N(7)	0,2550(2)	0,0307(4)	0,55492(17)	0,0205(6)
O(3)	0,1861(2)	0,0339(5)	0,58718(17)	0,0320(7)
O(4)	0,25701(19)	0,0485(4)	0,48874(15)	0,0266(6)
O(5)	0,3230(2)	0,0086(5)	0,58817(17)	0,0311(7)

Tabelle 114. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2) der Verbindung $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_3$, U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
U(1)	0,00709(5)	0,00892(6)	0,01143(5)	0,00013(3)	-0,00105(3)	-0,00027(3)
O(1)	0,0137(10)	0,0141(12)	0,0156(11)	-0,0007(8)	-0,0016(8)	-0,0011(8)
O(2)	0,0176(11)	0,0097(11)	0,0265(14)	0,0021(8)	-0,0032(9)	-0,0018(9)
N(1)	0,0091(10)	0,0179(14)	0,0155(12)	0,0023(9)	-0,0013(8)	-0,0008(10)
N(2)	0,0143(11)	0,0254(16)	0,0151(12)	0,0011(11)	0,0010(10)	-0,0001(11)
N(3)	0,0111(11)	0,0220(16)	0,0223(14)	-0,0011(10)	-0,0003(10)	0,0004(12)
N(4)	0,0185(13)	0,0214(15)	0,0172(13)	-0,0024(11)	-0,0054(11)	0,0007(11)
N(5)	0,0169(13)	0,0228(16)	0,0172(13)	-0,0016(11)	0,0030(10)	-0,0014(11)
N(6)	0,0187(15)	0,048(3)	0,030(2)	0,0032(17)	0,0038(14)	0,0019(19)
N(7)	0,0262(16)	0,0194(15)	0,0159(13)	-0,0002(12)	-0,0030(11)	-0,0009(11)
O(3)	0,0274(14)	0,044(2)	0,0243(15)	0,0025(13)	0,0025(12)	-0,0073(14)
O(4)	0,0347(16)	0,0329(17)	0,0122(11)	0,0025(13)	-0,0013(11)	0,0020(11)
O(5)	0,0269(14)	0,0409(19)	0,0255(15)	-0,0051(13)	-0,0094(12)	0,0086(14)

9.1.14 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

[(UO₂(NH₃)₄)₂O]Cl₂ · 4 NH₃ (16)

Tabelle 115. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
U(1)	0,614763(19)	0,177627(13)	0,297589(12)	0,01033(4)
O(1)	0,7865(4)	0,1192(3)	0,2589(3)	0,0159(6)
O(2)	0,4535(4)	0,2476(3)	0,3388(3)	0,0158(6)
U(2)	0,400686(19)	-0,189255(13)	0,194019(12)	0,00925(4)
O(3)	0,3369(4)	-0,1800(3)	0,0490(3)	0,0156(6)
O(4)	0,4625(5)	-0,2112(3)	0,3325(3)	0,0164(6)
O(5)	0,4796(4)	-0,0008(3)	0,2675(3)	0,0067(5)
Cl(1)	0,23962(15)	-0,65990(10)	0,04264(10)	0,01634(18)
Cl(2)	0,91188(15)	0,65757(12)	0,31336(10)	0,0190(2)
N(1)	0,7247(7)	0,1432(4)	0,4927(4)	0,0195(8)
H(1A)	0,818(6)	0,185(7)	0,534(6)	0,05(3)
H(1B)	0,656(10)	0,142(7)	0,519(6)	0,03(2)
H(1C)	0,743(9)	0,078(7)	0,483(6)	0,021(17)
N(2)	0,8455(6)	0,3651(4)	0,4325(4)	0,0178(7)
H(2A)	0,828(10)	0,429(8)	0,460(7)	0,04(2)
H(2B)	0,912(10)	0,377(7)	0,405(6)	0,017(18)
H(2C)	0,922(11)	0,362(8)	0,509(8)	0,05(2)
N(3)	0,6602(6)	0,3382(4)	0,1936(4)	0,0184(7)
H(3A)	0,555(8)	0,350(6)	0,164(5)	0,012(14)
H(3B)	0,693(8)	0,308(6)	0,149(5)	0,015(16)
H(3C)	1,266(8)	-1,421(6)	-1,243(5)	0,016(15)
N(4)	0,4221(5)	0,1091(4)	0,0840(3)	0,0161(7)
H(4A)	0,3678	0,0302	0,0623	0,024
H(4B)	0,4885	0,1179	0,0402	0,024
H(4C)	0,3418	0,155	0,0742	0,024
N(5)	0,7145(5)	-0,1498(4)	0,2026(4)	0,0149(6)
H(5A)	0,718(9)	-0,206(7)	0,132(6)	0,026(18)
H(5B)	0,762(8)	-0,179(6)	0,253(5)	0,013(15)
H(5C)	0,747(9)	-0,079(7)	0,214(6)	0,03(2)
N(6)	0,5084(6)	-0,3841(4)	0,1238(4)	0,0168(7)
H(6A)	0,537(7)	-0,380(5)	0,069(5)	0,007(13)
H(6B)	0,591(9)	-0,390(6)	0,177(5)	0,019(17)
H(6C)	0,425(8)	-0,435(7)	0,106(7)	0,06(3)
N(7)	0,1439(6)	-0,3749(4)	0,1262(4)	0,0174(7)

H(7A)	0,161(8)	-0,454(6)	0,104(5)	0,016(15)
H(7B)	0,099(9)	-0,391(7)	0,172(6)	0,026(18)
H(7C)	0,087(10)	-0,379(7)	0,076(6)	0,015(18)
N(8)	0,1309(6)	-0,1212(5)	0,2176(5)	0,0237(9)
H(8A)	0,051(9)	-0,173(7)	0,190(6)	0,022(18)
H(8B)	0,153(8)	-0,083(6)	0,296(6)	0,016(16)
H(8C)	0,108(12)	-0,063(9)	0,190(7)	0,06(3)
N(9)	0,8204(9)	-0,1054(6)	0,5543(5)	0,0398(14)
N(10)	0,6090(7)	0,5593(5)	0,4337(5)	0,0318(11)
N(11)	1,1054(7)	0,4089(5)	0,3037(5)	0,0315(11)
N(12)	1,0518(8)	0,0961(6)	0,1332(5)	0,0352(12)

Tabelle 116. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2b^*c^*kIU_{23} + 2a^*b^*hIU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
U(1)	0,01084(7)	0,00859(6)	0,01122(7)	0,00133(5)	0,00446(5)	0,00215(5)
O(1)	0,0121(14)	0,0182(15)	0,0186(15)	0,0027(12)	0,0074(12)	0,0055(12)
O(2)	0,0151(15)	0,0129(13)	0,0184(15)	0,0025(12)	0,0067(12)	0,0022(12)
U(2)	0,00859(7)	0,00871(6)	0,01052(7)	0,00136(5)	0,00379(5)	0,00279(5)
O(3)	0,0155(15)	0,0175(14)	0,0127(13)	0,0027(12)	0,0034(12)	0,0049(12)
O(4)	0,0176(16)	0,0183(15)	0,0132(13)	0,0035(13)	0,0041(12)	0,0062(12)
O(5)	0,0072(13)	0,0011(10)	0,0087(12)	-0,0031(10)	0,0022(11)	-0,0009(9)
Cl(1)	0,0162(5)	0,0128(4)	0,0204(5)	0,0029(4)	0,0068(4)	0,0051(4)
Cl(2)	0,0159(5)	0,0230(5)	0,0179(5)	0,0039(4)	0,0038(4)	0,0086(4)
N(1)	0,024(2)	0,0199(19)	0,0159(18)	0,0043(17)	0,0083(17)	0,0072(15)
N(2)	0,020(2)	0,0132(16)	0,0144(17)	-0,0021(15)	0,0006(15)	0,0027(14)
N(3)	0,0181(19)	0,0164(17)	0,0149(17)	-0,0016(15)	0,0005(15)	0,0038(14)
N(4)	0,0182(18)	0,0143(16)	0,0137(15)	0,0015(14)	0,0041(14)	0,0035(13)
N(5)	0,0063(15)	0,0140(16)	0,0197(17)	-0,0002(12)	0,0016(13)	0,0017(14)
N(6)	0,0123(17)	0,0125(15)	0,0238(19)	-0,0006(14)	0,0062(15)	0,0045(15)
N(7)	0,0108(17)	0,0138(16)	0,023(2)	-0,0011(14)	0,0035(16)	0,0033(15)
N(8)	0,0139(19)	0,020(2)	0,040(3)	0,0040(16)	0,014(2)	0,009(2)
N(9)	0,047(4)	0,030(3)	0,034(3)	0,004(3)	0,010(3)	0,002(2)
N(10)	0,039(3)	0,025(2)	0,043(3)	0,010(2)	0,025(3)	0,014(2)
N(11)	0,032(3)	0,033(3)	0,033(3)	0,006(2)	0,016(2)	0,012(2)
N(12)	0,037(3)	0,041(3)	0,046(3)	0,019(2)	0,028(3)	0,021(3)

9.1.15 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

[U₄O₁₀(NH₃)₁₂]Br₂ · 6 NH₃ (17)

Tabelle 117. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
U(1)	0,02270(2)	0,184122(17)	0,297801(13)	0,01156(4)
O(1)	0,0915(5)	0,1153(4)	0,2204(3)	0,0188(8)
O(2)	-0,0604(5)	0,2413(4)	0,3721(3)	0,0214(9)
U(2)	0,14428(2)	0,466532(17)	0,169995(12)	0,01170(4)
O(3)	-0,0231(5)	0,3974(4)	0,0838(3)	0,0193(9)
O(4)	0,3078(5)	0,5359(4)	0,2574(3)	0,0227(9)
U(3)	0,33645(2)	0,433600(17)	0,384222(12)	0,01018(4)
O(5)	0,4348(4)	0,3692(4)	0,3272(3)	0,0151(8)
O(6)	0,2420(4)	0,5017(4)	0,4407(3)	0,0143(7)
U(4)	0,35898(2)	0,256951(17)	0,54888(12)	0,01092(4)
O(7)	0,2622(4)	0,1164(3)	0,5570(3)	0,0155(8)
O(8)	0,4561(5)	0,3993(4)	0,5399(3)	0,0212(9)
Br(1)	0,43399(7)	0,83905(6)	0,12222(5)	0,02550(13)
Br(2)	-0,05623(7)	-0,22094(6)	0,24749(5)	0,02452(13)
O(9)	0,1283(4)	0,3475(3)	0,2675(2)	0,0116(7)
O(10)	0,2281(4)	0,2592(3)	0,4115(2)	0,0112(7)
N(1)	0,0214(5)	0,0296(5)	0,3935(3)	0,0197(10)
H(1A)	0,0087	-0,0356	0,3561	0,030
H(1B)	-0,0485	0,0205	0,42	0,030
H(1C)	0,1036	0,049	0,4384	0,030
N(2)	-0,1992(6)	0,0047(6)	0,2376(5)	0,0359(16)
H(2A)	-0,2576	0,014	0,1861	0,054
H(2B)	-0,2426	-0,0055	0,2823	0,054
H(2C)	-0,1738	-0,0562	0,2235	0,054
N(3)	-0,1642(6)	0,2020(5)	0,1609(3)	0,0221(11)
H(3A)	-0,1313	0,2673	0,1417	0,033
H(3B)	-0,2404	0,2017	0,1788	0,033
H(3C)	-0,1870	0,1434	0,1137	0,033
N(4)	0,0227(6)	0,5339(5)	0,2826(4)	0,0200(10)
H(4A)	0,0788	0,5488	0,3416	0,030
H(4B)	-0,0580	0,4794	0,2774	0,030
H(4C)	0,0047	0,597	0,2684	0,030
N(5)	0,1188(5)	0,6549(4)	0,1293(3)	0,0164(9)
H(5A)	0,0796	0,6841	0,1686	0,025

H(5B)	0,0642	0,6428	0,0702	0,025
H(5C)	0,2036	0,7039	0,135	0,025
N(6)	0,2588(6)	0,5298(5)	0,0414(3)	0,0209(10)
H(6A)	0,3283	0,596	0,0649	0,031
H(6B)	0,1941	0,5383	-0,0070	0,031
H(6C)	0,2936	0,4769	0,0217	0,031
N(7)	0,2266(6)	0,3076(5)	0,1112(4)	0,0212(11)
H(7A)	0,2829	0,3327	0,0759	0,032
H(7B)	0,1521	0,249	0,0767	0,032
H(7C)	0,2739	0,2851	0,1602	0,032
N(8)	0,4655(5)	0,1769(5)	0,4341(3)	0,0170(9)
H(8A)	0,5497	0,1739	0,4651	0,026
H(8B)	0,4755	0,2216	0,3915	0,026
H(8C)	0,409	0,1068	0,4049	0,026
N(9)	0,5811(6)	0,2243(5)	0,6419(3)	0,0195(10)
H(9A)	0,5604	0,1793	0,6826	0,029
H(9B)	0,6444	0,2912	0,6733	0,029
H(9C)	0,6166	0,1911	0,6024	0,029
N(10)	0,4006(6)	0,3105(5)	0,7242(3)	0,0213(11)
H(10A)	0,3195	0,3094	0,7355	0,032
H(10B)	0,4632	0,3804	0,7456	0,032
H(10C)	0,4338	0,2606	0,7533	0,032
N(11)	0,1644(6)	0,3304(5)	0,5753(3)	0,0199(10)
H(11A)	0,099	0,3195	0,5204	0,030
H(11B)	0,2004	0,4048	0,6001	0,030
H(11C)	0,1252	0,2929	0,6148	0,030
N(12)	0,2404(6)	0,5993(6)	0,6363(4)	0,0266(12)
N(13)	0,2850(7)	-0,0253(5)	0,2767(4)	0,0305(13)
N(14)	-0,2331(7)	0,1491(6)	0,5165(5)	0,0314(14)
N(15)	0,3653(7)	0,3380(6)	-0,0534(4)	0,0349(15)
N(16)	-0,3008(7)	-0,0298(6)	0,0151(4)	0,0357(15)
N(17)	0,4164(9)	0,5518(6)	0,8405(5)	0,050(2)
N(18)	-0,4479(8)	0,1581(7)	0,2073(6)	0,049(2)
N(19)	-0,0077(9)	0,1136(7)	-0,0439(5)	0,050(2)

Tabelle 118. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
U(1)	0,01014(9)	0,01203(9)	0,01100(7)	0,00273(7)	0,00133(6)	0,00235(6)
O(1)	0,023(2)	0,021(2)	0,0145(17)	0,0098(18)	0,0052(16)	0,0043(15)
O(2)	0,016(2)	0,030(3)	0,0207(19)	0,0082(18)	0,0077(16)	0,0058(18)
U(2)	0,01180(9)	0,01372(9)	0,00824(7)	0,00348(7)	0,00088(6)	0,00312(6)
O(3)	0,018(2)	0,022(2)	0,0130(17)	0,0036(17)	-0,0022(15)	0,0064(15)
O(4)	0,024(2)	0,026(2)	0,0181(19)	0,0085(19)	0,0048(17)	0,0075(17)
U(3)	0,00989(9)	0,01227(8)	0,00723(7)	0,00273(6)	0,00125(6)	0,00240(6)
O(5)	0,0147(19)	0,020(2)	0,0136(16)	0,0086(16)	0,0047(14)	0,0074(15)
O(6)	0,017(2)	0,0179(19)	0,0133(16)	0,0146(16)	0,0025(14)	0,0070(14)
U(4)	0,01134(9)	0,01232(8)	0,00816(7)	0,00307(7)	0,00162(6)	0,00296(6)
O(7)	0,022(2)	0,0074(16)	0,0122(16)	-0,0010(15)	0,0033(14)	-0,0012(13)
O(8)	0,028(2)	0,017(2)	0,0120(16)	0,0033(18)	0,0009(16)	-0,0046(15)
Br(1)	0,0237(3)	0,0241(3)	0,0300(3)	0,0068(3)	0,0095(3)	0,0094(3)
Br(2)	0,0296(3)	0,0236(3)	0,0270(3)	0,0110(3)	0,0158(3)	0,0081(2)
O(9)	0,0146(18)	0,0078(16)	0,0084(14)	0,0012(14)	0,0004(13)	-0,0017(12)
O(10)	0,0070(16)	0,0151(18)	0,0093(14)	0,0040(14)	-0,0016(12)	0,0010(13)
N(1)	0,018(2)	0,020(2)	0,0128(19)	-0,0031(19)	0,0006(17)	0,0034(17)
N(2)	0,024(3)	0,025(3)	0,045(4)	0,005(3)	-0,013(3)	0,013(3)
N(3)	0,023(3)	0,019(3)	0,017(2)	0,003(2)	-0,0011(19)	0,0051(19)
N(4)	0,022(3)	0,023(3)	0,024(2)	0,012(2)	0,013(2)	0,009(2)
N(5)	0,018(2)	0,022(2)	0,015(2)	0,012(2)	0,0064(17)	0,0096(18)
N(6)	0,021(3)	0,031(3)	0,016(2)	0,013(2)	0,0068(19)	0,009(2)
N(7)	0,032(3)	0,017(2)	0,020(2)	0,012(2)	0,011(2)	0,0092(19)
N(8)	0,016(2)	0,024(3)	0,015(2)	0,015(2)	0,0028(17)	0,0046(18)
N(9)	0,022(3)	0,018(2)	0,017(2)	0,009(2)	0,0010(19)	0,0015(18)
N(10)	0,020(3)	0,029(3)	0,015(2)	0,007(2)	0,0073(18)	0,0019(19)
N(11)	0,021(3)	0,026(3)	0,015(2)	0,010(2)	0,0077(18)	0,0036(19)
N(12)	0,022(3)	0,030(3)	0,032(3)	0,015(2)	0,007(2)	0,009(2)
N(13)	0,027(3)	0,024(3)	0,034(3)	0,006(2)	0,003(2)	0,001(2)
N(14)	0,030(3)	0,038(4)	0,037(3)	0,020(3)	0,017(3)	0,012(3)
N(15)	0,039(4)	0,050(4)	0,017(2)	0,011(3)	0,015(2)	0,003(2)
N(16)	0,038(4)	0,030(3)	0,030(3)	0,005(3)	0,002(3)	0,003(3)
N(17)	0,065(5)	0,029(4)	0,043(4)	0,003(4)	0,005(4)	0,009(3)
N(18)	0,037(4)	0,047(5)	0,051(4)	-0,003(3)	0,018(3)	-0,008(4)
N(19)	0,062(5)	0,043(4)	0,025(3)	-0,008(4)	0,006(3)	0,009(3)
O(9)	0,0146(18)	0,0078(16)	0,0084(14)	0,0012(14)	0,0004(13)	-0,0017(12)

9.1.16 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

[U₈O₂₀(NH₃)₂₂]Br₄ · 16 NH₃ (18)**Tabelle 119.** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
U(1)	0,12141(2)	0,06574(2)	0,077632(12)	0,01487(5)
O(1)	-0,0347(5)	0,1621(4)	0,0994(3)	0,0230(10)
O(2)	0,2811(5)	-0,0305(4)	0,0641(2)	0,0191(9)
U(2)	0,19605(3)	0,22164(2)	-0,088004(13)	0,01886(6)
O(3)	0,2544(6)	0,2203(5)	0,0165(3)	0,0325(12)
O(4)	0,1366(5)	0,2199(5)	-0,1898(3)	0,0322(12)
Br(1)	0,49060(8)	-0,05690(6)	0,28979(4)	0,02673(15)
N(1)	0,3022(6)	0,1687(5)	0,1810(3)	0,0199(11)
H(1A)	0,3671	0,1163	0,2053	0,030
H(1B)	0,2424	0,2029	0,2152	0,030
H(1C)	0,3604	0,223	0,1588	0,030
N(2)	0,0969(6)	-0,0212(6)	0,2111(3)	0,0276(13)
H(2A)	0,0315	-0,0830	0,2073	0,041
H(2B)	0,0573	0,0326	0,2419	0,041
H(2C)	0,1932	-0,0438	0,231	0,041
N(3)	0,3592(6)	0,0392(5)	-0,1073(3)	0,0254(13)
H(3A)	0,37	0,0287	-0,1578	0,038
H(3B)	0,3097	-0,0228	-0,0885	0,038
H(3C)	0,4557	0,0471	-0,0824	0,038
N(4)	0,4790(6)	0,2758(6)	-0,1213(4)	0,0316(14)
H(4A)	0,5175	0,2194	-0,1504	0,047
H(4B)	0,5418	0,2835	-0,0776	0,047
H(4C)	0,4764	0,3434	-0,1473	0,047
N(5)	0,2177(7)	0,4462(5)	-0,0847(4)	0,0343(15)
H(5A)	0,2745	0,4705	-0,1234	0,052
H(5B)	0,2663	0,4688	-0,0395	0,052
H(5C)	0,12	0,4775	-0,0901	0,052
N(6)	-0,0808(7)	0,3040(6)	-0,0729(4)	0,0403(17)
H(6A)	-0,1496	0,2737	-0,1093	0,060
H(6B)	-0,0786	0,3819	-0,0778	0,060
H(6C)	-0,1116	0,2854	-0,0261	0,060
O(5)	-0,0523(5)	-0,0737(4)	0,0501(2)	0,0186(9)
N(7)	0,1001(8)	0,4183(6)	0,1199(4)	0,0429(17)
N(8)	0,6243(7)	0,2676(6)	0,0470(4)	0,0387(16)
N(9)	-0,2336(9)	0,1853(7)	0,2548(4)	0,053(2)

Tabelle 120. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
U(1)	0,01051(8)	0,02161(12)	0,01282(10)	-0,00149(9)	0,00310(7)	0,00105(9)
O(1)	0,017(2)	0,029(3)	0,023(2)	0,0035(19)	0,0025(17)	0,002(2)
O(2)	0,0133(19)	0,027(3)	0,018(2)	-0,0003(17)	0,0039(16)	-0,0051(19)
U(2)	0,01477(10)	0,02444(13)	0,01812(11)	-0,00138(9)	0,00631(8)	0,00357(10)
O(3)	0,030(3)	0,035(3)	0,034(3)	-0,005(2)	0,009(2)	0,001(2)
O(4)	0,023(2)	0,050(3)	0,023(2)	-0,007(2)	-0,0006(19)	0,015(2)
Br(1)	0,0265(3)	0,0265(4)	0,0281(3)	0,0075(3)	0,0080(3)	0,0020(3)
N(1)	0,019(2)	0,019(3)	0,021(3)	0,000(2)	0,002(2)	-0,003(2)
N(2)	0,022(3)	0,038(4)	0,023(3)	-0,007(3)	0,004(2)	0,006(3)
N(3)	0,023(3)	0,028(3)	0,026(3)	0,001(2)	0,006(2)	-0,004(2)
N(4)	0,021(3)	0,038(4)	0,037(3)	-0,003(3)	0,012(2)	0,009(3)
N(5)	0,036(3)	0,032(4)	0,038(4)	0,000(3)	0,017(3)	0,007(3)
N(6)	0,023(3)	0,046(4)	0,054(4)	0,003(3)	0,016(3)	0,011(3)
O(5)	0,0160(19)	0,022(2)	0,018(2)	-0,0079(18)	0,0001(16)	0,0035(19)
N(7)	0,045(4)	0,039(4)	0,044(4)	0,012(3)	0,001(3)	0,000(3)
N(8)	0,028(3)	0,050(4)	0,038(4)	-0,002(3)	0,001(3)	0,009(3)
N(9)	0,057(5)	0,074(6)	0,027(4)	-0,031(4)	0,001(3)	-0,002(4)

9.1.17 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

 $[\text{U}(\text{NH}_3)_8(\text{OC}_3\text{H}_7)]\text{Cl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ (19)

Tabelle 121. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
U(1)	0,769015(13)	0,720246(10)	0,743942(8)	0,01025(3)
Cl(1)	0,68405(10)	0,56551(8)	1,12075(6)	0,01975(14)
Cl(2)	1,12672(9)	0,93368(8)	0,83640(6)	0,01952(14)
Cl(3)	0,59829(10)	1,20407(8)	0,52485(6)	0,01888(14)
N(1)	1,0901(3)	0,7313(3)	0,7099(2)	0,0164(5)
H(1A)	11,212	0,7498	0,6453	0,025
H(1B)	11,579	0,6528	0,7418	0,025
H(1C)	10,986	0,795	0,7311	0,025
N(2)	0,7723(3)	0,9579(3)	0,7296(2)	0,0155(5)
H(2A)	0,790(6)	1,006(5)	0,660(4)	0,032(13)
H(2B)	0,688(6)	0,999(5)	0,751(3)	0,022(11)
H(2C)	0,862(6)	0,961(5)	0,757(4)	0,028(12)
N(3)	0,9770(4)	0,4968(3)	0,7283(3)	0,0189(5)
H(3A)	0,918(6)	0,456(5)	0,718(4)	0,029(13)
H(3B)	1,019(7)	0,456(6)	0,780(4)	0,042(16)
H(3C)	1,043(6)	0,512(5)	0,682(4)	0,028(13)
N(4)	0,9250(3)	0,6714(3)	0,9021(2)	0,0192(5)
H(4A)	10,167	0,6012	0,9057	0,029
H(4B)	0,8539	0,654	0,9562	0,029
H(4C)	0,9566	0,7426	0,8975	0,029
N(5)	0,5504(3)	0,7945(3)	0,88807(19)	0,0160(5)
H(5A)	0,5718	0,8628	0,8973	0,024
H(5B)	0,5622	0,7262	0,9437	0,024
H(5C)	0,4442	0,8195	0,8714	0,024
N(6)	0,7013(3)	0,5084(3)	0,89277(18)	0,0155(5)
H(6A)	0,5983	0,5037	0,8886	0,023
H(6B)	0,7039	0,5188	0,9507	0,023
H(6C)	0,7794	0,4334	0,8878	0,023
N(7)	0,5814(4)	0,6092(3)	0,6961(2)	0,0181(5)
H(7A)	0,649(6)	0,524(5)	0,696(3)	0,020(11)
H(7C)	0,563(6)	0,650(5)	0,646(4)	0,024(13)
H(7B)	0,495(6)	0,599(5)	0,737(4)	0,028(12)
N(8)	0,4902(3)	0,8992(3)	0,6681(2)	0,0177(5)
H(8A)	0,525(6)	0,979(5)	0,640(4)	0,034(13)

H(8B)	0,466(6)	0,885(5)	0,619(4)	0,025(12)
H(8C)	0,393(6)	0,912(5)	0,708(4)	0,030(13)
N(9)	0,6764(4)	1,5096(3)	0,3970(2)	0,0238(6)
N(10)	0,7331(5)	1,3042(4)	0,7195(3)	0,0328(7)
N(11)	0,4006(4)	1,1513(3)	0,7751(3)	0,0270(7)
H(11A)	0,364(6)	1,222(5)	0,795(3)	0,020(11)
H(11B)	0,326(6)	1,121(5)	0,784(4)	0,026(12)
H(11C)	0,423(8)	1,181(7)	0,709(5)	0,058(19)
N(12)	0,6937(5)	0,9924(4)	0,9502(3)	0,0285(7)
H(12A)	0,709(9)	1,004(7)	0,997(5)	0,06(2)
H(12B)	0,803(7)	0,997(5)	0,928(4)	0,038(14)
H(12C)	0,628(8)	1,052(7)	0,921(4)	0,050(18)
N(13)	1,0219(5)	0,7735(4)	1,0850(3)	0,0291(7)
H(13A)	1,000(6)	0,826(5)	1,114(4)	0,030(13)
H(13B)	0,937(8)	0,757(6)	1,083(4)	0,043(16)
H(13C)	1,070(8)	0,825(7)	1,015(5)	0,057(18)
O(1)	0,8184(3)	0,7740(2)	0,59370(17)	0,0157(4)
C(1)	0,9188(4)	0,9124(4)	0,4400(2)	0,0206(6)
H(C1A)	0,8633	0,9893	0,4623	0,031
H(C1B)	0,9174	0,938	0,3696	0,031
H(C1C)	10,347	0,8771	0,4568	0,031
C(2)	0,8260(4)	0,8072(3)	0,4891(2)	0,0129(5)
H(C2A)	0,715(5)	0,837(4)	0,473(3)	0,005(8)
C(3)	0,9107(6)	0,6805(4)	0,4600(3)	0,0281(8)
H(C3A)	10,276	0,6469	0,475	0,042
H(C3B)	0,9062	0,7002	0,3904	0,042
H(C3C)	0,852	0,6144	0,4961	0,042

Tabelle 122. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
U(1)	0,00978(4)	0,01050(4)	0,01005(5)	-0,00339(3)	-0,00010(3)	-0,00257(3)
Cl(1)	0,0193(3)	0,0240(3)	0,0135(3)	-0,0065(3)	-0,0006(3)	-0,0028(3)
Cl(2)	0,0172(3)	0,0253(4)	0,0188(4)	-0,0092(3)	0,0010(3)	-0,0085(3)
Cl(3)	0,0186(3)	0,0180(3)	0,0186(4)	-0,0053(3)	-0,0035(3)	-0,0028(3)
N(1)	0,0155(10)	0,0160(11)	0,0164(13)	-0,0041(9)	-0,0011(9)	-0,0039(10)
N(2)	0,0139(10)	0,0178(11)	0,0172(13)	-0,0072(9)	0,0015(9)	-0,0070(10)
N(3)	0,0197(12)	0,0167(12)	0,0184(14)	-0,0052(10)	0,0020(11)	-0,0049(11)
N(4)	0,0169(11)	0,0220(13)	0,0192(14)	-0,0076(10)	-0,0004(10)	-0,0056(11)
N(5)	0,0171(11)	0,0163(11)	0,0100(11)	-0,0017(9)	-0,0004(9)	-0,0017(9)
N(6)	0,0215(11)	0,0207(12)	0,0030(10)	-0,0111(10)	0,0020(9)	0,0012(9)
N(7)	0,0192(12)	0,0185(12)	0,0160(14)	-0,0101(10)	-0,0018(11)	0,0001(11)
N(8)	0,0150(11)	0,0199(12)	0,0179(14)	-0,0039(9)	-0,0014(10)	-0,0064(11)
N(9)	0,0202(12)	0,0246(14)	0,0282(16)	-0,0107(11)	0,0050(11)	-0,0097(12)
N(10)	0,0386(18)	0,0256(16)	0,0352(19)	-0,0152(14)	-0,0044(15)	-0,0043(14)
N(11)	0,0221(14)	0,0215(14)	0,034(2)	-0,0040(11)	0,0006(13)	-0,0081(14)
N(12)	0,0243(15)	0,0329(18)	0,0290(19)	-0,0056(13)	-0,0008(14)	-0,0135(15)
N(13)	0,0335(17)	0,0238(15)	0,0265(18)	-0,0040(13)	-0,0052(14)	-0,0059(14)
O(1)	0,0148(9)	0,0192(10)	0,0144(10)	-0,0081(8)	0,0031(8)	-0,0061(8)
C(1)	0,0251(15)	0,0255(15)	0,0088(13)	-0,0120(13)	-0,0005(11)	0,0017(12)
C(2)	0,0165(11)	0,0211(13)	0,0021(11)	-0,0087(10)	-0,0002(9)	-0,0019(10)
C(3)	0,048(2)	0,0312(19)	0,0091(14)	-0,0139(17)	0,0030(14)	-0,0115(14)

9.1.18 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

[UF(NH₃)₈]Cl₃ · 3,5 NH₃ (20)

Tabelle 123. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
U(1)	0,178320(3)	0,080200(4)	0,210560(5)	0,01064(2)
F(1)	0,17964(6)	0,03317(8)	0,37274(9)	0,0185(2)
N(1)	0,09947(9)	0,18690(12)	0,26121(15)	0,0171(3)
H(1A)	0,0881(12)	0,1655(17)	0,3138(18)	0,027(7)
H(1B)	0,1149(12)	0,2423(18)	0,276(2)	0,022(6)
H(1C)	0,0685(10)	0,2008(17)	0,2035(17)	0,022(7)
N(2)	0,25174(9)	0,19411(12)	0,34531(15)	0,0164(3)
H(2A)	0,2667(12)	0,1698(17)	0,4116(16)	0,027(7)
H(2B)	0,2301(12)	0,2354(15)	0,352(2)	0,030(7)
H(2C)	0,2760(12)	0,2123(17)	0,315(2)	0,015(6)
N(3)	0,17423(8)	0,23905(11)	0,11264(14)	0,0167(3)
H(3A)	0,144	0,2741	0,1285	0,025
H(3B)	0,1643	0,2315	0,0363	0,025
H(3C)	0,2129	0,2665	0,1393	0,025
N(4)	0,25169(8)	0,08854(11)	0,08023(14)	0,0164(3)
H(4A)	0,2805	0,1341	0,1042	0,025
H(4B)	0,2275	0,0994	0,0076	0,025
H(4C)	0,2727	0,0351	0,0835	0,025
N(5)	0,10284(8)	0,07907(13)	0,00233(15)	0,0161(3)
H(5A)	0,0699(10)	0,1081(17)	-0,003(2)	0,031(8)
H(5B)	0,0959(12)	0,0271(19)	-0,014(2)	0,021(7)
H(5C)	0,1223(13)	0,1002(18)	-0,046(2)	0,027(7)
N(6)	0,28936(9)	0,00917(14)	0,30812(18)	0,0197(3)
H(6A)	0,3184(12)	0,0420(19)	0,322(2)	0,016(6)
H(6B)	0,2874(14)	-0,016(2)	0,361(3)	0,037(9)
H(6C)	0,2986(15)	-0,029(2)	0,270(3)	0,042(9)
N(7)	0,18199(8)	-0,08023(11)	0,13479(15)	0,0170(3)
H(7A)	0,1823	-0,1211	0,1899	0,026
H(7B)	0,2179	-0,0869	0,1137	0,026
H(7C)	0,1471	-0,0897	0,0738	0,026
N(8)	0,07195(8)	-0,00275(12)	0,19062(15)	0,0201(3)
H(8A)	0,0708	-0,0207	0,2602	0,030
H(8B)	0,0689	-0,0521	0,1452	0,030
H(8C)	0,0388	0,0354	0,1594	0,030

Cl(1)	0,32906(2)	0,11795(3)	0,61174(4)	0,01884(9)
Cl(2)	0,33150(2)	0,28622(3)	0,16026(4)	0,01953(9)
Cl(3)	0,03664(2)	0,14368(4)	0,46420(4)	0,02068(9)
N(9)	0,09444(10)	0,36738(16)	0,6111(2)	0,0359(5)
N(10)	-0,06106(16)	0,4316(2)	0,6315(3)	0,0589(8)
N(11)	0,000	0,1880(2)	0,75	0,0481(9)
N(12)	-0,05447(16)	0,3716(2)	0,3851(3)	0,0713(10)

Tabelle 124. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
U(1)	0,01168(3)	0,01093(3)	0,00976(3)	-0,00058(3)	0,00393(2)	0,00021(2)
F(1)	0,0209(6)	0,0218(6)	0,0137(5)	-0,0007(5)	0,0064(4)	0,0046(4)
N(1)	0,0174(8)	0,0179(8)	0,0171(8)	-0,0002(6)	0,0067(7)	0,0002(6)
N(2)	0,0182(8)	0,0149(7)	0,0164(8)	-0,0013(6)	0,0057(7)	-0,0004(6)
N(3)	0,0203(8)	0,0161(7)	0,0151(7)	0,0004(6)	0,0074(6)	0,0008(6)
N(4)	0,0158(7)	0,0162(8)	0,0184(8)	0,0009(6)	0,0069(6)	0,0019(6)
N(5)	0,0145(7)	0,0194(7)	0,0146(7)	-0,0014(7)	0,0047(6)	0,0005(7)
N(6)	0,0185(8)	0,0224(9)	0,0178(9)	0,0021(7)	0,0050(7)	-0,0002(7)
N(7)	0,0155(7)	0,0152(7)	0,0198(8)	-0,0003(6)	0,0045(6)	0,0004(6)
N(8)	0,0205(8)	0,0225(8)	0,0178(8)	-0,0048(7)	0,0067(7)	0,0008(7)
Cl(1)	0,0185(2)	0,0168(2)	0,0214(2)	-0,00135(16)	0,00636(17)	0,00149(17)
Cl(2)	0,0223(2)	0,0216(2)	0,0160(2)	-0,00524(17)	0,00768(18)	0,00022(17)
Cl(3)	0,0158(2)	0,0262(2)	0,0202(2)	-0,00015(17)	0,00580(18)	0,00602(18)
N(9)	0,0222(10)	0,0390(12)	0,0439(13)	-0,0031(9)	0,0062(9)	-0,0060(10)
N(10)	0,0618(19)	0,0585(19)	0,0606(19)	0,0266(14)	0,0251(15)	0,0072(14)
N(11)	0,0318(17)	0,0269(16)	0,085(3)	0,000	0,0162(18)	0,000
N(12)	0,075(2)	0,0555(19)	0,0567(19)	0,0149(16)	-0,0193(16)	-0,0286(15)

9.1.19 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

Cs[$\text{UO}_2\text{F}_3(\text{NH}_3)_2$] (21)

Tabelle 125. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
U(1)	0,155315(11)	0,25	0,396173(17)	0,00790(4)
Cs(1)	-0,01128(2)	0,25	-0,10953(3)	0,01300(5)
O(1)	0,0156(3)	0,25	0,4885(4)	0,0139(5)
O(2)	0,2967(3)	0,25	0,3128(4)	0,0134(5)
F(1)	0,09718(16)	0,0848(2)	0,1869(2)	0,0142(3)
F(2)	0,2228(2)	0,25	0,6665(3)	0,0142(4)
N(1)	0,1986(2)	-0,0386(3)	0,4744(4)	0,0151(4)
H(1A)	0,259(5)	-0,053(6)	0,524(7)	0,034(14)
H(1B)	0,218(5)	-0,086(7)	0,379(7)	0,033(15)
H(1C)	0,145(4)	-0,065(9)	0,534(9)	0,07(2)

Tabelle 126. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
U(1)	0,00879(6)	0,00759(6)	0,00733(6)	0,000	-0,00041(4)	0,000
Cs(1)	0,01436(10)	0,01363(10)	0,01102(11)	0,000	-0,00160(8)	0,000
O(1)	0,0130(12)	0,0168(13)	0,0120(12)	0,000	0,0021(10)	0,000
O(2)	0,0128(11)	0,0148(11)	0,0126(12)	0,000	0,0007(10)	0,000
F(1)	0,0193(8)	0,0117(7)	0,0117(8)	0,0004(6)	-0,0032(6)	-0,0013(6)
F(2)	0,0185(12)	0,0158(11)	0,0084(10)	0,000	-0,0032(9)	0,000
N(1)	0,0182(11)	0,0117(9)	0,0155(11)	-0,0005(8)	-0,0035(9)	0,0001(8)

9.1.20 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

Cs₂[Th(NO₃)₆] (22)

Tabelle 127. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Th(1)	0,0000	0,5000	0,0000	0,00841(3)
Cs(1)	0,34827(2)	1,25443(3)	0,337697(12)	0,01352(4)
N(1)	0,2073(4)	0,7544(4)	0,17622(17)	0,0131(4)
O(1)	0,2995(3)	0,8680(4)	0,24064(17)	0,0209(5)
O(2)	0,2851(3)	0,6068(3)	0,16636(15)	0,0138(4)
O(3)	0,0296(3)	0,7724(3)	0,11416(15)	0,0151(4)
N(2)	0,3383(3)	0,2500(4)	0,06501(18)	0,0132(4)
O(4)	0,4570(3)	0,1358(4)	0,07556(18)	0,0216(5)
O(5)	0,3172(3)	0,4028(3)	0,01760(16)	0,0152(4)
O(6)	0,2249(3)	0,2274(3)	0,09779(16)	0,0151(4)
N(3)	-0,1193(3)	0,2394(4)	0,10851(18)	0,0119(4)
O(7)	-0,1394(3)	0,1225(3)	0,15830(16)	0,0174(4)
O(8)	-0,1830(3)	0,2212(3)	0,01536(15)	0,0146(4)
O(9)	-0,0265(3)	0,3910(3)	0,14759(15)	0,0139(4)

Tabelle 128. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U ist definiert als U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Th(1)	0,00943(5)	0,00874(7)	0,00772(5)	0,00017(5)	0,00486(4)	-0,00012(5)
Cs(1)	0,01532(8)	0,01297(9)	0,01191(7)	0,00162(6)	0,00667(6)	-0,00070(6)
N(1)	0,0167(10)	0,0129(12)	0,0101(9)	-0,0014(9)	0,0071(8)	-0,0003(8)
O(1)	0,0273(12)	0,0148(12)	0,0158(10)	-0,0061(9)	0,0076(9)	-0,0058(8)
O(2)	0,0136(9)	0,0135(11)	0,0143(9)	0,0002(7)	0,0070(8)	-0,0007(7)
O(3)	0,0145(9)	0,0172(12)	0,0119(9)	0,0006(8)	0,0055(7)	-0,0025(8)
N(2)	0,0119(10)	0,0151(13)	0,0116(9)	0,0032(9)	0,0051(8)	-0,0006(9)
O(4)	0,0168(10)	0,0203(13)	0,0247(11)	0,0088(9)	0,0086(9)	-0,0010(9)
O(5)	0,0156(9)	0,0164(12)	0,0151(9)	0,0021(8)	0,0089(8)	0,0023(8)
O(6)	0,0157(9)	0,0154(12)	0,0165(9)	0,0014(7)	0,0098(8)	0,0021(8)
N(3)	0,0111(9)	0,0123(12)	0,0130(10)	0,0023(8)	0,0066(8)	0,0032(8)
O(7)	0,0226(11)	0,0143(12)	0,0200(10)	0,0010(8)	0,0142(9)	0,0063(8)
O(8)	0,0159(9)	0,0177(12)	0,0101(8)	-0,0033(8)	0,0065(7)	-0,0021(7)
O(9)	0,0177(9)	0,0143(11)	0,0116(9)	-0,0028(8)	0,0088(8)	-0,0015(7)

9.1.21 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

[Li(H₂O)₃]₃[Th(NO₃)₅]₃ · 16 H₂O (23)

Tabelle 129. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Th(1)	0,342947(8)	0,752912(13)	0,929866(8)	0,01041(3)
O(1)	0,46821(16)	0,7518(3)	0,99058(19)	0,0166(6)
O(2)	0,21999(16)	0,7507(3)	0,87088(18)	0,0153(6)
N(11)	0,3484(3)	0,6272(3)	1,0540(3)	0,0238(11)
O(3)	0,3557(3)	0,5858(3)	1,1089(2)	0,0362(12)
O(4)	0,29492(19)	0,6748(2)	1,0162(2)	0,0177(8)
O(5)	0,3941(2)	0,6265(3)	1,0311(2)	0,0198(8)
N(12)	0,3346(2)	0,8718(3)	1,0518(3)	0,0151(9)
O(6)	0,3287(2)	0,9142(3)	1,1008(2)	0,0260(9)
O(7)	0,38735(19)	0,8238(2)	1,0599(2)	0,0176(7)
O(8)	0,2873(2)	0,8718(2)	0,9881(2)	0,0183(8)
N(13)	0,3431(2)	0,9626(3)	0,8936(2)	0,0129(9)
O(9)	0,3405(2)	1,0482(2)	0,8806(2)	0,0183(8)
O(10)	0,39421(18)	0,9244(2)	0,9443(2)	0,0146(7)
O(11)	0,29430(18)	0,9060(2)	0,8568(2)	0,0138(7)
N(14)	0,3538(2)	0,7544(3)	0,7868(2)	0,0174(8)
O(12)	0,3592(2)	0,7516(3)	0,7310(2)	0,0254(8)
O(13)	0,39946(17)	0,7872(3)	0,8444(2)	0,0170(7)
O(14)	0,29990(18)	0,7250(2)	0,7930(2)	0,0175(7)
N(15)	0,3442(2)	0,5465(3)	0,8855(2)	0,0113(8)
O(15)	0,3447(2)	0,4616(2)	0,8716(2)	0,0185(8)
O(16)	0,39600(19)	0,5998(2)	0,9005(2)	0,0182(8)
O(17)	0,29227(18)	0,5857(2)	0,8869(2)	0,0157(7)
Th(2)	-0,002743(7)	0,750225(13)	0,627156(8)	0,00990(3)
O(18)	0,12148(16)	0,7499(2)	0,69293(18)	0,0149(6)
O(19)	-0,12724(16)	0,7530(3)	0,55672(19)	0,0169(6)
N(21)	-0,0035(2)	0,5418(3)	0,6659(2)	0,0127(9)
O(20)	-0,0017(2)	0,4577(2)	0,6819(2)	0,0191(9)
O(21)	0,04379(17)	0,5997(2)	0,7014(2)	0,0142(7)
O(22)	-0,0533(2)	0,5784(2)	0,6118(2)	0,0176(7)
N(22)	-0,0217(2)	0,7479(3)	0,7655(2)	0,0168(7)
O(23)	-0,0304(2)	0,7489(3)	0,8200(2)	0,0218(7)
O(24)	0,03323(17)	0,7764(2)	0,7636(2)	0,0162(7)
O(25)	-0,06695(18)	0,7177(3)	0,7050(2)	0,0175(7)

N(23)	-0,0032(2)	0,9559(3)	0,6701(2)	0,0135(9)
O(26)	-0,0027(2)	1,0406(2)	0,6840(2)	0,0178(9)
O(27)	0,04898(17)	0,9145(2)	0,6704(2)	0,0153(7)
O(28)	-0,05609(19)	0,9035(2)	0,6521(2)	0,0178(8)
N(24)	0,0042(2)	0,8773(3)	0,5066(2)	0,0122(8)
O(29)	0,0047(2)	0,9175(3)	0,4544(2)	0,0207(9)
O(30)	0,05607(19)	0,8299(2)	0,5498(2)	0,0166(7)
O(31)	-0,04631(18)	0,8764(2)	0,5221(2)	0,0156(7)
N(25)	0,0073(2)	0,6285(3)	0,5080(3)	0,0138(8)
O(32)	0,00920(19)	0,5804(3)	0,4595(2)	0,0180(8)
O(33)	0,05492(19)	0,6271(2)	0,5718(2)	0,0168(7)
O(34)	-0,04308(18)	0,6844(2)	0,4981(2)	0,0167(7)
Th(3)	0,323635(8)	0,244084(12)	0,674263(9)	0,00987(3)
O(35)	0,19741(16)	0,2418(2)	0,6327(2)	0,0162(7)
O(36)	0,44669(16)	0,2514(3)	0,7133(2)	0,0181(7)
N(31)	0,3052(3)	0,1125(3)	0,5466(3)	0,0179(9)
O(37)	0,2973(3)	0,0629(3)	0,4950(2)	0,0346(12)
O(38)	0,3559(2)	0,1706(3)	0,5745(2)	0,0196(8)
O(39)	0,26420(19)	0,1126(2)	0,5755(2)	0,0183(8)
N(32)	0,3386(2)	0,0423(3)	0,7267(2)	0,0120(9)
O(40)	0,3470(2)	-0,0396(2)	0,7503(2)	0,0197(9)
O(41)	0,38141(17)	0,0823(2)	0,7085(2)	0,0141(7)
O(42)	0,28793(18)	0,0928(2)	0,7207(2)	0,0150(7)
N(33)	0,3432(2)	0,2513(3)	0,8321(2)	0,0143(7)
O(43)	0,35082(19)	0,2539(3)	0,89536(17)	0,0181(7)
O(44)	0,38934(19)	0,2185(3)	0,81475(19)	0,0173(7)
O(45)	0,28940(17)	0,2805(2)	0,77893(19)	0,0137(7)
N(34)	0,3280(2)	0,4539(3)	0,7181(2)	0,0134(9)
O(46)	0,33299(18)	0,5372(2)	0,7380(2)	0,0151(8)
O(47)	0,37830(16)	0,3966(2)	0,7450(2)	0,0133(7)
O(48)	0,27351(18)	0,4187(2)	0,6713(2)	0,0156(7)
N(35)	0,3039(3)	0,3642(3)	0,5448(3)	0,0192(10)
O(49)	0,2972(3)	0,4060(3)	0,4905(2)	0,0351(11)
O(50)	0,3583(2)	0,3669(3)	0,6018(2)	0,0181(8)
O(51)	0,25556(19)	0,3127(2)	0,5478(2)	0,0190(8)
Li(1)	0,4841(6)	0,5101(8)	0,9373(6)	0,028
O(52)	0,10387(19)	0,7369(3)	0,4424(2)	0,0244(8)
O(53)	0,2124(2)	0,8019(3)	0,5922(2)	0,0266(9)
O(54)	0,1500(2)	0,9735(3)	0,4921(3)	0,0274(10)
Li(2)	0,1296(5)	0,8413(6)	0,5104(5)	0,0178(18)
O(55)	0,4948(3)	0,4861(4)	0,8542(3)	0,0405(12)

O(56)	0,5453(3)	0,5908(4)	0,9931(3)	0,0456(13)
Li(3)	0,1896(8)	0,5048(12)	0,6146(9)	0,068
O(57)	0,1339(2)	0,4154(3)	0,6440(2)	0,0224(9)
O(58)	0,2036(2)	0,6299(3)	0,6560(2)	0,0201(8)
O(59)	0,1635(2)	0,5295(3)	0,5061(2)	0,0308(10)
O(60)	0,1481(2)	0,9115(3)	0,8529(2)	0,0236(9)
O(61)	0,1475(2)	0,5854(3)	0,8500(2)	0,0231(9)
O(62)	0,1384(2)	0,0900(3)	0,6636(2)	0,0222(9)
O(63)	-0,20924(18)	0,7690(3)	0,6217(2)	0,0218(8)
O(64)	0,1898(2)	0,0859(3)	0,8112(2)	0,0268(10)
O(65)	0,1909(2)	0,4316(3)	0,7917(2)	0,0240(9)
O(66)	0,1992(2)	0,9046(3)	0,6988(2)	0,0223(8)
O(67)	0,5327(2)	0,1011(3)	0,7710(2)	0,0240(9)
O(68)	0,5057(2)	0,4122(3)	0,6927(2)	0,0224(8)
O(69)	0,4844(2)	0,0759(3)	0,9081(2)	0,0248(9)
O(70)	0,5406(2)	0,8896(3)	0,9613(2)	0,0216(8)

Tabelle 130. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Th(1)	0,01268(7)	0,00696(6)	0,01220(7)	0,00011(7)	0,00585(5)	0,00030(7)
O(1)	0,0123(14)	0,0133(14)	0,0203(16)	0,0023(15)	0,0032(12)	0,0013(16)
O(2)	0,0094(13)	0,0148(14)	0,0164(15)	0,0022(15)	0,0004(12)	0,0009(15)
N(11)	0,044(3)	0,0113(18)	0,021(3)	-0,0050(19)	0,018(2)	0,0007(17)
O(3)	0,065(4)	0,024(2)	0,021(2)	0,001(2)	0,020(2)	0,0101(18)
O(4)	0,0183(19)	0,0135(15)	0,023(2)	0,0019(13)	0,0105(16)	0,0039(14)
O(5)	0,020(2)	0,0186(17)	0,021(2)	0,0028(14)	0,0088(17)	0,0034(15)
N(12)	0,023(2)	0,0112(17)	0,013(2)	-0,0007(15)	0,0084(19)	0,0005(15)
O(6)	0,038(3)	0,025(2)	0,019(2)	0,0017(18)	0,016(2)	-0,0069(16)
O(7)	0,023(2)	0,0141(15)	0,0171(19)	0,0024(14)	0,0096(16)	0,0021(13)
O(8)	0,026(2)	0,0142(16)	0,0182(19)	0,0021(14)	0,0126(17)	0,0001(14)
N(13)	0,020(2)	0,0112(16)	0,013(2)	-0,0011(15)	0,0125(19)	0,0009(14)
O(9)	0,028(2)	0,0051(13)	0,023(2)	-0,0005(13)	0,0119(18)	0,0005(13)
O(10)	0,0115(17)	0,0127(15)	0,0165(18)	0,0004(12)	0,0028(14)	0,0020(13)
O(11)	0,0127(17)	0,0125(14)	0,0142(18)	-0,0026(12)	0,0039(14)	-0,0012(13)
N(14)	0,024(2)	0,0089(16)	0,027(2)	0,0021(17)	0,0184(18)	0,0010(18)
O(12)	0,041(2)	0,0166(17)	0,0214(18)	0,0018(19)	0,0165(17)	-0,0010(17)
O(13)	0,0070(16)	0,0185(16)	0,0195(19)	-0,0016(13)	-0,0002(14)	-0,0002(14)
O(14)	0,0150(18)	0,0150(15)	0,025(2)	-0,0054(12)	0,0113(16)	-0,0014(14)
N(15)	0,014(2)	0,0098(16)	0,008(2)	0,0003(14)	0,0031(17)	0,0010(14)

O(15)	0,033(2)	0,0048(13)	0,020(2)	-0,0011(13)	0,0137(18)	-0,0026(13)
O(16)	0,0191(19)	0,0084(14)	0,030(2)	-0,0027(13)	0,0128(17)	-0,0035(14)
O(17)	0,0161(18)	0,0104(14)	0,023(2)	0,0012(13)	0,0110(16)	0,0003(13)
Th(2)	0,01151(7)	0,00749(5)	0,01118(6)	-0,00061(6)	0,00525(5)	-0,00065(7)
O(18)	0,0133(14)	0,0127(14)	0,0174(15)	-0,0013(15)	0,0052(12)	-0,0016(15)
O(19)	0,0074(13)	0,0213(16)	0,0181(16)	-0,0024(16)	0,0015(12)	-0,0026(16)
N(21)	0,015(2)	0,0086(16)	0,014(2)	-0,0031(14)	0,0052(19)	0,0001(14)
O(20)	0,023(2)	0,0093(15)	0,022(2)	-0,0004(14)	0,0069(19)	0,0025(14)
O(21)	0,0079(16)	0,0142(15)	0,0156(18)	-0,0025(12)	0,0003(14)	0,0000(13)
O(22)	0,027(2)	0,0109(14)	0,0166(19)	-0,0008(14)	0,0109(17)	-0,0007(13)
N(22)	0,025(2)	0,0116(16)	0,0144(17)	0,0045(19)	0,0096(16)	0,0024(18)
O(23)	0,037(2)	0,0191(16)	0,0188(16)	-0,0001(18)	0,0216(16)	0,0014(17)
O(24)	0,0069(15)	0,0158(15)	0,025(2)	0,0018(12)	0,0058(15)	0,0001(14)
O(25)	0,0150(18)	0,0227(17)	0,0137(18)	-0,0038(14)	0,0049(15)	-0,0013(14)
N(23)	0,021(3)	0,0095(17)	0,012(2)	0,0008(15)	0,009(2)	0,0007(14)
O(26)	0,021(2)	0,0086(14)	0,026(2)	0,0004(13)	0,0115(19)	-0,0011(14)
O(27)	0,0057(16)	0,0146(15)	0,024(2)	0,0022(12)	0,0045(15)	-0,0004(14)
O(28)	0,0196(19)	0,0138(15)	0,021(2)	0,0006(13)	0,0099(16)	-0,0027(14)
O(29)	0,032(3)	0,0188(17)	0,015(2)	-0,0023(16)	0,0135(19)	0,0064(15)
O(30)	0,0192(19)	0,0157(16)	0,0176(19)	0,0029(13)	0,0104(16)	0,0041(14)
O(31)	0,0141(18)	0,0139(15)	0,0204(19)	0,0023(13)	0,0087(15)	0,0018(13)
O(32)	0,0131(19)	0,0220(18)	0,017(2)	-0,0004(14)	0,0050(17)	-0,0089(15)
O(33)	0,023(2)	0,0153(16)	0,0153(18)	-0,0017(14)	0,0109(16)	-0,0018(13)
O(34)	0,0150(18)	0,0163(16)	0,0164(18)	0,0023(13)	0,0044(15)	-0,0030(14)
Th(3)	0,01128(7)	0,00688(6)	0,01221(7)	-0,00019(7)	0,00568(5)	-0,00020(7)
O(35)	0,0076(13)	0,0114(14)	0,0278(18)	0,0009(13)	0,0056(13)	-0,0004(15)
O(36)	0,0116(14)	0,0141(15)	0,0287(19)	0,0026(15)	0,0085(13)	0,0043(17)
N(31)	0,029(3)	0,0110(17)	0,014(2)	0,0026(16)	0,009(2)	-0,0007(15)
O(37)	0,063(3)	0,020(2)	0,023(2)	0,006(2)	0,020(2)	-0,0060(17)
O(38)	0,022(2)	0,0178(17)	0,022(2)	0,0002(14)	0,0114(17)	-0,0016(15)
O(39)	0,022(2)	0,0136(15)	0,019(2)	-0,0002(14)	0,0085(16)	-0,0010(14)
N(32)	0,0061(19)	0,0114(17)	0,014(2)	0,0017(13)	0,0003(17)	0,0008(14)
O(40)	0,034(2)	0,0083(14)	0,020(2)	0,0045(14)	0,0148(19)	0,0040(14)
O(41)	0,0060(15)	0,0152(15)	0,0203(19)	-0,0014(12)	0,0047(14)	0,0030(14)
O(42)	0,0139(18)	0,0115(14)	0,021(2)	0,0020(12)	0,0084(15)	-0,0004(13)
N(33)	0,028(2)	0,0112(15)	0,0102(15)	-0,0019(18)	0,0149(15)	0,0002(17)
O(43)	0,0303(19)	0,0157(15)	0,0051(13)	0,0002(16)	0,0043(13)	-0,0001(14)
O(44)	0,026(2)	0,0147(15)	0,0124(17)	0,0014(14)	0,0088(16)	0,0015(13)
O(45)	0,0108(16)	0,0125(14)	0,0133(17)	0,0036(12)	0,0009(14)	0,0040(12)
N(34)	0,018(2)	0,0106(17)	0,016(2)	0,0022(15)	0,012(2)	0,0002(15)
O(46)	0,0110(18)	0,0103(14)	0,0184(19)	0,0009(12)	0,0009(15)	-0,0005(13)

O(47)	0,0021(14)	0,0142(15)	0,0179(18)	0,0011(11)	-0,0012(13)	0,0034(13)
O(48)	0,0173(19)	0,0109(14)	0,0183(19)	-0,0018(13)	0,0073(15)	-0,0029(13)
N(35)	0,032(3)	0,0123(18)	0,016(2)	0,0004(17)	0,012(2)	0,0009(16)
O(49)	0,055(3)	0,031(2)	0,021(2)	-0,008(2)	0,016(2)	0,0083(19)
O(50)	0,018(2)	0,0156(16)	0,020(2)	-0,0005(14)	0,0080(16)	0,0002(14)
O(51)	0,024(2)	0,0143(16)	0,0179(19)	-0,0009(14)	0,0077(16)	0,0009(14)
O(52)	0,0196(18)	0,025(2)	0,027(2)	0,0013(15)	0,0079(16)	-0,0021(17)
O(53)	0,036(2)	0,0176(18)	0,034(2)	0,0055(16)	0,022(2)	0,0064(17)
O(54)	0,033(3)	0,0156(17)	0,038(3)	-0,0013(16)	0,020(2)	0,0040(17)
O(55)	0,043(3)	0,049(3)	0,030(3)	0,018(2)	0,015(2)	0,006(2)
O(57)	0,031(2)	0,0186(17)	0,020(2)	-0,0011(16)	0,0134(19)	-0,0015(15)
O(58)	0,025(2)	0,0142(16)	0,020(2)	0,0034(14)	0,0089(17)	0,0020(14)
O(59)	0,028(3)	0,039(3)	0,025(2)	-0,0060(19)	0,011(2)	-0,0080(19)
O(60)	0,022(2)	0,0202(18)	0,026(2)	0,0051(16)	0,0077(19)	0,0017(16)
O(61)	0,017(2)	0,0171(17)	0,034(3)	-0,0006(15)	0,010(2)	-0,0024(17)
O(62)	0,0150(19)	0,0167(17)	0,031(2)	0,0003(14)	0,0062(17)	0,0065(16)
O(63)	0,0139(17)	0,0264(19)	0,027(2)	0,0010(14)	0,0105(16)	-0,0002(16)
O(64)	0,030(2)	0,0199(19)	0,030(2)	0,0034(16)	0,011(2)	-0,0020(17)
O(65)	0,022(2)	0,025(2)	0,021(2)	-0,0011(16)	0,0055(18)	-0,0020(17)
O(66)	0,020(2)	0,0145(16)	0,031(2)	-0,0053(14)	0,0093(18)	-0,0040(15)
O(67)	0,020(2)	0,0168(17)	0,035(2)	0,0001(15)	0,0110(19)	0,0038(16)
O(68)	0,024(2)	0,0179(17)	0,028(2)	-0,0006(15)	0,0136(18)	0,0005(16)
O(69)	0,035(2)	0,0185(18)	0,023(2)	0,0014(16)	0,0143(19)	-0,0001(15)
O(70)	0,023(2)	0,0152(16)	0,034(2)	0,0018(14)	0,0194(19)	0,0006(16)

9.1.22 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

 $[\text{Th}_{10}\text{F}_{16}\text{O}_8(\text{NH}_3)_{32}](\text{NO}_3)_8 \cdot 19,6 \text{ NH}_3$ (24)

Tabelle 131. Atomkoordinaten, isotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Occ. (<1)
Th(1)	0,375798(8)	0,410096(8)	0,000247(15)	0,01169(3)	
Th(2)	0,5000	0,5000	0,175032(14)	0,01236(4)	
Th(3)	0,453769(9)	0,291974(9)	0,186249(12)	0,01370(3)	
O(1)	0,4841(2)	0,39067(19)	0,0933(2)	0,0142(7)	
O(2)	0,4043(2)	0,51543(19)	0,0840(2)	0,0130(7)	
F(1)	0,40612(17)	0,27662(15)	0,0411(2)	0,0168(6)	
F(2)	0,49327(18)	0,61266(18)	0,2684(2)	0,0210(7)	
F(3)	0,56472(16)	0,27606(17)	0,1175(2)	0,0197(6)	
F(4)	0,35454(16)	0,37031(17)	0,1641(2)	0,0179(6)	
N(1)	0,2535(2)	0,4681(2)	0,0707(3)	0,0193(9)	
H(1A)	0,2527	0,4605	0,1315	0,029	
H(1B)	0,2140	0,4467	0,0450	0,029	
H(1C)	0,2525	0,5167	0,0594	0,029	
N(2)	0,3612(3)	0,3157(3)	-0,1427(3)	0,0211(9)	
H(2A)	0,3152	0,3184	-0,1648	0,032	
H(2B)	0,3703	0,2696	-0,1236	0,032	
H(2C)	0,3933	0,3279	-0,1869	0,032	
N(3)	0,5219(3)	0,2201(3)	0,3171(4)	0,0314(11)	
H(3A)	0,5640	0,2012	0,2951	0,047	
H(3B)	0,4929	0,1835	0,3374	0,047	
H(3C)	0,5320	0,2510	0,3634	0,047	
N(4)	0,3335(3)	0,2150(3)	0,2050(4)	0,0304(12)	
H(4A)	0,3244	0,1902	0,1530	0,046	
H(4B)	0,2957	0,2453	0,2171	0,046	
H(4C)	0,3390	0,1830	0,2514	0,046	
N(5)	0,2612(2)	0,3148(2)	0,0172(3)	0,0214(10)	
H(5A)	0,2459	0,3140	0,0756	0,032	
H(5B)	0,2758	0,2695	0,0006	0,032	
H(5C)	0,2241	0,3294	-0,0192	0,032	
N(6)	0,6097(3)	0,5079(3)	0,2946(3)	0,0227(10)	
H(6A)	0,6308	0,4635	0,3002	0,034	
H(6B)	0,5921	0,5224	0,3492	0,034	
H(6C)	0,6432	0,5406	0,2748	0,034	
N(7)	0,4754(3)	0,1523(3)	0,1447(4)	0,0295(11)	

H(7A)	0,4512	0,1414	0,0928	0,044	
H(7B)	0,4587	0,1238	0,1904	0,044	
H(7C)	0,5237	0,1442	0,1367	0,044	
N(8)	0,3886(3)	0,3103(3)	0,3475(3)	0,0267(11)	
H(8A)	0,3863	0,2670	0,3769	0,040	
H(8B)	0,3429	0,3278	0,3389	0,040	
H(8C)	0,4146	0,3425	0,3813	0,040	
N(9)	0,6614(4)	0,3578(3)	0,3767(5)	0,0461(16)	
N(10)	0,5221(4)	0,2793(4)	0,5095(4)	0,0447(15)	
N(11)	0,0949(4)	0,4028(5)	0,0101(7)	0,067(2)	
N(13A)	0,5223(17)	0,505(2)	0,5104(19)	0,059(4)	0,342(14)
N(13B)	0,5427(8)	0,5574(6)	0,4862(7)	0,059(4)	0,658(14)
N(12)	-0,0369(7)	0,3048(14)	-0,2125(14)	0,193(13)	0,90(4)
N(20)	0,1578(3)	0,3148(3)	-0,2151(5)	0,0394(14)	
O(21)	0,6903(3)	0,2059(3)	0,2741(4)	0,0552(16)	
O(22)	0,1538(5)	0,2723(3)	-0,1538(5)	0,073(2)	
O(23)	0,1138(3)	0,3691(3)	-0,2182(6)	0,071(2)	
O(31)	0,4191(6)	0,0852(6)	0,4802(9)	0,147(5)	
O(32)	0,3683(6)	0,1903(6)	0,5210(8)	0,142(5)	
O(33)	0,3507(6)	0,1496(7)	0,3933(7)	0,145(5)	
N(30)	0,3780(4)	0,1426(5)	0,4611(5)	0,055(2)	

Tabelle 132. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Th(1)	0,01149(6)	0,01172(6)	0,01185(6)	-0,00123(5)	-0,00080(7)	0,00046(8)
Th(2)	0,01342(11)	0,01209(11)	0,01157(9)	-0,00050(10)	0,000	0,000
Th(3)	0,01478(7)	0,01296(7)	0,01335(7)	-0,00099(6)	0,00041(6)	0,00309(7)
O(1)	0,0172(18)	0,0125(17)	0,0129(16)	-0,0017(13)	0,0001(13)	0,0009(13)
O(2)	0,0129(16)	0,0131(16)	0,0129(16)	0,0008(12)	0,0008(13)	0,0008(12)
F(1)	0,0202(14)	0,0118(13)	0,0184(14)	0,0003(11)	-0,0010(11)	-0,0005(11)
F(2)	0,0271(17)	0,0224(16)	0,0134(14)	-0,0016(13)	0,0022(13)	-0,0029(12)
F(3)	0,0159(14)	0,0209(15)	0,0224(15)	0,0038(11)	0,0033(12)	0,0013(13)
F(4)	0,0153(13)	0,0202(15)	0,0180(15)	0,0032(11)	0,0015(11)	0,0059(11)
N(1)	0,018(2)	0,017(2)	0,023(2)	0,0000(16)	-0,0004(17)	-0,0016(17)
N(2)	0,024(2)	0,021(2)	0,018(2)	0,0009(17)	-0,0046(17)	-0,0022(17)
N(3)	0,037(3)	0,038(3)	0,019(2)	0,018(2)	0,002(2)	0,004(2)
N(4)	0,024(2)	0,027(3)	0,040(3)	-0,007(2)	-0,002(2)	0,008(2)
N(5)	0,019(2)	0,019(2)	0,026(3)	-0,0035(16)	0,0000(17)	0,0004(17)
N(6)	0,028(3)	0,022(2)	0,018(2)	0,0018(19)	-0,0007(18)	-0,0022(17)
N(7)	0,033(3)	0,022(2)	0,034(3)	0,005(2)	-0,004(2)	0,000(2)
N(8)	0,026(2)	0,035(3)	0,018(2)	0,005(2)	0,0028(18)	-0,0030(19)
N(9)	0,050(4)	0,038(3)	0,050(4)	0,011(3)	0,009(3)	0,003(3)
N(10)	0,052(4)	0,054(4)	0,028(3)	0,000(3)	-0,004(3)	-0,017(3)
N(11)	0,047(4)	0,072(5)	0,081(6)	-0,015(4)	0,003(5)	0,014(5)
N(13A)	0,105(9)	0,039(5)	0,032(5)	-0,008(6)	0,032(5)	-0,006(4)
N(13B)	0,105(9)	0,039(5)	0,032(5)	-0,008(6)	0,032(5)	-0,006(4)
N(12)	0,060(9)	0,34(3)	0,18(2)	-0,051(13)	-0,058(10)	0,063(19)
N(20)	0,037(3)	0,035(3)	0,046(4)	-0,004(3)	0,004(3)	0,001(3)
O(21)	0,044(3)	0,054(3)	0,068(4)	0,008(3)	-0,016(3)	-0,020(3)
O(22)	0,130(7)	0,039(3)	0,050(4)	0,006(4)	0,016(4)	0,005(3)
O(23)	0,030(3)	0,054(4)	0,130(7)	0,009(3)	0,007(3)	0,000(4)
O(31)	0,118(8)	0,148(10)	0,176(12)	0,038(7)	0,062(8)	0,095(9)
O(32)	0,166(10)	0,141(9)	0,119(9)	-0,082(8)	0,080(8)	-0,054(8)
O(33)	0,129(8)	0,210(12)	0,097(7)	-0,096(8)	-0,056(6)	0,093(8)
N(30)	0,037(4)	0,083(6)	0,044(4)	-0,025(4)	-0,009(3)	0,023(4)

9.1.23 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [VF₃(NH₃)₃] (25)

Tabelle 133. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
V(1)	0,73944(2)	0,230409(17)	0,260082(13)	0,00945(4)
F(1)	0,49595(9)	0,29831(7)	0,36338(5)	0,01533(11)
F(2)	0,72942(10)	0,39773(7)	0,15417(5)	0,01664(12)
F(3)	0,98281(9)	0,14712(7)	0,16616(5)	0,01504(11)
N(1)	0,99159(14)	0,33324(9)	0,38458(8)	0,01320(14)
H(1A)	0,994(3)	0,4309(18)	0,3668(15)	0,032(4)
H(1B)	0,970(2)	0,3246(16)	0,4627(14)	0,021(3)
H(1C)	1,136(2)	0,3105(16)	0,3743(13)	0,023(4)
N(2)	0,75270(16)	0,03883(10)	0,37874(8)	0,01527(15)
H(2A)	0,636(2)	-0,0156(18)	0,3634(14)	0,032(4)
H(2B)	0,874(2)	-0,0102(18)	0,3675(14)	0,034(4)
H(2C)	0,748(2)	0,0584(16)	0,4588(14)	0,021(3)
N(3)	0,48753(14)	0,12543(9)	0,13676(8)	0,01310(14)
H(3A)	0,342(2)	0,1394(16)	0,1599(14)	0,022(3)
H(3B)	0,503(2)	0,0322(17)	0,1341(13)	0,022(3)
H(3C)	0,497(3)	0,1576(16)	0,0558(14)	0,028(4)

Tabelle 134. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
V(1)	0,00836(6)	0,01124(7)	0,00876(6)	0,00101(5)	0,00049(4)	0,00002(5)
F(1)	0,0109(2)	0,0194(3)	0,0158(3)	0,0014(2)	0,00227(19)	-0,0042(2)
F(2)	0,0196(3)	0,0155(3)	0,0147(3)	-0,0002(2)	-0,0017(2)	0,00317(19)
F(3)	0,0121(2)	0,0189(3)	0,0143(3)	0,0021(2)	0,00267(19)	-0,00191(19)
N(1)	0,0106(3)	0,0168(4)	0,0122(3)	-0,0009(3)	0,0005(2)	-0,0012(2)
N(2)	0,0172(4)	0,0154(4)	0,0132(4)	-0,0006(3)	0,0000(3)	0,0009(3)
N(3)	0,0113(3)	0,0157(4)	0,0122(3)	-0,0010(3)	-0,0004(2)	-0,0012(2)

9.1.24 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

[Ti(NH₃)₈]Cl₃ · 6 NH₃ (26)

Tabelle 135. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ti(1)	0,0000	0,27092(4)	0,2500	0,01222(8)
Cl(1)	0,09976(4)	0,28097(4)	0,57989(3)	0,02025(8)
Cl(2)	-0,5000	0,39504(6)	0,2500	0,02307(12)
N(1)	-0,12195(14)	0,45808(14)	0,16443(11)	0,0191(3)
H(1A)	-0,0745(18)	0,5388(19)	0,1703(12)	0,027(4)
H(1B)	-0,1275(18)	0,4370(18)	0,0998(14)	0,029(5)
H(1C)	-0,212(2)	0,4689(19)	0,1905(14)	0,040(5)
N(2)	0,15363(14)	0,35679(14)	0,12169(10)	0,0184(3)
H(2A)	0,1159(19)	0,3383(19)	0,0607(15)	0,034(5)
H(2B)	0,239(2)	0,323(2)	0,1323(15)	0,041(5)
H(2C)	0,1628(18)	0,4524(19)	0,1216(13)	0,029(4)
N(3)	-0,21760(13)	0,18716(14)	0,17486(10)	0,0174(2)
H(3A)	-0,2946(17)	0,2301(16)	0,1941(12)	0,019(4)
H(3B)	-0,2303(17)	0,0931(19)	0,1814(12)	0,028(4)
H(3C)	-0,2180(17)	0,2024(17)	0,1065(14)	0,024(4)
N(4)	0,05282(14)	0,08751(14)	0,13806(10)	0,0186(2)
H(4A)	0,0178(18)	0,1065(17)	0,0748(13)	0,025(4)
H(4B)	0,0193(18)	0,008(2)	0,1546(12)	0,031(5)
H(4C)	0,149(2)	0,0714(18)	0,1330(13)	0,031(5)
N(5)	-0,38413(17)	0,0618(2)	0,39630(15)	0,0341(3)
H(5A)	-0,452(3)	0,108(3)	0,364(2)	0,088(10)
H(5B)	-0,403(3)	-0,020(3)	0,3942(18)	0,065(8)
H(5C)	-0,407(3)	0,086(3)	0,458(2)	0,081(9)
N(6)	-0,47895(19)	-0,31494(19)	0,44284(18)	0,0416(4)
H(6A)	-0,380(3)	-0,301(2)	0,4378(16)	0,056(6)
H(6B)	-0,496(2)	-0,377(2)	0,4007(16)	0,042(6)
H(6C)	-0,489(3)	-0,340(3)	0,509(2)	0,076(9)
N(7)	-0,23880(19)	-0,14485(15)	0,17511(13)	0,0280(3)
H(7A)	-0,234(2)	-0,178(2)	0,2398(16)	0,045(6)
H(7B)	-0,320(2)	-0,176(2)	0,1504(16)	0,045(6)
H(7C)	-0,168(2)	-0,180(2)	0,1418(16)	0,053(6)

Tabelle 136. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ti(1)	0,01281(16)	0,01141(16)	0,01250(16)	0,000	0,00124(12)	0,000
Cl(1)	0,02488(17)	0,01960(17)	0,01621(16)	0,00188(14)	0,00019(13)	-0,00053(13)
Cl(2)	0,0166(2)	0,0265(3)	0,0261(3)	0,000	0,00156(19)	0,000
N(1)	0,0202(6)	0,0173(6)	0,0198(7)	-0,0003(5)	0,0007(5)	0,0016(5)
N(2)	0,0187(6)	0,0186(7)	0,0180(7)	0,0006(5)	0,0011(5)	0,0014(5)
N(3)	0,0175(6)	0,0181(6)	0,0164(6)	-0,0002(5)	0,0004(5)	0,0004(5)
N(4)	0,0210(6)	0,0170(6)	0,0178(6)	-0,0006(5)	0,0010(5)	-0,0005(5)
N(5)	0,0299(8)	0,0375(10)	0,0359(9)	-0,0037(7)	0,0111(7)	0,0014(7)
N(6)	0,0333(9)	0,0391(10)	0,0518(12)	0,0069(7)	-0,0052(8)	-0,0126(9)
N(7)	0,0343(8)	0,0230(7)	0,0263(8)	-0,0012(6)	-0,0009(7)	0,0016(6)

9.1.25 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

[Ca(NH₃)₈]Br₂ (27)

Tabelle 137. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ca(1)	0,73747(3)	0,25	0,36033(2)	0,01235(6)
Br(1)	0,349723(15)	0,25	0,443832(11)	0,01646(5)
Br(2)	0,928051(15)	0,25	0,665987(11)	0,01612(5)
N(1)	0,59174(10)	0,00281(16)	0,36937(8)	0,0175(2)
H(1A)	0,5253(17)	0,064(3)	0,3792(12)	0,036(5)
H(1B)	0,6061(18)	-0,070(3)	0,4091(14)	0,039(5)
H(1C)	0,5785(17)	-0,055(3)	0,3180(15)	0,050(6)
N(2)	0,82350(11)	0,01944(18)	0,25485(8)	0,0201(2)
H(2A)	0,8800(19)	-0,031(3)	0,2736(14)	0,047(6)
H(2B)	0,8410(18)	0,072(3)	0,2033(15)	0,054(7)
H(2C)	0,7664(19)	-0,052(3)	0,2457(14)	0,047(6)
N(3)	0,86006(11)	0,03222(19)	0,45144(8)	0,0205(2)
H(3A)	0,8128(17)	-0,052(3)	0,4719(12)	0,034(5)
H(3B)	0,8846(17)	0,081(3)	0,4970(13)	0,035(5)
H(3C)	0,9161(18)	-0,014(3)	0,4235(14)	0,045(6)
N(4)	0,65700(15)	0,25	0,51935(11)	0,0221(3)
N(5)	0,61588(16)	0,25	0,20844(11)	0,0241(3)

Tabelle 138. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Å²), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ca(1)	0,01238(14)	0,01216(15)	0,01252(14)	0,000	0,00058(11)	0,000
Br(1)	0,02033(9)	0,01636(9)	0,01270(8)	0,000	-0,00050(6)	0,000
Br(2)	0,01781(8)	0,01573(9)	0,01482(8)	0,000	0,00073(6)	0,000
N(1)	0,0198(5)	0,0167(5)	0,0161(5)	-0,0016(4)	-0,0015(4)	0,0012(4)
N(2)	0,0223(6)	0,0211(6)	0,0169(5)	0,0048(5)	0,0014(4)	0,0010(4)
N(3)	0,0194(5)	0,0240(6)	0,0182(6)	0,0046(5)	-0,0014(4)	-0,0005(5)
N(4)	0,0263(9)	0,0213(8)	0,0187(8)	0,000	0,0055(6)	0,000
N(5)	0,0274(9)	0,0231(9)	0,0217(8)	0,000	-0,0029(7)	0,000

9.1.26 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung

[Ca(NH₃)₈]₂ (28)

Tabelle 139. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ca(1)	0,73859(2)	0,25	0,361187(15)	0,01304(4)
I(1)	0,339126(8)	0,25	0,441381(5)	0,01796(2)
I(2)	0,916014(7)	0,25	0,665500(5)	0,01598(2)
N(1)	0,59829(8)	0,00280(13)	0,37004(5)	0,01901(16)
H(1A)	0,6155(15)	-0,064(2)	0,4075(11)	0,047(5)
H(1B)	0,5860(12)	-0,056(3)	0,3280(10)	0,039(5)
H(1C)	0,5314(13)	0,046(2)	0,3824(9)	0,037(4)
N(2)	0,82832(8)	0,03107(14)	0,26143(6)	0,01980(16)
H(2A)	0,8863(14)	-0,030(2)	0,2774(9)	0,036(4)
H(2B)	0,8438(12)	0,074(2)	0,2175(11)	0,039(5)
H(2C)	0,7802(13)	-0,045(2)	0,2516(11)	0,044(5)
N(3)	0,86480(9)	0,04553(16)	0,44588(6)	0,02292(19)
H(3A)	0,8286(13)	-0,043(3)	0,4579(10)	0,043(5)
H(3B)	0,8868(16)	0,090(2)	0,4927(12)	0,063(6)
H(3C)	0,9203(15)	0,005(2)	0,4224(11)	0,053(5)
N(4)	0,65570(12)	0,25	0,50843(8)	0,0203(2)
H(4A)	0,6695(12)	0,167(2)	0,5383(11)	0,046(5)
H(4B)	0,583(2)	0,25	0,5062(17)	0,063(8)
N(5)	0,61393(12)	0,25	0,22424(8)	0,0228(3)
H(5A)	0,594(2)	0,157(3)	0,2085(16)	0,109(10)
H(5B)	0,658(4)	0,25	0,179(2)	0,164

Tabelle 140. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ca(1)	0,01406(10)	0,01298(11)	0,01207(9)	0,000	-0,00018(8)	0,000
I(1)	0,02350(5)	0,01732(4)	0,01306(4)	0,000	-0,00092(3)	0,000
I(2)	0,01796(4)	0,01540(4)	0,01459(4)	0,000	0,00077(3)	0,000
N(1)	0,0225(4)	0,0182(4)	0,0164(4)	-0,0019(3)	-0,0007(3)	0,0000(3)
N(2)	0,0214(4)	0,0210(4)	0,0170(4)	0,0040(4)	-0,0004(3)	0,0001(3)
N(3)	0,0226(4)	0,0273(5)	0,0189(4)	0,0067(4)	-0,0011(3)	0,0003(4)
N(4)	0,0224(6)	0,0200(6)	0,0184(5)	0,000	0,0027(4)	0,000
N(5)	0,0251(6)	0,0206(6)	0,0229(6)	0,000	-0,0032(5)	0,000

9.1.27 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung**[Ca(NH₃)₆]₂ (28a)**

Tabelle 141. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ca(1)	0,000	0,000	0,000	0,049(4)
I(1)	0,25	0,25	0,25	0,0703(9)
N(1)	0,2253(10)	0,000	0,000	0,130(8)

9.1.28 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[[18]\text{-Krone-6}](\text{CsNO}_3)_2$ (30)

Tabelle 142. Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U_{eq} ist definiert als $\exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta \cdot \lambda^{-2})]$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cs(1)	0,44566(10)	0,96385(8)	0,23253(5)	0,0217(3)
Cs(2)	0,68978(10)	0,53502(8)	0,27344(6)	0,0222(3)
N(1)	0,767(2)	0,7770(17)	0,1408(10)	0,042(4)
O(1)	0,6325(16)	0,7530(12)	0,1542(7)	0,037(3)
O(2)	0,7712(13)	0,8817(11)	0,1275(7)	0,028(3)
O(3)	0,9007(19)	0,6991(16)	0,1382(15)	0,084(7)
N(2)	0,7317(17)	0,7288(13)	0,3913(9)	0,030(3)
O(4)	0,609(2)	0,7625(18)	0,3528(13)	0,081(7)
O(5)	0,8384(14)	0,6354(12)	0,3833(8)	0,037(3)
O(6)	0,737(2)	0,7859(13)	0,4349(8)	0,045(4)
O(7)	0,3242(13)	1,0684(11)	0,0800(7)	0,030(3)
C(1)	0,167(2)	1,0602(17)	0,0653(11)	0,033(4)
H(1A)	0,1778	10,451	0,0148	0,040
H(1B)	0,0799	11,339	0,0692	0,040
C(2)	0,1191(19)	0,9649(16)	0,1193(10)	0,026(3)
H(2A)	0,0211	0,9489	0,1054	0,032
H(2B)	0,2135	0,8936	0,1214	0,032
O(8)	0,0774(11)	1,0027(9)	0,1897(6)	0,0193(19)
C(3)	0,0104(18)	0,9213(14)	0,2451(8)	0,019(3)
H(3A)	0,0911	0,8437	0,2478	0,022
H(3B)	-0,0957	0,9167	0,2315	0,022
C(4)	-0,0214(16)	0,9572(15)	0,3181(9)	0,023(3)
H(4A)	-0,0949	10,372	0,3145	0,028
H(4B)	-0,0797	0,9061	0,3542	0,028
O(9)	0,1339(12)	0,9510(10)	0,3425(6)	0,025(3)
C(5)	0,1089(18)	0,9843(15)	0,4109(9)	0,026(4)
H(5A)	0,0601	0,93	0,449	0,031
H(5B)	0,0307	10,627	0,4093	0,031
C(6)	0,2815(18)	0,9830(15)	0,4289(9)	0,025(4)
H(6A)	0,2718	0,9959	0,4798	0,030
H(6B)	0,3626	0,907	0,4248	0,030
O(10)	0,3391(11)	1,0713(10)	0,3790(6)	0,024(3)
C(7)	0,4935(17)	1,0822(14)	0,3954(10)	0,024(4)
H(7A)	0,5807	10,076	0,3951	0,029

H(7B)	0,4769	11,013	0,4451	0,029
C(8)	0,5508(17)	1,1729(14)	0,3413(9)	0,021(3)
H(8A)	0,4622	12,471	0,3396	0,026
H(8B)	0,6526	11,833	0,3556	0,026
O(11)	0,5868(12)	1,1399(9)	0,2726(6)	0,021(2)
C(9)	0,646(2)	1,2235(15)	0,2160(10)	0,027(4)
H(9A)	0,7519	12,316	0,2281	0,032
H(9B)	0,5621	12,996	0,2139	0,032
C(10)	0,6767(17)	1,1879(14)	0,1447(10)	0,026(4)
H(10A)	0,736	12,383	0,1085	0,031
H(10B)	0,7491	11,076	0,1485	0,031
O(12)	0,5220(12)	1,1950(10)	0,1202(6)	0,023(2)
C(11)	0,5504(17)	1,1539(16)	0,0501(10)	0,030(4)
H(11A)	0,6278	10,750	0,0547	0,037
H(11B)	0,6031	12,051	0,0113	0,037
C(12)	0,385(2)	1,1529(17)	0,0289(11)	0,034(4)
H(12A)	0,303	12,297	0,0292	0,041
H(12B)	0,4016	11,350	-0,0212	0,041
O(13)	0,5409(13)	0,4226(10)	0,4236(7)	0,030(3)
C(13)	0,3691(18)	0,4288(14)	0,4366(10)	0,025(4)
H(13A)	0,3264	0,4415	0,4875	0,031
H(13B)	0,3537	0,3543	0,4319	0,031
C(14)	0,2712(18)	0,5221(15)	0,3853(9)	0,024(3)
H(14A)	0,1496	0,5319	0,4008	0,029
H(14B)	0,2963	0,5955	0,3851	0,029
O(14)	0,3149(12)	0,4928(11)	0,3116(6)	0,024(2)
C(15)	0,2273(18)	0,574(2)	0,2620(14)	0,049(7)
H(15A)	0,2478	0,6494	0,2612	0,059
H(15B)	0,1057	0,5821	0,276	0,059
C(16)	0,2801(19)	0,5415(17)	0,1849(11)	0,037(5)
H(16A)	0,2661	0,4643	0,1859	0,044
H(16B)	0,2087	0,5983	0,1492	0,044
O(15)	0,4518(12)	0,5407(11)	0,1633(7)	0,029(3)
C(17)	0,5099(16)	0,5166(15)	0,0902(9)	0,026(4)
H(17A)	0,4432	0,5763	0,0542	0,031
H(17B)	0,4978	0,4405	0,0869	0,031
C(18)	0,691(2)	0,5164(16)	0,0741(11)	0,031(4)
H(18A)	0,7301	0,5087	0,0221	0,038
H(18B)	0,7016	0,591	0,0809	0,038
O(16)	0,7919(12)	0,4262(10)	0,1197(6)	0,025(3)
C(19)	0,9637(17)	0,4183(14)	0,1041(9)	0,024(3)

H(19A)	0,9831	0,493	0,1056	0,029
H(19B)	10,052	0,4	0,0543	0,029
C(20)	1,0545(18)	0,3273(15)	0,1588(9)	0,026(4)
H(20A)	10,248	0,2548	0,1608	0,031
H(20B)	11,769	0,3133	0,1439	0,031
O(17)	1,0155(11)	0,3578(9)	0,2284(6)	0,020(2)
C(21)	1,1062(15)	0,2722(14)	0,2818(9)	0,020(3)
H(21A)	12,282	0,2636	0,2691	0,024
H(21B)	10,852	0,1968	0,2835	0,024
C(22)	1,0466(15)	0,3105(13)	0,3562(8)	0,017(2)
H(22A)	11,225	0,2614	0,3926	0,021
H(22B)	10,491	0,3914	0,3519	0,021
O(18)	0,8823(12)	0,3015(10)	0,3797(6)	0,022(2)
C(23)	0,8239(18)	0,3355(16)	0,4494(10)	0,026(3)
H(23A)	0,8351	0,4139	0,4471	0,032
H(23B)	0,8933	0,2817	0,4868	0,032
C(24)	0,6404(16)	0,3353(14)	0,4714(10)	0,024(3)
H(24A)	0,6267	0,2594	0,4688	0,028
H(24B)	0,605	0,3489	0,5226	0,028

Tabelle 143. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (\AA^2), U ist definiert als $\exp(-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*b^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12}))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs(1)	0,0208(4)	0,0215(6)	0,0219(5)	-0,0067(4)	-0,0047(3)	0,0012(4)
Cs(2)	0,0220(4)	0,0174(5)	0,0246(6)	-0,0041(3)	-0,0069(3)	0,0034(4)
N(1)	0,043(8)	0,057(13)	0,035(10)	-0,011(8)	-0,025(7)	-0,011(9)
O(1)	0,047(7)	0,039(8)	0,028(7)	-0,025(6)	-0,006(5)	0,008(6)
O(2)	0,027(5)	0,028(7)	0,033(7)	-0,011(5)	-0,004(4)	-0,004(6)
O(3)	0,043(8)	0,049(11)	0,16(2)	0,017(8)	-0,049(11)	-0,021(13)
N(2)	0,035(7)	0,016(7)	0,026(8)	0,002(6)	0,002(6)	0,008(7)
O(4)	0,087(12)	0,057(13)	0,092(16)	0,024(10)	-0,060(12)	-0,018(12)
O(5)	0,025(5)	0,034(8)	0,046(9)	0,007(5)	-0,008(5)	-0,013(7)
O(6)	0,086(10)	0,024(8)	0,024(8)	-0,017(7)	0,009(7)	-0,010(7)
O(7)	0,030(5)	0,034(7)	0,026(7)	-0,014(5)	-0,015(5)	0,013(5)
C(1)	0,030(7)	0,037(11)	0,034(10)	-0,015(7)	-0,011(7)	0,003(8)
C(3)	0,030(6)	0,020(8)	0,007(6)	-0,014(6)	0,002(5)	0,001(6)
C(4)	0,016(5)	0,027(9)	0,025(8)	-0,006(6)	0,000(5)	-0,003(7)
O(9)	0,020(4)	0,032(7)	0,025(6)	-0,011(4)	-0,001(4)	-0,001(5)
C(5)	0,027(6)	0,031(10)	0,020(8)	-0,017(6)	-0,005(5)	0,009(7)
C(6)	0,026(6)	0,026(9)	0,018(8)	-0,006(6)	-0,004(5)	0,007(7)

O(10)	0,015(4)	0,025(6)	0,027(6)	-0,002(4)	-0,007(4)	0,005(5)
C(7)	0,018(5)	0,024(9)	0,028(9)	-0,003(6)	-0,012(5)	0,002(7)
O(11)	0,031(5)	0,011(5)	0,023(6)	-0,010(4)	-0,011(4)	0,007(5)
C(9)	0,034(7)	0,022(9)	0,027(9)	-0,010(7)	-0,006(6)	-0,005(7)
C(10)	0,021(6)	0,022(9)	0,036(10)	-0,013(6)	-0,002(6)	0,003(7)
O(12)	0,020(4)	0,022(6)	0,025(6)	-0,005(4)	-0,004(4)	0,000(5)
C(11)	0,019(6)	0,037(10)	0,031(10)	-0,010(6)	-0,004(6)	0,010(8)
C(12)	0,039(8)	0,034(11)	0,030(10)	-0,016(8)	-0,017(7)	0,011(8)
O(13)	0,028(5)	0,027(7)	0,034(7)	-0,013(5)	-0,012(5)	0,012(5)
C(13)	0,029(7)	0,020(9)	0,026(9)	-0,009(6)	0,006(6)	-0,005(7)
O(14)	0,018(4)	0,033(7)	0,020(6)	0,002(4)	-0,003(4)	-0,012(5)
C(15)	0,011(5)	0,065(16)	0,078(17)	0,014(8)	-0,018(8)	-0,050(14)
C(16)	0,026(7)	0,037(11)	0,045(12)	-0,006(7)	-0,021(7)	0,008(9)
O(15)	0,024(4)	0,038(7)	0,030(7)	-0,018(5)	-0,015(4)	0,008(6)
C(17)	0,015(5)	0,029(9)	0,028(9)	-0,004(6)	-0,007(5)	0,006(7)
C(18)	0,039(8)	0,028(10)	0,032(10)	-0,020(7)	-0,012(7)	0,006(8)
O(16)	0,019(4)	0,028(7)	0,025(6)	-0,009(4)	-0,008(4)	0,009(5)
C(19)	0,027(6)	0,018(8)	0,025(9)	-0,008(6)	-0,002(6)	0,002(7)
C(20)	0,024(6)	0,026(9)	0,024(9)	-0,008(6)	-0,003(6)	0,003(7)
O(17)	0,017(4)	0,013(5)	0,028(6)	0,002(4)	-0,011(4)	-0,001(5)
C(21)	0,015(5)	0,018(8)	0,024(8)	0,004(5)	-0,007(5)	-0,005(7)
O(18)	0,024(4)	0,023(6)	0,022(6)	-0,006(4)	-0,005(4)	-0,010(5)
C(24)	0,021(6)	0,019(8)	0,030(9)	-0,004(6)	-0,006(6)	-0,001(7)

9.2 Verzeichnis der aus dieser Arbeit hervorgegangen Veröffentlichungen

- 1) P. Woidy, A. J. Karttunen, F. Kraus,
Uranyl Halides from Liquid Ammonia: $[\text{UO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ and $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ and their Decomposition Products $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_3]$ and $[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{NH}_3)_3]$,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2012**, 638, 2044-2052
- 2) S. Ivlev, P. Woidy, F. Kraus, I. Gerin, R. Ostvald,
Tetrafluorobromates for Urban Mining of Noble Metals – A Case Study on Iridium Metal,
Eur. J. Inorg. Chem. **2013**, 4984-4987
- 3) S. Ivlev, P. Woidy, V. Sobolev, I. Gerin, R. Ostvald, F. Kraus,
On Tetrafluorobromates(III): Crystal Structures of the Dibromate CsBr_2F_7 and the Monobromate CsBrF_4 ,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2013**, 639, 2846-2850
- 4) P. Woidy, F. Kraus,
The Diammine Silver(I) Acetate $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OAc}$,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2013**, 639, 2643-2647
- 5) P. Woidy, W. Meng, F. Kraus,
The Hexaammine Copper(II) Fluoride Monohydrate $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6][\text{F}(\text{H}_2\text{O})\text{F}]$: Synthesis and Crystal Structure,
Z. Naturforsch. **2013**, 69b, 1-7
- 6) P. Woidy, F. Kraus,
 $\text{Th}_{10}(\mu\text{-F}_{16})(\mu_3\text{-O}_4)(\mu_4\text{-O}_4)(\text{NH}_3)_{32}[\text{NO}_3]_8 \cdot 19.6 \text{NH}_3$ – the largest Thorium Cluster from Solution known to date,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2014**, 640, 1547-1550
- 7) P. Woidy, F. Kraus,
Synthesis and Crystal Structure of Dicaesium Hexanitrate Thorate(IV) $\text{Cs}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$,
Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online, **2014**, 70, 98-100
- 8) P. Woidy, A. J. Karttunen, T. G. Müller, F. Kraus,
Unusual Coordination Sphere in the Octaammine Calcium(II) Ions of $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Br}_2$ and $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$ and the Thermal Decomposition of the Iodide to $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$,
Z. Naturforsch. **2014**, 69b, zur Publikation akzeptiert

- 9) P. Woidy, F. Kraus,
The *mer*-Triammine Trifluorido Vanadium(III) *mer*-[VF₃(NH₃)₃]: Synthesis and Crystal Structure,
in Vorbereitung