

---

# Über Metallazide und Silbersalze in flüssigem Ammoniak

---

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

Thomas G. Müller, M.Sc.

Marburg 2016



Diese Arbeit entstand in der Zeit vom Dezember 2012 bis September 2014 an der Fakultät Chemie der Technischen Universität München und von Oktober 2014 bis April 2016 am Fachbereich Chemie der Philips-Universität Marburg unter Anleitung von Prof. Dr. Florian Kraus.

Vom Fachbereich Chemie der Philips-Universität Marburg (Hochschulkenziffer: 1180) als Dissertation angenommen am: 04.05.2016

Erstgutachter: Prof. Dr. Florian Kraus

Zweitgutachter: Prof. Dr. Carsten von Hänisch

Tag der mündlichen Prüfung: 21.06.2016



## **Erklärung**

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, den 04.05.2016

Thomas Müller



# Dank an:

Prof. Dr. Florian Kraus für die ausgezeichnete Betreuung und Unterstützung jeglicher Art.

Prof. Dr. Carsten von Hänisch für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie Prof. Dr. Bernhard Roling und Prof. Dr. Andreas Seubert für die Teilnahme an der Prüfungskommission.

die ehemaligen und aktuellen Mitglieder der Arbeitsgruppe Dr. Sebastian Baer, Dr. Patrick Woidy, Georg Monsch, Franziska Deiser, Stefan Rudel, Dr. Magnus Buchner, Dr. Sergei Ivlev, Lars Deubner, Benjamin Scheibe und Matthias Müller.

die Mitglieder des AK Harbrecht für die freundliche Aufnahme in deren Labore sowie für die Unterstützung bei bürokratischen und organisatorischen Hindernissen.

Dr. Magnus Buchner für die Durchführung und Auswertung der NMR-spektroskopischen Experimente.

Dr. Matthias Conrad für die Hilfe beim Lösen und Verfeinern problematischer Kristallstrukturen.

Dr. Matthias Fichtl (TU München) und Uwe Justus für die Durchführung thermogravimetrischer Analysen.

die Abteilung für Kristallstrukturanalyse, bestehend aus Dr. Klaus Harms, Radostan Riedel und Michael Marsch.

die Praktikanten Georg Monsch, Verena Höpfl, Hendrik Borkowski, Mario Argentari, Vinzent Schulz und Matthias Müller für ihre tatkräftige Unterstützung bei den praktischen Arbeiten.

Jochen Mogk für die Aufnahme der TEM-Bilder.

die Mitarbeiter der Elementanalytik an der TU München sowie an der Universität Marburg.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeines und Arbeitstechniken</b>	<b>5</b>
2.1	Schutzgastechnik . . . . .	5
2.1.1	Trocknung des Schutzgases Argon . . . . .	5
2.1.2	Schutzgasanlage . . . . .	6
2.1.3	Handschuhkasten . . . . .	8
2.2	Verwendete Reaktionsgefäße . . . . .	12
2.2.1	Schlenkrohre . . . . .	12
2.2.2	H-Rohre . . . . .	14
2.2.3	Bombenrohre . . . . .	14
2.3	Arbeiten mit flüssigem Ammoniak . . . . .	21
2.3.1	Allgemein . . . . .	21
2.3.2	Ammoniakanlage . . . . .	22
2.4	Arbeiten mit Aziden . . . . .	26
2.4.1	Rechtliche Vorschriften . . . . .	27
2.4.2	Sicherheitsvorkehrungen und Gefährdungsbeurteilung . . . . .	27
2.4.3	Toxizität . . . . .	29
2.4.4	Entsorgung . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Analytik</b>	<b>31</b>
3.1	Einkristalldiffraktometrie . . . . .	31
3.2	Tiefemperaturpräparation von Einkristallen . . . . .	34
3.3	Pulverdiffraktometrie . . . . .	36
3.4	Infrarot- und Ramanspektroskopie . . . . .	39
3.5	NMR-Spektroskopie . . . . .	40
3.6	Elementaranalyse . . . . .	41
3.7	Thermogravimetrie . . . . .	42
3.8	Analysenwaagen, Licht- und Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	43

<b>4</b>	<b>Azidverbindungen der Haupt- und Nebengruppenmetalle in flüssigem Ammoniak</b>	<b>45</b>
4.1	Einleitung . . . . .	45
4.2	Silberazid als Ausgangsverbindung . . . . .	48
4.2.1	Synthese & Charakterisierung des Silberazids . . . . .	48
4.2.2	Triamminsilber(I)-azid $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$ ( <b>1</b> ) . . . . .	51
4.2.2.1	Synthese . . . . .	51
4.2.2.2	Röntgenographische Untersuchung . . . . .	51
4.2.3	Tetraamminsilber(I)-azid—Ammoniak (1/1) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ ( <b>2</b> ) . . . . .	55
4.2.3.1	Synthese . . . . .	55
4.2.3.2	Röntgenographische Untersuchung . . . . .	55
4.2.4	Tetraammindisilber(I)-azid $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ ( <b>3</b> ) . . . . .	59
4.2.4.1	Synthese . . . . .	59
4.2.4.2	Röntgenographische Untersuchung . . . . .	59
4.2.5	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen von Silberazid in (flüssigem) Ammoniak . . . . .	64
4.3	Azidverbindung von Natrium in Ammoniak . . . . .	66
4.3.1	Pentaamminnatrium(I)-azid $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$ ( <b>4</b> ) . . . . .	66
4.3.1.1	Synthese . . . . .	66
4.3.1.2	Röntgenographische Untersuchung . . . . .	66
4.3.1.3	Zersetzung durch Erwärmen . . . . .	71
4.3.2	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen von Natriumazid in (flüssigem) Ammoniak . . . . .	71
4.4	Azidverbindungen des Mangans in Ammoniak . . . . .	74
4.4.1	Hexaamminmangan(II)-azid—Ammoniak (1/4) $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ( <b>5</b> ) . . . . .	74
4.4.1.1	Synthese . . . . .	74
4.4.1.2	Röntgenographische Untersuchung . . . . .	74
4.4.2	Diamminmangan(II)-azid $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ ( <b>6</b> ) . . . . .	79
4.4.2.1	Synthese . . . . .	79
4.4.2.2	Röntgenographische Untersuchung . . . . .	79
4.4.2.3	Neutronenbeugung . . . . .	80
4.4.2.4	Infrarotspektroskopische Untersuchung & Elementaranalyse . . . . .	82
4.4.2.5	Thermogravimetrische und massenspektroskopische Untersuchung . . . . .	86

4.4.2.6	Thermischer Abbau . . . . .	86
4.4.3	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen der Azid- verbindung des Mangans in flüssigem Ammoniak . . . . .	92
4.5	Azidverbindungen des Zinks in Ammoniak . . . . .	94
4.5.1	Hexaamminzink(II)-azid—Ammoniak (1/4) [Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ](N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4NH <sub>3</sub> ( <b>8</b> ) . . . . .	94
4.5.1.1	Synthese . . . . .	94
4.5.1.2	Röntgenographische Untersuchung . . . . .	94
4.5.2	Diamminzink(II)-azid Zn(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>9</b> ) . . . . .	99
4.5.2.1	Synthese . . . . .	99
4.5.2.2	Röntgenographische Untersuchung . . . . .	99
4.5.2.3	Infrarotspektroskopische Untersuchung & Elementarana- lyse . . . . .	99
4.5.3	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen der Azid- verbindung des Zinks in flüssigem Ammoniak . . . . .	102
4.6	Weitere Versuche zur Darstellung neuer Metallazide in flüssigem Ammo- niak als Lösungsmittel . . . . .	103
4.7	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	104
<b>5</b>	<b>Azidverbindungen der Lanthanoide in flüssigem Ammoniak</b>	<b>107</b>
5.1	Einleitung . . . . .	107
5.2	Azidverbindungen des zweiwertigen Europiums und Ytterbiums . . . . .	109
5.2.1	Oktaammineuropium(II)- [Eu(NH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ](N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>10</b> ) und Oktaammin- ytterbium(II)-azid [Yb(NH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ](N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>11</b> ) . . . . .	109
5.2.1.1	Synthese . . . . .	109
5.2.1.2	Röntgenographische Untersuchungen . . . . .	110
5.2.2	Oktaamminytterbium(II)-azid—Ammoniak (1/2) [Yb(NH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ](N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2NH <sub>3</sub> ( <b>12</b> ) . . . . .	117
5.2.2.1	Synthese . . . . .	117
5.2.2.2	Röntgenographische Untersuchung . . . . .	117
5.2.3	Ammineeuropium(II)-azid Eu(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) ( <b>13</b> ) und Amminytterbium(II)-azid Yb(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) ( <b>14</b> ) . . . . .	121
5.2.3.1	Synthese . . . . .	121
5.2.3.2	Röntgenographische Untersuchungen . . . . .	121
5.2.3.3	Infrarotspektroskopische Untersuchungen & Elementar- analysen . . . . .	121

5.2.3.4	Thermogravimetrische Untersuchungen . . . . .	124
5.2.3.5	Thermische Zersetzungen . . . . .	125
5.3	Azidverbindungen der dreiwertigen Seltenerdmetalle in flüssigem Ammoniak . . . . .	133
5.3.1	Seltenerdmetall(III)-azide aus flüssigem Ammoniak ( <b>17-30</b> ) . . . . .	133
5.3.1.1	Synthese . . . . .	133
5.3.1.2	Röntgenographische Untersuchung von Trisnonaammin- praseodym(III)-azid—Ammoniak (1/6) $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]_3(\text{N}_3)_9 \cdot 6\text{NH}_3$ ( <b>19</b> ) . . . . .	133
5.3.1.3	Röntgenographische Untersuchung von Nonaammin- neodym(III)-azid—Ammoniak (1/2) $[\text{Nd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ( <b>20</b> ) . . . . .	138
5.3.1.4	Röntgenographische Untersuchung von Nonaammin- gadolinium(III)-azid—Ammoniak (1/4) $[\text{Gd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 4\text{NH}_3$ ( <b>23</b> ) . . . . .	145
5.3.1.5	Röntgenographische Untersuchung von Oktaammin- ytterbium(III)-azid—Ammoniak (1/6) $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ( <b>29</b> ) . . . . .	149
5.3.1.6	Zersetzung der Amminverbindungen der Seltenerdmetall- azide durch Erwärmen auf Zimmertemperatur . . . . .	154
5.3.2	Seltenerdmetall(III)-azide aus flüssigem Ammoniak in Bomben- rohren ( <b>31-49</b> ) . . . . .	157
5.3.2.1	Synthese . . . . .	157
5.3.2.2	Röntgenographische Untersuchung von $\mu$ -Amidotri- ammin- $\mu$ -diazidometall(III) $[\text{Ln}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ ( $\text{Ln} = \text{La, Ce}$ ) ( <b>31</b> und <b>32</b> ) . . . . .	160
5.3.2.3	Röntgenographische Untersuchungen von Tris- $\mu$ -amido- undecaammindimetall(III)-azid $[\text{Ln}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$ ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$ ) ( <b>33</b> und <b>34</b> ) und Tris- $\mu$ -amidodecaammindimetall(III)-azid— Ammoniak (1/x) $[\text{Ln}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot x\text{NH}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Sm, Gd-Tm, Lu}$ ; x = 1-1,5) ( <b>35, 37-42, 44</b> ) . . . . .	167
5.3.2.4	Röntgenographische Untersuchungen der Lanthanoid(III)-azidverbindungen $[\text{Ln}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_{6-x}(\mu\text{-N}_3)_x(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$ ; x = 0-1) ( <b>45, 46</b> und <b>47</b> ) . . . . .	177

5.3.2.5	Röntgenographische Untersuchung der Gadolinium(III)-azidverbindung [Gd <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -O)(μ-NH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> ](N <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ( <b>48</b> ) . . . . .	185
5.3.2.6	Röntgenographische Untersuchung der Seltenerdmetall(III)-azidverbindung [Nd <sub>6</sub> (μ <sub>6</sub> -O)(μ <sub>3</sub> -OH) <sub>8</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>18</sub> ](N <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ·2NH <sub>3</sub> ( <b>49</b> ) . . . . .	190
5.3.2.7	Untersuchung des Rückstands der Seltenerdmetall(III)-azide aus den Bombenrohren ( <b>31-49</b> ) . . . . .	197
5.4	Weitere Versuche zur Darstellung neuer Metallazide in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel . . . . .	201
5.5	Zusammenfassung . . . . .	202
<b>6</b>	<b>Azid-Halogenid-Austauschreaktionen in flüssigem Ammoniak</b>	<b>207</b>
6.1	Einleitung . . . . .	207
6.2	Reaktion von Silberazid mit Urantetrafluorid . . . . .	209
6.2.1	Synthese . . . . .	209
6.2.2	Röntgenographische Untersuchung . . . . .	209
6.3	Reaktion von Silberazid mit Urantetrachlorid . . . . .	210
6.3.1	Synthese . . . . .	210
6.3.2	Röntgenographische Untersuchung . . . . .	210
6.4	Reaktion von Silberazid mit Urantetrabromid . . . . .	220
6.4.1	Synthese . . . . .	220
6.4.2	Röntgenographische Untersuchung . . . . .	220
6.5	Weitere Versuche mit Aziden und Halogeniden . . . . .	222
6.6	Zusammenfassung . . . . .	223
<b>7</b>	<b>Silbersalze</b>	<b>225</b>
7.1	Einleitung . . . . .	225
7.2	Triamminsilber(I)-chlorid [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl ( <b>51</b> ) . . . . .	226
7.2.1	Synthese . . . . .	226
7.2.2	Röntgenographische Untersuchung . . . . .	226
7.2.3	Zersetzung durch Erwärmen . . . . .	230
7.3	Tetraammindi-μ-thiocyanatodisilber(I) Ag <sub>2</sub> (μ-SCN) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ( <b>52</b> ) . . . . .	231
7.3.1	Synthese . . . . .	231
7.3.2	Röntgenographische Untersuchung . . . . .	231
7.3.3	Zersetzung durch Erwärmen . . . . .	232

7.4	Triamminsilber(I)-hexafluoridophosphat(V) [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub> ( <b>53</b> ) . . . . .	237
7.4.1	Synthese . . . . .	237
7.4.2	Röntgenographische Untersuchung . . . . .	237
7.4.3	Zersetzung durch Erwärmen . . . . .	242
7.4.4	Thermogravimetrische Untersuchung vom Zersetzungsprodukt . . . . .	244
7.5	Tetraamminsilber(I)-triamminsilber(I)-bistrifluoracetat [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ][Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ( <b>54</b> ) . . . . .	246
7.5.1	Synthese . . . . .	246
7.5.2	Röntgenographische Untersuchung . . . . .	246
7.5.3	Zersetzung durch Erwärmen . . . . .	251
7.5.4	Thermogravimetrische Untersuchung vom Zersetzungsprodukt . . . . .	254
7.6	Zusammenfassung . . . . .	256
<b>8</b>	<b>Amminkomplexe sonstiger Verbindungen</b>	<b>259</b>
8.1	Bistriamminnatriumhexafluoridoplatinat(IV) [Na(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [PtF <sub>6</sub> ] ( <b>55</b> ) . . . . .	259
8.1.1	Einleitung . . . . .	259
8.1.2	Synthese . . . . .	259
8.1.3	Röntgenographische Untersuchung . . . . .	260
8.1.4	Zersetzung durch Erwärmen . . . . .	261
8.1.5	Zusammenfassung . . . . .	267
8.2	Hexaammincobalt(II)-bistetraacarbonylcobaltat(−I) [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ][Co(CO) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>56</b> ) . . . . .	268
8.2.1	Einleitung . . . . .	268
8.2.2	Synthese . . . . .	268
8.2.3	Röntgenographische Untersuchung . . . . .	269
8.2.4	Zersetzung durch Erwärmen . . . . .	273
8.2.5	Zusammenfassung . . . . .	273
8.3	Diamminkupfer(I)-fluorid—Ammoniak (1/1) [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]F·NH <sub>3</sub> ( <b>57</b> ) . . . . .	276
8.3.1	Einleitung . . . . .	276
8.3.2	Synthese . . . . .	277
8.3.3	Versuche zur Zersetzung . . . . .	277
8.3.4	Zusammenfassung . . . . .	281
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>283</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>287</b>

<b>11 Anhang</b>	<b>301</b>
11.1 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindungen <b>1-6, 8, 10-12, 19, 20, 23, 29, 31-35, 37-42, 44-56</b> . . . . .	301
11.1.1 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$ ( <b>1</b> ). . . . .	301
11.1.2 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ ( <b>2</b> ). . . . .	302
11.1.3 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ ( <b>3</b> ). . . . .	302
11.1.4 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$ ( <b>4</b> ). . . . .	303
11.1.5 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ( <b>5</b> ). . . . .	304
11.1.6 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ ( <b>6</b> ). . . . .	305
11.1.7 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ( <b>8</b> ). . . . .	306
11.1.8 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$ ( <b>10</b> ). . . . .	307
11.1.9 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$ ( <b>11</b> ). . . . .	310
11.1.10 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ( <b>12</b> ). . . . .	313
11.1.11 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]_3(\text{N}_3)_9 \cdot 6\text{NH}_3$ ( <b>19</b> ). . . . .	315
11.1.12 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Nd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ( <b>20</b> ). . . . .	316
11.1.13 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Gd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 4\text{NH}_3$ ( <b>23</b> ). . . . .	320
11.1.14 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ( <b>29</b> ). . . . .	323
11.1.15 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ ( <b>31</b> ). . . . .	325
11.1.16 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ce}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ ( <b>32</b> ). . . . .	326

11.1.17 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Pr}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$ ( <b>33</b> ).	328
11.1.18 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Nd}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$ ( <b>34</b> ).	330
11.1.19 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Sm}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3\cdot\text{NH}_3$ ( <b>35</b> ).	333
11.1.20 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Gd}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3\cdot\text{NH}_3$ ( <b>37</b> ).	335
11.1.21 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Tb}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3\cdot 1,5\text{NH}_3$ ( <b>38</b> ).	338
11.1.22 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Dy}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3\cdot 1,25\text{NH}_3$ ( <b>39</b> ).	340
11.1.23 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ho}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3\cdot 1,25\text{NH}_3$ ( <b>40</b> ).	343
11.1.24 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Er}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3\cdot 1,25\text{NH}_3$ ( <b>41</b> ).	346
11.1.25 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Tm}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3\cdot 1,25\text{NH}_3$ ( <b>42</b> ).	348
11.1.26 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Lu}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3\cdot 1,25\text{NH}_3$ ( <b>44</b> ).	351
11.1.27 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{La}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ ( <b>45</b> ).	354
11.1.28 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Pr}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_{5,1}(\mu\text{-N}_3)_{0,9}(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ ( <b>46</b> ).	356
11.1.29 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Nd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_5(\mu\text{-N}_3)(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ ( <b>47</b> ).	358
11.1.30 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ ( <b>48</b> ).	360
11.1.31 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18}](\text{N}_3)_5\cdot 2\text{NH}_3$ ( <b>49</b> ).	361
11.1.32 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_7\cdot 10\text{NH}_3$ ( <b>50</b> ).	364
11.1.33 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ ( <b>51</b> ).	368
11.1.34 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ ( <b>52</b> ).	369

11.1.35 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ ( <b>53</b> ). . . . .	370
11.1.36 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ ( <b>54</b> ). . . . .	370
11.1.37 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$ ( <b>55</b> ). . . . .	372
11.1.38 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ( <b>56</b> ). . . . .	373
11.2 Publikationsverzeichnis . . . . .	374
11.2.1 Aus Teilen dieser Arbeit hervorgegangene Veröffentlichungen . . . . .	374
11.2.2 Weitere Veröffentlichungen . . . . .	374
11.3 Lebenslauf . . . . .	376
 <b>Abbildungsverzeichnis</b>	 <b>379</b>
 <b>Tabellenverzeichnis</b>	 <b>385</b>

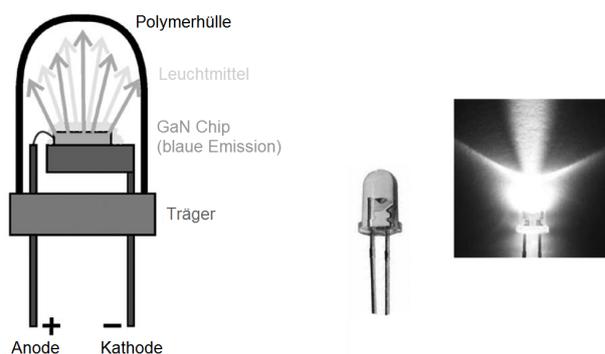






# 1 Einleitung

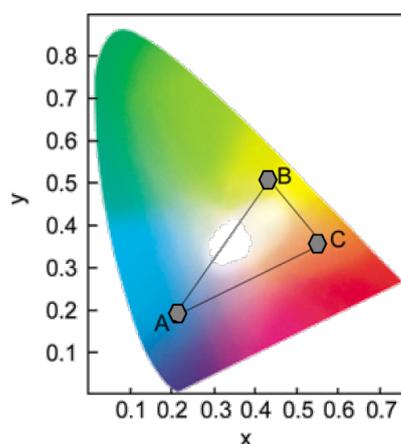
Glühlampen werden seit über 100 Jahren mehr oder weniger in ihrer heutigen Form benutzt.<sup>[1]</sup> Allerdings geht ein großer Teil der eingesetzten Energie in Form von Wärme verloren. In Zeiten steigender Energiekosten werden daher effizientere Beleuchtungsmöglichkeiten benötigt. Eine Option ist die lichtemittierende Diode (engl. light emitting diode; LED), deren Aufbau in Abbildung 1.1 gezeigt ist.<sup>[2]</sup> Auf einem Träger ist ein Chip mit einer chemischen Verbindung (in Abbildung 1.1 Galliumnitrid GaN) befestigt, die Licht einer bestimmten Wellenlänge emittiert. Auf dem Chip befindet sich ein Leuchtmittel, welches durch das vom Chip emittierte Licht angeregt wird und dadurch selbst Licht anderer Wellenlänge, beispielsweise grünes oder blaues, emittiert. Durch mehrere Leuchtmittel ist es so möglich, verschiedene Farben durch LEDs darzustellen und durch additive Farbmischung auch weißes Licht zu erhalten.



**Abbildung 1.1:** Schematischer Aufbau eines blau emittierenden GaN Chips mit Leuchtmittel zur Erzeugung einer LED mit weißem Licht.<sup>[2]</sup>

LEDs bieten mehrere Vorteile gegenüber anderen Lichtquellen wie Fluoreszenzlampen oder Glühlampen. Neben ihrem niedrigeren Energieverbrauch und größerer Energieeffizienz ( $>50\%$ )<sup>[2]</sup> im Vergleich zu einer herkömmlichen 60 Watt Glühlampe hat eine LED auch eine deutlich längere Lebensdauer ( $> 100\,000$  Stunden)<sup>[2]</sup> bei kleinerer Größe und niedrigerem Gewicht.<sup>[3]</sup>

Die erste LED, die sichtbares Licht emittierte, wurde von N. Holonyak Jr. im Jahre 1962 entwickelt.<sup>[4]</sup> Auf Basis des Galliumarsenidphosphids ( $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ) emittierte diese LED rotes Licht. In der Folgezeit wurden weitere Verbindungen, bei denen es sich meist um Phosphide handelte, entdeckt. Diese emittieren überwiegend rotes oder gelbes Licht.<sup>[5]</sup> Im Jahre 1993 wurde mit der blauen lichtemittierenden Diode auf Basis von Galliumnitrid ( $\text{GaN}$ ) von S. Nakamura ein Durchbruch erzielt und damit eine neue Generation dieser Lichtquellen eingeführt.<sup>[6,7]</sup> Blau emittierende LEDs sind deshalb so bedeutend, da diese durch additive Farbmischung mit andersfarbigen LEDs eine Möglichkeit bieten, für das menschliche Auge weiß erscheinendes Licht zu emittieren.<sup>[8,9]</sup> Diese sogenannten white light phosphor-converted LEDs (pc-LEDs) werden aus blauen (A), gelben (B) und rot-orangen (C) LEDs aufgebaut (Abbildung 1.2).<sup>[10,11]</sup> Dafür wurde im Jahr 2014 der Nobelpreis der Physik an Isamu Akasaki, Hiroshi Amano und Shuji Nakamura vergeben.<sup>[12]</sup>



**Abbildung 1.2:** Farbtabelle mit den markierten Farben blau (A), gelb (B) und rot-orange (C) für die additive Mischung des weißen Lichts in pc-LEDs.<sup>[13]</sup>

Da die in Fluoreszenzlampen verwendeten Leuchtstoffe nicht für den Einsatz in LEDs geeignet sind, müssten neue, angepasste Leuchtstoffe entwickelt werden. Der LED Chip wird aufgrund seiner sehr kleinen Fläche (z.B.  $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ )<sup>[2]</sup> im Vergleich zu einer Fluoreszenzlampe deutlich wärmer. Die dort eingesetzten Leuchtstoffe auf Oxidbasis sind nicht für LEDs optimiert, so dass diese bei den höheren Temperaturen ineffizient werden und sich zersetzen.<sup>[2]</sup>

Heute sind bereits auf diesen Leuchtstoffen basierende LEDs mit weißem Licht kommerziell erhältlich. Durch die zunehmende Verbreitung aller LEDs werden ihre Einsatzgebiete immer vielfältiger. So sind sie beispielsweise in Autos (erstmalig serienmäßig im

Audi A8 W12 im Jahre 2004) und Ampeln als Lichtquellen verbaut.<sup>[14]</sup> Um die LED in Bereichen anwenden zu können, die eine noch intensivere Beleuchtung erfordern, müssen effizientere Leuchtmittel entwickelt werden. Hier könnten Nitride einen entscheidenden Fortschritt für die Steigerung der Intensität der Lichtquellen sein. Durch die meist hohe chemische Stabilität können Nitride bei extremen Bedingungen eingesetzt werden.

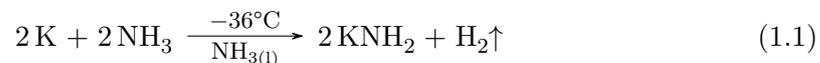
Die Synthese dieser Leuchtstoffklasse basiert dabei hauptsächlich auf Hochtemperatur- und Hochdruckreaktionen. Nitride können mittels Hochfrequenzinduktionsöfen synthetisiert werden, wobei Temperaturen von über 1000 °C benötigt werden.<sup>[15]</sup> Nicht weniger energieaufwändig sind die Synthesen der Nitride in Hochdruckpressen. Dabei wird Druck in der Größenordnung von mehreren Gigapascal verwendet.<sup>[16–19]</sup> Durch spezielle Techniken ist es außerdem möglich, die unter Hochdruck stehenden Verbindungen aufzuheizen und somit Hochdruck-Hochtemperaturreaktionen durchzuführen.<sup>[20,21]</sup>

Ein Meilenstein war dabei die Entdeckung des mit Europium(II)-Kationen dotierten  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ .<sup>[22]</sup> Die rote Emission bei hoher thermischer und chemischer Stabilität zeigt eine außerordentlich hohe Intensität und ermöglicht so einen Einsatz als Leuchtmittel für LEDs.<sup>[23–25]</sup>

Metallnitride besitzen außerdem eine Vielzahl interessanter Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten. So finden beispielsweise TiN oder CrN als keramische Werkstoffe aufgrund ihrer Härte Verwendung.<sup>[26]</sup> Urannitrid, UN, ist als potentieller Kernbrennstoff für Kernkraftwerke der vierten Generation im Gespräch.<sup>[27,28]</sup>

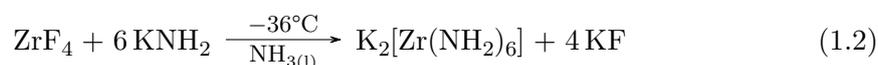
Neuere Arbeiten untersuchen die Möglichkeit, Nitride aus Metallfluoriden bei tiefen Temperaturen in flüssigem Ammoniak darzustellen.<sup>[29]</sup> Häufig entstehen dabei allerdings Amide.<sup>[30]</sup>

Als Beispiel dient die Reaktion von Zirkoniumfluorid  $\text{ZrF}_4$  mit einem Überschuss an Kalium in flüssigem Ammoniak. Das Kalium reagiert mit dem Ammoniak zu Kaliumamid und Wasserstoff, siehe Reaktionsgleichung 1.1, wodurch diese vorher blaue Lösung farblos wird.



Diese enthält Kristalle der Zusammensetzung  $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{NH}_2)_6]$ . Die Synthese dieser Amidverbindung zeigt, dass selbst starke Fluoridionenakzeptoren wie Zirkonium(IV)-Kationen die Fluoridionen sogar bei tiefer Temperatur abgeben und vermutlich auf ein anderes Metallkation übertragen.

Amide wie  $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{NH}_2)_6]$  wurden bislang nur über Reaktionen bei hohen Temperaturen und hohen Drücken synthetisiert und nicht, wie hier gezeigt, aus flüssigem Ammoniak. Die Reaktion der Bildung des  $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{NH}_2)_6]$  ist in Gleichung 1.2 dargestellt.<sup>[30]</sup>



Generell bietet die Chemie in flüssigem Ammoniak vielfältige Möglichkeiten und stellt eine Alternative zum Wasser als Lösungsmittel dar. Neben der Bildung solvatisierter Elektronen durch Lösen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak zeigt auch Ammoniak die Möglichkeit der Autoprotolyse.<sup>[31,32]</sup> Details über die Arbeitsweise in flüssigem Ammoniak und darin ablaufende Reaktionen werden im Abschnitt 2.3 behandelt.

Ob Fluoridverbindungen für die sukzessive Deprotonierung von Amminen ( $\text{NH}_3$ ), Amiden ( $\text{NH}_2^-$ ) über Imide ( $\text{NH}^{2-}$ ) bis zu Nitriden ( $\text{N}^{3-}$ ) hilfreich sein könnten, wurde in vorausgehenden Arbeiten untersucht.<sup>[33,34]</sup>

Die Bildung von in flüssigem Ammoniak praktisch unlöslichem Ammoniumfluorid  $\text{NH}_4\text{F}$  ist die Triebkraft für diese Deprotonierung. Da die bisherigen Synthesen der Nitridverbindungen zum größten Teil unter harschen Bedingungen durchgeführt werden, ergeben sich Möglichkeiten zur Optimierung der Reaktionen. Vom wissenschaftlichen Standpunkt stellt vor allem die Chemie in flüssigem Ammoniak eine Herausforderung dar, da dieses Reaktionsmedium weniger gut untersucht ist als andere (z.B. Wasser). Zudem erlaubt die Fähigkeit zur Protolyse von Ammoniak den Zugang zu Verbindungen und Ergebnissen, die aus anderen Lösemitteln nicht möglich wären.<sup>[32]</sup>

Durch diese Arbeit soll der Weg zu Nitridverbindungen, die als Leuchtmittel geeignet sein könnten, untersucht werden. Allerdings soll der Zugang nicht auf der Umsetzung von Metallfluoriden in flüssigem Ammoniak liegen, sondern mittels Metallaziden erfolgen. Neben der Synthese und Charakterisierung bisher unbekannter Metallazide sollen durch Reaktionen in flüssigem Ammoniak entstehende Ammoniakverbindungen dieser Azide untersucht werden, um ein vollständiges Bild über deren Chemie zu gewinnen.

## 2 Allgemeines und Arbeitstechniken

### 2.1 Schutzgastechnik

Die verwendeten Ausgangssubstanzen sowie dargestellte Verbindungen reagieren bei Exposition gegenüber Luft teils heftig zu Oxiden oder Hydroxiden. Um diese Reaktionen der eingesetzten Stoffe mit Wasser oder Sauerstoff aus der Luft zu verhindern, werden alle Schritte der Synthesen unter Schutzgas durchgeführt, sofern nicht anders angegeben. Da selbst Spuren von Luftbestandteilen im Inertgas zu Verunreinigungen der Produkte und zu Problemen bei der Durchführung der Reaktionen führen können, muss das eingesetzte Schutzgas gereinigt werden. Zusätzlich müssen alle verwendeten Reaktionsgefäße von adsorbiertem Wasser befreit und diese unter Luftausschluss befüllt und gelagert werden. In den folgenden Abschnitten werden die dabei verwendeten Anlagen und Arbeitstechniken näher beschrieben.

#### 2.1.1 Trocknung des Schutzgases Argon

Die Wahl des verwendeten Schutzgases sollte wichtige Punkte berücksichtigen. Die bedeutendste Anforderung an ein Schutzgas ist dessen Inertheit gegenüber Verbindungen und Lösungsmittel. Völlig inert ist das Edelgas Argon, welches auch für diese Arbeit bei sämtlichen Schutzgasanlagen und Geräten eingesetzt wird. Zusätzlich bietet Argon mit seiner hohen Dichte von  $1,784 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  die Möglichkeit, ein Gaspolster über geöffneten Reaktionsgefäßen auszubilden.<sup>[35]</sup> Dieses kann beim Öffnen Verbindungen, Lösungen, usw. vor dem Kontakt mit Luft (Dichte:  $1,275 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) schützen.<sup>[36]</sup> Das verwendete Argon hat eine Reinheit von 5.0 (entspricht 99,9990 %) und wird von Praxair bezogen.

An der entsprechenden Schutzgasanlage wird das Schutzgas vor der Verwendung weiter aufgereinigt. Dabei wird das Argon durch mehrere Trocknungsmittel und einen Titanschwamm geleitet. Das Wasser und weitere Verunreinigungen werden so weiter eliminiert. Das Argon wird über einen Druckminderer aus der Gasflasche entnommen und zur Sichtkontrolle des Gasflusses erst durch Paraffinöl, welches sich in einem großen Blasenähler

befindet, geleitet. Im weiteren Verlauf strömt das Edelgas durch vier Glasrohre. Diese sind jeweils mit verschiedenen Trockenmitteln sowie Glaswolle an den Enden gefüllt. Die erste Trockenmittelsäule enthält Blaugel (Silicagel mit  $\text{CoCl}_2$  als Indikator für den Wassergehalt), danach folgen Kaliumhydroxid, Molsieb ( $3 \text{ \AA}$ ) sowie abschließend Sicapent ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$  auf einem inerten Trägermaterial). Diese Trockenmittelsäulen sind dabei nach absteigendem Wasserdampfpartialdruck (siehe Tabelle 2.1) angeordnet.<sup>[37]</sup> Dadurch wird ein Konzentrationsgradient erzeugt, welcher eine effektive Trocknung des Argons ermöglicht.

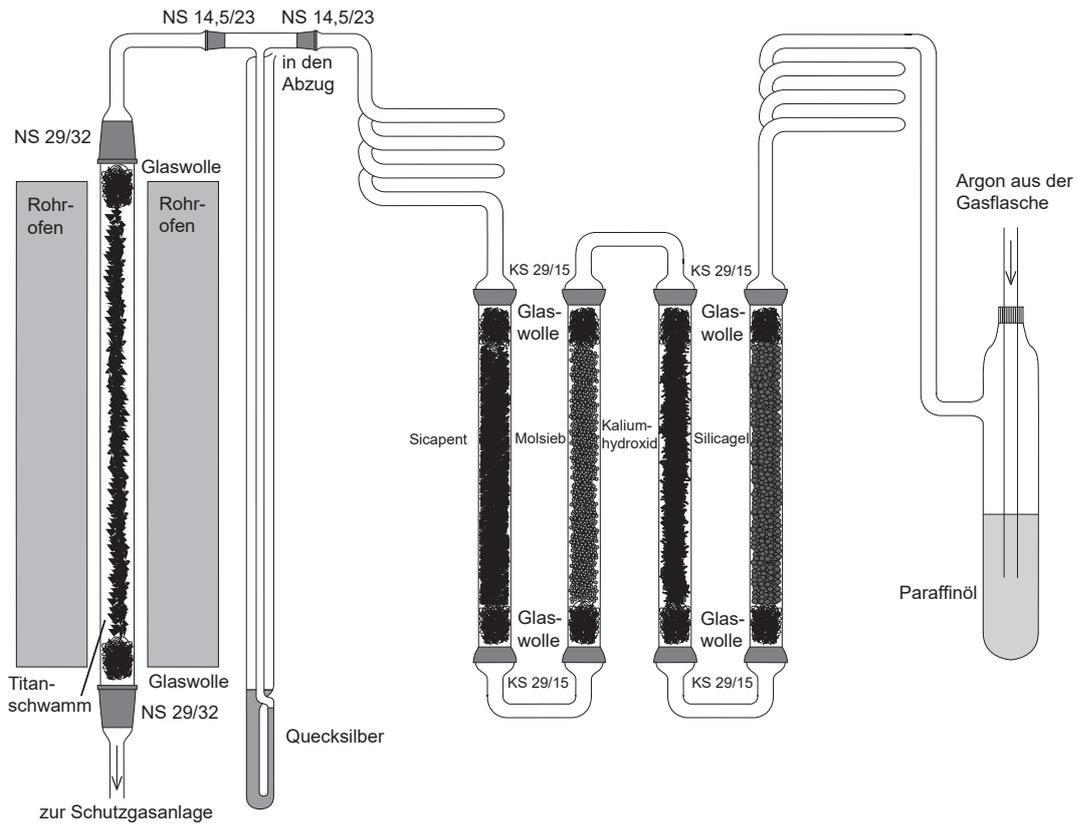
**Tabelle 2.1:** Wasserdampfpartialdrücke der eingesetzten Trockenmittel.<sup>[37]</sup>

Trocknungsmittel	Wasserdampfpartialdruck bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ / mbar
Silicagel	$2,67 \cdot 10^{-3}$
Kaliumhydroxid	$2,67 \cdot 10^{-3}$
Molsieb	$1,07 \cdot 10^{-3}$
Sicapent	$2,67 \cdot 10^{-5}$

Nach dem Passieren der vier Trocknungsmittel wird das Schutzgas durch ein Quecksilberüberdruckventil geleitet. Dies ist nötig, da in der Anlage zur Trocknung des Argons ein Überdruck von ca. 0,1 bar herrscht. Ein größerer Überdruck in der Apparatur wird dadurch vermieden. Auf das Überdruckventil folgt ein Quarzglasrohr, in welches ein Titanschwamm eingefüllt ist. Dieses Rohr wird durch einen Rohrofen auf 700 bis 900 °C erhitzt. Dadurch werden die letzten Spuren von Wasser, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenwasserstoffen aus dem Schutzgas entfernt. Das gereinigte Argon wird nun über ein Glasrohr zu der gewünschten Schutzgasanlage geleitet. Eine Skizze der Trocknungsanlage des Argons ist in Abbildung 2.1 gezeigt.

### 2.1.2 Schutzgasanlage

Für Arbeiten, die Luftausschluss erfordern, wird eine Schutzgasanlage benötigt. Als Schutzgas kommt das, wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert, gereinigte Argon zum Einsatz. Die Schutzgasanlage ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Sie besteht aus zwei übereinander angeordneten Glasrohren, wobei es sich bei dem oberen um den Argonstrang und bei dem unteren um den Vakuumstrang handelt. Die beiden Stränge sind über jeweils drei Hochvakuumkegelhähne NS 29/8 und NS 18,8/4 miteinander verbunden. Zwischen diesen Hähnen sind über jeweils einen NS 14,5/23-Schliff die drei Abgriffe, bestehend aus Glasrohrspiralen und Glaswinkelstücken, eingebaut. Die Glasrohrspirale dämpft dabei die von der Vakuumpumpe erzeugten Vibrationen, die Glaswinkelstücke sorgen für



**Abbildung 2.1:** Anlage zur Trocknung des Schutzgases Argon über Silicagel, Kaliumhydroxid, Molsieb und Sicapent. Nach einem Quecksilberüberdruckventil wird das Schutzgas durch ein Quarzrohr mit Titanschwamm bei 700 bis 900 °C geleitet.

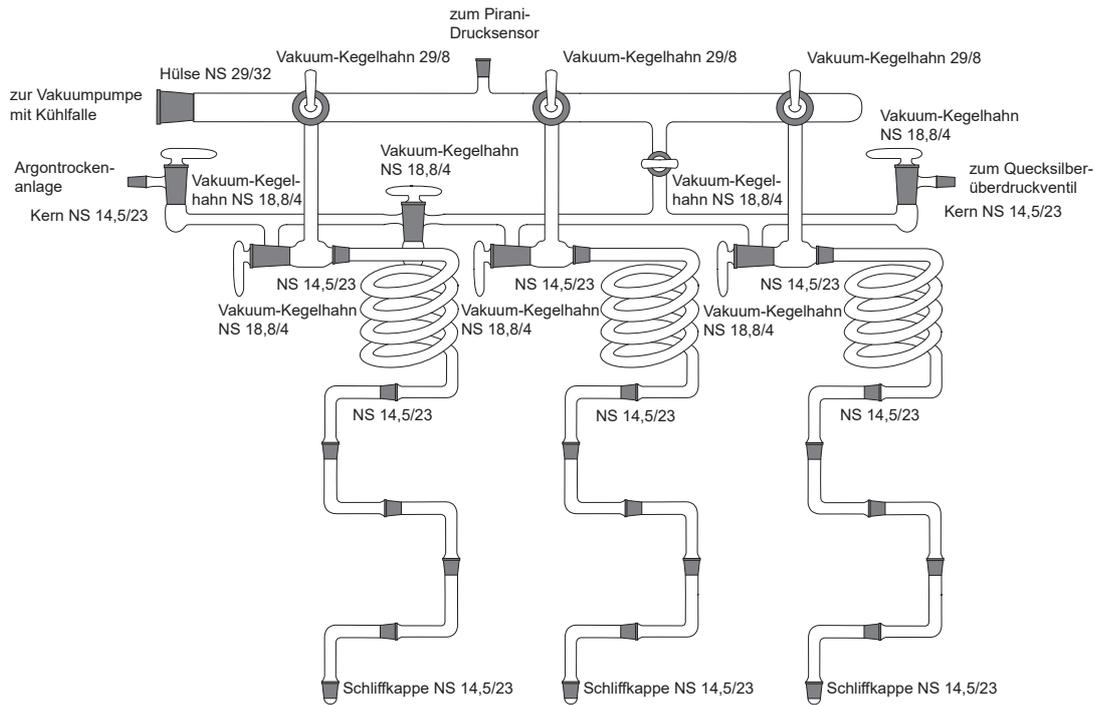
die nötige Flexibilität. Die sonst bei Schutzgasanlagen üblichen Gummischläuche sind aufgrund ihrer möglichen Gasdiffusion somit komplett durch Glasbauteile ersetzt. Am letzten Winkelstück ist eine Glasschliffkappe angebracht, um den Abgriff zu verschließen.

Es ist außerdem ein Vakuumhahn auf dem Schutzgasstrang zwischen dem ersten und zweiten Abgriff von links eingebaut. Dieser ermöglicht das Absperren eines Teiles der Schutzgasanlage, sodass z.B. flüssiges Ammoniak über das an einem NS 14,5/23-Schliff angebaute Quecksilberüberdruckventil sicher auf Zimmertemperatur erwärmt werden kann. Am Vakuumstrang findet sich in der Mitte ein Kernschliff, an dem ein Drucksensor vom Typ Pirani des Herstellers Tyracont angeschlossen ist. Das Vakuum wird von einer Drehschieberpumpe erzeugt. Die eingesetzten Pumpen vom Typ RZ6 des Herstellers Vacuubrand GmbH erreichen mit einer Förderleistung von  $8,9 \text{ m}^3$  pro Stunde einen Enddruck von  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar. Die Öldämpfe der Pumpe werden in einer Kühlfalle, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, eingefroren. Die Kühlung erfolgt dabei mit flüssigem Stickstoff in einem Dewargefäß. Zusätzlich ist die Kühlfalle mit einem Bypass versehen. Dadurch kann die Vakuumpumpe nach dem Abschalten belüftet werden, ohne dass das Schutzgas Argon in die Kühlfalle einkondensiert.

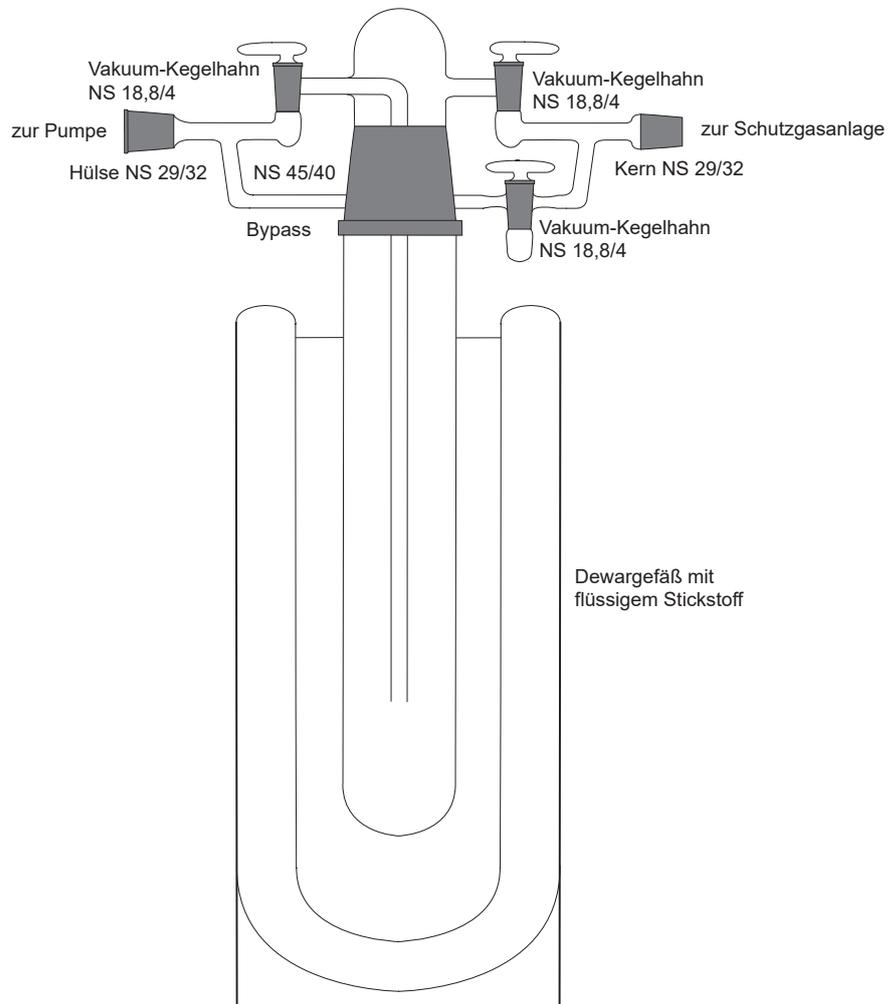
### 2.1.3 Handschuhkasten

Arbeiten, die nicht ohne großen Aufwand an einer Schutzgasanlage durchgeführt werden können, aber dennoch weitestgehend luft- und wasserfreie Umgebung benötigen, können in einem Handschuhkasten durchgeführt werden. Dafür stehen ein MB10 compact sowie ein Labstar des Herstellers M. Braun Inertgas-Systeme GmbH zur Verfügung. Bei den Handschuhkästen handelt es sich um einen hohlen Kasten aus Stahlblech mit einer Acrylglasfront. In diese Scheibe sind zwei Neoprenhandschuhe montiert.

Als Schutzgas in den Handschuhkästen kommt Argon 5.0 zum Einsatz. Durch leichten Überdruck von wenigen Millibar im Vergleich zum Atmosphärendruck ist eine Diffusion von Luft im normalen Betrieb weitestgehend ausgeschlossen. Eine Umwälzung und Reinigung des Argons von Sauerstoff und Wasser wird mittels einer Pumpe sowie BTS-Katalysator und Molsieb durchgeführt. Der  $\text{O}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt liegt so im Normalfall unter 5 ppm. Je nach Gerät sind ein oder zwei verschieden große Schleusen vorhanden. Damit können Werkzeuge, Verbindungen, evakuierte Reaktionsgefäße u.s.w. in den Handschuhkasten gebracht werden. Die Schleuse wird dazu mit den zu transportierenden Materialien evakuiert und mit Argon befüllt. Diese beiden Schritte werden zwei weitere Male durchgeführt, um so den Eintrag von Luft in den Handschuhkasten zu verringern.



**Abbildung 2.2:** Schutzgasanlage für Arbeiten unter Luftausschluss mit Vakuu- (oben) und Argonstrang (unten) sowie drei Abgriffen.



**Abbildung 2.3:** Skizze einer Kühlfalle mit Bypass. Die Kühlung erfolgt mit flüssigem Stickstoff in einem Dewargefäß.

Generell ist ein sorgfältiges Arbeiten an der Schutzgasanlage mit Schlenktechnik dem Arbeiten an dem Handschuhkasten vorzuziehen. Sind die verwendeten Glasgeräte sowie die Schutzgasanlage selbst ausgeheizt und damit getrocknet, können auch gegenüber Sauerstoff oder Wasser empfindlichste Verbindungen gehandhabt werden. Dies ist in Handschuhkästen, welche sehr große Oberflächen und damit Möglichkeiten zur Adsorption von Wasser aufweisen, schwer bis unmöglich. Zusätzlich leisten Schleusen sowie nicht gasdichte Neoprenhandschuhe einen Beitrag zum Sauerstoff- und Wassergehalt des Handschuhkastens.

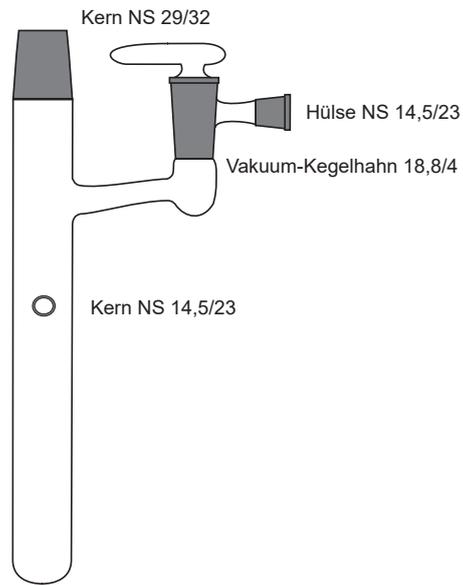
## 2.2 Verwendete Reaktionsgefäße

Die in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen wurden in verschiedenen Reaktionsgefäßen durchgeführt. Alle verwendeten Gefäße bestehen aus Borosilikatglas und haben, wenn nötig, mehrere Glasschliffe und Hochvakuumhähne. Diese ermöglichen das Arbeiten bei Temperaturen unterhalb des Siedepunkts von Ammoniak und/oder halten dem bei Zimmertemperatur und darüber hinaus vorherrschendem Dampfdruck stand.<sup>[32]</sup> In den folgenden Abschnitten sind die Glasgeräte detailliert beschrieben und abgebildet. Als Schliffett für die Glasschliffe wurde, wenn nicht anders angegeben, Ramsayfett (weich, Oerlikon Leybold Vacuum GmbH) verwendet. Dieses Fett ist für die Arbeiten bei tiefen Temperaturen geeignet. Wird das Temperaturmaximum von 30 °C eingehalten, sind die Schliffe auch über mehrere Jahre hinweg luftdicht verschlossen.

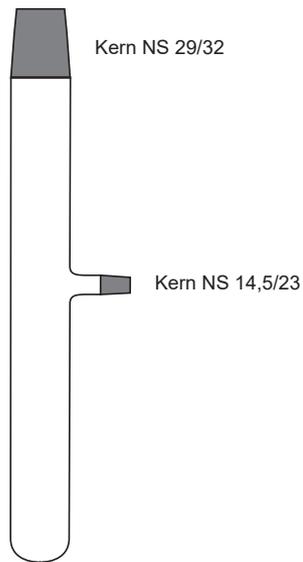
Die hydrophilen Oberflächen der Reaktionsgefäße aus Glas adsorbieren Wasser. Das anhaftende Wasser kann durch Ausheizen im dynamischen Vakuum entfernt werden. Das Glasgerät wird dazu im Feinvakuum mit der rauschenden Bunsenbrennerflamme erhitzt, bis die charakteristische, gelbe Natriumflamme sichtbar ist. Beim Erhitzen werden die Bereiche um die Schliffe ausgespart, um ein Schmelzen des Ramsayfetts und damit Undichtigkeit zu verhindern. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgefäß mit Argon gesekuriert. Dieses Ausheizen und Sekurieren wird anschließend noch mindestens zwei weitere Male durchgeführt.

### 2.2.1 Schlenkrohre

Als Reaktionsgefäße werden unter anderem Schlenkrohre eingesetzt. Dabei handelt es sich um ein einseitig abgerundetes Glasrohr, an dessen anderem Ende ein Kernschliff NS 29,2/32 angebracht ist. Seitlich auf der Mitte des Glasrohrs befindet sich ein Kernschliff (NS 14,5/23). Über diesen können zusätzliche Glasgeräte angebracht und damit unter Schutzgas Substanzen umgefüllt werden. Zwischen den beiden Kernschliffen befindet sich ein Hochvakuumhahn. Dieser zieht das Glasküken durch das im Reaktionsgefäß vorherrschende Vakuum in den Hochvakuumhahn und sorgt so, zusammen mit gefetteten Schliffen und Hähnen für Dichtigkeit. Auftretenden Überdruck halten die Schliffstopfen oder Hähne der Schlenkrohre allerdings nur im Bereich von wenigen Millibar stand. Die Schliffstopfen und Hähne werden zusätzlich mit Metallklammern gesichert. In Abbildung 2.4 ist ein Schlenkrohr in Vorder- und Seitenansicht skizziert.



(a)



(b)

Abbildung 2.4: Ein Schlenkrohr in (a) Vorder- und (b) Seitenansicht.

### 2.2.2 H-Rohre

Als Reaktionsgefäße für Fällungsreaktionen wurden außerdem H-Rohre verwendet. Diese bestehen aus zwei, im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen, Schlenkrohren, welche über ein T-Stück an den Hochvakuumhähnen und durch ein Querrohr unterhalb des NS 14,5/23-Kernschliffs über eine Glasfritte (G3 oder G4) miteinander verbunden sind. In Abbildung 2.5 ist ein H-Rohr in Vorder- und Seitenansicht, ohne die zusätzlich nötigen Glasstopfen, gezeigt.

Die beiden Schenkel des H-Rohres sind außerdem leicht schräg zueinander angeordnet. Dies ermöglicht eine einfache Filtration und erschwert das Zurückfließen der Lösungen in die NS 14,5/23-Schliffe. Der Filtrationsvorgang wird in der Regel durch Schrägstellen des H-Rohres in der Kühltruhe durchgeführt.

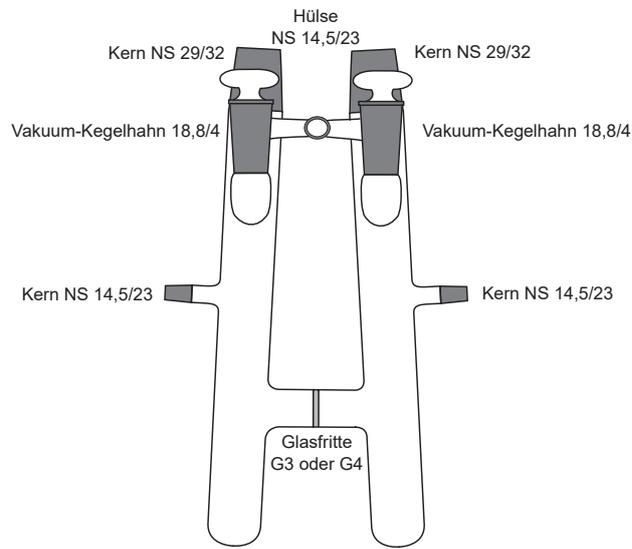
### 2.2.3 Bombenrohre

Einige Synthesen wurden im Bombenrohr durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein einseitig rundgeschmolzenes Glasrohr, in welches die Verbindungen zusammen mit dem Lösungsmittel eingeschmolzen wird. Das dabei verwendete Duran Borosilicatglas 3.3 der Firma Schott hat einen Außendurchmesser von 8 mm bei einer Wanddicke von 1,5 mm. Der Hersteller gibt dabei die maximale Druckbeständigkeit  $p$  in bar nach folgender Formel an:<sup>[38]</sup>

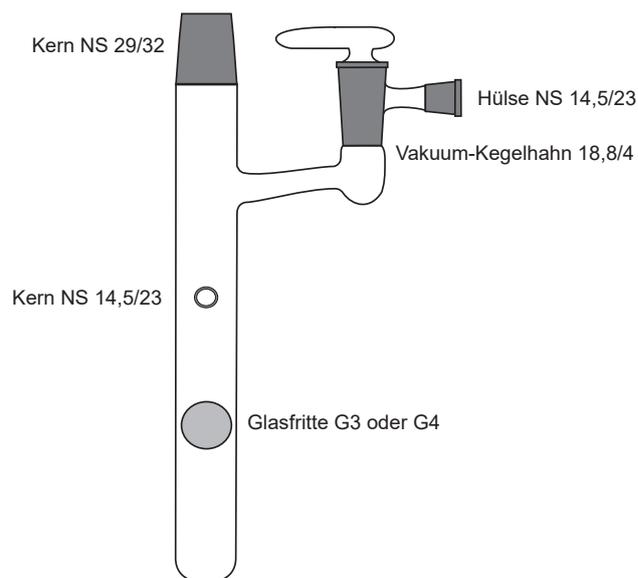
$$p = \frac{Wd \cdot 20 \cdot \frac{K}{S}}{Ad - Wd} \quad (2.1)$$

Diese gilt für ein unendlich langes, beidseitig offenes Rohr, welches spannungsfrei ist und thermisch nicht belastet wird sowie eine gleichmäßige Wanddicke  $Wd$  aufweist.  $Ad$  bzw.  $\frac{K}{S} = 7 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-1}$  geben den Außendurchmesser in mm bzw. die zulässige Beanspruchung entsprechend der Norm DIN EN 1595 an.<sup>[38]</sup>

Zusätzlich müssen die Fehler der Fertigung eingerechnet werden. Diese Fehler betreffen hauptsächlich den Außendurchmesser  $Ad$  sowie die Wanddicke  $Wd$ . Zur Abschätzung des Fehlers wird die Gaußsche Fehlerfortpflanzung verwendet, da beide Größen unabhängig voneinander sind.



(a)



(b)

Abbildung 2.5: Ein H-Rohr in (a) Vorder- und (b) Seitenansicht.

$$\Delta p = \sqrt{\left( \left( \frac{Wd \cdot 20 \cdot \frac{K}{S}}{(Ad - Wd)^2} + \frac{20 \cdot \frac{K}{S}}{(Ad - Wd)} \right) \cdot \Delta Wd \right)^2 + \left( -\frac{Wd \cdot 20 \cdot \frac{K}{S}}{(Ad - Wd)^2} \cdot \Delta Ad \right)^2} \quad (2.2)$$

Da die Gleichung 2.1 nur für absolut spannungsfreie Rohre mit gleichmäßiger Wanddicke sowie offenen Enden gilt, hat sich ein großzügiger Sicherheitsfaktor von 0,8 in der Praxis bewährt.<sup>[39]</sup> In Tabelle 2.2 ist die Druckbeständigkeit von Borosilikatglasrohren nach Gleichung 2.1 sowie mit dem Sicherheitsfaktor in Abhängigkeit des Außendurchmessers und der Wandstärke angegeben.<sup>[40]</sup>

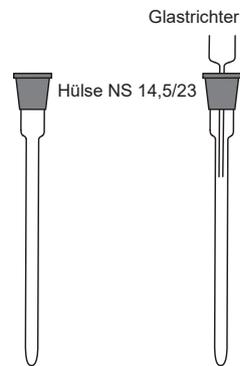
**Tabelle 2.2:** Verschiedene Glasrohre sowie deren Druckbeständigkeit ohne und mit Sicherheitsfaktor.<sup>[40]</sup>

$Ad$ / mm	$Wd$ / mm	$p$ nach Gl. 2.1 / bar	$p$ mit Sicherheitsfaktor / bar
6	1,0	28,0	22,4
6	1,5	46,7	37,4
8	1,0	20,0	16,0
8	1,5	32,3	25,8
10	1,5	15,6	12,5
10	2,2	39,5	31,6
12	1,5	12,7	10,2
12	2,2	31,4	24,1

Geht man bei der Reaktion bei Zimmertemperatur im Bombenrohr davon aus, dass keine Gasbildung stattfindet, so wirkt nur der Dampfdruck von 8,6 bar des Ammoniaks auf die Glaswand des Bombenrohres.<sup>[32]</sup> Die verwendeten Bombenrohre mit 8 mm Außendurchmesser und 1,5 mm Wandstärke halten unter Einberechnung des Sicherheitsfaktors einem Druck von 25,8 bar stand. Selbst Reaktionen bei erhöhten Temperaturen bis 40 °C (Dampfdruck von Ammoniak: 15,6 bar) können so durchgeführt werden, ohne das das Bombenrohr birst.<sup>[41]</sup>

Die Herstellung der Bombenrohre erfolgt aus ca. 15 cm langen Stücken des Borosilikatglasrohrs. Diese werden mit einem Glasschneider aus dem Glasrohr geschnitten und mit einem Erdgas/Sauerstoff-Brenner der Firma Arnold unter Drehen des Rohres einseitig rund zugeschmolzen. Nach dem Tempern und Abkühlen der in der Flamme behandelten Stelle wird das nun einseitig verschlossene Glasrohr an die geöffnete Seite ein Hüslenschliff NS 14,5/23 angebracht. Dazu werden beide Glasöffnungen in der Flamme unter Drehen erhitzt und zusammengedrückt. Durch Aufblasen und Einfallen lassen des heißen Glases werden die beiden Teile verschlossen und die Wandstärke an das Bombenrohr angepasst. Auch diese bearbeitete Stelle wird anschließend in der Flamme getempert.

Das Bombenrohr mit NS 14,5/23-Hülsenschliff wird an einen Abgriff der Schutzgasanlage angeschlossen, evakuiert und mit Hilfe eines Teslators auf Dichtigkeit überprüft. In Abbildung 2.6 (links) ist ein Bombenrohr mit angebrachtem Schliff skizziert.



**Abbildung 2.6:** Bombenrohr mit Schliffhülse NS 14/23 (links). Rechts zusätzlich mit Glasstrichter, um beim Befüllen den Schliff und die Abschmelzstelle sauber zu halten.

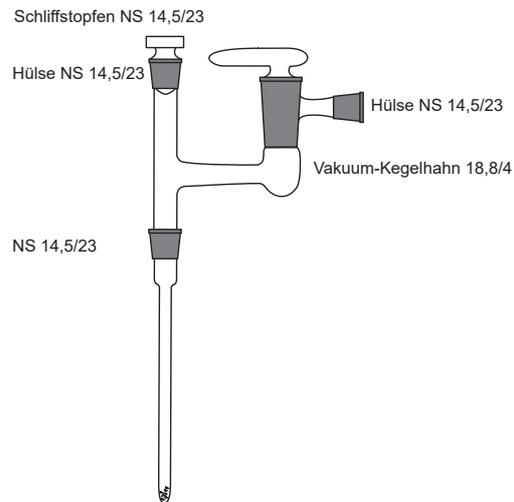
Bevor das Bombenrohr befüllt wird, kann es zusammen mit einem auf den Kernschliff aufgesetzten Hahn an der Schutzgasanlage analog zu den Schlenkrohren ausgeheizt werden. Das Bombenrohr kann an der Schutzgasanlage mittels aufgesetztem, T-förmigen Hahn mit zusätzlichem NS 14,5/23-Schliff im Argongegenstrom befüllt werden. Dies empfiehlt sich jedoch nur für Substanzen, die nicht im Handschuhkasten gehandhabt werden können, da aufgrund des langen Weges vom Schliff des T-förmigen Hahns bis zum Boden des Bombenrohres Pulver an den Glaswänden haften bleiben kann. Ein Befüllen ist auch im Handschuhkasten möglich. Als hilfreich hat sich ein Glasstrichter erwiesen, welcher wie in Abbildung 2.6 rechts abgebildet in das Bombenrohr gesetzt wird. Dadurch wird verhindert, dass Substanzen die Schliffhülse verschmutzen und die Verbindungen so möglichst weit in das Bombenrohr gelangen. Verschmutzungen an der späteren Abschmelzstelle direkt unterhalb des Kernschliffs sind damit ebenfalls zu vermeiden.

Nach dem Aufsetzen des Hahns im Handschuhkasten kann das befüllte Bombenrohr (siehe Abbildung 2.7) unter Schutzgasatmosphäre zur Ammoniakanlage transportiert und dort an einen Abgriff angeschlossen werden. Nach dem dreimaligen Sekurieren des Abgriffes wird das Bombenrohr vorsichtig evakuiert. Das gewünschte Volumen an flüsigem Ammoniak wird dann mit einem Isopropanol/Trockeneisbad in eine Ammoniakpipette einkondensiert. Das Kältebad wird nun von der Ammoniakpipette entfernt und

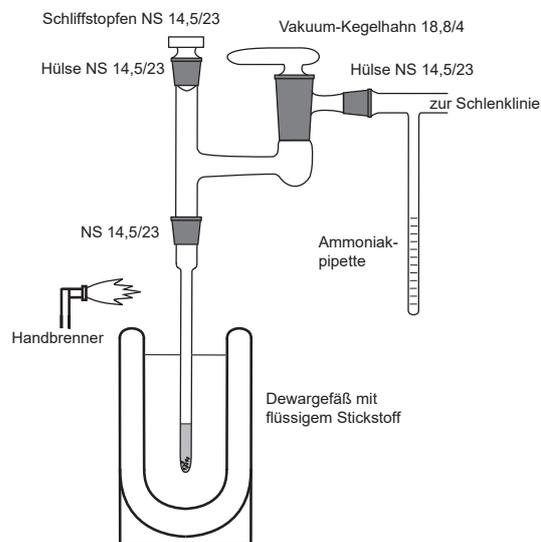
das Bombenrohr damit gekühlt. Ist das flüssige Ammoniak von der Pipette komplett in das Bombenrohr überführt worden, wird das Kältebad durch ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff ersetzt. Dadurch gefriert das Ammoniak im Bombenrohr. Mit dem Erdgas/Sauerstoff-Brenner wird nun unterhalb des NS 14,5/23-Schliffs das Bombenrohr abgeschmolzen (siehe Abbildung 2.8). Das abgeschmolzene Ende des Bombenrohres wird nun noch getempert, dabei bleibt das Ammoniak weiter gekühlt. Während des Abschmelzens sollte zusätzliche Schutzausrüstung in Form von Lederhandschuhen sowie Helm mit Gesichtvisier getragen werden. Dadurch können im Falle eines Berstens des Bombenrohres z.B. durch Entfernen der Kühlung sowie durch schlecht verarbeitete Glasteile oder Spannungen des Glases Verletzungen vermieden werden.

Um das Bombenrohr vor Kratzern o.ä. zu schützen, wird es nach dem Abkühlen in eine Papierhülle gesteckt. Diese Papierhülle mit dem Bombenrohr wird zum Schutz vor Splittern bei etwaigem Bersten des Bombenrohres in einer Stahlhülle im Abzug gelagert.

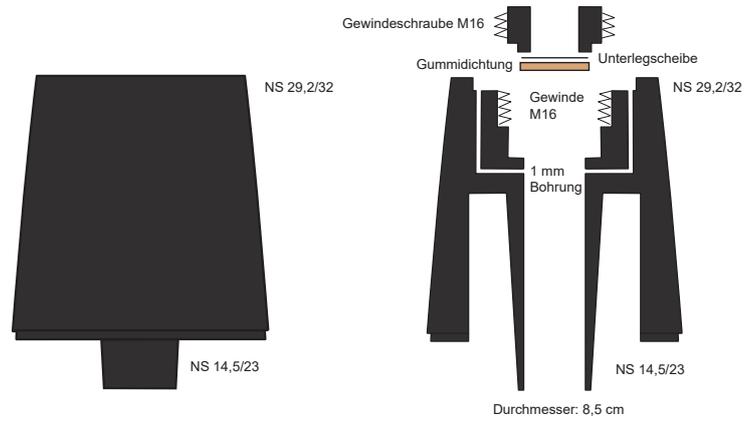
Um z.B. im Bombenrohr enthaltene Einkristalle mittels Einkristallstrukturanalyse zu untersuchen, muss das Glasrohr einseitig unter Schutzgas geöffnet werden. Dies gelingt am einfachsten mit einem Ampullenöffner, skizziert in Abbildung 2.9. Er besteht im Prinzip aus einem NS 29,2/32-Kernschliff aus Metall, wobei ein ca. 8,5 cm großer Durchgang für das Bombenrohr vorhanden ist. Am unteren Ende des Metallstücks ist ein NS 14,5/23-Kernschliff angebracht, um das nach unten herausragende Bombenrohr mit einer Glasampulle mit NS 14,5/23-Hülsenschliff vor Luft zu schützen. Ein Sekurieren der unteren Glasampulle ist über vier Bohrungen mit 1 mm Durchmesser möglich. Das Bombenrohr wird über eine Schraube mit M16-Gewinde sowie einer Gummidichtung und Unterlegscheibe in dem Ampullenöffner aus Metall fixiert. Auf den Metallampullenöffner wird über den NS 29,2/32-Schliff ein T-Stück aus Glas mit einem weiteren NS 29,2/32-Kernschliff sowie einem Hochvakuumhahn angeschlossen. Im Prinzip handelt es sich bei dem Aufbau um ein modifiziertes Schlenkrohr mit Metallhalterung für das Bombenrohr. Durch flüssigen Stickstoff wird das flüssige Ammoniak im Bombenrohr anschließend eingefroren. Der NS 29,2/32-Schliffstopfen kann dann im Schutzgasgegenstrom entfernt werden. Mit Hilfe eines Glasschneiders, welcher aus einem Hartmetallhorn an einer halboffenen Metallstange besteht, kann das Bombenrohr wie in Abbildung 2.10 dargestellt, angeritzt werden. Ein Metallrohr, aufgesetzt auf das Bombenrohr, öffnet nun das Bombenrohr an der angeritzten Stelle.



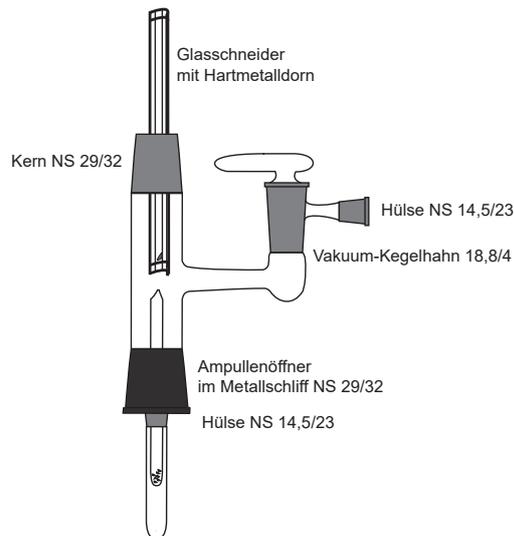
**Abbildung 2.7:** Befülltes Bombenrohr, zusammengebaut mit T-förmigen Adapter zum Transport unter Luftausschluss. Ferner ist über den mit einem Schliffstopfen verschlossenen Schliff das Hinzufügen weiterer Substanzen im Schutzgasgegenstrom möglich.



**Abbildung 2.8:** Abschmelzen eines Bombenrohres nach dem Einkondensieren von flüssigem Ammoniak.



**Abbildung 2.9:** Skizze eines Ampullenöffners aus Metall von außen (links) und im Querschnitt (rechts) mit Schraube, Dichtungsring und Unterlegscheibe.



**Abbildung 2.10:** Öffnen eines Bombenrohres mit einem Ampullenöffner, welcher über den Hahn an der Schutzgasanlage angeschlossen ist. Durch den Glasschneider kann das Bombenrohr im Schutzgasgegenstrom geöffnet werden.

## 2.3 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak

### 2.3.1 Allgemein

Die Chemie in flüssigem Ammoniak ist der in Wasser durchaus ähnlich.<sup>[32,42]</sup> Die Autoprotolyse von  $\text{NH}_3$  nach Gleichung 2.3 liegt mit einem Ionenprodukt von  $10^{-29\pm 1} \text{ mol}^2/\text{L}^2$  bei Zimmertemperatur aber deutlich auf der Seite von undissoziiertem Ammoniak.<sup>[32,43]</sup>



Dies führt zu einem pH-Bereich von ungefähr 0 bis 29 (bei Zimmertemperatur). Analog zu Wasser können so Säure-Base-Reaktionen ablaufen. Durch Ammoniumionen,  $\text{NH}_4^+$ , oder Lewis-Säuren, die die  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration erhöhen, wird der pH-Wert erniedrigt.<sup>[44,45]</sup> Wird die Konzentration an  $\text{NH}_2^-$  erhöht, verändert sich das Milieu ins basische.<sup>[44]</sup>

Ob in flüssigem Ammoniak Redoxreaktionen ablaufen oder nicht, hängt von der elektrochemischen Spannungsreihe ab. Diese unterscheidet sich jedoch teilweise stark von der im wässrigen System. Als Beispiel sei das Potential der Kupfer(I)- bzw. Kupfer(II)-Spezies genannt. In Wasser beträgt das Potential von  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$  0,52 V, das von  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  0,35 V.<sup>[45]</sup> In flüssigem Ammoniak verhält es sich umgekehrt:  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$  hat ein Redoxpotential von 0,36 V, das von  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  beträgt 0,40 V.<sup>[32,46,47]</sup>

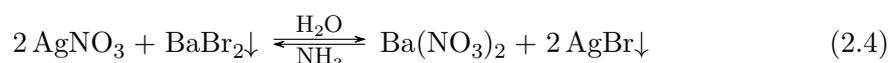
**Tabelle 2.3:** Redoxpotentiale des Kupfers in Wasser und Ammoniak bei Standardbedingungen.

Lösungsmittel	oxidierte Form	$z e$		reduzierte Form	Standardpotential $E^0 / \text{V}$
Wasser	$\text{Cu}^+$	$e^-$	$\rightleftharpoons$	Cu	+0,52
Wasser	$\text{Cu}^{2+}$	$2 e^-$	$\rightleftharpoons$	Cu	+0,35
Ammoniak	$\text{Cu}^+$	$e^-$	$\rightleftharpoons$	Cu	+0,36
Ammoniak	$\text{Cu}^{2+}$	$2 e^-$	$\rightleftharpoons$	Cu	+0,40

Der Bereich, in dem in flüssigem Ammoniak theoretisch Redoxreaktionen ablaufen, reicht von 0,00 V ( $\text{H}_2/\text{H}^+$ ) bis 0,04 V ( $\text{NH}_3/\text{N}_2$ ). Dieser Bereich ist im wässrigen System mit einem Wert von 1,23 V deutlich größer.<sup>[32,45]</sup> Unterhalb dieser Bereiche erfolgt sowohl bei Wasser als auch bei flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel die Bildung von Wasserstoff

und Oxidation des Redoxsystems. Wird der Bereich überschritten, entsteht im wässrigen System Sauerstoff und bei Ammoniak Stickstoff. Da die Reaktionen des Ammoniak oft kinetisch gehemmt sind, ist es trotzdem möglich, Redoxreaktionen mit zum Teil sehr starken Reduktionsmitteln (wie z.B. Alkalimetalle) durchzuführen.

Auch die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Ammoniaks unterscheidet sich erheblich von der des Wassers (80,3 bei 20 °C in H<sub>2</sub>O, 15,6 bei 20 °C in NH<sub>3</sub>).<sup>[32,48,49]</sup> In Folge dessen lösen sich große, leicht polarisierbare Ionen (bzw. deren Verbindungen) in Ammoniak meist besser.<sup>[50]</sup> Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Reaktion von Silbernitrat mit Bariumbromid. In Wasser fällt das unlösliche AgBr aus, in flüssigem Ammoniak läuft die Reaktion umgekehrt ab (siehe Gleichung 2.4).



Generell lässt sich sagen, dass die Löslichkeit der Halogenide in flüssigem Ammoniak von den Fluoriden zu den Iodiden zunimmt. Auch die Pseudohalogenide wie Cyanate, Isocyanate, Thiocyanate, Azide oder Cyanide lösen sich meist gut in Ammoniak.<sup>[32]</sup>

Für Arbeiten mit flüssigem Ammoniak ist zu beachten, dass aufgrund des Siedepunktes von −33,4 °C (bei Normaldruck) spezielle Apparaturen und/oder Gefäße verwendet werden müssen. Für das Arbeiten ist oftmals ein Kältebad aus Trockeneis in Isopropanol (bis −78 °C) nötig. Reaktionen ohne Kühlung und unter Druck sind in Bombenrohren möglich.

### 2.3.2 Ammoniakanlage

Die Verflüssigung, Trocknung und das Abfüllen von Ammoniak erfolgen an der Ammoniakanlage. Diese ist aus zwei Teilen aufgebaut. Ein Teil ist eine Schutzgasanlage nach Abschnitt 2.1.2, an deren Schutzgasstrang anstelle eines Quecksilberüberdruckventils der zweite Teil, Kühlfallen sowie Überdruckventile und ein Bypass, angeschlossen sind (siehe Abbildung 2.11).

In diesen zweiten Teil wird das Ammoniak, welches aus einer Gasflasche (Reinheit 3.8, Praxair) entnommen wird, getrocknet. Die Anlage wurde vorher gründlich ausgeheizt und evakuiert, sodass kein Argon in den Kühlfallen zurück bleibt. Diese würden die Kondensation von Ammoniak erschweren und später in den Reaktionsgefäßen für zusätzlichen Druck sorgen. In die rechte Kühlfalle wird anschließend im Argongegenstrom ca. 1 g

Natrium gegeben und erneut evakuiert. Mit Hilfe eines Isopropanol/Trockeneisbad wird nun diese Kühlfalle gekühlt. Die gewünschte Menge an flüssigem Ammoniak kondensiert nach dem Öffnen des Nadelventils in die rechte Kühlfalle. Beim Lösen des Natriums in flüssigem Ammoniak bilden sich solvatisierte Elektronen (siehe Gleichung 2.5).<sup>[32]</sup> Diese Lösung hat eine tiefblaue Farbe und dient gleichzeitig als Indikator für das Vorhandensein von Natrium. Wird die Lösung farblos, ist das elementare Natrium verbraucht und eine Trocknung nicht mehr möglich. Es muss dann neues Metall hinzugefügt werden.



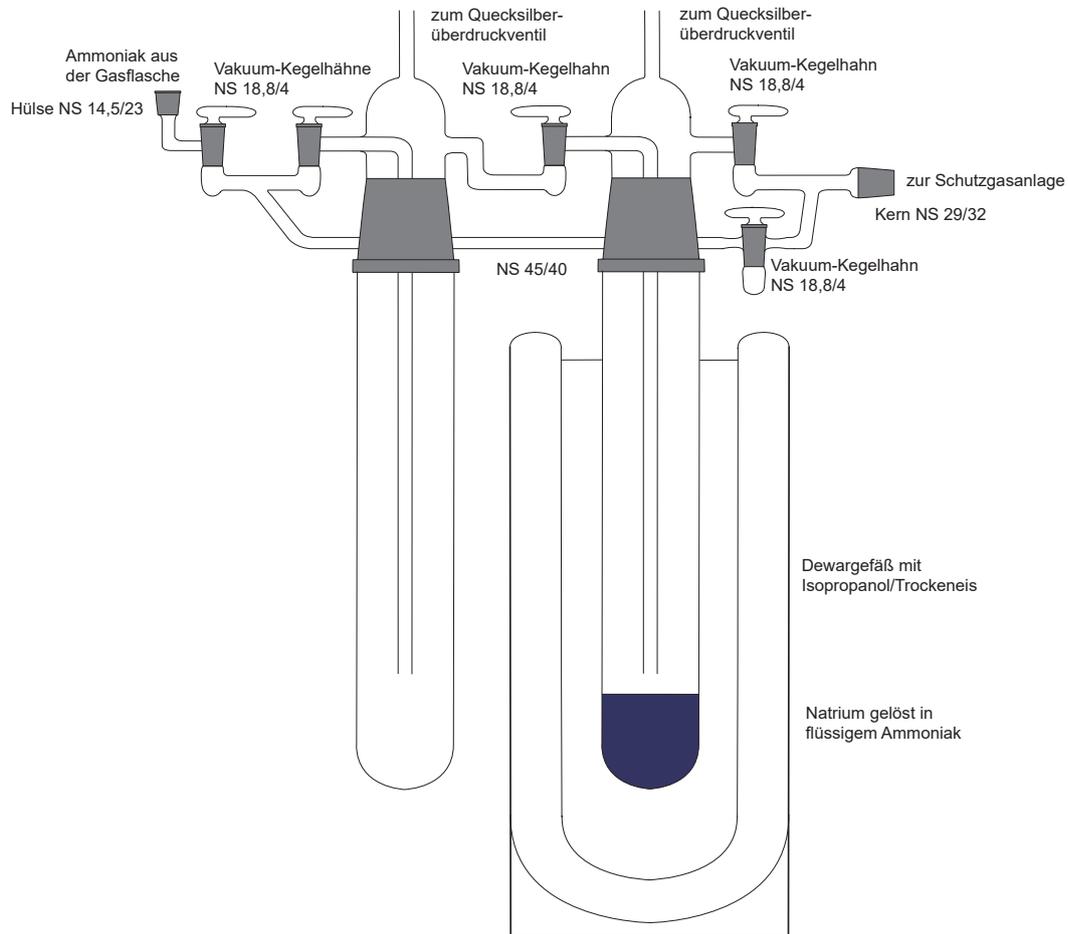
Die Trocknung des flüssigen Ammoniaks erfolgt dabei unter Bildung von Natriumhydroxid und Wasserstoff nach Gleichung 2.6 in der Kühlfalle. Erfahrungsgemäß ist die Reaktion innerhalb weniger Stunden abgeschlossen. Ist keine Druckentwicklung mehr zu beobachten, kann von trockenem Ammoniak ausgegangen werden.



Das getrocknete flüssige Ammoniak kann nun über die Abgriffe der Schutzgasanlage in die gewünschten Reaktionsgefäße oder eine Pipette kondensiert werden. Dazu wird, nach dem Anschließen des Reaktionsgefäßes an die Schutzgasanlage und dreimaligem Sekurieren, der Schutzgasstrang inklusive des Reaktionsgefäßes evakuiert. Das Reaktionsgefäß wird mit einem Isopropanol/Trockeneisbad gekühlt und die Kühlung am Vorratsgefäß mit flüssigem Ammoniak entfernt. Durch das Quecksilberüberdruckventil lässt sich der Druck kontrollieren. Ein leichter Druck ist hilfreich und beschleunigt die Kondensation von flüssigem Ammoniak im gekühlten Reaktionsgefäß. Nachdem die gewünschte Menge an flüssigem Ammoniak im Reaktionsgefäß vorhanden ist, wird der Hahn der Vorratsfalle geschlossen und diese wieder gekühlt.

Durch die linke Kühlfalle an der Ammoniakanlage kann Ammoniak langsam ohne nennenswerte Siedeverzüge aus Reaktionsgefäßen entfernt werden. Dazu wird das gekühlte Gefäß mit flüssigem Ammoniak an die Schutzgasanlage angeschlossen. Der Bypass zur linken Kühlfalle wird geöffnet und sekuriert. Wird die Kühlfalle nun mit flüssigem Stickstoff und das Reaktionsgefäß mit Isopropanol/Trockeneis gekühlt, erfolgt aufgrund des

Temperaturgradienten eine schonende Entfernung aus dem Reaktionsgefäß. Nach dem vollständigen Entfernen kann das Reaktionsgefäß geschlossen werden und die Kühlung an der linken Kühlfalle entfernt werden. Das flüssige Ammoniak entweicht nun über das Quecksilberüberdruckventil in den Abzug.



**Abbildung 2.11:** Anlage zur Lagerung und Trocknung von flüssigem Ammoniak über Natrium unter Kühlung.

## 2.4 Arbeiten mit Aziden

Die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure  $\text{HN}_3$ , die Azide, sind von vielen Elementen des Periodensystems bekannt und teilweise gut untersucht (v.a.  $\text{NaN}_3$  und  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ ).<sup>[51–55]</sup> Azidverbindungen lassen sich durch ihre Eigenschaften grob in zwei Gruppen einteilen. Zum einen die Gruppe der ionischen sowie die der kovalenten Azide. Die Einteilung hängt vom Charakter des Gegenions ab, generell ist die Empfindlichkeit und Gefahr einer Explosion umso größer, je weicher das Kation ist. Auch die in der Azidverbindung vorliegenden strukturellen Gegebenheiten spielen bei der Empfindlichkeit eine Rolle. Ein typisches ionisches Azid ist das wasserlösliche  $\text{NaN}_3$ . Es ist mechanisch stabil und zerfällt bei  $300\text{ °C}$  in Stickstoff und Natrium (siehe Gleichung 2.7).



Kovalente Azide sind viel empfindlicher und zerfallen deutlich leichter in Stickstoff und das entsprechende Metall. Die Schlagempfindlichkeit von z.B. Silberazid beträgt 1 J. Unterhalb von 40 J erfolgt nach dem Sprengstoffgesetz die Einstufung als empfindlicher Stoff.<sup>[56–58]</sup> Das in Wasser praktisch unlösliche Silberazid  $\text{AgN}_3$  zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei  $300\text{ °C}$  explosionsartig nach Gleichung 2.8.



Während der durchgeführten Arbeiten zeigte sich, dass die Azidverbindungen praktisch unempfindlich gegenüber Schlag und Reibung sind, sobald sie in Lösung vorliegen. So ist es z.B. möglich, eine Lösung aus Silberazid und flüssigem Ammoniak mittels Rührfisch und Rührer zu durchmischen, ohne dass es zu Explosionen führt. Auf eine vollständige Lösung der Azidverbindung ist dabei unbedingt zu achten, da an der Glaswand oder am Boden des Reaktionsgefäß anhaftendes Silberazid durch die mechanische Einwirkung zur Explosion gebracht werden könnte.

Alle hier beschriebenen, neu dargestellten und nicht in Lösung befindlichen Azidverbindungen sind dagegen immer mit größter Vorsicht zu handhaben. Enthalten diese z.B.

noch Kristallammoniakmoleküle sind sie zwar tendenziell eher unempfindlicher gegenüber Schlag und Reibung, da aber keine Empfindlichkeitsmessungen (z.B. Fallhammer- oder Reibetests) durchgeführt wurden ist eine exakte Aussage über deren Empfindlichkeit nur schwer zu treffen.

### 2.4.1 Rechtliche Vorschriften

Den Umgang, Verkehr sowie die Einfuhr von explosionsgefährlichen Stoffen in Deutschland regelt das Sprengstoffgesetz (SprengG). Als explosionsgefährlich gilt ein Stoff, wenn sich dieser durch thermische und mechanische Beanspruchung zur Explosion bringen lässt.<sup>[56,58]</sup> Da dies in der Regel auf Azidverbindungen zutrifft, ist die rechtliche Situation zu betrachten.

Nach § 5 Abs. 3 der ersten Verordnung zum Sprengstoffgesetz (1. SprengV) ist das Sprengstoffgesetz nicht anzuwenden auf

- „1. den Umgang mit, den Erwerb, das Überlassen von explosionsgefährlichen Stoffen bis zu einer Gesamtmenge von 100 g und, soweit sie Forschungszwecken dienen, bis zu einer Gesamtmenge von 3 kg durch Hochschulen oder Fachhochschulen [...]
  2. [...]
- soweit dies zur Erfüllung ihrer öffentlichen Aufgaben erforderlich ist.“<sup>[57]</sup>

Da die Ansätze schon aus Sicherheitsgründen möglichst gering gehalten werden sollten und für die Charakterisierung von Verbindungen meistens nur geringere Substanzmengen (im Bereich von wenigen Milligramm bis zu einem Gramm) benötigt werden, ist das Überschreiten der in der Verordnung angegebenen Mengen praktisch ausgeschlossen.

### 2.4.2 Sicherheitsvorkehrungen und Gefährdungsbeurteilung

Da es sich bei Aziden um Verbindungen handelt, welche oftmals auch ohne größere Außenwirkungen detonieren können, sind einige Schutzmaßnahmen angeraten. So sollte die synthetisierte Menge auf das nötige Minimum beschränkt werden. Wenn die Synthese von größeren Mengen (> 1 g) erforderlich ist, bietet sich eine Aufteilung auf mehrere einzelne Synthesen an. So wurden bei einem in dieser Arbeit beschriebenen Ansatz

insgesamt 3 g Silberazid eingesetzt. Diese wurden jedoch in drei Portionen zu je 1 g dargestellt und erst unmittelbar vor der Weiterreaktion im Schlenkrohr zusammen gegeben, um eine Gefährdung so weit wie möglich zu minimieren.

Eine Lagerung von großen Mengen Aziden ist ebenfalls kritisch zu betrachten. Wird mit explosiven Verbindungen hantiert, bietet sich die Verwendung von Manipulatoren wie z.B. Pinzetten, Klammern, o.ä. an. Dadurch wird der Abstand zur Verbindung vergrößert.

Generell sollte ein größtmöglicher Sicherheitsabstand eingehalten werden, da dies im Falle einer ungewollten Explosion vor Verletzungen schützen kann. Verdeutlicht wird dies durch Gleichung 2.9, wobei  $D$  der Mindestabstand in Metern und  $w$  die eingesetzte Masse (in kg) ist.<sup>[59]</sup>  $c$  ist eine Proportionalitätskonstante und beträgt für sekundäre Explosivstoffe  $2 \text{ m} \cdot \text{kg}^{-0,33}$ .

$$D = c \cdot w^{0,33} \approx 2w^{0,33} \quad (2.9)$$

Zu beachten ist, dass diese grobe Abschätzung nur für die bei einer Explosion entstehenden Druckwelle gültig ist. Zusätzliche Gefahren wie z.B. die Splitterwirkung des Reaktionsgefäßes sind damit nicht berücksichtigt.<sup>[59]</sup> Durch Verwendung von Plastikgefäßen anstelle von Glas kann dieses Risiko minimiert werden. Explosionen lassen sich außerdem verhindern, in dem jede äußere Einwirkung in Form von Schlag, Reibung oder elektrostatischer Ladung auf die Verbindung weitestgehend vermieden wird. So ist beispielsweise die Benutzung von Metallspateln nicht zu empfehlen und es sollte auf Teflonspatel zurückgegriffen werden. Das Reaktionsgefäß sollte außerdem nie mit der Hand umschlossen werden, da dies im Falle einer Explosion diese zusätzlich verdämmt. Wenn nötig können Splitterschutzschilde vor Reaktionsaufbauten aufgestellt werden.

Durch persönliche Schutzausrüstung können Personenschäden bei ungewollten Explosionen im besten Fall vermieden werden. Dazu zählen neben der im Labor üblichen Schutzbrille, ein Helm mit Gesichtsschutzschild aus Polycarbonat sowie ein Kapselgehörschutz Stufe III (Peltor, 3M). Als Fingerschutz, welcher trotzdem ein maximales Fingergefühl für feinere Arbeiten ermöglicht, hat sich die Kombination aus Kevlarhandschuhen (Honeywell Aracut) und flammhemmenden Lederhandschuhen bewährt. Zusätzlich kann ein Feuerwehrschrutzmantel aus Nomex vor Splintern schützen. Durch elektrisch leitendes Schuhwerk (ATEX ESD S3) sowie das Erden aller verwendeten, leitenden Gegenstände kann eine Zündung aufgrund von elektrostatischer Aufladung vermieden werden.

### 2.4.3 Toxizität

Die Toxizität des Azidions beruht bei akuten Vergiftungen hauptsächlich auf einer Schädigung des zentralen Nervensystems durch Metabolisierung zu NO.<sup>[60,61]</sup> Stickstoffmonoxid kann zu einem Blutdruckabfall (Hypotension) führen, da NO die Bildung des Botenstoffes cyclisches Guanosinmonophosphat (cGMP) fördert, das wiederum die Erschlaffung der Gefäßmuskelzellen bewirkt.<sup>[61]</sup> Zusätzlich können Azidionen die Cytochrom-c-Oxidoreduktase der Atmungskette blockieren.<sup>[62]</sup>

Das gut untersuchte Natriumazid zeigt bei oraler Inkorporation einen LD<sub>50</sub>-Wert von 27 mg·kg<sup>-1</sup> (Ratte).<sup>[63]</sup> Zum Vergleich: der LD<sub>50</sub>-Wert von KCN beträgt 5 mg·kg<sup>-1</sup> (Ratte, oral).<sup>[64]</sup> Eine Hautresorption von Azidverbindungen ist auch möglich.<sup>[65]</sup> Mit den bei den Versuchen üblichen Mengen ist aber eine unbeabsichtigte Vergiftung nicht möglich.

### 2.4.4 Entsorgung

Kleine Mengen (weniger als 10 mg) der Azide können unverdämmt im Abzug abgebrannt und so zur Explosion gebracht werden. Dabei ist auf Schutzausrüstung zu achten.

Eine weitere Möglichkeit (v.a. für größere Mengen im Bereich von 10 bis 100 mg) bietet das Entsorgen von anorganischen Aziden entweder durch Oxidation mit elementarem Iod und einer Thiosulfatlösung oder durch Zugabe von 0,1 N Lösung von Ammoniumcer(IV)-nitrat in 2 N Perchlorsäure. Anschließend kann nach Überprüfung des pH-Wertes die Lösung dem wässrigen Abfall zugeführt werden.

Sollen Mengen größer als 100 mg entsorgt werden, empfiehlt sich die Aufteilung auf kleinere Portionen (unter 100 mg) und anschließende Vernichtung.



## 3 Analytik

### 3.1 Einkristalldiffraktometrie

Erhaltene Einkristalle können mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht werden. Dabei nutzt man die Beugung von Röntgenstrahlung an der Elektronenhülle der bestrahlten Atome aus. Diese Beugung führt zu einer konstruktiven Interferenz, wenn die Bragg-Gleichung (siehe Gleichung 3.1 und Abbildung 3.1) erfüllt ist.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.1)$$

Dabei ist die Beugungsordnung  $n$  eine natürliche Zahl,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $d$  der Abstand zwischen den Gitterebenen und  $\theta$  der Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene.

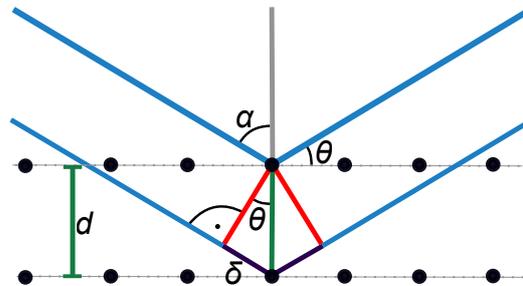


Abbildung 3.1: Darstellung der Braggschen Gleichung.<sup>[66]</sup>

Konstruktive Interferenzen lassen sich als Reflexe auf einem Detektor darstellen. Aus den erhaltenen Lagen und Intensitäten der Reflexe lässt sich die Struktur durch Lösung des Phasenproblems bestimmen. Dies erfolgt entweder mit Direkten Methoden oder nach der Patterson-Methode.<sup>[67,68]</sup>

Für die durchgeführten Messungen wurden verschiedene Einkristalldiffraktometer verwendet (siehe Tabelle 3.1).

**Tabelle 3.1:** Verwendete Einkristalldiffraktometer und deren Programmpakete.

Diffraktometer	Detektor	Softwarepaket
Oxford Xcalibur3	Sapphire CCD	CrysAlis <sup>[69,70]</sup>
Bruker FR591	APEX II CCD	APEX2 <sup>[71-74]</sup>
Bruker D8 Quest	PHOTON CCD	APEX2 <sup>[71-74]</sup>
Stoe IPDS2	Flächenzähler	X-Area <sup>[75-77]</sup>
Stoe IPDS2T	Flächenzähler	X-Area <sup>[75-77]</sup>

Bei allen Geräten kam eine Molybdän-Röntgenröhre zum Einsatz. Die erzeugte Röntgenstrahlung trifft auf einen Monochromator aus Graphit, welcher die  $K_{\alpha}$ -Strahlung des Molybdäns ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) isoliert. Durch einen Kollimator wird der Strahl fokussiert und trifft anschließend auf ein Einkristall. Dieser wurde vorher mit Hilfe eines perfluorierten Öls (Galden LS230 PFPE, Solvay Solexis) auf einer Polymerschleife (MicroLoops, MiTeGen) angebracht. Die Schleife mit dem Kristall wird auf dem Goniometerkopf im Röntgenstrahl zentriert und fixiert. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffkühlung bei 100 bzw. 123 K. Die erhaltenen Reflexe werden auf einem Detektor abgebildet (siehe Tabelle 3.1).

Die Rohdaten wurden mit der Software des entsprechenden Herstellers (CrysAlisRED, APEX2, X-Area)<sup>[70,71,75]</sup> integriert und anschließend eine Absorptionskorrektur durchgeführt.<sup>[70,73,76,77]</sup>

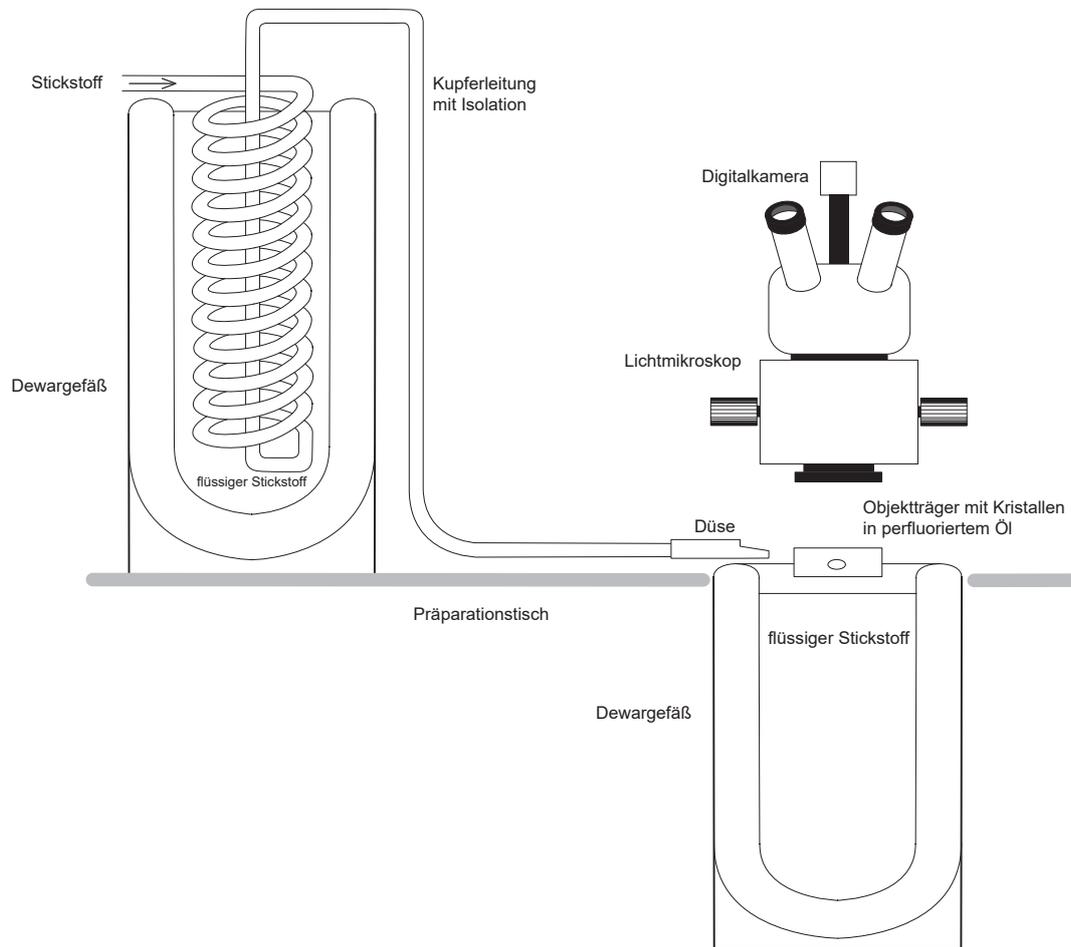
Die Lösung der Struktur erfolgte mit Direkten Methoden oder der Schweratommethode nach Patterson in den Programmen SHELXS-2013/1 oder SHELXT-2014.<sup>[67,68,78,79]</sup> Die Verfeinerungen nach  $F^2$  wurden mit dem Programm SHELXL-2014/7 durchgeführt und mittels ShelXle graphisch dargestellt.<sup>[80,81]</sup> Durch das Programmpaket PLATON wurde auf fehlende Symmetrie und Verzwilligung getestet.<sup>[82]</sup> Für das Erstellen der Abbildungen der Kristallstrukturen wurde die Software Diamond verwendet.<sup>[83]</sup> Für die darin dargestellten Ellipsoide der Atome wurden die in Tabelle 3.2 aufgelisteten Farben verwendet.

**Tabelle 3.2:** Verwendete Farben der Ellipsoide in den Strukturabbildungen.

Farbe	Element
weiß	Wasserstoff
grau	Kohlenstoff
blau	Stickstoff
rot	Sauerstoff
gold	Fluor
orange	Phosphor
dunkelgrün	Chlor
violett	Alkalimetalle
leuchtend grün	Metalle außer Alkalimetalle

## 3.2 Tieftemperaturpräparation von Einkristallen

Erfolgt die Kristallisation der Verbindungen in flüssigem Ammoniak, ist es möglich, dass Einkristalle von Amminkomplexen und/oder Ammoniakate entstehen. Würde eine Präparation dieser Kristalle bei Zimmertemperatur erfolgen, könnten die Kristalle aufgrund des hohen Dampfdrucks von Ammoniak zerstört werden. Eine Handhabung bei Temperaturen unterhalb des Siedepunkts von Ammoniak ( $-33,4\text{ °C}$ ) verhindert dies.<sup>[41,45]</sup> Um dies auch während der Präparation der Einkristalle zu ermöglichen, kann ein Aufbau nach Abbildung 3.2 verwendet werden. Das gekühlte Reaktionsgefäß mit den Kristallen wird an eine Schutzgasanlage angeschlossen. Im Argongegenstrom wird mit einem Spatel eine Probe entnommen und schnell in die Vertiefung auf dem gekühlten Objektträger, welche mit inertem, röntgenamorphem Perfluorether (Galden LS230 PFPE, Solvay Solexis) gefüllt ist, gegeben. Durch eine Düse wird ein kalter Stickstoffstrom über den Objektträger geleitet, welcher mit Hilfe einer Kupferrohrspirale zur Düse geleitet und mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Durch ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff, welches unterhalb des Objektträgers angebracht ist, sind die Einkristalle auf dem Objektträger vollständig von Schutzgas umgeben. Durch diese Bedingungen ist die Viskosität des Perfluorethers deutlich erhöht. Aus diesem kann nun mit einer spitzen Glasnadel ein Einkristall isoliert und durch das Lichtmikroskop ausgewählt werden. Der Kristall wird mit dem zähflüssigen Öl auf eine Polymerschleife (MicroLoops, MiTeGen) mit 100 oder 200  $\mu\text{m}$  Durchmesser gegeben und durch Einfrieren auf dieser fixiert. Die Schleife wiederum ist auf einem magnetischen Probenträger (CrystalCap Copper, Hampton Research) montiert. Eine in flüssigem Stickstoff vorgekühlte Zange umschließt die Schleife mit dem Einkristall während des Transports zum Diffraktometer. Auf dessen magnetischem Goniometerkopf wird der Probenträger im Stickstoffstrom fixiert.



**Abbildung 3.2:** Aufbau zur Tieftemperaturpräparation von Einkristallen im gekühlten Stickstoffstrom.

### 3.3 Pulverdiffraktometrie

Für die in dieser Arbeit erstellten Röntgenpulverdiffraktogramme wurde entweder ein Stadi P oder ein Stadi MP Pulverdiffraktometer der Firma STOE & CIE GmbH mit einem Mythen 1K Detektor der Firma DECTRIS verwendet.

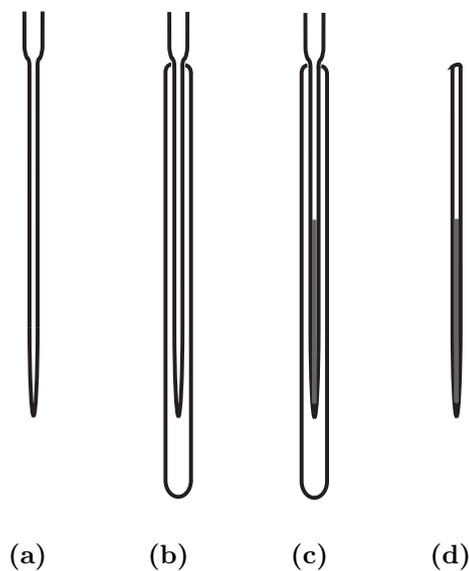
Für die Präparation luftunempfindlicher Proben wurde das zu messende Pulver (evtl. gemörsert) auf ein röntgenamorphes Klebeband (Scotch Magic Tape, 3M) mit ca. 4 bis 5 cm Länge gegeben und das Klebeband gefaltet und zusammen geklebt. Die Probe sollte auf einem Kreis mit ca. 1 cm Durchmesser von beiden Seiten mit Klebeband verdeckt sein. Diese mit dem Pulver bestreute Fläche des Klebebandes wird je nach Bedarf auf die Größe des Flachträgers ausgeschnitten, darin eingespannt und der Probenhalter verschraubt. Die Messung erfolgte dann in Transmissionsgeometrie.

Wenn die zu untersuchende Probe nicht sehr luftempfindlich ist und/oder nur kurzzeitige Messungen durchgeführt wurden, erfolgte die Präparation auf dem Klebeband wie beschrieben, allerdings in der Schutzgasatmosphäre des Handschuhkastens. Stark luftempfindliche Substanzen wurden im Handschuhkasten gemörsert und in ein Markröhrchen (WJM-Glas/Müller GmbH, Berlin) aus Borosilikatglas gefüllt. Diese Kapillaren besitzen typischerweise eine Wandstärke von 0,01 mm und zwischen 0,2 und 2,0 mm Durchmesser und sind bereits einseitig abgeschmolzen. Die andere Seite ist für ein einfacheres Befüllen etwas aufgeweitet. Die leere Kapillare wird für bessere Handhabung in ein abgeschmolzenes Glasröhrchen (Außendurchmesser: 8,0 mm) gegeben. Die herausstehende, geweitete Öffnung des Markröhrchens wird nun mit wenig Substanz befüllt und diese durch Klopfen gegen das bereits abgeschmolzene Ende gedrückt. Die gefüllten Markröhrchen (min. 3 cm Höhe) wurden durch einen glühenden Wolframdraht abgeschmolzen und dabei verschlossen. Die abgeschmolzene Stelle wurde mit Pizein zusätzlich abgedichtet. Die erhaltene, luftdichte Kapillare wurde mit Wachs auf einem Kapillarenhalter befestigt und dieser auf dem Pulverdiffraktometer platziert. Das Markröhrchen wird mit Hilfe einer Kamera im Strahl justiert, die anschließende Messung erfolgte unter Rotation der Kapillare in der Debye-Scherrer-Geometrie senkrecht zum Primärstrahl.

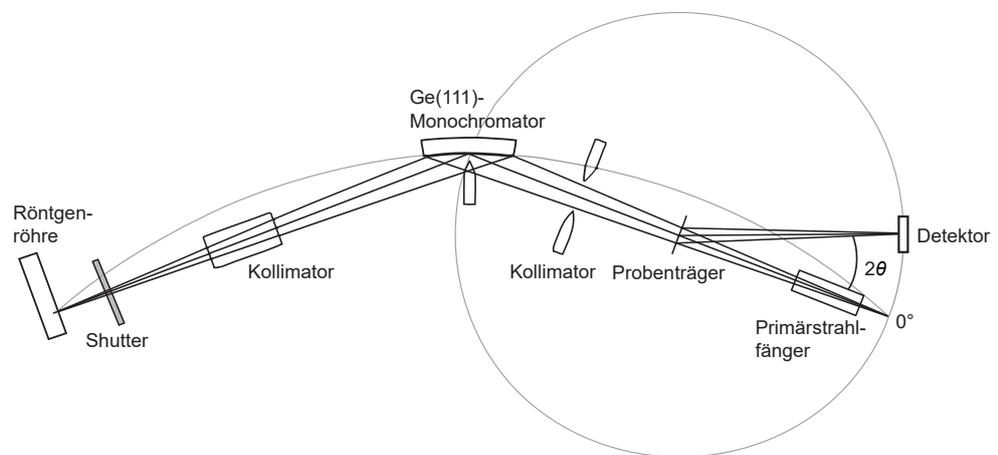
Der schematische Aufbau zur Messung eines Pulverdiffraktogramms ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Das Diffraktometer nutzt zur Erzeugung der Röntgenstrahlung eine Kupfer-Röntgenröhre, wobei die weiße Röntgenstrahlung zuerst einen Shutter, dann einen Kollimator passiert. Aus dem erzeugten parallelen Strahlenbündel wird durch einen Ge(111)-Einkristall die  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung mit der Wellenlänge  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$  selektiert und fokussiert.<sup>[84]</sup> Sie trifft nach dem Durchgang durch einem weiteren Kollimator auf die Probe, wobei die gestreuten Röntgenstrahlen vom beweglichen Detektor registriert werden.

Die Schrittweite und Belichtungszeit, nach denen der Detektor den Streukreis abfährt, können individuell eingestellt werden. Da nur ein geringer Anteil der Röntgenstrahlung gebeugt wird, ist zum Schutz des Detektors ein Primärstrahlfänger aus Blei mit seitlichen Wolframblechen eingebaut. Beide Diffraktometer sind Vollschutzgeräte, d.h. sie sind vollständig geschlossen. Nur bei eingebautem Primärstrahlfänger und den geschlossenen, aus Bleiglas bestehenden Seitenfenstern öffnet sich der Shutter. Werden die Fenster während einer Messung geöffnet, schließt der Shutter sofort.

Die Auswertung der Messdaten, bestehend aus winkelabhängigen Reflexen unterschiedlicher Intensität, und Erstellen der Abbildungen erfolgte durch die Softwarepakete WinX-POW oder Jana2006.<sup>[85,86]</sup> Die Überprüfung auf Phasenreinheit kann durch Abgleich mit bekannten Phasen aus der ICDD-Datenbank (International Center for Diffraction Data) durchgeführt werden.<sup>[87]</sup>



**Abbildung 3.3:** Befüllen eines Markröhrchens (a), das zur einfacheren Handhabung in ein Glasröhrchen gegeben (b) und gefüllt wird (c). Abbildung (d) zeigt das abgeschmolzene und luftdicht verschlossene Markröhrchen.



**Abbildung 3.4:** Schematischer Aufbau eines Pulverdiffraktometers vom Typ Stadi P des Herstellers Stoe.<sup>[88]</sup>

### 3.4 Infrarot- und Ramanspektroskopie

Durch die Infrarotspektroskopie können Verbindungen sowie generell Verbindungsklassen mittels elektromagnetischer Strahlung im infraroten Spektralbereich qualitativ analysiert und identifiziert werden.<sup>[89]</sup> Zur Messung der Substanzen wurde ein Bruker Alpha FT-IR Spektrometer verwendet. Das Spektrometer befindet sich in einem Handschuhkasten der Firma MBraun. Dadurch können auch luft- und hydrolyseempfindliche Proben gemessen werden. Der Spektralbereich wird zwischen  $400$  und  $4000\text{ cm}^{-1}$  mit einer Wellenzahlgenauigkeit von  $4\text{ cm}^{-1}$  abgedeckt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte dabei im ATR-Verfahren (Attenuated Total Reflectance), bei dem die frequenzabhängige Abschwächung der Infrarotstrahlung bei Totalreflexion entweder an einem Diamant oder einem Germaniumkristall gemessen wird. Daraus wird ein Transmissionsspektrum erhalten. Vor den Messungen muss ein Hintergrundspektrum aufgenommen werden, da es sich bei dem Gerät um ein Einstrahlspektrometer handelt. Während der Messung wird die zu untersuchende Substanz durch einen Stempel auf den Kristall gedrückt. Details wie Anzahl der Aufnahmen, gemessener Spektralbereich sowie Art des Kristalls werden jeweils beim entsprechenden Spektrum angegeben. Die Auswertung der aufgenommenen Spektren erfolgte mit dem Programm OPUS von Bruker.<sup>[90]</sup>

Die Ramanspektren wurden mit einem LabRam HR 800 des Herstellers Horiba Jobin Yvon aufgenommen. Das Gerät ist mit einem He/Ne-Laser ( $\lambda = 632,817\text{ nm}$ ) mit  $25\text{ mW}$  Leistung ausgestattet. Die Proben wurden entweder auf einem Objektträger aufgebracht oder direkt im Markröhrchen bzw. Bombenrohr untersucht. Die Auswertung erfolgte mit der Software LabSpec.<sup>[91]</sup>

### 3.5 NMR-Spektroskopie

Je nachdem, ob es sich beim Lösungsmittel um flüssigen Ammoniak oder eine wässrige Ammoniaklösung handelte, wurde bei der Präparation und der Wahl des NMR-Röhrchens anders verfahren.

Die Untersuchungen in wässrigen Ammoniaklösungen wurden in dünnwandigen NMR-Röhrchen durchgeführt, welche ohne Schutzgastechnik befüllt wurden.

Bei den NMR-Proben in flüssigem Ammoniak wurden NMR-Röhrchen vom Typ 502-PP des Herstellers Wilmad verwendet, welche analog der Bombenrohre befüllt und abgeschmolzen werden können. Diese halten laut Herstellerangaben mit einer Wandstärke von 1,4 mm und einem Außendurchmesser von 5,0 mm einem Druck von 17,24 bar stand.<sup>[92]</sup> Die Messungen erfolgten an einem Avance III 500 oder Avance III HD 300 der Firma Bruker. Die chemischen Verschiebungen der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren werden wie von der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) empfohlen in Relation zum Signal des Ammoniaks (0 ppm) angegeben.<sup>[93,94]</sup>  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren werden auf das Signal von Tetramethylsilan referenziert. Die chemischen Verschiebungen sind, wenn nicht anders erwähnt, bei Zimmertemperatur auf den entsprechenden Dampfdruck von flüssigem Ammoniak bezogen.<sup>[41]</sup> Als externer Standard wurden die entsprechenden Lösungsmittel ( $\text{NH}_3(\text{l})$  oder  $\text{NH}_3(\text{aq})$ ) verwendet. Die Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgte mit dem Programm MestReNova.<sup>[95]</sup>

### 3.6 Elementaranalyse

Elementaranalysen (C/H/N/S) wurden entweder auf einem Gerät des Typs EURO EA der Firma HEKA tech im Mikroanalytischen Labor der Technischen Universität München oder auf einem CHNS-Analysator vario MICRO CUBE vom Hersteller elementar an der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Für die Messungen wurden Einwaagen von ca. 5 mg verwendet. Luftempfindliche Substanzen wurden auf einer Analysenwaage im Handschuhkasten unter Inertgasatmosphäre in tarierten Wägeschiffchen aus Zinn abgewogen. Diese wurden mehrmals ineinander gefaltet, in luftdichten Glasflaschen mit Schraubdeckelverschluß zum Analysengerät transportiert und zügig in das Gerät gegeben. Die Bestimmungen erfolgten mittels Verbrennungsanalysen.

Oft können bei den CHNS-Bestimmungen sehr kleine Massenanteile ( $< 0,5\%$ ) bei Verbindungen beobachtet werden, für die der berechnete Wert null ergibt. Dies liegt an der Messungenauigkeit des Gerätes und ist teilweise von der vorher gemessenen Probe abhängig.

### 3.7 Thermogravimetrie

Für Untersuchungen des Zersetzungsverhaltens von Verbindungen wurden thermogravimetrische Messungen durchgeführt. Es standen dabei Geräte des Typs STA 409 des Herstellers Netzsch zur Verfügung. Die zu untersuchende Substanz wurde dabei in einen tarierten Korundtiegel mit Deckel eingewogen. Als Einwaagen wurden Massen von 5 bis 10 mg verwendet. Handelt es sich bei der Substanz um eine luftempfindliche Probe wird der Tiegel im Handschuhkasten befüllt, anschließend in einem Schnappdeckelglas zügig zum Gerät transportiert und im Argongegenstrom auf den Tiegelhalter der Waage gesetzt. Anschließend wird die Probenkammer dreimal sekuriert. Die Proben werden anschließend bei einer festgelegten Heizrate erhitzt und permanent gewogen. Der Masseverlust kann anschließend gegen die Temperatur aufgetragen werden. Zusätzlich können die flüchtigen Zersetzungsprodukte mittels Massenspektrometer nachgewiesen werden. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm TA Analysis von Netzsch.<sup>[96]</sup>

### 3.8 Analysenwaagen, Licht- und Transmissionselektronenmikroskopie

Zum Abwiegen von Substanzen, Glasgeräten, Tiegel usw. stehen im Labor je nach Masse verschiedene Analysenwaagen zur Verfügung. Für große Massen wurde eine Vicon VIC-303 der Firma Acculab verwendet, kleinere Einwaagen wurden mit einer ABS-220-4 des Herstellers Kern & Sohn GmbH durchgeführt.

In dem Prototypen des Handschuhkastens der Firma MBraun Inertgassysteme GmbH befindet sich eine Analysenwaage der Firma Mettler Toledo, welche aus einem Wägemodul WXT26T, einer Wägeeinheit WXTE und dem Display PWT besteht. Der Handschuhkasten LabStar vom Hersteller MBraun Inertgassysteme GmbH enthält eine Analysenwaage CP224S der Firma Sartorius.

Die beiden vorhandenen Lichtmikroskope sind vom Hersteller Leica Mikrosysteme. Neben einem MZ6 mit bis zu 40-facher Vergrößerung steht ein MZ80 mit bis zu 75-facher Vergrößerung und eingebauter Digitalkamera zur Verfügung.

Die Aufnahmen am Transmissionselektronenmikroskop wurden an einem JEM 3010 UHR des Herstellers Jeol durchgeführt. Die Probe wurde dazu gemörsert und mit Isopropanol aufgeschlemmt. Von der Suspension wurden wenige Tropfen auf einen Kupferträger aufgebracht. Dieser wurde anschließend über eine Schleuse im Elektronenstrahl des Mikroskops platziert und fokussiert.

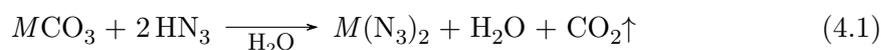


## 4 Azidverbindungen der Haupt- und Nebengruppenmetalle in flüssigem Ammoniak

### 4.1 Einleitung

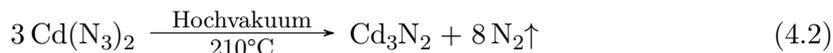
Mit der Entdeckung der Stickstoffwasserstoffsäure,  $\text{HN}_3$ , durch Theodor Curtius im Jahre 1890 wurde der Grundstein für die vielfältige Chemie der Azide gelegt, Curtius selbst hatte bereits einige Metallsalze des Azidions dargestellt und teilweise charakterisiert.<sup>[97]</sup> Ein möglicher Syntheseweg von Metallaziden besteht aus der Reaktion von Metallfluoriden mit Trimethylsilylazid, wobei der Austausch von Fluoridionen durch Azidionen mit vielen Metallfluoriden des Periodensystems gelingt. Ein wichtiges Kriterium für eine ablaufende Reaktion ist die Löslichkeit der entsprechenden Metallfluoride in einem geeigneten Lösungsmittel, oftmals Acetonitril. Reicht die Löslichkeit für eine Reaktion nicht aus, werden Metallfluoride mit zusätzlichen organischen Komponenten (z.B. Liganden) eingesetzt. Allerdings sind diese oft nur noch schwer oder gar nicht aus den Metallaziden zu entfernen, sodass die binären Azide meistens einen deutlichen größeren synthetischen Aufwand erfordern.<sup>[98–102]</sup>

Um binäre Metallazide vergleichsweise einfach zu erhalten, eignet sich neben dem bereits erwähnten Weg auch die Synthese aus  $\text{HN}_3$  und Metallcarbonaten, gezeigt in Gleichung 4.1 anhand der Erdalkalimetallazide ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).<sup>[37]</sup>



Wie bereits erste Untersuchungen mit unedlen Metallen zeigen, ist der Zugang zu neuen Metallaziden auch über Redoxreaktionen von Silberazid mit dem gewünschten Metallen in flüssigem Ammoniak möglich.<sup>[103]</sup> Hierbei konnten unter anderem die zweiwertigen, binären Azide der Metalle Cadmium, Magnesium, Mangan, Zink und Zinn dargestellt

und mittels Infrarotspektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert werden.<sup>[103]</sup> Die binäre Azidverbindung des Cadmiums,  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ , wurde außerdem durch Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht und daraus die Kristallstruktur bestimmt.<sup>[104]</sup> Ferner ist es gelungen, die Azidverbindung des Cadmiums durch thermische Behandlung in das Cadmiumnitrid,  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  abzubauen (siehe Gleichung 4.2).<sup>[104]</sup>

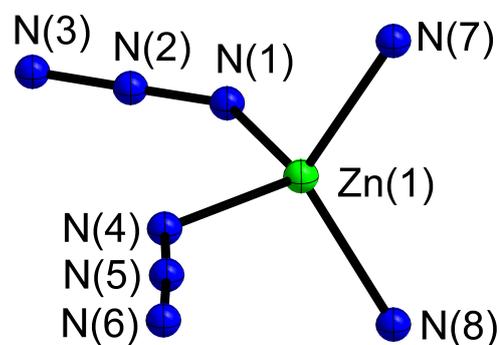


Silberazid kann durch Redoxreaktionen in flüssigem Ammoniak als Aziddonor für neue Metallazide verwendet werden, über die in flüssigem Ammoniak vorliegenden Spezies des Silberazids ist jedoch, abgesehen von deren Löslichkeit, nur sehr wenig bekannt.<sup>[32,103]</sup> In Lehrbüchern wird bei der Reaktion von Silber(I)-Verbindungen mit Ammoniak oft generell von der Bildung entsprechender linearer Diamminsilber(I)-Komplexe ausgegangen.<sup>[105]</sup>

Das Natriumazid spielt als wichtigste anorganische Azidverbindung eine bedeutende Rolle bei der Darstellung weiterer Azidverbindungen, wie z.B. Silberazid, welches sich relativ einfach aus Natriumazid und in Wasser löslichen Silbersalzen darstellen lässt. Das System Natriumazid/Ammoniak ist aber bisher kaum untersucht. Tensio-eudometrische Untersuchungen zum Verhalten des  $\text{NaN}_3$  in flüssigem Ammoniak wurden durchgeführt, wobei ein Produkt, das neben dem Natriumazid noch sechs Mol Ammoniak enthält, beschrieben wurde.<sup>[32]</sup>

Bei den Manganaziden wurde bisher das binäre  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$  aus Silberazid und Mangan, sowie aus Mangan(II)-fluorid und Trimethylsilylazid synthetisiert.<sup>[103,106–108]</sup> Des Weiteren konnten über die letztgenannte Route Mangan(III)- und Mangan(IV)-azide aus den entsprechenden Fluoriden erstmalig dargestellt werden.<sup>[107,108]</sup>

Das System Zinkazid/Ammoniak wurde bereits Anfang des 20. Jahrhunderts untersucht.<sup>[109]</sup> Jahrzehnte später wurde das zweiwertige Zinkazid mit zwei Molekülen Ammoniak aus wässriger Ammoniaklösung dargestellt sowie dessen Einkristallstruktur erhalten, in welcher das Zink tetraedrisch von zwei Molekülen Ammoniak und zwei Azidanionen koordiniert wird (siehe Abbildung 4.1).<sup>[110,111]</sup> Auch aus der Reaktion von Zinkmetall mit Silberazid in flüssigem Ammoniak ist diese Verbindungen zugänglich.<sup>[103]</sup> Neuere Arbeiten zeigen die Synthesemöglichkeiten von binären Zinkazid,  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ , aus verschiedenen Lösungsmitteln und Zinkverbindungen sowie strukturelle Untersuchungen aller bisher bekannten Modifikationen von  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ .<sup>[112]</sup>



**Abbildung 4.1:** Formeleinheit von  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei Zimmertemperatur dargestellt.

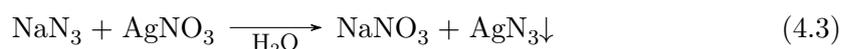
**Tabelle 4.1:** Modifikationen von binärem Zinkazid,  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ .<sup>[112]</sup>

Modifikation	$\alpha\text{-Zn}(\text{N}_3)_2$	$\beta\text{-Zn}(\text{N}_3)_2$	$\gamma\text{-Zn}(\text{N}_3)_2$
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P3_221$	$C2$
Schmelzpunkt / °C	335-338	327-330	nicht bestimmt

## 4.2 Silberazid als Ausgangsverbindung

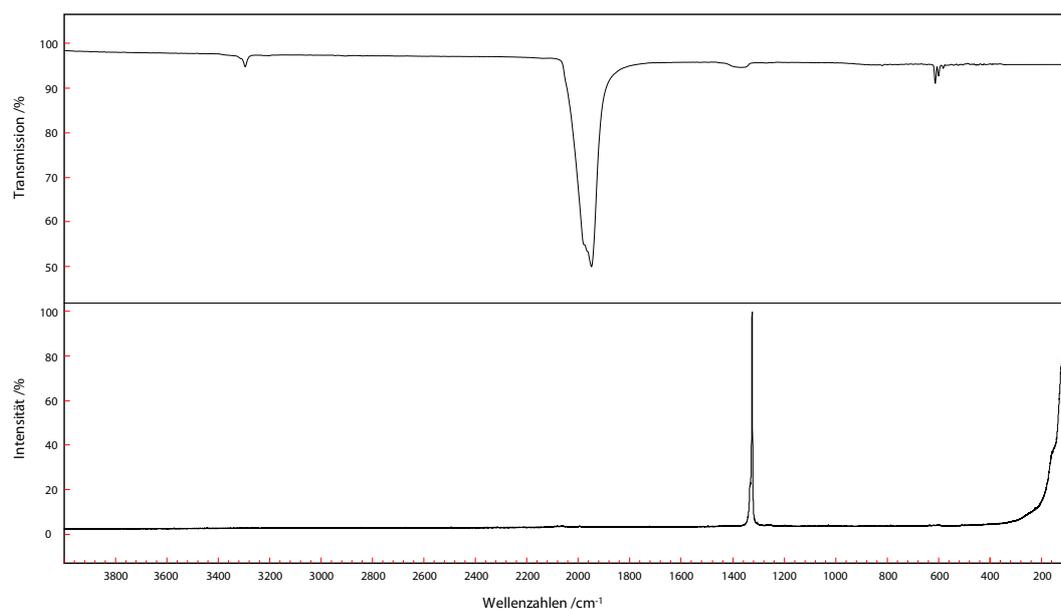
### 4.2.1 Synthese & Charakterisierung des Silberazids

Die Darstellung des verwendeten Silberazids erfolgte aus 650 mg (10,0 mmol) Natriumazid und 1,69 g (10,0 mmol) Silbernitrat nach modifizierten Literaturvorschriften.<sup>[113,114]</sup> Die beiden Verbindungen wurden in wenigen Millilitern Wasser gelöst und die Lösungen zusammengegeben. Dabei fällt sofort  $\text{AgN}_3$  als farbloser Feststoff aus (siehe Gleichung 4.3). Der Feststoff wurde abfiltriert, mehrmals mit Wasser und Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum bei  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar über Nacht getrocknet. Man erhält ca. 1,46 g (9,7 mmol; Ausbeute: 97 % d. Theorie) farbloses, lichtempfindliches Pulver, welches im trockenen Zustand durch Reibung, Schlag oder elektrische Ladung gezündet werden kann.



Durch Infrarot- und Ramanspektroskopie sowie Pulverdiffraktometrie wurde das dargestellte Silberazid auf Trockenheit und Reinheit überprüft (siehe Abbildungen 4.2 und 4.3). Das Infrarotspektrum von  $\text{AgN}_3$  zeigt die charakteristische Bande der asymmetrischen Valenzschwingung  $\nu_{\text{as}}$  des Azidanions bei  $1960 \text{ cm}^{-1}$  mit einer zur Verbreiterung führenden Schulter. Die symmetrische Valenzschwingung  $\nu_{\text{s}}$  des Azidanions ist durch eine schwache Bande bei  $1386 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Beide Schwingungsmoden ergeben eine Oberschwingung bei  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , welche als schwache Bande sichtbar ist. Des Weiteren sind drei IR-Absorptionsbanden bei 631, 618 und  $600 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die als Banden den Deformationsschwingungen  $\delta$ ,  $\gamma$  der Azidionen zugeordnet werden können. Wie in der Literatur beschrieben, deutet die Verbreiterung der asymmetrischen Valenzschwingung auf zwei unterschiedliche Lagen der  $\text{N}_3^-$ -Ionen im  $\text{AgN}_3$ -Gitter hin und bestätigt die Daten der Kristallstruktur.<sup>[115]</sup>

Im Ramanspektrum ist eine starke Bande bei  $1327 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, welche der symmetrischen Valenzschwingung  $\nu_{\text{s}}$  des Azidanions zugeordnet werden kann. Eine weitere Bande bei  $119 \text{ cm}^{-1}$  mit einer breiten Schulter bei  $157 \text{ cm}^{-1}$  deutet auf die Valenzschwingung der Bindung zwischen dem Metallatom und Stickstoffatom hin.<sup>[115]</sup>

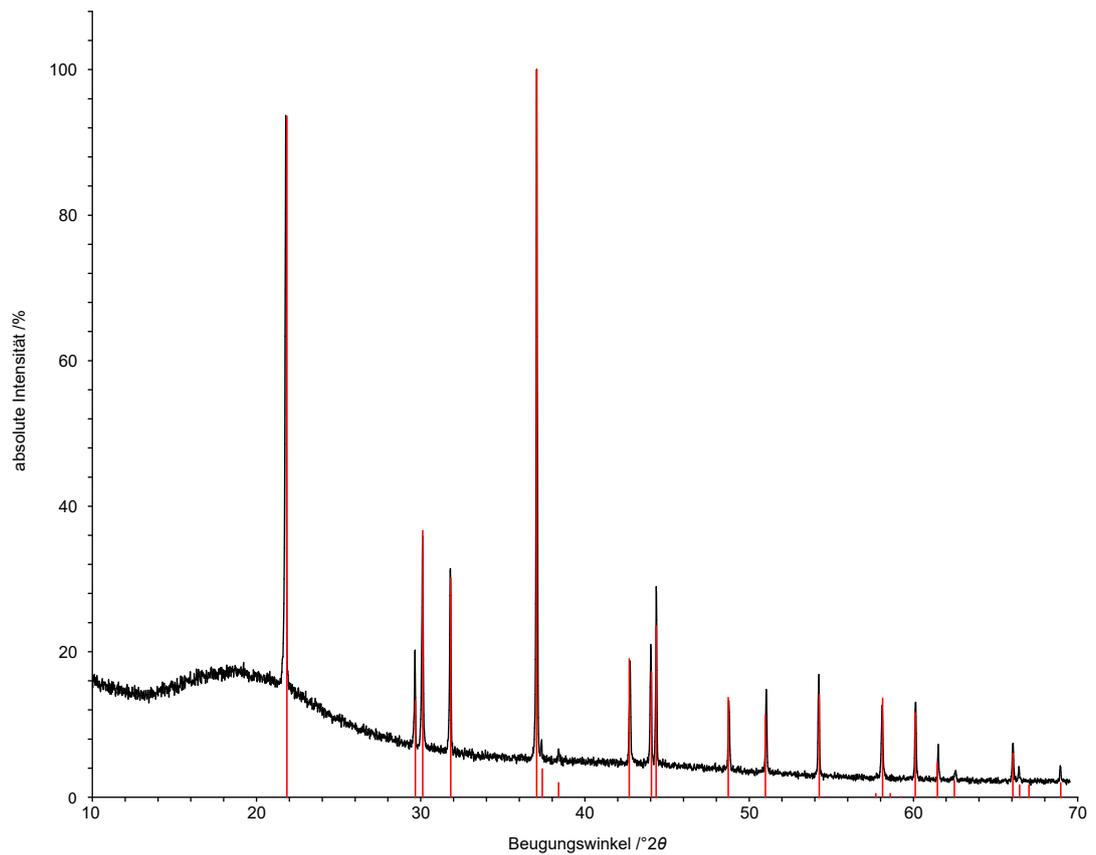


**Abbildung 4.2:** Infrarotspektrum von  $\text{AgN}_3$  (oben), Messung auf einem Ge-Kristall im ATR-Verfahren von  $400$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  mit  $4\text{ cm}^{-1}$  Auflösung und 64 Aufnahmen. Ramanspektrum von  $\text{AgN}_3$  (unten), Messung auf einem Objektträger von  $75$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  mit  $2\text{ cm}^{-1}$  Auflösung und 2 Aufnahmen.

**Tabelle 4.2:** Beobachtete Schwingungen im Infrarot- und Ramanspektrum von  $\text{AgN}_3$ .

	IR / $\text{cm}^{-1}$	Raman / $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}} (\text{N}_3^-)$	3300	-
$\nu_{\text{as}} (\text{N}_3^-)$	1960	-
$\nu_{\text{s}} (\text{N}_3^-)$	1386	1327
$\delta, \gamma (\text{N}_3^-)$	631, 618, 600	-
$\delta (\text{Ag-N})$	-	157, 119

Die im Pulverdiffraktogramm erkennbaren Reflexe können mit Hilfe der ICDD-Datenbank alle dem Silberazid, welches in der orthorhombischen Raumgruppe *Ibam* (72) kristallisiert, zugeordnet werden. Eine Indizierung der Reflexlagen ergab die Gitterparameter  $a = 5,6212(6)\text{ \AA}$ ;  $b = 5,9298(7)\text{ \AA}$ ;  $c = 6,0205(6)\text{ \AA}$ ;  $V = 200,68(6)\text{ \AA}^3$ .



**Abbildung 4.3:** Pulverdiffraktogramm von AgN<sub>3</sub> (schwarz). Die roten Balken zeigen Reflexpositionen und -intensitäten aus der ICDD-Datenbank (Nr. 74-1368). 100% Intensität entspricht 4530 Counts. Messung im Flachträger von 10 bis 70 °2θ bei einer Schrittweite von 0,8 °2θ und 10 s Belichtungszeit pro Schritt.

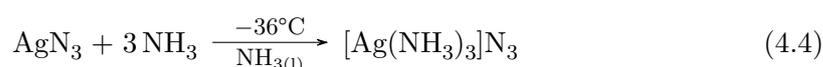
## 4.2.2 Triamminsilber(I)-azid $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$ (**1**)

### 4.2.2.1 Synthese

In ein dreimal ausgeheiztes Schlenkrohr wurden 800 mg (5,34 mmol) getrocknetes  $\text{AgN}_3$  gegeben. Anschließend wurde mit Hilfe eines Isopropanol/Trockeneisbades gerade so viel Ammoniak aufkondensiert, dass ein Bodensatz im Schlenkrohr vorhanden blieb. Der Ansatz wurde über Nacht bei  $-36^\circ\text{C}$  gelagert. Am nächsten Tag konnten farblose Kristalle an der Glaswand beobachtet werden.

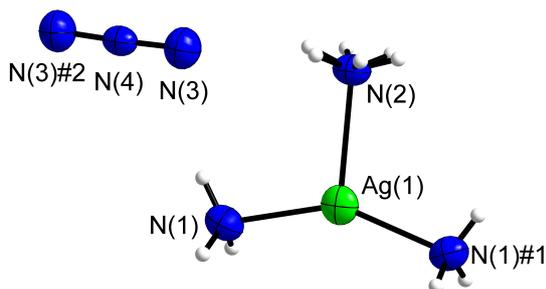
### 4.2.2.2 Röntgenographische Untersuchung

Die Präparation eines für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalls erwies sich als ausgesprochen schwierig. Da die Löslichkeit von Aziden in Ammoniak mitunter sehr groß ist, genügten schon kleinste Temperaturunterschiede, um ein Auflösen der Kristalle oder ein Ausfallen von mehr oder weniger amorphen Silberazid am gekühlten Präparationstisch herbei zu führen.<sup>[32]</sup> Durch Zerdrücken einer größeren Ansammlung verwachsener Kristalle, welche ohne größere Mengen von flüssigem Ammoniak aus dem Schlenkrohr genommen wurde, konnte ein nadelförmiger Einkristall mit den Abmessungen  $0,21 \times 0,08 \times 0,04 \text{ mm}^3$  ausgewählt werden. Die Strukturlösung durch Direkte Methoden in der Raumgruppe  $Cmcm$  sowie eine anschließende Verfeinerung nach  $F^2$  ergab folgende Formeleinheit:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$  (**1**). Die Bildung erfolgt vermutlich nach Gleichung 4.4.



Ein Ausschnitt der Struktur, welcher eine Formeleinheit des Triamminsilber(I)-azid zeigt, ist in Abbildung 4.4 dargestellt, Tabelle 4.4 zeigt die kristallographischen Daten von **1**. Detaillierte Auflistungen der Atomkoordinaten sowie der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 11.1 und 11.2 im Abschnitt 11.

Die asymmetrische Einheit von Verbindung **1** enthält ein Silberatom  $\text{Ag}(1)$  auf der  $4c$ -Lage, welches von drei Amminliganden umgeben ist.  $\text{N}(1)$  und das symmetrieäquivalente  $\text{N}(1)\#1$  auf der  $8g$ -Lage weisen einen Abstand von  $2,207(3) \text{ \AA}$  zu  $\text{Ag}(1)$  auf, wohingegen



**Abbildung 4.4:** Formeleinheit von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$  (**1**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-x, y, 0,5-z$ ; #2  $-1-x, y, 0,5-z$ .

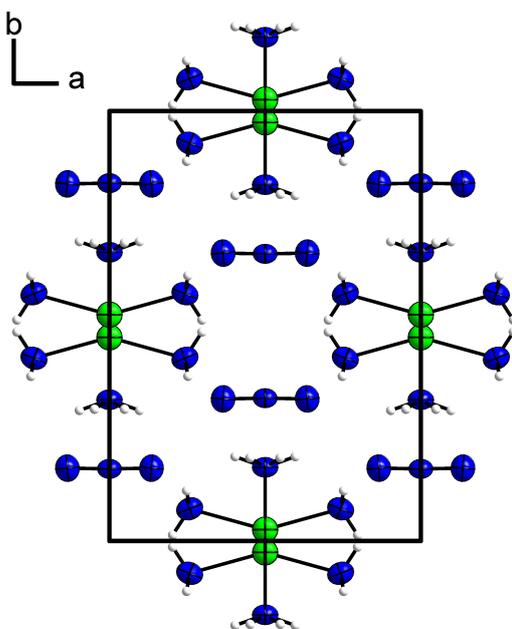
N(2) auf der 4*c*-Lage einen Abstand von 2,4163(3) Å zum Silberatom zeigt. Das literaturbekannte  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Kation im Triamminsilber(I)-nitrat zeigt Ag—N Abstände von 2,283(7) Å für alle drei, symmetrieäquivalenten Liganden.<sup>[116]</sup> Bei einer  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Verbindung wurde über ein Kation mit ebenfalls zwei kürzeren und einem längeren Abstand der Amminliganden zum Metallatom berichtet.<sup>[117]</sup> Aufgrund der speziellen Lage von N(2) können in  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$  (**1**) keine Wasserstoffatompositionen aus der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert werden. Für die Wasserstoffatome H(2A) und H(2B) wurde deshalb ein Reitermodell mit einem Besetzungsfaktor von jeweils 0,5 angewendet. Die im Kation der Verbindung **1** auftretenden Winkel liegen bei 105,6(1)° für N(1)—Ag(1)—N(2) und 148,8(1)° für N(1)—Ag(1)—N(1)#1. Der Abstand zwischen den Stickstoffatomen N(3) und N(4) des Azidanions beträgt 1,184(3) Å. Der Winkel des Anions beträgt 178,1(4)°. Die Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Abbildung 4.5 zeigt die Elementarzelle entlang der *c*-Achse. Die Silberatome in der Struktur von **1** bilden eine Kette, in welcher die trigonalen Amminkomplexe gestaffelt angeordnet sind. Der Silber-Silber Abstand beträgt 2,9299(2) Å und liegt im Bereich argentophiler Wechselwirkungen.<sup>[116,118,119]</sup> Diese Wechselwirkungen sind besonders für das schwerere Homologe Gold gründlich untersucht.<sup>[118–131]</sup>

Das Stickstoffatom N(3) des Azidanions ist ein Akzeptor für drei Wasserstoffbrückenbindungen von drei Amminliganden mit  $\text{N}\cdots\text{H}$  Abständen von 2,32(8) Å für N(1), 2,38(1) Å für N(2) und 2,46(4) Å für N(1)#3. Die Wasserstoffbrückenbindungen zu N(3) sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

**Tabelle 4.3:** Beobachtete Atomabstände und Winkel von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$  (**1**). Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-x, y, 0,5-z$ ; #4  $-x, 1-y, -0,5+z$ ; #5  $x, y, -1+z$ .

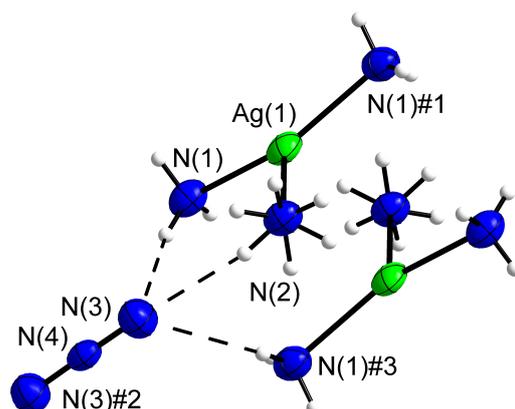
Atomabstand / Å		Winkel /°	
Ag(1)—N(1)	2,207(3)	N(1)—Ag(1)—N(1)#1	148,8(1)
Ag(1)—N(2)	2,416(3)	N(1)—Ag(1)—N(2)	105,6(1)
Ag(1)—Ag(1)#1	2,9299(2)	N(3)—N(4)—N(3)#2	178,1(4)
N(3)—N(4)	1,184(3)	Ag(1)—Ag(1)#4—Ag(1)#5	154,54(2)



**Abbildung 4.5:** Struktur von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$  (**1**) entlang der  $c$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 4.4:** Kristallographische Daten der Verbindungen  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$  (**1**),  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$  (**2**) und  $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$  (**3**).

Summenformel	$\text{AgH}_9\text{N}_6$	$\text{AgH}_{15}\text{N}_8$	$\text{Ag}_2\text{H}_{12}\text{N}_{10}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	201,00	235,07	367,94
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos
Kristallform	Nadel	Block	Stab
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,21 \times 0,08 \times 0,04$	$0,20 \times 0,12 \times 0,11$	$0,14 \times 0,07 \times 0,05$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>Cmcm</i> (63)	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i> (19)	<i>I2/m</i> (12)
<i>a</i> / Å	8,7694(4)	6,4787(3)	6,3398(5)
<i>b</i> / Å	12,2095(5)	11,1347(4)	9,3473(9)
<i>c</i> / Å	5,7158(2)	12,5399(5)	7,8437(6)
$\beta$ / °	90	90	95,188(6)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	611,99(4)	904,61(6)	462,91(7)
Z	4	4	2
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,182	1,726	2,640
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	2,182	2,178	4,201
<i>F</i> (000)	392	472	352
Temperatur / K	123(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge / Å	0,71073	0,71073	0,71073
gemessener Bereich / ° $\theta$	2,86-39,07	3,15-32,38	3,40-30,51
	$-15 \leq h \leq 15$	$-9 \leq h \leq 9$	$-9 \leq h \leq 9$
	$-21 \leq k \leq 21$	$-16 \leq k \leq 16$	$-13 \leq k \leq 13$
	$-10 \leq l \leq 8$	$-18 \leq l \leq 15$	$-11 \leq l \leq 9$
gemessene Reflexe	12554	11249	3268
unabhängige Reflexe	1006	2996	733
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0,027/0,011	0,038/0,024	0,053/0,029
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,027/0,072	0,020/0,047	0,028/0,069
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,030/0,072	0,021/0,048	0,028/0,069
GOF ( $F^2$ )	1,19	1,08	1,20
Daten/Restraints/Parameter	1006/0/33	2996/0/143	733/0/47
Flack-Parameter	-	-0,031(16)	-
Restelektronendichte / $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	-1,80/1,11	-0,50/0,32	-1,20/0,73
Diffraktometer	Oxford Xcalibur	Stoe IPDS2	Stoe IPDS2T



**Abbildung 4.6:** Das Azidanion von **1** und seine N—H···N Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-x, y, 0,5-z$ ; #2  $-1-x, y, 0,5-z$ ; #3  $x, 1-y, 1-z$ .

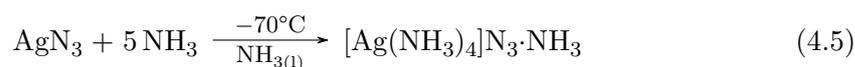
### 4.2.3 Tetraamminsilber(I)-azid—Ammoniak (1/1) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ (**2**)

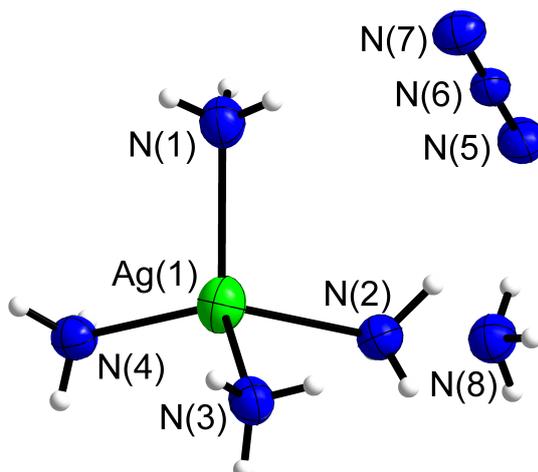
#### 4.2.3.1 Synthese

In ein dreimal ausgeheiztes Schlenkrohr wurden 800 mg (5,34 mmol) getrocknetes  $\text{AgN}_3$  gegeben. Anschließend wurde mit Hilfe eines Isopropanol/Trockeneisbades gerade so viel Ammoniak aufkondensiert, dass sich sämtliches  $\text{AgN}_3$  gelöst hat. Wird die Lösung in einem Kältebad aus Isopropanol/Trockeneis bei ca.  $-70^\circ\text{C}$  gelagert, bilden sich über Nacht farblose Kristalle.

#### 4.2.3.2 Röntgenographische Untersuchung

Ein farbloser Kristall mit den Abmessungen  $0,20 \times 0,12 \times 0,11 \text{ mm}^3$  wurde ausgewählt und röntgenographisch untersucht. Die Strukturlösung ergab den Tetraamminkomplex des Silberazids mit einem Molekül Kristallammoniak,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$  (**2**). Die Bildung erfolgt vermutlich nach Gleichung 4.5.





**Abbildung 4.7:** Formeleinheit von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$  (**2**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

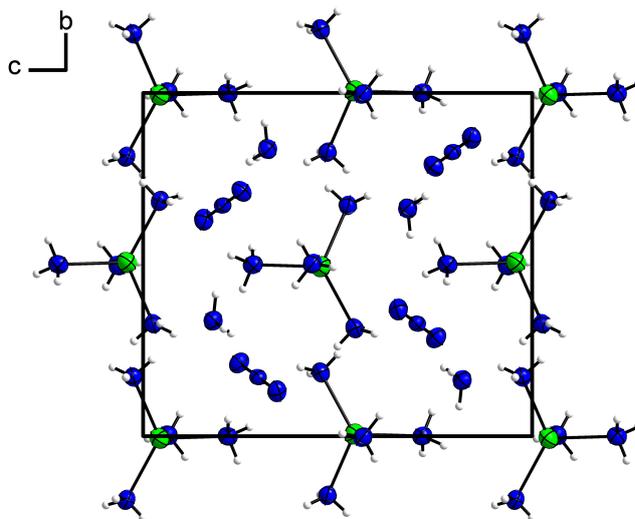
Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ein Ausschnitt der Struktur ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Stickstoffatome der vier Amminliganden N(1) bis N(4) zeigen Abstände von 2,313(2) bis 2,379(2) Å zum Silberatom Ag(1). Dies führt zu einer leicht verzerrten tetraedrischen Koordination des Silberatoms. Beim Azidanion werden Atomabstände von 1,176(2) Å zwischen N(5) und N(6) sowie 1,182(2) Å zwischen N(6) und N(7) beobachtet. In Tabelle 4.5 sind die Atomabstände und Winkel von Verbindung **2** aufgelistet. Da die Silberatome mehr als 6 Å von einander entfernt und zudem von je vier Amminliganden sterisch abgeschirmt werden, ist nicht von argentophilen Wechselwirkungen zwischen den Silberatomen auszugehen. Aus der Literatur ist bekannt, dass formal zwei Tetraamminsilber(I)-Kationen eine  $[(\text{NH}_3)_4\text{Ag}(\mu\text{-NH}_3)\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ -Einheit bilden können.<sup>[132]</sup>

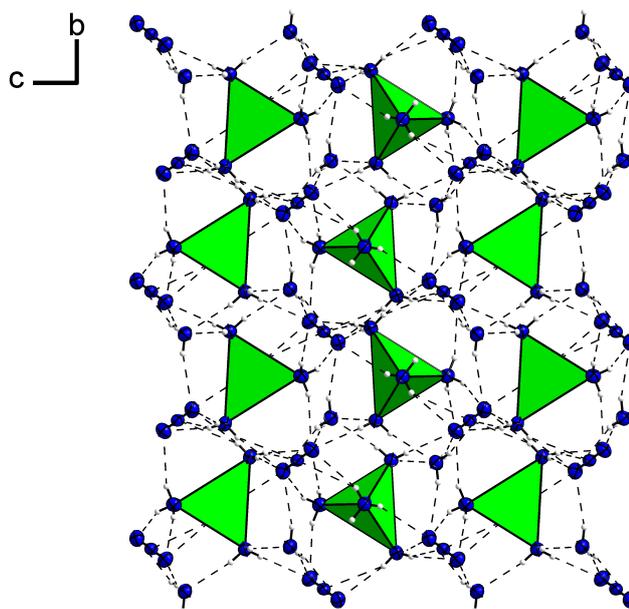
Die räumliche Struktur von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$  (**2**) wird durch mehrere Wasserstoffbrückenbindungen gebildet. Details der auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 4.6 aufgelistet.

Die Tetraamminsilber(I)-Kationen bilden antiparrallele, wellenartige Ketten entlang der *c*-Achse aus. Entlang der *b*-Achse werden durch die Wasserstoffbrückenbindungen der Amminliganden und ihren Akzeptoren wellenartige Ketten gestapelt.

**Tabelle 4.5:** Beobachtete Atomabstände und Winkel von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$  (**2**).

Atomabstand / Å		Winkel / °	
Ag(1)—N(1)	2,379(2)	N(1)—Ag(1)—N(2)	105,25(6)
Ag(1)—N(2)	2,375(2)	N(1)—Ag(1)—N(3)	111,52(7)
Ag(1)—N(3)	2,324(2)	N(1)—Ag(1)—N(4)	106,74(7)
Ag(1)—N(4)	2,313(2)	N(2)—Ag(1)—N(3)	100,47(7)
N(5)—N(6)	1,176(2)	N(2)—Ag(1)—N(4)	112,28(7)
N(6)—N(7)	1,182(2)	N(3)—Ag(1)—N(4)	119,70(6)
		N(5)—N(6)—N(7)	179,5(2)

**Abbildung 4.8:** Struktur von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$  (**2**) entlang der  $a$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 4.9:** N—H···N Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) in der Struktur von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3\cdot\text{NH}_3$  (**2**) entlang der  $a$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Tetraeder sind als grüne Polyeder dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 4.6:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3\cdot\text{NH}_3$  (**2**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-0,5-x, 1-y, -0,5+z$ ; #2  $-x, 0,5+y, 0,5-z$ ; #3  $1+x, y, z$ ; #4  $0,5+x, 0,5-y, -z$ ; #5  $0,5-x, 1-y, -0,5+z$ ; #6  $-x, -0,5+y, 0,5-z$ .

$D\text{—H}\cdots A$	$d(D\text{—H})$ / Å	$d(\text{H}\cdots A)$ / Å	$d(D\text{—H}\cdots A)$ / Å	$\angle(D\text{—H}\cdots A)$ /°
N(1)—H(1A)···N(5)#1	0,81(4)	2,56(4)	3,277(3)	148(3)
N(1)—H(1B)···N(7)	0,84(5)	2,62(5)	3,414(3)	160(4)
N(2)—H(2A)···N(7)#3	0,81(4)	2,48(4)	3,288(3)	171(4)
N(2)—H(2B)···N(7)#2	0,91(4)	2,46(4)	3,331(3)	159(4)
N(2)—H(2C)···N(5)	0,95(3)	2,36(3)	3,259(3)	156(3)
N(3)—H(3A)···N(7)#4	0,86(4)	2,37(4)	3,191(3)	160(3)
N(3)—H(3B)···N(8)#4	0,89(4)	2,54(4)	3,358(3)	153(3)
N(3)—H(3C)···N(8)	0,85(4)	2,36(4)	3,203(3)	171(4)
N(4)—H(4A)···N(5)#2	0,80(4)	2,48(4)	3,267(3)	168(3)
N(4)—H(4B)···N(7)#1	0,86(4)	2,44(4)	3,286(3)	171(3)
N(4)—H(4C)···N(5)#5	0,83(3)	2,33(3)	3,140(3)	166(3)
N(8)—H(8A)···N(5)#6	0,86(4)	2,47(4)	3,313(3)	165(3)
N(8)—H(8B)···N(7)#3	0,92(3)	2,32(4)	3,218(3)	166(3)

#### 4.2.4 Tetraamminsilber(I)-azid $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ (**3**)

In Lehrbüchern wird oft das Diamminsilber(I)-Kation als vorherrschende Silber(I)-Spezies in Ammoniak angenommen, mehr dazu in Kapitel 7.<sup>[45,105]</sup> Wie in den beiden vorangegangenen Abschnitten 4.2.2 und 4.2.3 gezeigt, konnte aus flüssigem, wasserfreien Ammoniak bei Temperaturen bis zum Siedepunkt nur das Triammin- bzw. das Tetraamminsilber(I)-azid isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden. Die Synthese eines Diamminsilber(I)-azids gelang aus flüssigem Ammoniak jedoch nicht. Versuche zur Darstellung des Diamminsilber(I)-azids aus wässriger, ca. 25 %-iger Ammoniaklösung führten sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 3 °C nur zu ca. 1 cm großen, farblosen Einkristallen, die mittels Einkristalldiffraktometrie als binäres Silberazid identifiziert werden konnten. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass die Synthese von Diamminsilber(I)-azid im Temperaturbereich von –33 °C bis 3 °C und aus einer wässrigen Ammoniaklösung mit mehr als 25 % Ammoniakgehalt gelingen könnte.

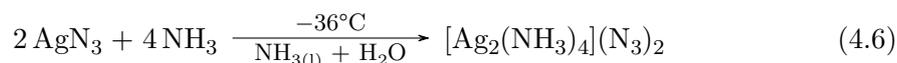
##### 4.2.4.1 Synthese

In ein Schlenkrohr werden 500 mg (3,34 mmol) Silberazid sowie ca. 2 mL Wasser gegeben. Anschließend werden mit Hilfe eines Kältebades aus Isopropanol/Trockeneis ca. 10 mL Ammoniak einkondensiert. Dies entspricht einer Ammoniaklösung von ca. 77 % (bei –36 °C).

Anders als bei den Synthesen der Verbindungen **1** und **2** löst sich das Silberazid in der wässrigen Ammoniaklösung nur teilweise, so dass ein farbloser Rückstand am Boden des Schlenkrohres verbleibt. Nach einem Monat Lagerung bei –36 °C können farblose Kristalle an der Glaswand beobachtet werden.

##### 4.2.4.2 Röntgenographische Untersuchung

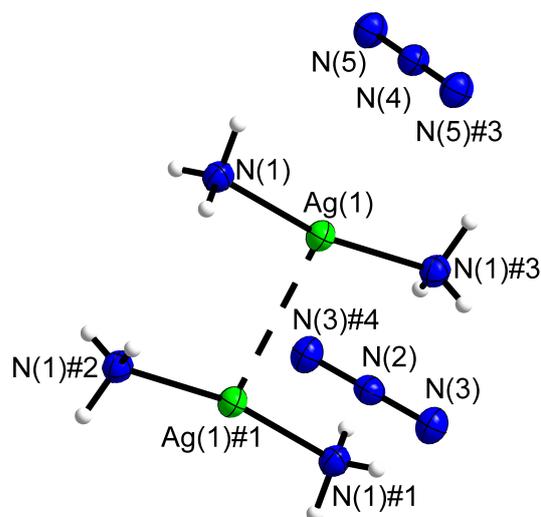
Ein farbloser Kristall mit den Abmessungen  $0,14 \times 0,07 \times 0,05$  wurde bei tiefen Temperaturen für die Einkristallstrukturanalyse präpariert und anschließend röntgenographisch untersucht. Die Strukturlösung erfolgte mittels Direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe  $I2/m$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle ergab die Zusammensetzung  $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$  (**3**). Die Bildung erfolgt vermutlich nach Gleichung 4.6.



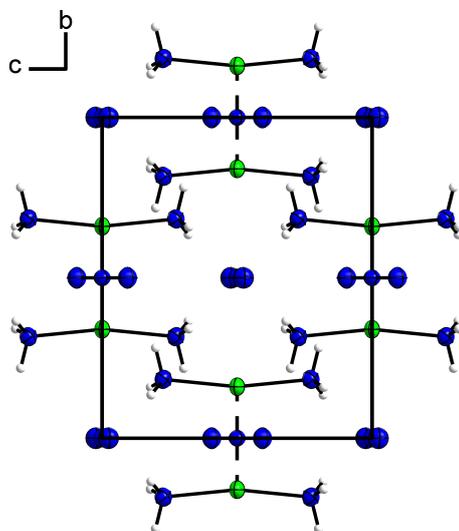
Details der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Formal besteht die Verbindung aus zwei Diamminsilber(I)-kationen, welche durch  $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ -Wechselwirkungen das Dimer  $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  bilden. Wie bei Verbindung **1** sind die Abstände zwischen den Silberatomen  $\text{Ag}(1)$  des Dimers mit  $3,0007(7)$  Å im Bereich von argentophilen Wechselwirkungen zu finden.<sup>[116,118,119]</sup>

Erwähnenswert ist ferner, dass das  $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Kation planar ist. Dies steht im Gegensatz zu dem auftretendem Dimer  $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  der literaturbekannten Verbindung  $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]\}\text{F}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ .<sup>[34,117]</sup> In dieser sind die  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Ionen mehr oder weniger gestaffelt zueinander angeordnet.<sup>[34,117]</sup>

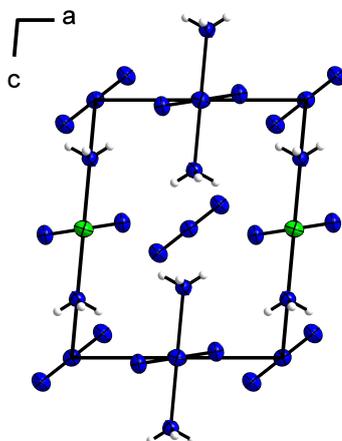
Wie die  $\text{Cu}-\text{Cu}$  Abstände zu benachbarten Kupferatomen im Kation  $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  der Verbindung  $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4]\}\text{F}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  sind auch beim Tetraamminsilber(I)-azid die  $\text{Ag}-\text{Ag}$  Abstände des Dimers nicht äquidistant zu den nächsten Silberatomen. Auf einer gedachten Linie, die durch die beiden Silberatome des Dimeres gezogen wird, liegt zwischen zwei Dimereinheiten außerdem ein Azidanion (siehe Abbildung 4.11). Daraus resultiert ein sehr langer Abstand von  $6,3466(7)$  Å zwischen den Silberatomen von einem  $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Kation zum nächstgelegenen Silberatom auf der gedachten Linie. Die Abstände zwischen dem Silberatom  $\text{Ag}(1)$  und den Stickstoffatomen  $\text{N}(1)$  betragen  $2,153(3)$  Å. Der Winkel  $\text{N}(1)-\text{Ag}(1)-\text{N}(1)\#3$  ist mit  $168,6(2)^\circ$  nicht linear. Dies kann als ein Resultat der  $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ -Wechselwirkungen sowie der mit  $2,779(4)$  Å sehr kurzen Abstände der  $\text{Ag}(1)$  Atome zu zwei Azidanionen, wie in Abbildung 4.13 dargestellt, gesehen werden. Wie erwartet sind die Abstände zwischen den Stickstoffatomen der Azidionen im Bereich zwischen  $1,177(4)$  und  $1,180(4)$  Å. Die in Verbindung **3** vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen gehen alle von den Amminliganden  $\text{N}(1)$  aus. Als Akzeptoren dienen die Stickstoffatome der Azidanionen. Die beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 4.7 aufgelistet.



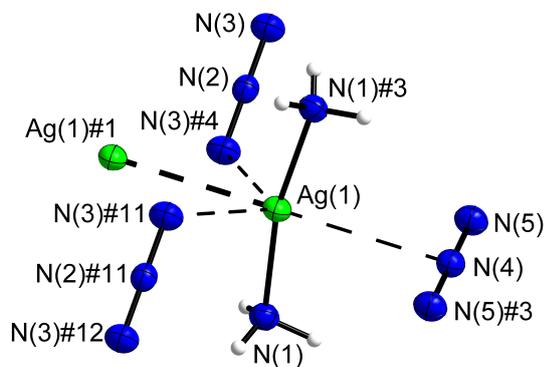
**Abbildung 4.10:** Formeleinheit von  $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ . Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-x, -y, 1-z$ ; #2  $x, -y, z$ ; #3  $-x, y, 1-z$ ; #4  $-1-x, y, 1-z$ .



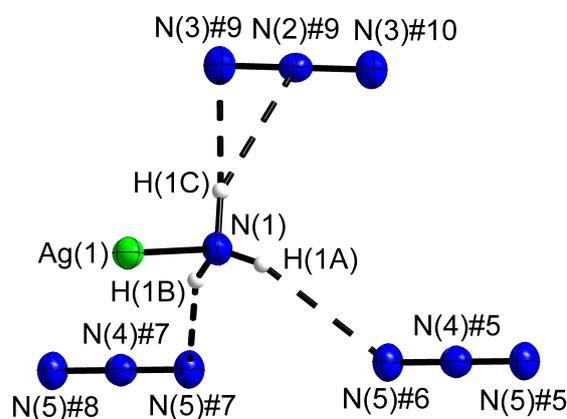
**Abbildung 4.11:** Struktur von  $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$  entlang der  $a$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 4.12:** Struktur von  $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$  entlang der  $b$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 4.13:** Koordination des Silberatoms in  $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ . Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 4.14:** Wasserstoffbrückenbindungen von N(1) in  $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$  (**3**) (gestrichelt). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #5  $0,5+x, -0,5+y, -0,5+z$ ; #6  $0,5-x, -0,5+y, 0,5-z$ ; #7  $-0,5+x, -0,5+y, -0,5+z$ ; #8  $-0,5-x, -0,5+y, 0,5-z$ ; #9  $0,5+x, 0,5+y, -0,5+z$ ; #10  $-0,5-x, 0,5+y, 0,5-z$ .

**Tabelle 4.7:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$  (**3**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #6  $0,5-x, -0,5+y, 0,5-z$ ; #7  $-0,5+x, -0,5+y, -0,5+z$ ; #9  $0,5+x, 0,5+y, -0,5+z$ .

$D-\text{H}\cdots A$	$d(D-\text{H})$ / Å	$d(\text{H}\cdots A)$ / Å	$d(D-\text{H}\cdots A)$ / Å	$\angle(D-\text{H}\cdots A)$ / °
N(1)—H(1A)⋯N(5)#6	0,74(8)	2,48(7)	3,188(4)	161(6)
N(1)—H(1B)⋯N(5)#7	0,86(6)	2,37(6)	3,189(5)	160(5)
N(1)—H(1C)⋯N(2)#9	0,96(6)	2,57(6)	3,453(3)	153(5)
N(1)—H(1C)⋯N(3)#9	0,96(6)	2,29(6)	3,228(3)	168(5)

#### 4.2.5 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen von Silberazid in (flüssigem) Ammoniak

Da die Stickstoffatome der Azidanionen und der Ammoniakmoleküle als Sonde für kernresonanzspektroskopische Experimente dienen können, wurden Versuche zur Aufklärung der strukturellen Gegebenheiten sowohl in flüssigem, wasserfreien Ammoniak als auch in wässrigen Ammoniaklösungen durchgeführt.

Eine 5,8 molare Lösung von Silberazid  $\text{AgN}_3$  in flüssigem Ammoniak zeigte im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum neben dem Signal des Lösungsmittels nur ein Weiteres bei einer chemischen Verschiebung von 330,8 ppm. Dieses kann dem zentralen Stickstoffatom des Azidanions zugeordnet werden. Das Fehlen des Signals der terminalen Stickstoffatome kann durch deren Wechselwirkungen bzw. Koordination mit dem Silberatomen erklärt werden. Durch diese Koordination verringert sich die Intensität des Signals um ein Viertel, da das Stickstoffatom mit den beiden NMR-aktiven Kernen des Silbers ( $^{107}\text{Ag}$  und  $^{109}\text{Ag}$ ) wechselwirkt. Da kein Signal für beide terminalen Stickstoffatome beobachtet wird, kann man annehmen, dass ein Austausch der beiden terminalen Stickstoffatome des Azidions stattfindet. Dies wurde bereits bei  $\text{HN}_3$ , Arsenaziden sowie Galliumaziden beobachtet.<sup>[133–137]</sup> Das verwendete Lösungsmittel sowie vorhandene Gegenionen spielen dabei ebenfalls eine große Rolle.<sup>[138]</sup> Abhilfe würden vermutlich nur  $^{15}\text{N}$  angereicherte Proben schaffen. Tieftemperaturexperimente um den Austausch zu unterbinden wurden aufgrund der benötigten, langen Messzeiten nicht durchgeführt.

Bei dem  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum einer 0,6 M Lösung von  $\text{AgN}_3$  in einer Mischung aus Wasser und Ammoniak konnten ebenfalls nur Signale des Lösungsmittels Ammoniak sowie vom zentralen Stickstoffatom des Azidions beobachtet werden. Die chemischen Verschiebungen dieses Stickstoffatoms sind mit 330,8 ppm in flüssigem Ammoniak und 331,0 ppm in wässrigem Ammoniak mehr oder weniger identisch. Die in flüssigem Ammoniak und wässrigem Ammoniaklösungen vorliegenden Spezies sind demzufolge ähnlich, wenn man annimmt, dass die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Lösungsmittel klein ist.

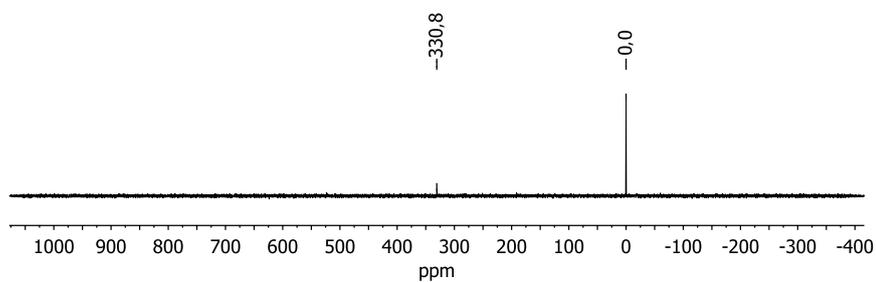


Abbildung 4.15:  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von  $\text{AgN}_3$  in flüssigem Ammoniak.

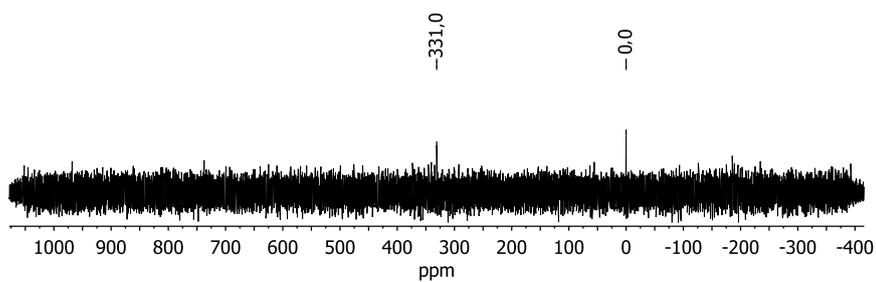


Abbildung 4.16:  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von  $\text{AgN}_3$  in wässrigem Ammoniak (25%).

### 4.3 Azidverbindung von Natrium in Ammoniak

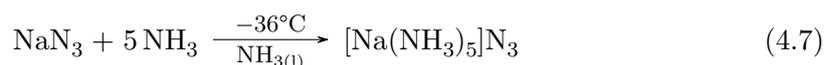
#### 4.3.1 Pentaamminnatrium(I)-azid $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$ (4)

##### 4.3.1.1 Synthese

In ein dreimal ausgeheiztes Schlenkrohr wurden 200 mg (3,08 mmol)  $\text{NaN}_3$  des Herstellers Merck KGaA gegeben. Dessen Reinheit wurde mittels Pulverdiffraktometrie bestätigt und deshalb ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt. Anschließend wurden mit Hilfe eines Isopropanol/Trockeneisbades ca. 5 mL flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Ein Bodensatz von nicht gelöstem  $\text{NaN}_3$  blieb im Schlenkrohr vorhanden. Der Ansatz wurde für zwei Monate bei  $-36^\circ\text{C}$  gelagert. An der Glaswand konnten farblose Kristalle beobachtet werden.

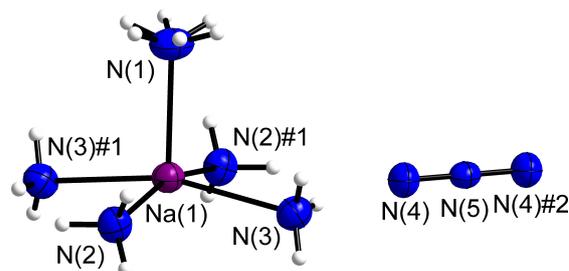
##### 4.3.1.2 Röntgenographische Untersuchung

Mithilfe der Einkristallstrukturanalyse konnte ein farbloser Kristall mit den Abmessungen  $0,21 \times 0,18 \times 0,08 \text{ mm}^3$  röntgenographisch untersucht werden. Die Struktur wurde mittels Direkter Methoden in der Raumgruppe  $C2/c$  gelöst sowie nach  $F^2$  als axialer Zwilling verfeinert, erhalten wurde die Formeleinheit  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$  (4). Die Bildung erfolgt vermutlich nach Gleichung 4.7.



Die Formeleinheit ist in Abbildung 4.17 dargestellt, Tabelle 4.10 zeigt die kristallographischen Daten von Verbindung 4. Detaillierte Auflistungen der Atomkoordinaten sowie der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 11.7 und 11.8 im Abschnitt 11. Die Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse ist in Abbildung 4.18 abgebildet.

Die Natriumatome  $\text{Na}(1)$  auf der Wyckoffposition  $4e$  ist von fünf Amminliganden umgeben. Das Stickstoffatom  $\text{N}(1)$  (auf Position  $4e$ ) der Amminliganden ist  $2,466(1) \text{ \AA}$  vom Zentralatom  $\text{Na}(1)$  entfernt. Zwei der vier verbleibenden Amminliganden werden durch Symmetrieoperationen erzeugt. Die Abstände von  $\text{N}(2)$  und  $\text{N}(3)$  zum  $\text{Na}(1)$  liegen bei



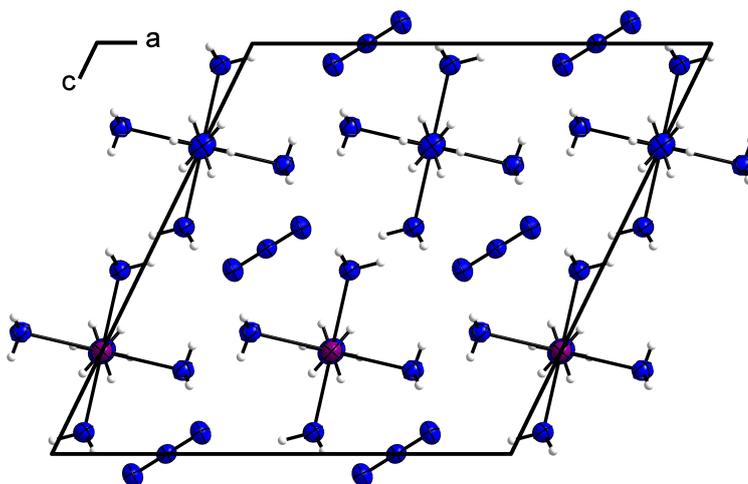
**Abbildung 4.17:** Formeleinheit von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$  (**4**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-x, -y, 1-z$ ; #2  $x, -y, z$ ; #3  $-x, y, 1-z$ ; #4  $-1-x, y, 1-z$ .

**Tabelle 4.8:** Beobachtete Atomabstände und Winkel von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$  (**4**). Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-x, y, 1-z$ ; #2  $0,5-x, 0,5-y, 1-z$ .

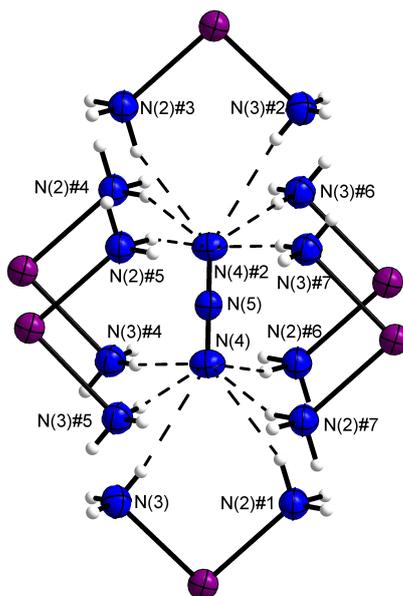
Atomabstand / Å		Winkel / °	
Na(1)—N(1)	2,4660(12)	N(1)—Na(1)—N(2)	97,93(2)
Na(1)—N(2)	2,4801(15)	N(1)—Na(1)—N(3)	98,41(2)
Na(1)—N(3)	2,4857(14)	N(1)—Na(1)—N(2)#1	97,93(2)
N(4)—N(5)	1,1792(6)	N(1)—Na(1)—N(3)#1	98,41(2)
		N(2)—Na(1)—N(3)	88,10(2)
		N(2)—Na(1)—N(2)#1	164,13(4)
		N(3)—Na(1)—N(2)#1	89,59(2)
		N(3)—Na(1)—N(3)#1	163,18(4)
		N(4)—N(5)—N(4)#2	180

2,480(1) und 2,486(1) Å. Dies führt zu der bei  $\text{Na}^+$  eher ungewöhnlichen fünffachen Koordination in Form einer quadratischen Pyramide.

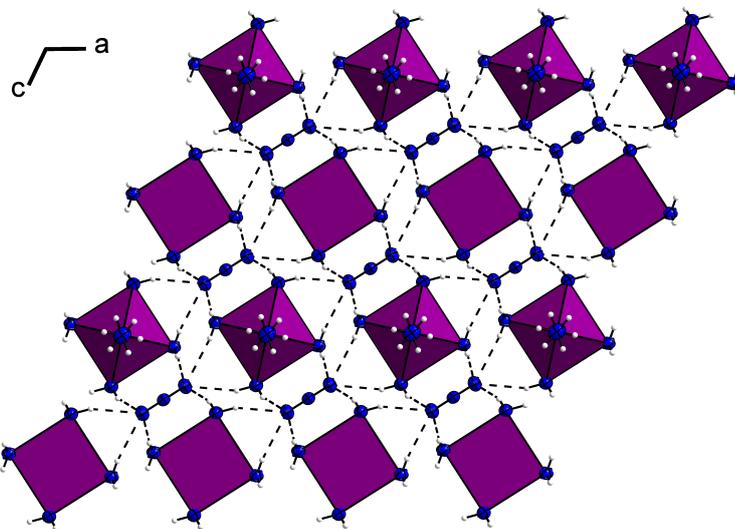
Durch die spezielle kristallographische Lage von N(1) sind die Wasserstoffatome dieses Amminliganden fehlgeordnet. Das Stickstoffatom N(4) des Azidanions in Verbindung **4** fungiert als Akzeptor von sechs Wasserstoffbrückenbindungen mit N(2) und N(3) als Donoratome. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 4.9 aufgelistet und in Abbildung 4.19 gezeigt. Durch diese Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich Schichten entlang der  $b$ -Achse aus. Innerhalb dieser Schichten bildet die antiparallele Anordnung der tetragonalen Pyramiden der Pentaamminnatrium(I)-Kationen entlang der  $c$ -Achse und die parallele Anordnung der Pyramiden entlang der  $a$ -Achse ein dreidimensionales Netzwerk, wie in Abbildung 4.20 dargestellt, aus.



**Abbildung 4.18:** Elementarzelle von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$  (4) entlang der  $b$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 4.19:** Das Azidanion von 4 (4) und seine N—H...N Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-x, -y, 1-z$ ; #2  $x, -y, z$ ; #3  $-x, y, 1-z$ ; #4  $-1-x, y, 1-z$ .



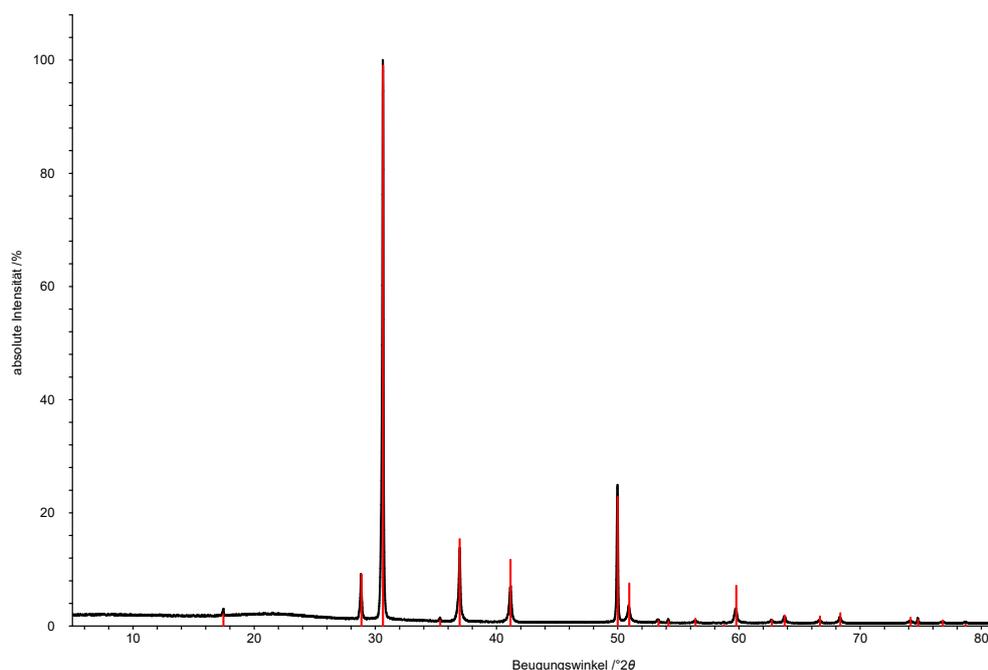
**Abbildung 4.20:** Struktur von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$  (4) entlang der  $b$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 4.9:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$  (4) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-x, -y, 1-z$ ; #2  $-1+x, y, z$ ; #3  $x, 0,5-y, -0,5+z$ ; #4  $x, y, 1+z$ ; #5  $2-x, -y, 1-z$ ; #6  $2-x, -y, -z$ .

$D\text{---}H\cdots A$	$d(D\text{---}H)$ / Å	$d(H\cdots A)$ / Å	$d(D\text{---}H\cdots A)$ / Å	$\angle(D\text{---}H\cdots A)$ / °
N(3)—H(3B)⋯N(4)	0,78(3)	2,54(3)	3,315(2)	172(2)
N(2)#2—H(2C)⋯N(4)	0,941(14)	2,420(15)	3,3201(18)	159,9(12)
N(3)#4—H(3C)⋯N(4)	0,861(17)	2,543(17)	3,4011(17)	174,5(14)
N(3)#5—H(3A)⋯N(4)	0,884(17)	2,534(18)	3,4142(16)	173,7(15)
N(2)#6—H(2A)⋯N(4)	0,924(18)	2,541(18)	3,4206(16)	159,1(16)
N(2)#7—H(2B)⋯N(4)	0,915(17)	2,524(17)	3,3975(16)	160,0(15)

**Tabelle 4.10:** Kristallographische Daten der Verbindung  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$  (**4**).

Summenformel	$\text{NaH}_{15}\text{N}_8$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	150,19
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Block
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,21 \times 0,17 \times 0,08$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$C2/c$ (15)
$a$ / $\text{Å}$	13,5104(14)
$b$ / $\text{Å}$	5,6400(5)
$c$ / $\text{Å}$	13,5034(15)
$\beta$ / $^\circ$	115,901(8)
$V$ / $\text{Å}^3$	925,58(17)
Z	4
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,078
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	0,122
$F(000)$	328
Temperatur / K	100(2)
Wellenlänge / $\text{Å}$	0,71073
gemessener Bereich / $^\circ\theta$	3,35-33,36
	$-20 \leq h \leq 18$
	$-8 \leq k \leq 8$
	$-18 \leq l \leq 20$
gemessene Reflexe	15487
unabhängige Reflexe	1762
$R_{\text{int}}/R_\sigma$	0,088/0,046
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,035/0,088
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,045/0,094
BASF	0,6386(21)
GOF ( $F^2$ )	1,04
Daten/Restraints/Parameter	1762/0/70
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-0,18/0,17
Diffraktometer	Stoe IPDS2



**Abbildung 4.21:** Pulverdiffraktogramm vom Zersetzungsprodukt des  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$  (schwarz). Die roten Balken zeigen Reflexpositionen und -intensitäten von binärem  $\text{NaN}_3$  aus der ICDD-Datenbank (Nr. 71-0203).<sup>[53]</sup> 100% Intensität entspricht 35659 Impulsen. Messung im Flachträger von 5 bis  $80^\circ 2\theta$  bei einer Schrittweite von  $0,8^\circ 2\theta$  und 10 s Belichtungszeit pro Schritt.

#### 4.3.1.3 Zersetzung durch Erwärmen

Erwärmt man das Reaktionsgefäß mit Natriumazid und flüssigem Ammoniak langsam auf Zimmertemperatur, erhält man ein farbloses Pulver. Dieses Pulver wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Das erhaltende Diffraktogramm ist in Abbildung 4.21 abgebildet. Die vorhandenen Reflexe lassen sich alle dem binären Natriumazid  $\text{NaN}_3$  zuordnen.<sup>[53]</sup> Ein bei Zimmertemperatur stabiles Ammoniakaddukt des  $\text{NaN}_3$  existiert demzufolge nicht.

#### 4.3.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen von Natriumazid in (flüssigem) Ammoniak

Eine 5,5 molare Lösung von Natriumazid in flüssigem Ammoniak zeigt im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum neben dem Signal für flüssigen Ammoniak bei 0 ppm drei Signale bei 250,4,

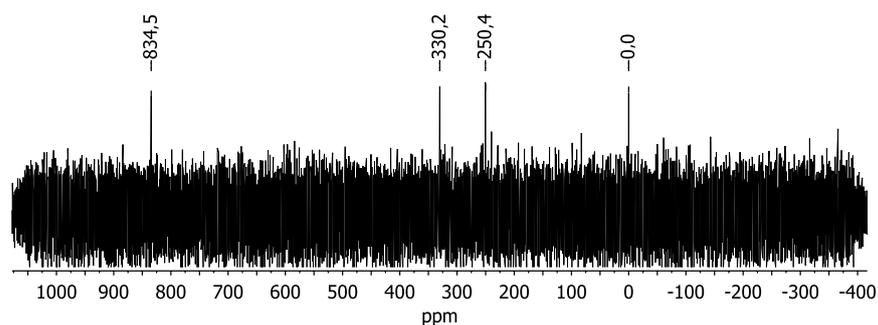


Abbildung 4.22:  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von  $\text{NaN}_3$  in flüssigem Ammoniak.

330,2 und 834,5 ppm (siehe Abbildung 4.22). Das Signal bei 250,4 ppm kann den terminalen Stickstoffatomen des Azidanion zugeordnet werden. Das zentrale Stickstoffatom des Azidanions ergibt ein Signal bei 330,2 ppm (Verschiebungen des zentralen Stickstoffatoms von  $\text{AgN}_3$ : 330,8 und 331,0 ppm (siehe Abschnitt 4.2.5)). Im Vergleich zu  $\text{NaN}_3$  in deuteriertem Wasser zeigen sich Tieffeldverschiebungen der Signale im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum. Das Spektrum ist in Abbildung 4.23 dargestellt und zeigt Signale bei Verschiebungen von 99,2 und 248,4 ppm. Diese deutlichen Verschiebungsunterschiede lassen sich durch Einflüsse des Lösungsmittels erklären.<sup>[135]</sup> Das Signal bei 834,5 ppm im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum des  $\text{NaN}_3$  in flüssigem Ammoniak kann vermutlich Ammoniak, welches an das Natriumkation koordiniert, zugeordnet werden.

Bemerkenswert ist, dass die Intensitäten aller vier Signale annähernd identisch sind. Dies kann nur zum Teil durch die hochkonzentrierten Lösungen erklärt werden. Vielmehr muss angenommen werden, dass ein Austausch zwischen freien Ammoniakmolekülen aus dem Lösungsmittel und Ammoniakmolekülen, welche am Natrium koordiniert sind, stattfindet. Anhand der schmalen Linienbreite der Signale lässt sich dabei, im Vergleich zur NMR-Zeitskala, auf einen langsamen Prozess schließen.

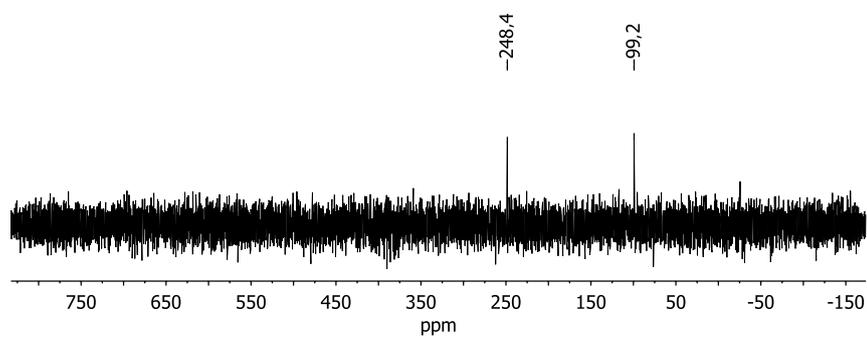
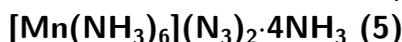


Abbildung 4.23:  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von  $\text{NaN}_3$  in deuteriertem Wasser.

## 4.4 Azidverbindungen des Mangans in Ammoniak

### 4.4.1 Hexaamminmangan(II)-azid—Ammoniak (1/4)

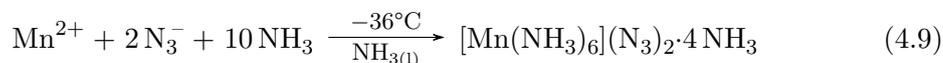
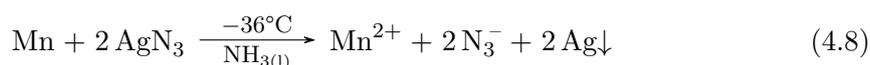


#### 4.4.1.1 Synthese

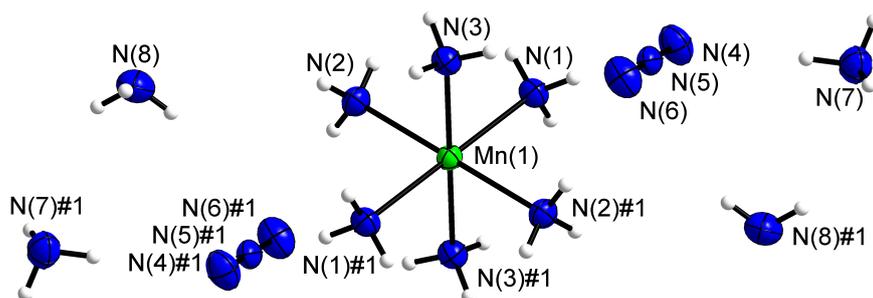
In ein dreimal ausgeheiztes H-Rohr wurden in einen Schenkel 3,00 g (20 mmol) Silberazid und 0,55 g (10 mmol) Manganpulver im Argongegenstrom gegeben. Anschließend wurden mit Hilfe eines Isopropanol/Trockeneisbad ca. 10 mL Ammoniak aufkondensiert. Nach 14 Tagen Reaktionszeit bei  $-36^\circ\text{C}$  wurde das ausgefallene Silber und evtl. überschüssiges Mangan abfiltriert. Anschließend wurde gerade so viel Ammoniak aus dem Schlenkrohr unter Kühlung mit Hilfe Isopropanol/Trockeneisbades entfernt, dass sich ein Bodensatz im Filtrat bildete. Der Ansatz wurde über Nacht bei  $-36^\circ\text{C}$  gelagert. Am nächsten Tag konnten farblose Kristalle an der Glaswand beobachtet werden.

#### 4.4.1.2 Röntgenographische Untersuchung

Die farblosen Kristalle wurden unter Kühlung und Schutzgas präpariert und anschließend röntgenographisch untersucht. Die erhaltenen Daten wurden mittels Direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle gelöst und nach  $F^2$  verfeinert. Dabei handelt es sich um  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (5). Die Bildung erfolgt nach den Gleichungen 4.8 und 4.9.



Die Formeleinheit ist in Abbildung 4.24 dargestellt, die kristallographischen Daten finden sich in Tabelle 4.13. Das Manganatom Mn(1) auf der Wyckofflage  $2d$  im Hexaamminmangan(II)-azid—Ammoniak (1/4) (5) ist von sechs Amminliganden (Wyckoffpositionen:  $4e$ ) mit Mn—N Abständen zwischen 2,2668(7) und 2,3131(7) Å verzerrt oktaedrisch

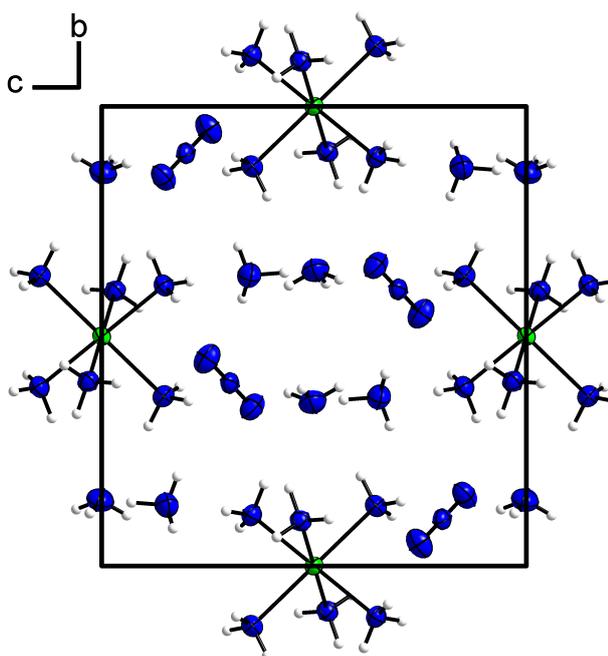


**Abbildung 4.24:** Formeleinheit von  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (**5**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-x, -y, 1-z$ .

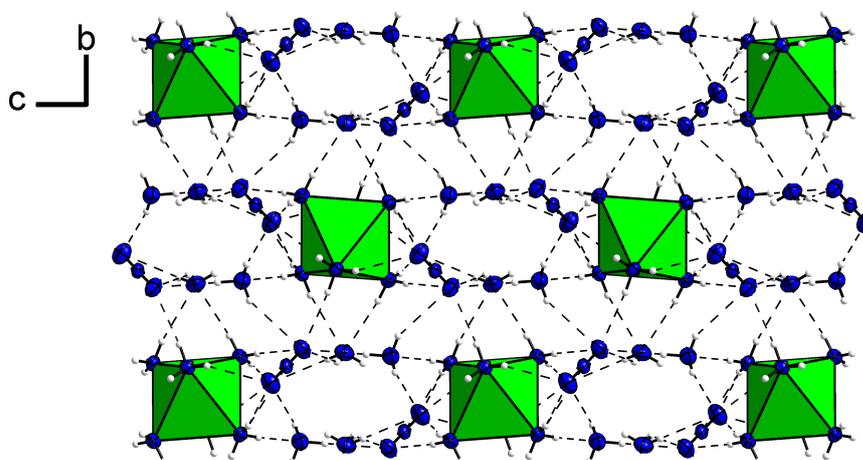
**Tabelle 4.11:** Beobachtete Atomabstände und Winkel von  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (**5**). Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-x, -y, 1-z$ .

Atomabstand / Å		Winkel /°	
Mn(1)—N(1)	2,2831(7)	N(1)—Mn(1)—N(2)	88,75(3)
Mn(1)—N(2)	2,2668(7)	N(1)—Mn(1)—N(3)	89,72(3)
Mn(1)—N(3)	2,3131(7)	N(1)—Mn(1)—N(1)#1	180
N(4)—N(5)	1,1708(10)	N(1)—Mn(1)—N(2)#1	91,25(3)
N(5)—N(6)	1,1746(10)	N(1)—Mn(1)—N(3)#1	90,28(3)
		N(2)—Mn(1)—N(3)	88,72(3)
		N(2)—Mn(1)—N(2)#1	180
		N(2)—Mn(1)—N(3)#1	91,28(3)
		N(3)—Mn(1)—N(3)#1	180
		N(4)—N(5)—N(6)	179,20(9)

umgeben. Die Abstände zwischen den Stickstoffatomen des Azidanions betragen 1,171(1) und 1,175(1) Å. Diese Stickstoffatome N(4) bis N(6) sind Akzeptoren für N—H···N Wasserstoffbrückenbindungen zu den Amminliganden des Manganatoms Mn(1) und zu beiden Kristallammoniakmolekülen N(7) und N(8). Deren H···N Abstände liegen zwischen 2,254(14) und 2,703(14) Å. Die genauen Zahlenwerte sind in Tabelle 4.11 aufgelistet. Abbildung 4.26 zeigt die Kristallstruktur mit Blick entlang der *a*-Achse. Dabei können antiparallel entlang der *b*-Achse angeordnete Ketten, bestehend aus in die *c*-Richtung gleich orientierten Hexaamminmangan(II)-Oktaedern beobachtet werden. Eine detaillierte Auflistung aller auftretenden Wasserstoffbrückenbindung in Verbindung **5** zeigt Tabelle 4.12.



**Abbildung 4.25:** Struktur von  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (5) entlang der  $a$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 4.26:** Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) in  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (5). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Hexaamminmangan(II)-Kationen sind als grüne Polyeder und die Wasserstoffatome mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 4.12:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (**5**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-x, -y, 1-z$ ; #2  $-1+x, y, z$ ; #3  $x, 0,5-y, -0,5+z$ ; #4  $x, y, 1+z$ ; #5  $2-x, -y, 1-z$ ; #6  $2-x, -y, -z$ .

$D\text{---}H\cdots A$	$d(D\text{---}H)$ / Å	$d(H\cdots A)$ / Å	$d(D\text{---}H\cdots A)$ / Å	$\angle(D\text{---}H\cdots A)$ / °
N(1)—H(1A)···N(4)	0,885(14)	2,361(14)	3,2427(10)	175,1(12)
N(1)—H(1B)···N(6)#2	0,860(14)	2,292(14)	3,1424(11)	169,7(13)
N(1)—H(1C)···N(8)#3	0,866(15)	2,423(15)	3,2722(11)	166,6(13)
N(2)—H(2A)···N(8)#3	0,873(14)	2,484(14)	3,3494(11)	171,4(12)
N(2)—H(2B)···N(5)#1	0,857(13)	2,703(14)	3,3816(9)	137,0(11)
N(2)—H(2B)···N(6)#1	0,857(13)	2,383(14)	3,2036(11)	160,3(12)
N(2)—H(2C)···N(7)#4	0,856(14)	2,254(14)	3,1038(11)	171,4(12)
N(3)—H(3A)···N(6)	0,871(14)	2,534(14)	3,3566(11)	157,9(12)
N(3)—H(3B)···N(6)#5	0,876(14)	2,372(14)	3,2391(10)	170,5(12)
N(3)—H(3C)···N(4)#3	0,890(14)	2,338(14)	3,2250(11)	174,0(12)
N(7)—H(7A)···N(6)#6	0,895(15)	2,343(16)	3,2229(12)	167,6(12)
N(7)—H(7B)···N(4)#3	0,851(16)	2,614(16)	3,3291(12)	142,4(13)
N(7)—H(7C)···N(4)	0,897(16)	2,339(16)	3,2338(12)	175,6(13)
N(8)—H(8C)···N(4)#4	0,81(2)	2,67(2)	3,3678(13)	144,7(16)

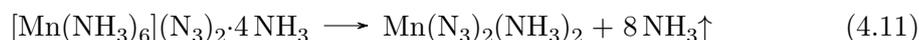
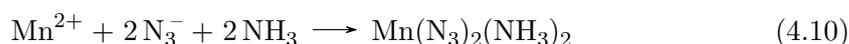
**Tabelle 4.13:** Kristallographische Daten der Verbindung  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (**5**).

Summenformel	$\text{H}_{30}\text{MnN}_{16}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	309,34
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Stab
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,31 \times 0,15 \times 0,08$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)
$a$ / $\text{Å}$	6,7248(3)
$b$ / $\text{Å}$	11,7684(8)
$c$ / $\text{Å}$	10,8118(5)
$\beta$ / $^\circ$	93,625(4)
$V$ / $\text{Å}^3$	853,94(8)
Z	2
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,203
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	0,785
$F(000)$	334
Temperatur / K	100(2)
Wellenlänge / $\text{Å}$	0,71073
gemessener Bereich / $^\circ\theta$	3,04-31,50
	$-9 \leq h \leq 9$
	$-17 \leq k \leq 17$
	$-15 \leq l \leq 15$
gemessene Reflexe	13214
unabhängige Reflexe	2829
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0,037/0,021
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,022/0,057
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,027/0,060
GOF ( $F^2$ )	0,95
Daten/Restraints/Parameter	2829/0/139
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-0,38/0,33
Diffraktometer	Stoe IPDS2T

## 4.4.2 Diamminmangan(II)-azid $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ (**6**)

### 4.4.2.1 Synthese

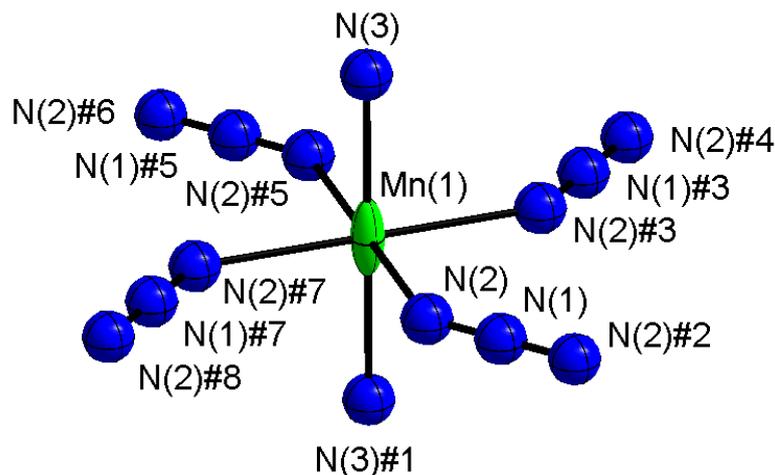
Wird die farblose Lösung mit Kristallen der Verbindung **5** langsam auf Zimmertemperatur erwärmt, erhält man ein farbloses, kristallines Pulver. Die Bildung erfolgt vermutlich nach den Gleichungen 4.10 bzw. 4.11.



### 4.4.2.2 Röntgenographische Untersuchung

Durch die erhaltenen Daten aus der Röntgenpulverdiffraktometrie wurde die Struktur von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**6**) aufgeklärt. Die Indizierung der Reflexpositionen lieferte eine tetragonale Elementarzelle mit den Achsenlängen  $a = 6,3809(3) \text{ \AA}$  und  $c = 8,0752(5) \text{ \AA}$  sowie einem Zellvolumen von  $328,79(3) \text{ \AA}^3$ .  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  kristallisiert als farbloses Pulver in der Raumgruppe  $I4/m$  und ist isotyp zu  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ .<sup>[103,139]</sup> Die Lösung erfolgte mit dem Programm Superflip, die Verfeinerung wurde mit Jana2006 durchgeführt. Die thermischen Auslenkungsparameter der Stickstoffatome wurden isotrop, die des Manganatoms anisotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten und Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst. In den Tabellen 11.11 und 11.12 im Kapitel 11 sind die Atomkoordinaten und isotrope sowie anistrophe Auslenkungsparameter aufgelistet.

Die Struktur von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  lässt sich durch ein oktaedrisch koordiniertes Manganatom Mn(1) beschreiben. In der äquatorialen Ebene ist dieses Manganatom auf der Wyckofflage  $2a$  quadratisch-planar von vier Azidanionen, welche aus den Stickstoffatomen N(1) und N(2) bestehen, umgeben. Der Abstand zwischen Mn(1) und N(2) beträgt  $2,2960(1) \text{ \AA}$ . Zwischen N(1) auf Wyckoff Position  $4c$  und N(2) auf  $8h$  findet sich ein kurzer Abstand von nur  $1,0766(0) \text{ \AA}$ . Über die Azidanionen sind die Oktaeder eckenverknüpft



**Abbildung 4.27:** Koordinationssphäre des Manganatoms Mn(1) in  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**6**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 295 K dargestellt. Mangan (grün) wurde anisotrop, Stickstoff (blau) isotrop verfeinert.

und bilden unendlich langen Schichten. Auf den verbliebenen beiden axialen Oktaederpositionen befinden sich zwei Moleküle Ammoniak N(3) im Abstand von  $2,3415(1) \text{ \AA}$  vom Zentralatom Mn(1) entfernt. Die Koordinationssphäre der Manganatome ist in Abbildung 4.27 dargestellt.

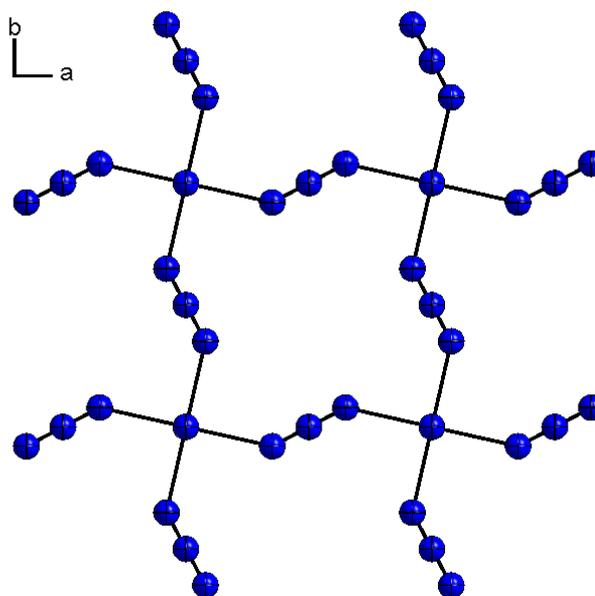
#### 4.4.2.3 Neutronenbeugung

Da mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zwar die Struktur gelöst und die Lagen des Mangan- und der Stickstoffatome bestimmt werden konnte, jedoch nicht die Positionen der Wasserstoffatome identifiziert werden können, wurde die deuterierte Verbindung  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{ND}_3)_2$  mittels Neutronenbeugung am Pulver untersucht. Es wurde das Pulverdiffraktometer SPODI am Forschungsreaktor FRM II der TU München in Garching mit einem Ge(551)-Monochromator und einer Wellenlänge  $\lambda$  von  $1,5484 \text{ \AA}$  verwendet.

Die Darstellung des  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{ND}_3)_2$  erfolgte mit  $\text{ND}_3$  als Lösungsmittel analog zu der von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**6**). Die Ansatzgröße wurde so erhöht, dass ca. 4 g des deuterierten Produktes erhalten wurden. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurde das farblose Pulver auf Reinheit und vollständige Umsetzung untersucht. Die Messung erfolgte in einer Vanadiumküvette mit indiumgedichteten Planflansch bei 3 K.

**Tabelle 4.14:** Kristallographische Daten von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**6**).

Summenformel	$\text{H}_6\text{MnN}_8$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	173,04
Farbe	farblos
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe (Nr.)	$I4/m$ (87)
$a$ / Å	6,3809(3)
$c$ / Å	8,0752(5)
$V$ / Å <sup>3</sup>	328,79(3)
$Z$	2
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,75
Temperatur / K	295
Wellenlänge / Å	1,54051
gemessener $2\theta$ Bereich (min/max/Abstand)	5,00/83,63/0,015
verfeinerter $2\theta$ Bereich (min/max)	5,00/83,63
$(\Delta\sigma)_{\text{max}}$	0,0020
$R_p/wR_p$	0,020/0,026
$R(F^2)$ (alle Daten)/ $wR(F^2)$ (alle Daten)	0,058/0,046
GOF (alle Daten)	1,09
Daten/Parameter	5243/19
Constraints/Restraints	27/0
Diffraktometer	Stoe Stadi P



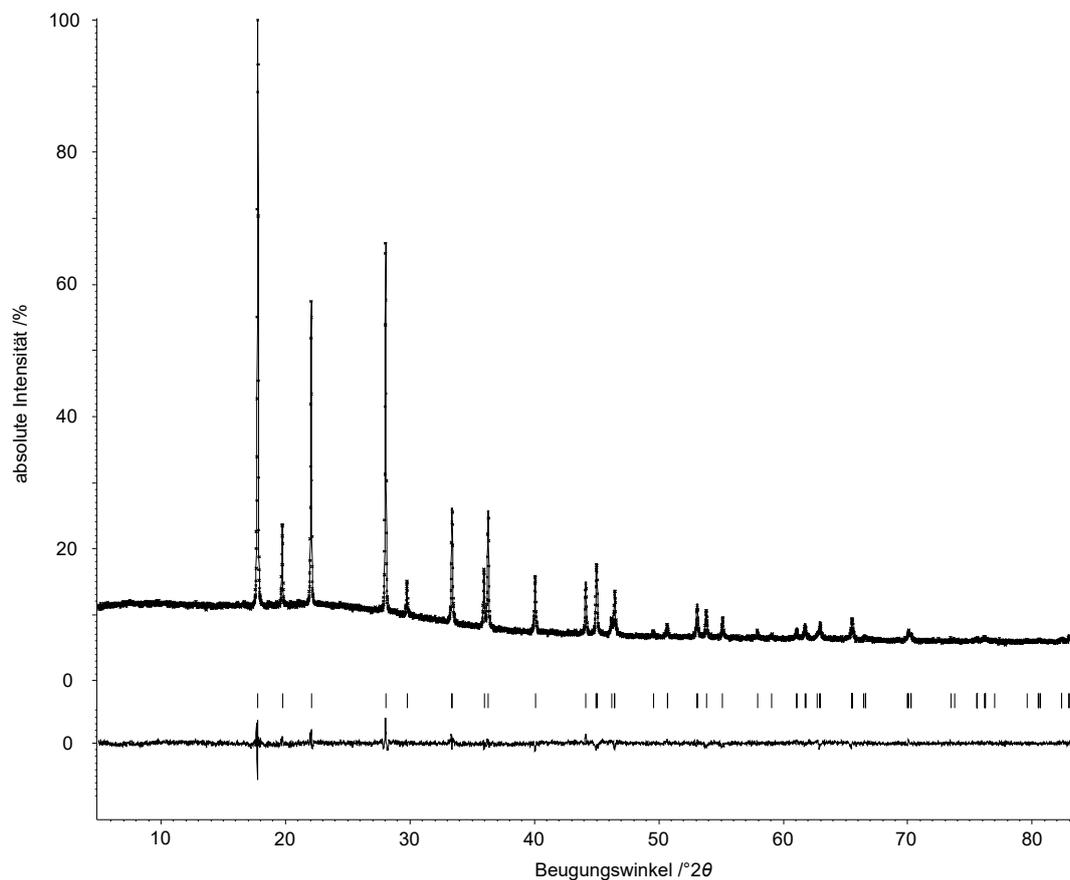
**Abbildung 4.28:** Blick entlang der  $c$ -Achse in  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 295 K dargestellt. Mangan (grün) wurde anisotrop, Stickstoff (blau) isotrop verfeinert.

Das erhaltene Diffraktogramm (siehe Abbildung 4.30) zeigt eine Vielzahl an Reflexen, welche jedoch weder der Verbindung  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**6**) noch einer anderen Verbindung zugeordnet werden konnten. Eine Indizierung der Reflexlagen war ebenfalls nicht erfolgreich.

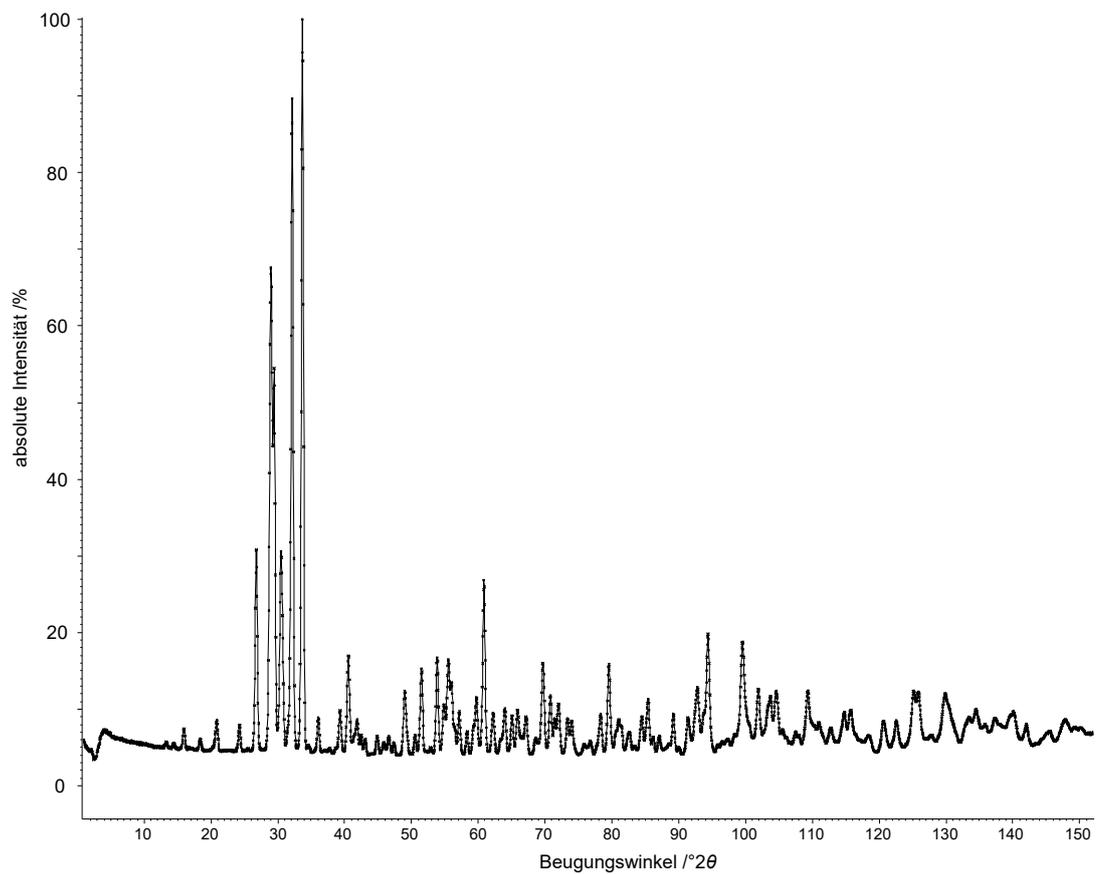
#### 4.4.2.4 Infrarotspektroskopische Untersuchung & Elementaranalyse

Da der Diamminokomplex des  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$  bei Zimmertemperatur stabil ist, konnte ein Infrarotspektrum des  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  im Handschuhkasten aufgenommen werden. Das Spektrum ist in Abbildung 4.31 dargestellt.

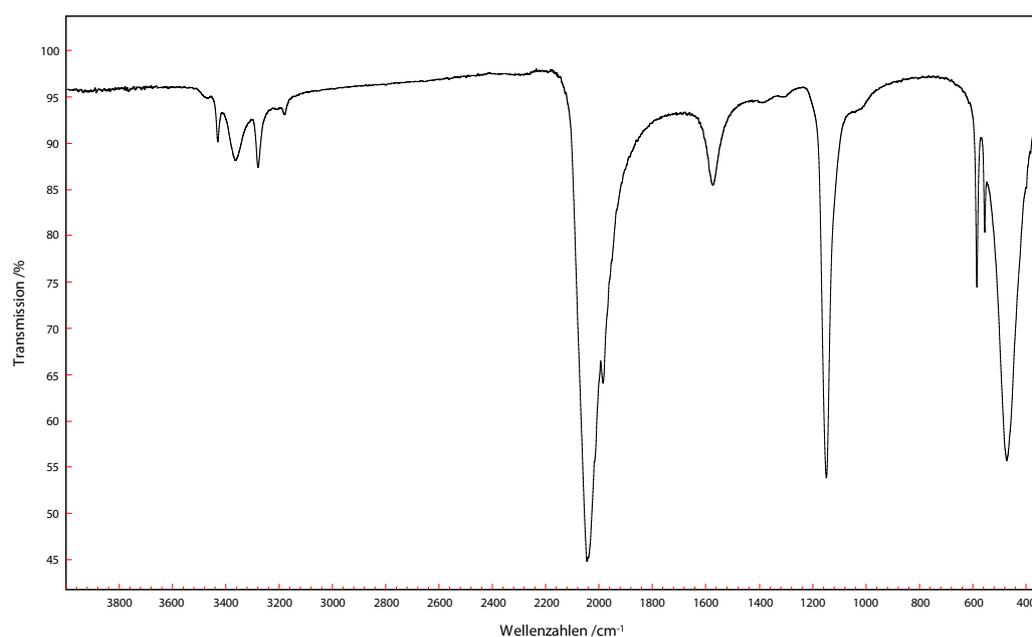
Am deutlichsten ist die Bande der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$  der Azidionen bei  $2061\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Diese enthält bei  $2002\text{ cm}^{-1}$  eine weitere schwache Bande an der Seite, die wie bei binärem Silberazid auf unterschiedliche  $\text{N}_3^-$ -Ionen im Festkörper hindeutet. Die Banden der Streckschwingungen der  $\text{NH}_3$ -Moleküle sind im Bereich von  $3174$  bis  $3408\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten und überlagern vermutlich die Oberschwingung des Azidions. Bei  $1601$  bzw.  $1188\text{ cm}^{-1}$  können die Deformationsschwingungen von  $\text{H}-\text{N}-\text{H}$  bzw. die Schaukelschwingung von  $\text{NH}_3$  als starke Banden identifiziert werden. Die



**Abbildung 4.29:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**6**) (schwarze Linie oben). Positionen der Bragg-Reflexe (vertikale Linien), Differenzprofil der Rietveldverfeinerung (schwarze Linie unten). 100% Intensität entspricht 19728 Impulsen. Messung im Markröhrchen mit 0,5 mm Durchmesser von 10 bis  $70^\circ 2\theta$  bei einer Schrittweite von  $0,1^\circ 2\theta$  und 20 s Belichtungszeit pro Schritt.



**Abbildung 4.30:** Pulverdiffraktogramm der Neutronenbeugung von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{ND}_3)_2$  (schwarze Linie oben). 100% Intensität entspricht 488940 Impulsen. Messung in einer Vanadiumküvette von 0 bis  $150^\circ 2\theta$ .



**Abbildung 4.31:** Infrarotspektrum von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**6**). Messung auf einem Ge-Kristall im ATR-Verfahren von  $400$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  mit  $4\text{ cm}^{-1}$  Auflösung und 64 Aufnahmen.

symmetrische Streckschwingung  $\nu_s$  des Azidanions resultiert in einer schwachen Bande bei  $1331\text{ cm}^{-1}$ . Bei den kleinen Wellenzahlen  $639$  und  $610\text{ cm}^{-1}$  sind die Deformationsschwingungen von  $\text{N}_3^-$ , bei  $430\text{ cm}^{-1}$  die Schwingung der Metall-Stickstoff Bindung zu finden.

Eine durchgeführte Elementaranalyse bestätigte die Zusammensetzung der Verbindung  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**6**) (siehe Tabelle 4.16).

**Tabelle 4.15:** Beobachtete Schwingungen im Infrarotspektrum von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**6**).

$\nu_{\text{as}}, \nu_s (\text{NH}_3) / \text{cm}^{-1}$	3408, 3344, 3261, 3174
$\nu_{\text{as}} (\text{N}_3^-) / \text{cm}^{-1}$	2061, 2002
$\delta_{\text{as}}, \delta_s (\text{HNH}) / \text{cm}^{-1}$	1601, 1188
$\nu_s (\text{N}_3^-) / \text{cm}^{-1}$	1331
$\delta, \gamma (\text{N}_3^-), \rho (\text{NH}_3) / \text{cm}^{-1}$	639, 610
$\delta (\text{Mn-N}) / \text{cm}^{-1}$	530

**Tabelle 4.16:** Ergebnisse der Elementaranalyse von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**6**).

Element	berechnet / %	gefunden / %
C	0	0,28
H	3,49	3,47
N	64,76	62,35
Mn	31,75	34,18

#### 4.4.2.5 Thermogravimetrische und massenspektroskopische Untersuchung

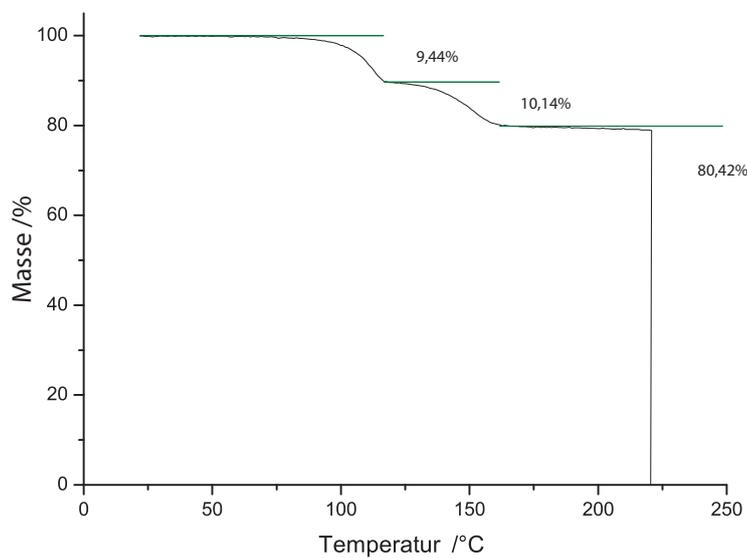
Um detailliertere Informationen über das thermische Verhalten und die Zersetzung von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  zu bekommen, wurde eine thermogravimetrische Analyse sowie massenspektrometrische Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte durchgeführt. Im Handschuhkasten wurden 9,95 mg des  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  in einen Korundtiegel eingewogen und dieser auf die Waage des Gravimeters gegeben. Bei einer Starttemperatur von 25 °C wurde die Messung mit einer Aufheizrate von  $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  bis zur Zieltemperatur von 500 °C gestartet. Die gasförmigen Abbauprodukte wurden mittels Massenspektrometrie untersucht.

Die Analyse zeigt einen Abbau über drei Schritte (siehe Abbildung 4.32). Die ersten beiden Schritte zeigen Masseverluste von ca. 10% bei 80 bis 100 °C sowie bei 120 bis 150 °C. Dieser Verlust entspricht dem theoretischen Wert von Ammoniak (9,84% für ein Mol  $\text{NH}_3$ ). Auch massenspektrometrisch konnte Ammoniak nachgewiesen werden. Der letzte Schritt hingegen kann unzweideutig der exothermen Zersetzung des binären  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$  bei 221 °C zugeordnet werden, der Tiegel wurde dabei zerstört (Abbildung 4.33b). Im Massenspektrum wurde das Signal für Stickstoff beobachtet.

#### 4.4.2.6 Thermischer Abbau

Das Diamminmangan(II)-azid  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**6**) zu binärem Manganazid abgebaut werden kann, wurde bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[103,140,141]</sup> Dieser Abbau zu  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$  kann aus  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  innerhalb ungefähr einer Woche bei bis zu 100 °C im Hochvakuum ( $2 \cdot 10^{-6}$  mbar) erfolgen. Dessen Charakterisierung erfolgte mittels Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie.<sup>[103,140,141]</sup>

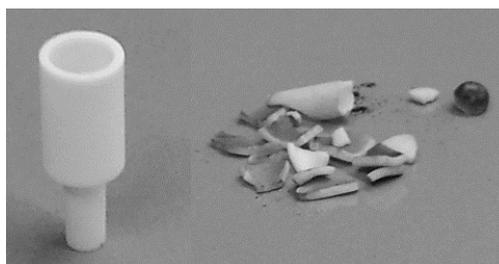
Wird  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**6**) in einem Korundschiffchen, welches evakuiert in einem Schlenkrohr im Rohröfen platziert wird, langsam innerhalb von einem Tag auf 200 °C und innerhalb eines weiteren Tages auf 230 °C erhitzt wird, verfärbt sich die farblose Verbindung  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**6**) schwarz. Das schwarze Pulver wurde zwei Tage bei 230 °C



**Abbildung 4.32:** Thermogravimetrische Analyse von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . Die Masseverluste sind auf die Ausgangsmasse von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  bezogen.



(a)



(b)

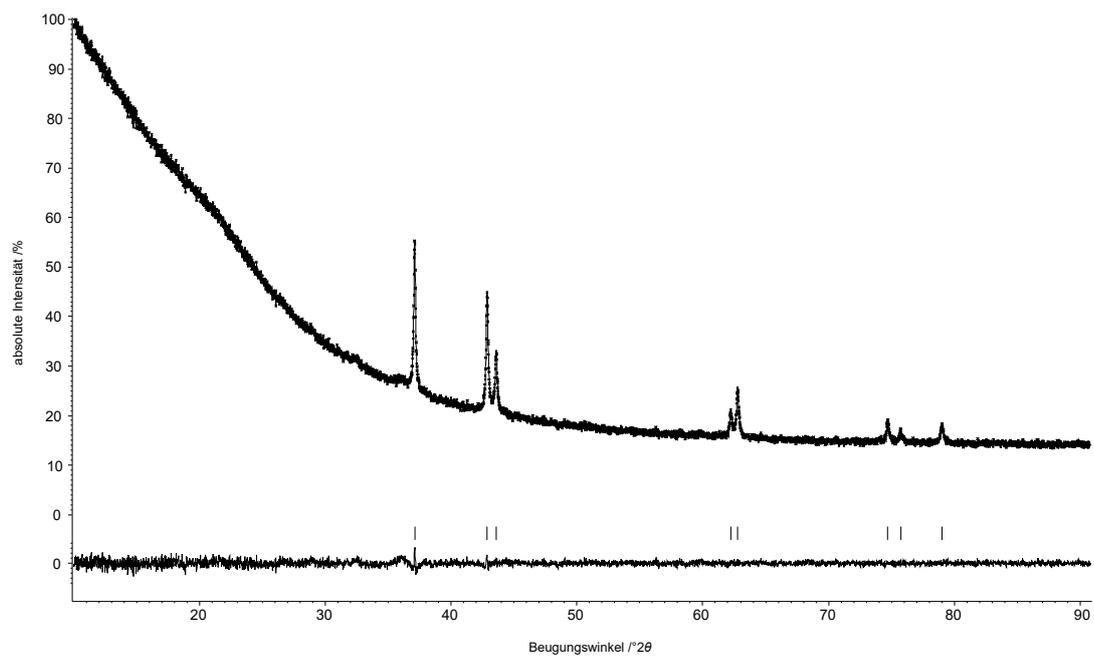
**Abbildung 4.33:** (a)  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ , erhalten als farbloses Pulver. (b) Korundtiegel vor (links) und nach (rechts) der thermogravimetrischen Analyse.

belassen und anschließend langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt und unter Schutzgasatmosphäre entnommen und gelagert.

Vom schwarzen Feststoff wurde ein Pulverdiffraktogramm und ein IR-Spektrum aufgenommen. Das in Abbildung 4.34 dargestellte Pulverdiffraktogramm zeigt die Reflexe von Mangannitrid MnN (**7**). Die Indizierung der Reflexe ergab eine tetragonale Zelle mit den Gitterparametern  $a = 2,9815(18) \text{ \AA}$  und  $c = 4,150(3) \text{ \AA}$  ( $V = 36,89(4) \text{ \AA}^3$ ).<sup>[142]</sup> Der Untergrund wurde durch eine Chebyshev-Funktion mit sieben Variablen modelliert. Die Profilanpassung erfolgte durch eine Pseudo-Voigt-Funktion mit einem Koeffizienten. Die Strukturlösung in der Raumgruppe  $I4/mmm$  wurde mit dem in Jana2006 implementierten Programm Superflip durchgeführt, eine Verfeinerung der Atome (Lagen: Mn(1)  $x = 0, y = 0, z = 0$  sowie N(1)  $x = 0, y = 0, z = -0,5$ ) war jedoch nicht erfolgreich. Weitere, intensitätsschwache Reflexe einer anderen Phase oder Verbindung können bei ungefähr  $30^\circ 2\theta$  beobachtet, aber nicht zugeordnet werden.

Die Elementaranalyse (Tabelle 4.18) des Rückstandes zeigt bei den experimentell ermittelten Werten für Wasser- und Kohlenstoff gute Übereinstimmung mit den theoretischen. Beim gemessenen Stickstoffwert wurde jedoch eine größere Abweichung beobachtet. Dies lässt zusammen mit den beobachteten Fremdreflexen im Pulverdiffraktogramm auf eine Verunreinigung schließen.

Das Infrarotspektrum (Abbildung 4.35) zeigt keine Banden in Bereichen, in denen die Schwingungen von Azidionen oder Ammoniakmolekülen zu erwarten wären. In der Literatur wurde der thermische Abbau eines durch Manganchlorid und Natriumazid *in situ* dargestellten Manganazids beschrieben, bei der das Mangannitrid bei  $290^\circ\text{C}$  als nanokristalliner Feststoff entsteht.<sup>[143]</sup>



**Abbildung 4.34:** Pulverdiffraktogramm vom Zersetzungsprodukt des  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ ,  $\text{MnN}$  (**7**) (schwarze Linie oben). Positionen der Bragg-Reflexe (vertikale Linien), Differenzprofil der Rietveldverfeinerung (schwarze Linie unten). 100% Intensität entspricht 10785 Impulsen. Messung im Markröhrchen mit 0,3 mm Durchmesser von 10 bis  $90^\circ 2\theta$  bei einer Schrittweite von  $0,09^\circ 2\theta$  und 40 s Belichtungszeit pro Schritt.

**Tabelle 4.17:** Kristallographische Daten von MnN (7).

Summenformel	MnN
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	68,95
Farbe	farblos
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe (Nr.)	<i>I4/mmm</i> (139)
<i>a</i> / Å	2,9815(18)
<i>c</i> / Å	4,150(3)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	36,89(4)
<i>Z</i>	2
Temperatur / K	295
Wellenlänge / Å	1,54051
gemessener $2\theta$ Bereich (min/max/Abstand)	10,01/90,81/0,015
verfeinerter $2\theta$ Bereich (min/max)	10,01/90,81
( $\Delta\sigma$ ) <sub>max</sub>	0,0002
$R_p/wR_p$	1,77/2,24
GOF (alle Daten)	1,27
Daten/Parameter	5388/10
Diffraktometer	Stoe Stadi MP

**Tabelle 4.18:** Ergebnisse der Elementaranalyse vom Zersetzungsprodukt des Mn(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (6).

Element	berechnet / %	gefunden / %
C	0	0,06
H	0	0,63
N	20,32	16,81



**Abbildung 4.35:** Infrarotspektrum vom Zersetzungsprodukt des  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**6**). Messung auf einem Diamant-Kristall im ATR-Verfahren von 400 bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  mit  $4\text{ cm}^{-1}$  Auflösung und 64 Aufnahmen.

#### 4.4.3 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen der Azidverbindung des Mangans in flüssigem Ammoniak

Im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum einer 8,3 molaren Lösung von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  in flüssigem Ammoniak konnten keine Signale, auch nicht vom Lösungsmittel Ammoniak, beobachtet werden. Dies liegt vermutlich am Paramagnetismus des zweiwertigen Mangans, welcher zu Signalverbreiterung und unvorhersehbaren chemischen Verschiebungen aufgrund der Wechselwirkungen mit anderen Kernen führt.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt eine immense Tieffeldverschiebung des Protonensignals bei 27,82 ppm. Normalerweise wäre das Signal von flüssigem Ammoniak bei 0,20 ppm gegenüber Tetramethylsilan als Referenz im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu erwarten.<sup>[144–146]</sup>

Dies ist zusammen mit den ausbleibenden Signalen im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum ein Hinweis auf Koordination des  $\text{NH}_3$  und Austausch zwischen freiem und koordiniertem Ammoniak. Dies trifft vermutlich auch auf die Azidanionen zu.

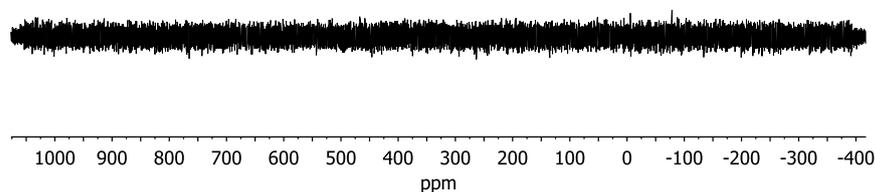
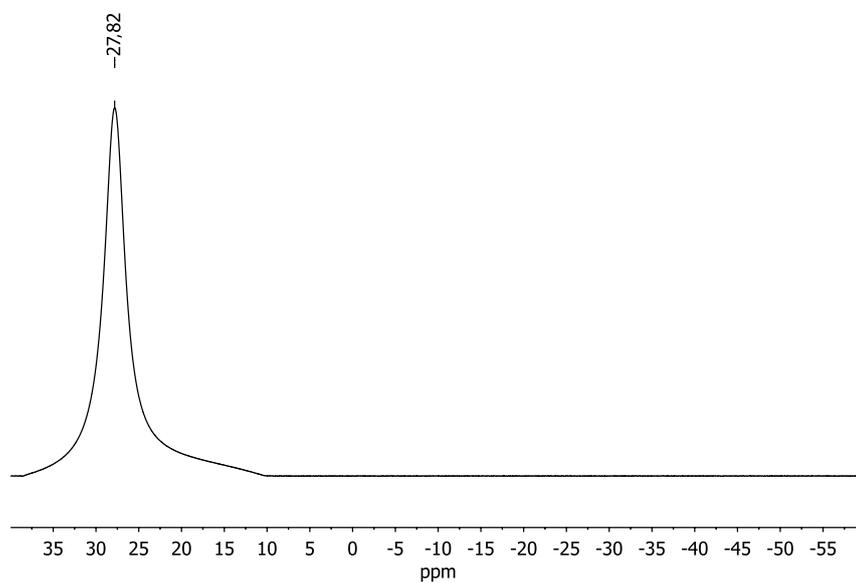


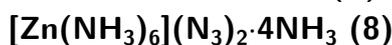
Abbildung 4.36:  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von Manganazid in flüssigem Ammoniak.



**Abbildung 4.37:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Manganazid in flüssigem Ammoniak.

## 4.5 Azidverbindungen des Zinks in Ammoniak

### 4.5.1 Hexaamminzink(II)-azid—Ammoniak (1/4)

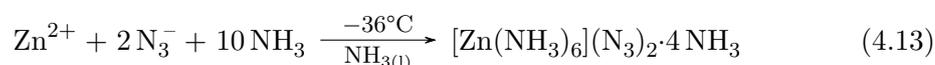
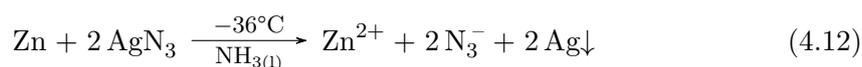


#### 4.5.1.1 Synthese

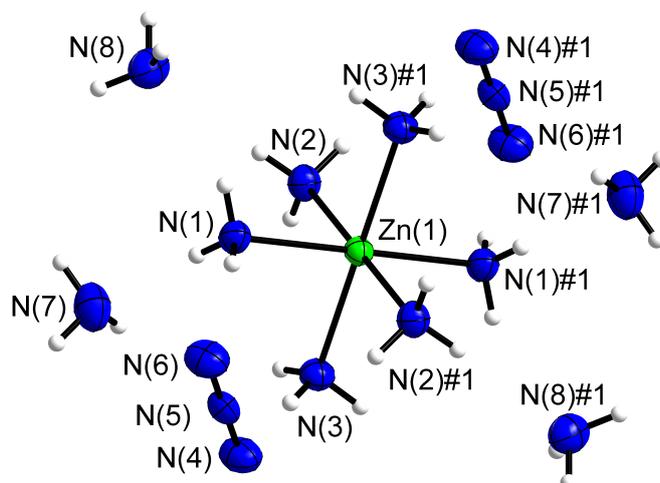
In ein dreimal ausgeheiztes H-Rohr wurden in einen Schenkel 3,00 g (20 mmol) Silberazid und 0,65 g (10 mmol) Zinkpulver im Argongegenstrom gegeben. Anschließend wurden mit Hilfe eines Isopropanol/Trockeneisbad ca. 10 mL Ammoniak aufkondensiert. Nach 14 Tagen Reaktionszeit bei  $-36^\circ\text{C}$  wurde das ausgefallene Silber und evtl. überschüssiges Zink abfiltriert. Anschließend wurde gerade so viel Ammoniak aus dem Schlenkrohr unter Kühlung mit Hilfe Isopropanol/Trockeneisbades entfernt, dass sich ein Bodensatz im Filtrat bildete. Der Ansatz wurde über Nacht bei  $-36^\circ\text{C}$  gelagert. Am nächsten Tag konnten farblose Kristalle an der Glaswand beobachtet werden.

#### 4.5.1.2 Röntgenographische Untersuchung

Ein farbloser Kristall wurde für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst und anschließend verfeinert. Erhalten wurde das Hexaamminzink(II)-azid—Ammoniak (1/4)  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (**8**). Dessen Bildung erfolgt vermutlich nach Gleichung 4.12 und 4.13.



Verbindung (**8**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (siehe Abbildung 4.38). Die Zinkverbindung (**8**) ist dabei nicht isotyp zu der entsprechenden Manganverbindung (**5**) aus dem vorangegangenen Abschnitt.<sup>[147]</sup>

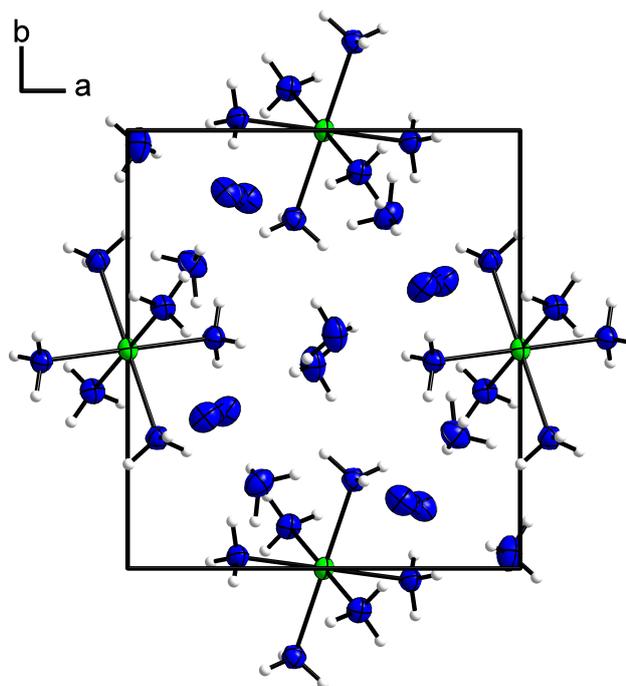


**Abbildung 4.38:** Formeleinheit von  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (**8**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-x, 1-y, -z$ .

Die beobachteten Abstände zwischen den Amminliganden und dem Zentralatom Zn(1) liegen zwischen 2,1782(8) und 2,2140(7) Å. Zwischen den Stickstoffatomen der Azidanionen N(4) und N(5) sowie zwischen N(5) und N(6) sind Abstände von 1,173(1) bzw. 1,179(1) Å zu beobachten. Weitere Details zu Atomabständen und Winkel finden sich in Tabelle 4.19. Die räumliche Struktur von  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (**8**) wird durch mehrere Wasserstoffbrückenbindungen erzeugt. Als Akzeptoren für diese Wechselwirkungen kommen die Stickstoffatome der Azidanionen sowie Kristallammoniakmoleküle in Frage. Die in Verbindung  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (**8**) auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen sind in der Tabelle 4.20 aufgelistet.

**Tabelle 4.19:** Beobachtete Atomabstände und Winkel von  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (**8**). Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-x, 1-y, -z$ .

Atomabstand / Å		Winkel / °	
Zn(1)—N(1)	2,1782(8)	N(1)—Zn(1)—N(2)	88,53(3)
Zn(1)—N(2)	2,2140(7)	N(1)—Zn(1)—N(3)	89,44(3)
Zn(1)—N(3)	2,1832(7)	N(1)—Zn(1)—N(1)#1	180
N(4)—N(5)	1,1730(10)	N(1)—Zn(1)—N(2)#1	91,47(3)
N(5)—N(6)	1,1791(10)	N(1)—Zn(1)—N(3)#1	90,56(3)
		N(2)—Zn(1)—N(3)	91,66(3)
		N(2)—Zn(1)—N(2)#1	180
		N(2)—Zn(1)—N(3)#1	88,34(3)
		N(3)—Zn(1)—N(3)#1	180
		N(4)—N(5)—N(6)	178,96(9)



**Abbildung 4.39:** Struktur von  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (**8**) entlang der  $c$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 4.20:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (**8**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-x, 1-y, -z$ ; #2  $-0,5-x, 0,5+y, 0,5-z$ ; #3  $-0,5-x, 0,5+y, -0,5+z$ ; #4  $-0,5+x, 0,5-y, 0,5+z$ ; #5  $-1-x, 1-y, -z$ ; #6  $x, 1+y, z$ .

$D-\text{H}\cdots A$	$d(D-\text{H})$ / Å	$d(\text{H}\cdots A)$ / Å	$d(D-\text{H}\cdots A)$ / Å	$\angle(D-\text{H}\cdots A)$ / °
N(1)—H(1A)⋯N(5)	0,877(15)	2,515(15)	3,2692(11)	144,5(11)
N(1)—H(1A)⋯N(6)	0,877(15)	2,505(15)	3,3711(12)	169,3(12)
N(1)—H(1B)⋯N(6)#2	0,839(15)	2,559(15)	3,3668(12)	162,1(14)
N(1)—H(1C)⋯N(7)	0,792(19)	2,368(19)	3,1575(13)	174,3(17)
N(2)—H(2A)⋯N(4)#1	0,884(16)	2,605(16)	3,4298(11)	155,8(13)
N(2)—H(2A)⋯N(5)#1	0,884(16)	2,622(16)	3,4446(10)	155,3(13)
N(2)—H(2B)⋯N(8)	0,863(15)	2,300(15)	3,1602(12)	174,5(13)
N(2)—H(2C)⋯N(4)#3	0,855(14)	2,435(15)	3,2483(11)	159,2(13)
N(3)—H(3A)⋯N(4)	0,873(16)	2,436(16)	3,2853(11)	164,1(13)
N(3)—H(3B)⋯N(4)#3	0,888(16)	2,340(17)	3,2063(11)	164,8(13)
N(3)—H(3C)⋯N(6)#4	0,888(14)	2,392(14)	3,2702(11)	169,6(12)
N(7)—H(7C)⋯N(4)#3	0,858(16)	2,362(16)	3,1864(12)	161,2(14)
N(8)—H(8A)⋯N(5)#5	0,84(2)	2,69(2)	3,4459(11)	150,7(16)
N(8)—H(8B)⋯N(6)#2	0,879(15)	2,337(15)	3,1833(12)	161,7(12)
N(8)—H(8C)⋯N(5)#6	0,883(19)	2,62(2)	3,4541(12)	157,3(15)
N(8)—H(8C)⋯N(6)#6	0,883(19)	2,65(2)	3,5333(13)	176,7(15)

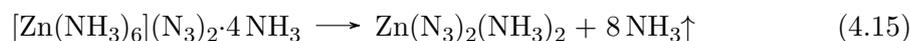
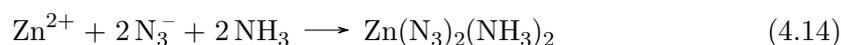
**Tabelle 4.21:** Kristallographische Daten der Verbindung  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (**8**).

Summenformel	$\text{H}_{30}\text{N}_{16}\text{Zn}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	319,77
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Block
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,20 \times 0,18 \times 0,09$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/n$ (14)
$a$ / $\text{Å}$	8,9904(8)
$b$ / $\text{Å}$	9,8859(6)
$c$ / $\text{Å}$	9,5849(9)
$\beta$ / $^\circ$	101,949(7)
$V$ / $\text{Å}^3$	833,43(12)
Z	2
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,274
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	1,486
$F(000)$	344
Temperatur / K	100(2)
Wellenlänge / $\text{Å}$	0,71073
gemessener Bereich / $^\circ\theta$	2,83-30,50
	$-12 \leq h \leq 12$
	$-14 \leq k \leq 14$
	$-13 \leq l \leq 13$
gemessene Reflexe	8626
unabhängige Reflexe	2540
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0,036/0,025
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,021/0,049
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,026/0,051
GOF ( $F^2$ )	1,03
Daten/Restraints/Parameter	2540/0/140
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-0,32/0,49
Diffraktometer	Stoe IPDS2T

## 4.5.2 Diamminzink(II)-azid $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ (**9**)

### 4.5.2.1 Synthese

Wird die farblose Lösung mit Kristallen der Verbindung  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (**8**) langsam auf Zimmertemperatur erwärmt, erhält man ein farbloses, kristallines Pulver. Die Bildung erfolgt vermutlich nach den Gleichungen 4.14 bzw. 4.15.



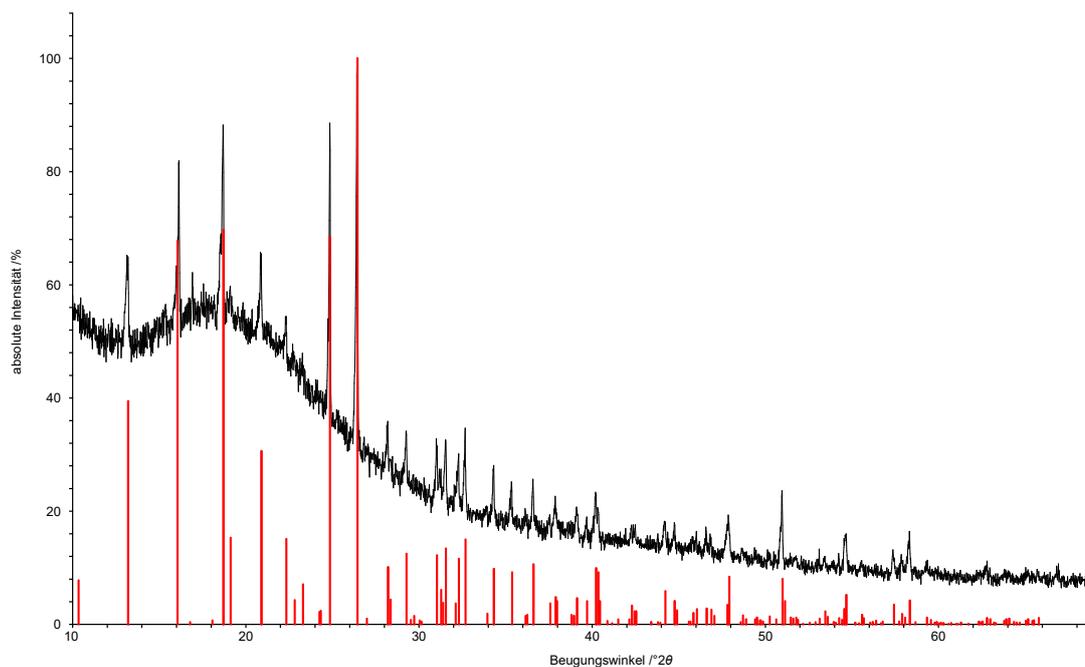
### 4.5.2.2 Röntgenographische Untersuchung

Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie wurde  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**9**) aus Literaturdaten identifiziert.<sup>[103,111]</sup> Die im Diffraktogramm (Abbildung 4.40) beobachteten Reflexe lassen sich alle der Verbindung (**9**) zuordnen. Als Referenz im abgebildeten Pulverdiffraktogramm dienten berechnete Daten aus einer Einkristallstrukturanalyse in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*.<sup>[111]</sup>

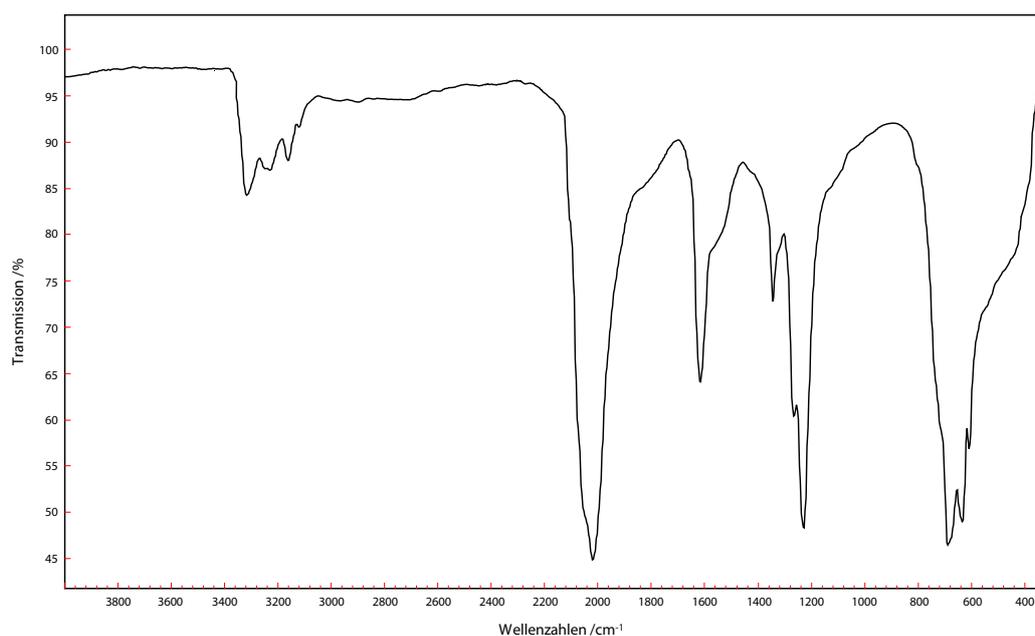
### 4.5.2.3 Infrarotspektroskopische Untersuchung & Elementaranalyse

Der Diamminkomplex des  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  ist wie die entsprechende Manganverbindung bei Zimmertemperatur stabil. Deshalb konnte ein Infrarotspektrum des  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**9**) im Handschuhkasten aufgenommen werden. Das Spektrum ist in Abbildung 4.41 dargestellt.

Die asymmetrische Valenzschwingung  $\nu_{\text{as}}$  des Anzidions ist als sehr starke Bande bei  $2057\text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Im Bereich bei großen Wellenzahlen sind die Banden der Streckschwingungen der  $\text{NH}_3$ -Moleküle ( $3327$ ,  $3256$  und  $3167\text{ cm}^{-1}$ ) zu beobachten. Bei  $1607$  bzw.  $1262$  und  $1228\text{ cm}^{-1}$  können die Deformationsschwingungen von  $\text{H}-\text{N}-\text{H}$  bzw. die Schaukelschwingung von  $\text{NH}_3$  als starke Banden identifiziert werden. Die symmetrische



**Abbildung 4.40:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**9**) (schwarz). Die roten Balken zeigen Reflexpositionen und -intensitäten von  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  aus der ICDD-Datenbank (Nr. 71-2225).<sup>[111]</sup> 100% Intensität entspricht 1692 Impulsen. Messung im Flachträger von 10 bis 70 °2θ bei einer Schrittweite von 0,8 °2θ und 10 s Belichtungszeit pro Schritt.



**Abbildung 4.41:** Infrarotspektrum von  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**9**). Messung auf einem Ge-Kristall im ATR-Verfahren von  $400$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  mit  $4\text{ cm}^{-1}$  Auflösung und  $64$  Aufnahmen.

Stretschwingung  $\nu_s$  des  $\text{N}_3^-$ -Anions resultiert in einer Bande bei  $1346\text{ cm}^{-1}$ . Bei niedrigen Wellenzahlen ( $677$ ,  $644$  und  $609\text{ cm}^{-1}$ ) sind die Deformationsschwingungen von  $\text{N}_3^-$ , bei  $433\text{ cm}^{-1}$  die Schwingung der Metall-Stickstoff Bindung zu finden.

Das IR-Spektrum lässt, zusammen mit den Ergebnissen der Elementaranalyse aus Tabelle 4.23, ebenfalls auf die Summenformel  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  schließen.

**Tabelle 4.22:** Beobachtete Schwingungen im Infrarotspektrum von  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**9**).

$\nu_{\text{as}}, \nu_s (\text{NH}_3) / \text{cm}^{-1}$	3327, 3256, 3167
$\nu_{\text{as}} (\text{N}_3^-) / \text{cm}^{-1}$	2057
$\delta_{\text{as}}, \delta_s (\text{HNNH}) / \text{cm}^{-1}$	1607, 1262, 1228
$\nu_s (\text{N}_3^-) / \text{cm}^{-1}$	1346
$\delta, \gamma (\text{N}_3^-), \rho (\text{NH}_3) / \text{cm}^{-1}$	677, 644, 609
$\delta (\text{Zn-N}) / \text{cm}^{-1}$	433

**Tabelle 4.23:** Ergebnisse der Elementaranalyse von  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**9**).

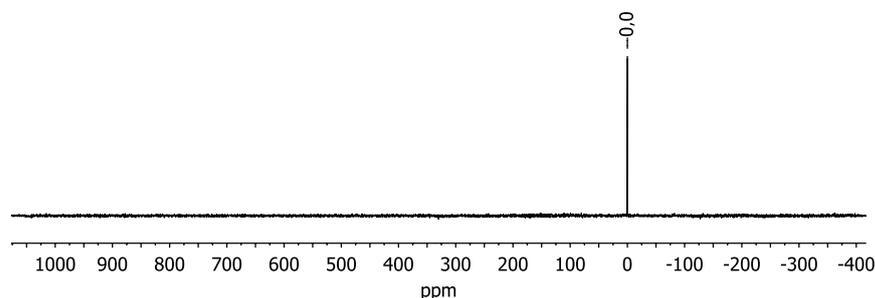
Element	berechnet / %	gefunden / %
C	0	0,71
H	3,20	3,20
N	61,07	59,74
Zn	35,63	36,35

### 4.5.3 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen der Azidverbindung des Zinks in flüssigem Ammoniak

Kurz nachdem ein NMR-Röhrchen mit  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  (**9**) und flüssigem Ammoniak befüllt (Konzentration: 2,2 M) und abgeschmolzen wurde, bildete sich ein brauner Niederschlag. Im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum wurde nur ein Signal für freies, nicht koordiniertes Ammoniak gefunden. Offensichtlich ist Verbindung **9** in flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur und dem entsprechenden Druck nicht lang genug stabil, um  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie durchzuführen.

Bei der braunen Verbindung könnte es sich um Zinknitrid handeln, dass unter Druck und bei Zimmertemperatur aus der Azidverbindung entsteht. Über die Bildung von  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  aus elementarem Zink und Ammoniak bei ca. 500 °C wurde in der Literatur berichtet, die Entstehung des Nitrids könnte aus der Azidverbindung schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen erfolgen.<sup>[148]</sup>

Es könnte sich bei dem braunen Niederschlag außerdem um elementares Zink zusammen mit Zinkamid handeln. Letzteres kann durch Ammonothermalsynthesen bei 250 °C und 2500 bar Druck kristallin erhalten werden.<sup>[149]</sup> Amorphes Zinkamid ist dagegen schon bei 150 °C und Normaldruck zugänglich.<sup>[150]</sup>

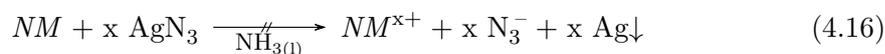
**Abbildung 4.42:**  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von Zinkazid in flüssigem Ammoniak.

## 4.6 Weitere Versuche zur Darstellung neuer Metallazide in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel

Neben den in diesem Kapitel beschriebenen Versuchen mit den Metallen Mangan und Zink wurden weitere Nebengruppenmetalle auf ihre Reaktivität mit Silberazid in flüssigem Ammoniak untersucht. Die Metalle ( $NM = \text{Sc, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, W}$ ) wurden jeweils zusammen mit Silberazid und flüssigem Ammoniak in Schlenk- oder Bombenrohre gegeben und mehrere Wochen bei  $-36\text{ °C}$  oder Zimmertemperatur belassen.

In Ansätzen mit Kupfer konnten im Pulverdiffraktogramm die Reflexe von elementarem Silber beobachtet werden. Zusätzlich änderte bereits nach einigen Stunden die farblose Lösung ihre Farbe nach tiefblau, was für die Bildung von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Ionen spricht. Da das Hexaamminkupfer(II)-azid bereits in der Literatur beschrieben ist, wurde auf einen Kristallisationsversuch verzichtet.<sup>[147]</sup>

Alle anderen Ansätze mit den oben aufgeführten Übergangsmetallen zeigten keine optische Veränderungen wie z.B. Farbänderungen der Lösungen oder Ausfällen von elementarem Silber wie in Gleichung 4.16 beschrieben. Im Pulverdiffraktogramm konnte nur die Reflexe von Silberazid und dem entsprechenden Metall beobachtet werden.



Die Standardpotentiale der eingesetzten Elemente spielen für die Redoxreaktionen eine wichtige Rolle. Die Literaturwerte der Standardpotentiale von Kupfer ( $+0,36\text{ V}$  für  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$  bzw.  $+0,40\text{ V}$  für  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ) und Eisen ( $-0,36\text{ V}$  für  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$ ) in flüssigem Ammoniak belegen die Oxidierbarkeit der Metalle durch  $\text{Ag}^+$ -Ionen.<sup>[32,151]</sup>

Für die anderen Metalle sind entweder keine Standardpotentiale in flüssigem Ammoniak verfügbar oder die Reaktionen findet trotz theoretisch möglicher Redoxreaktion nicht statt.<sup>[32,45]</sup> Das Ausbleiben einer Reaktion mit vielen Metallen kann vielleicht durch die Ausbildung einer Oxidschicht auf den Metallen erklärt werden.

## 4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es konnten zum ersten Mal die Amminkomplexe des Silberazids,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$  und  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ , dargestellt werden. Deren Synthese erfolgte aus flüssigem Ammoniak bei unterschiedlichen Temperaturen.

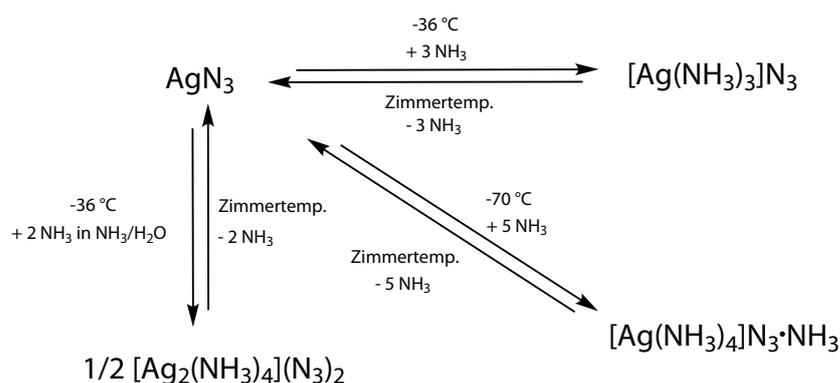
Bei der Triamminverbindung des Silberazids können kurze  $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ -Abstände beobachtet werden, die auf argentophile Wechselwirkungen schließen lassen (mehr dazu in Kapitel 7).

Das Tetraamminsilber(I)-azid mit einem Molekül Kristallammoniak wurde bei  $-70^\circ\text{C}$  dargestellt und strukturell untersucht. Damit konnte das in der Literatur durch die Auswertung von Ramanspektren postulierte Tetraamminsilber(I)-Kation zum ersten Mal röntgenographisch in einer Verbindung ohne weiteres Kation nachgewiesen werden.<sup>[152]</sup>

Das Tetraammindisilber(I)-azid,  $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ , wurde aus flüssigem Ammoniak durch Zugabe von Wasser kristallin erhalten und röntgenographisch untersucht.

Werden die Ansätze mit den Amminverbindungen des Silberazids auf Zimmertemperatur erwärmt, erhält man in allen Fällen wieder binäres Silberazid.

Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen zeigten, dass die in flüssigem Ammoniak und wässriger Ammoniaklösung vorliegenden Spezies ähnlich sind. Es könnte sich hierbei um das in Lehrbüchern oft verwendete Diamminsilber(I)-Kation des Azids handeln. Eine Übersicht der mit Silberazid und Ammoniak durchgeführten Reaktionen ist in Abbildung 4.43 gezeigt.



**Abbildung 4.43:** Untersuchte Reaktionen des Silberazids in (flüssigem) Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen.

Die Reaktion von Natriumazid  $\text{NaN}_3$  mit flüssigem Ammoniak wurde ebenfalls untersucht. Es wurden Kristalle der Verbindung  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$  mit einem ungewöhnlichen, fünffach koordiniertem Natriumkation erhalten. Dieses Pentaamminnatrium(I)-Kation ist bis dato nur aus flüssigem Ammoniak zugänglich.<sup>[153–155]</sup>

Die Lösung aus Natriumazid und flüssigem Ammoniak sowie eine wässrige Natriumazidlösung wurden mittels  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie untersucht und charakterisiert. Erwärmt man  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$  auf Zimmertemperatur, erhält man binäres Natriumazid, gezeigt durch Pulverdiffraktometrie.

Die Reaktion von Silberazid mit elementarem Mangan führt zu in Ammoniak gelöstem zweiwertigem Manganazid. Aus dieser Lösung konnte das  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  in Form von Einkristallen präpariert und untersucht werden.

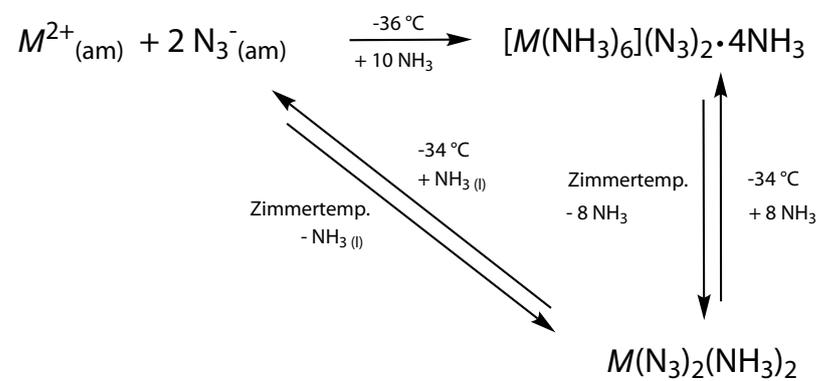
Erwärmt man die Lösung mit den Kristallen auf Zimmertemperatur, erhält man das farblose Diamminmangan(II)-azid  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . Neben der röntgenographischen Untersuchung des farblosen Pulvers und der daraus erhaltenen Kristallstruktur wurde die Verbindung auch thermogravimetrisch untersucht. Dabei konnte ein stufenweiser Abbau durch Entfernung der beiden Ammoniakmoleküle beobachtet werden. Erfolgt die thermische Zersetzung mit sehr kleinen Heizraten ( $< 1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) bei maximal  $230^\circ\text{C}$  über mehrere Tage, erhält man das schwarze Mangannitrid  $\text{MnN}$ . Dieses konnte durch Pulverdiffraktometrie und Infrarotspektroskopie eindeutig identifiziert werden.

$^{15}\text{N}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen am paramagnetischen Manganazid in flüssigem Ammoniak zeigten keine Signale, weder von den Stickstoffatomen der Azidionen noch von denen der Ammoniakmoleküle.

Eine Reaktion von Silberazid in flüssigem Ammoniak findet auch mit elementarem Zink statt. Es wurde analog zur Manganverbindung das Hexaamminzink(II)-azid—Ammoniak (1/4)  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  erhalten und röntgenographisch untersucht. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur erhält man das bereits literaturbekannte Diammin-diazidzink(II)  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ .<sup>[111]</sup>

Eine Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie konnte nicht durchgeführt werden, da es in Ammoniak nicht über einen längeren Zeitraum bei Zimmertemperatur und dem entsprechenden Druck von ca. 8,6 bar stabil zu sein scheint.

Abbildung 4.44 zeigt die durchgeführten Reaktionen mit den Aziden von zweiwertigem Mangan und Zink in flüssigem Ammoniak.



**Abbildung 4.44:** Untersuchte Reaktionen der  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ -Azide in Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen mit  $M = \text{Mn}, \text{Zn}$ . (am) bedeutet in Ammoniak gelöst.

## 5 Azidverbindungen der Lanthanoide in flüssigem Ammoniak

### 5.1 Einleitung

Azidverbindungen von Seltenerdmetallen sind weniger gut untersucht als die der Haupt- und Nebengruppenmetalle. Von den zweiwertigen, binären Aziden der Lanthanoide ist nur das Europium(II)-azid bekannt, welches aus der Reaktion von Silberazid mit Europium in flüssigem Ammoniak und anschließender thermischer Behandlung im Hochvakuum zugänglich ist.<sup>[103]</sup>

Die dreiwertigen, binären Azidverbindungen sind bisher noch nicht isoliert und charakterisiert worden. Es wurde lediglich über die Bildung von Praseodym(III)- und Neodym(III)-aziden in nichtwässrigen Lösungsmitteln berichtet.<sup>[156]</sup> Dabei wurden zuerst die Praseodym(III)- und Neodym(III)-perchlorate in Trimethylphosphat als Lösungsmittel hergestellt. Durch Zugabe von Azidionen konnten die Praseodym(III)- und Neodym(III)-azide in Lösung erhalten und diese photometrisch untersucht werden.<sup>[156]</sup> Eine Isolierung der Verbindungen erfolgte jedoch nicht.

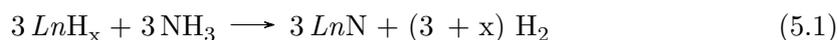
Die Strukturen der Azidverbindungen von Scandium, Yttrium und Lanthan wurden durch Dichtefunktionaltheorie theoretisch untersucht.<sup>[157]</sup> Die binären Azide  $Ln(N_3)_3$  ( $Ln = Sc, Y, La$ ) wurden als isolierte Moleküle mit  $D_{3h}$ -Symmetrie berechnet. Die durch diese Berechnungen erhaltenen Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

**Tabelle 5.1:** Berechnete Atomabstände und Winkel von  $Ln(N_3)_3$  ( $Ln = Sc, Y, La$ ).<sup>[157]</sup>

	Sc(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Y(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	La(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
$Ln-N_\alpha$	1,979	2,154	2,290
$N_\alpha-N_\beta$	1,208	1,208	1,211
$N_\beta-N_\gamma$	1,138	1,139	1,140
$Ln-N_\alpha-N_\beta$	180,0	180,0	180,0

Vor allem in den letzten Jahren wurden viele Azidverbindungen der Seltenerdmetalle mit weiteren (organischen) Liganden synthetisiert. Die Eigenschaften dieser Verbindungen

sind aufgrund ihrer potentiellen Verwendung als Nitridquelle oft gut untersucht.<sup>[158–169]</sup> Die Nitride der Lanthanoide können aus den Elementen bei hohem Druck und hoher Temperatur (über 1000 °C) oder im Lichtbogenofen dargestellt werden.<sup>[37]</sup> Werden statt der Metalle die Metallhydride und Ammoniak verwendet, sinkt die für die Reaktionen benötigte Temperatur auf ca. 800 bis 900 °C.<sup>[37]</sup> Die Reaktion läuft vermutlich nach Gleichung 5.1 ab.



Über Ammin Komplexe von Seltenerdmetallsalzen ist in der Literatur generell sehr wenig berichtet, oft handelt es sich dabei um metallorganische Ammin Komplexe mit anderen Liganden.<sup>[42,170,171]</sup> So ist die Ytterbium(II)-Verbindung  $[Yb(C_{10}H_{15})_2(NH_3)(THF)]$  mit einem Amminliganden in der Literatur beschrieben.<sup>[172]</sup> Auch eine Amminverbindung des dreiwertigen Ytterbiums mit Pentamethylcyclopentadienylliganden ist bereits bekannt ( $[Yb(C_{10}H_{15})_2(C_6H_5S)(NH_3)]$ ).<sup>[173]</sup>

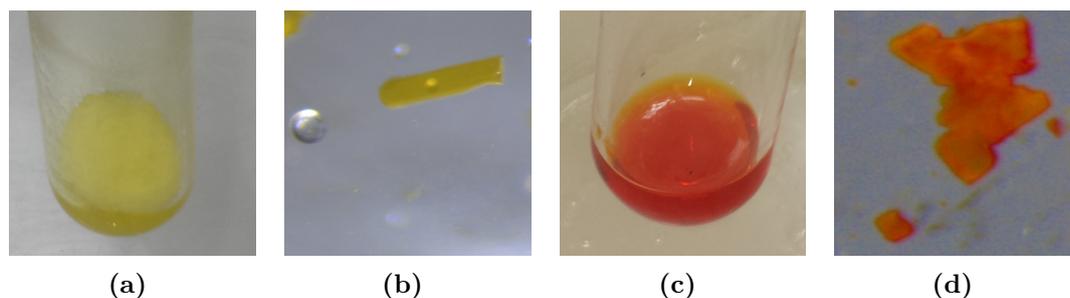
Aus den wenigen Studien über homoleptische Ammin Komplexe der Lanthanoide geht hervor, dass die frühen Lanthanoidmetalle bevorzugt Nonaammin Komplexe bilden, beispielsweise die Lanthan(III)-Verbindung  $(NH_4)(La(NH_3)_9)S_5S$ .<sup>[174–176]</sup> Bei den späten Lanthanoidmetallen sind dagegen hauptsächlich Oktaammin Komplexe, wie z.B. bei Verbindung  $[Yb(NH_3)_8][Yb(C_4H_4N)_6]$ , bekannt.<sup>[174,177]</sup>

## 5.2 Azidverbindungen des zweiwertigen Europiums und Ytterbiums

### 5.2.1 Oktaammineeuropium(II)- $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$ (**10**) und Oktaamminytterbium(II)-azid $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$ (**11**)

#### 5.2.1.1 Synthese

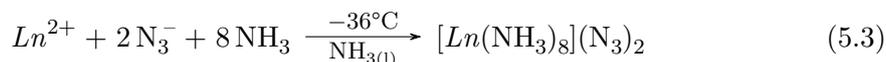
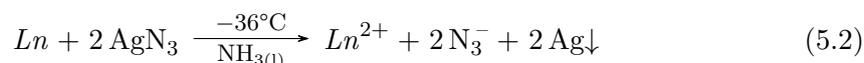
In ein dreimal ausgeheiztes H-Rohr wurden in einen Schenkel 3,00 g (20 mmol) Silberazid und 1,52 g (10 mmol) Europium oder 1,73 g (10 mmol) Ytterbium im Argongegenstrom oder im Handschuhkasten gegeben. Anschließend wurden mit Hilfe eines Isopropanol/Trockeneisbads ca. 10 mL Ammoniak aufkondensiert. Die Lösung färbt sich dabei aufgrund der in Ammoniak löslichen Metalle Europium bzw. Ytterbium tiefblau. Nach sieben Tagen Reaktionszeit bei  $-36\text{ }^\circ\text{C}$  ist die Lösung gelb (Europium, siehe Abbildung 5.1a) bzw. orange (Ytterbium, siehe Abbildung 5.1c) und elementares Silber ist ausgefallen. Das Silber wurde unter Kühlung filtriert. Anschließend wurde gerade so viel Ammoniak aus dem Schenkel unter Kühlung mit Hilfe eines Isopropanol/Trockeneisbades entfernt, dass sich ein Bodensatz im Filtrat bildete. Der Ansatz wurde über Nacht bei  $-36\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Am nächsten Tag konnten im Falle des Europiumansatzes zitronengelbe (Abbildung 5.1b), bei dem Ytterbiumansatz orangefarbene Kristalle (Abbildung 5.1d) an der Glaswand beobachtet werden.



**Abbildung 5.1:** Azidverbindungen des zweiwertigen Europium und Ytterbium in flüssigem Ammoniak: **(a)** gelbe Lösung des Europiumazids, **(b)** gelber Kristall des  $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  (**10**) auf dem Präparationstisch bei 75-facher Vergrößerung, **(c)** orange Lösung des Ytterbiumazids und **(d)** orangefarbene Kristalle des  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  (**11**) auf dem Präparationstisch bei 75-facher Vergrößerung.

### 5.2.1.2 Röntgenographische Untersuchungen

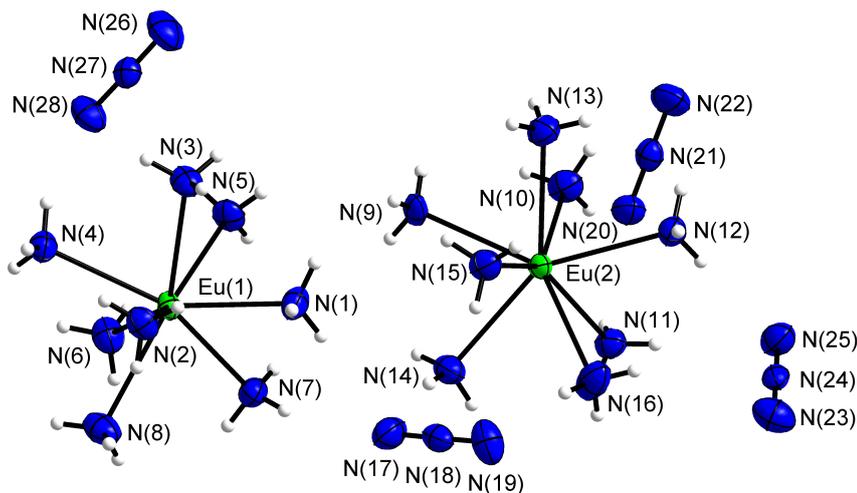
Für die Einkristallstrukturanalyse der Verbindungen wurden geeignete Exemplare der gelben bzw. orangen Kristalle unter dem Lichtmikroskop in perfluoriertem Öl auf dem Präparationstisch ausgewählt. Die Strukturlösung der vermessenen Kristalle durch Direkte Methoden und anschließende Verfeinerung nach  $F^2$  ergab die Zusammensetzungen  $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  (**10**) bzw.  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  (**11**). Die Bildung erfolgt vermutlich nach den Gleichungen 5.2 und 5.3 mit  $Ln = \text{Eu}, \text{Yb}$ .



Die Daten wurden zuerst in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  gelöst und verfeinert. Das Strukturmodell erschien chemisch sinnvoll und die Auslenkungsparameter der Atome waren unauffällig. Es konnte jedoch neben hohen  $R$ -Werten eine hohe Restelektronendichte sowie zu hohe Intensitäten der beobachteten Reflexe im Vergleich zu den berechneten beobachtet werden. Dies lies auf eine Verzwilligung der Kristalle schließen. Das Strukturmodell in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  brachte hier vorallem bei der Ytterbiumverbindung eine Verbesserung und wurde deshalb ausgewählt. Bei der Verbindung  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  (**11**) wurden nur die Reflexe von einem Individuum integriert. Im Fall des  $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  (**10**) brachten ähnliche Vorgehensweisen bis dato keine signifikanten Verbesserungen.

Die Positionen der Nichtwasserstoffatome wurden aus der Differenz-Fourierkarte erhalten und anisotrop verfeinert, die der Wasserstoffatome wurde mit Hilfe eines Reitermodells bestimmt und isotrop verfeinert. Details zu Atompositionen und Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 11.15 bis 11.18 zu finden.

In den Elementarzellen sind insgesamt vier Seltenerdmetallatome zu finden. Davon sind zwei durch Symmetrioperationen erzeugt. Jedes Metallatom ( $Ln(1)$ ,  $Ln(2)$ ) ist von acht Amminliganden koordiniert und bilden ein quadratisches Antiprisma als Koordinationspolyeder. Als Gegenionen sind vier Azidionen ohne Metall-Stickstoff-Bindungen vorhanden. Die Abstände zwischen den Atomen sowie ausgewählte Winkel sind für die

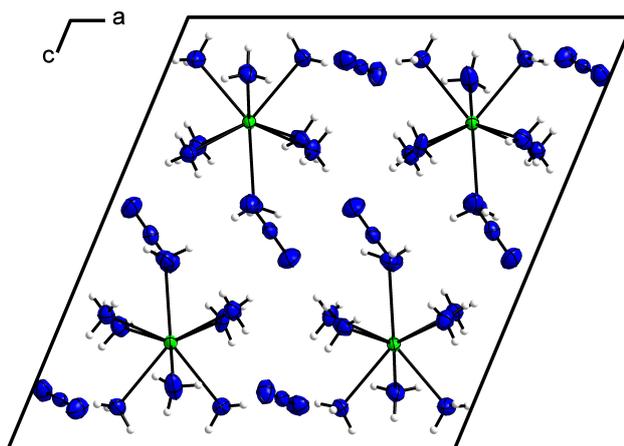


**Abbildung 5.2:** Zwei symmetrieunabhängige Formeleinheiten von  $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$ . Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

Europiumverbindung in Tabelle 5.2 und für die Ytterbiumverbindung in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Vergleicht man die in  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  auftretenden Yb—N-Abstände mit Werten aus der literaturbekannten  $\text{Yb}^{2+}$ -Verbindung  $[\text{Yb}(\text{C}_{10}\text{H}_{15})_2(\text{NH}_3)(\text{THF})]$  fällt auf, dass der berichtete Metall-Stickstoff-Abstand mit  $2,56(2) \text{ \AA}$  um ca.  $0,1 \text{ \AA}$  kürzer ist als die in  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  beobachteten Abstände.<sup>[172]</sup>

Die in den Verbindungen  $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  (**10**) und  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  (**11**) auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen sind in den Tabellen 5.4 und 5.5 zu finden.



**Abbildung 5.3:** Elementarzelle von  $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  entlang der  $b$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 5.2:** Beobachtete Atomabstände und ausgewählte Winkel von  $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  (**58**).

Atomabstand / Å		Winkel /°	
Eu(1)—N(1)	2,706(8)	N(17)—N(18)—N(19)	178,9(10)
Eu(1)—N(2)	2,732(8)	N(20)—N(21)—N(22)	179,9(13)
Eu(1)—N(3)	2,809(8)	N(23)—N(24)—N(25)	179,4(12)
Eu(1)—N(4)	2,719(8)	N(26)—N(27)—N(28)	178,5(10)
Eu(1)—N(5)	2,704(7)		
Eu(1)—N(6)	2,801(8)		
Eu(1)—N(7)	2,772(8)		
Eu(1)—N(8)	2,772(9)		
Eu(2)—N(9)	2,726(8)		
Eu(2)—N(10)	2,713(8)		
Eu(2)—N(11)	2,775(8)		
Eu(2)—N(12)	2,726(8)		
Eu(2)—N(13)	2,798(8)		
Eu(2)—N(14)	2,758(8)		
Eu(2)—N(15)	2,734(8)		
Eu(2)—N(16)	2,806(9)		
N(17)—N(18)	1,169(13)		
N(18)—N(19)	1,178(13)		
N(20)—N(21)	1,168(12)		
N(21)—N(22)	1,169(12)		
N(23)—N(24)	1,168(12)		
N(24)—N(25)	1,166(12)		
N(26)—N(27)	1,167(12)		
N(27)—N(28)	1,164(12)		

**Tabelle 5.3:** Beobachtete Atomabstände und ausgewählte Winkel von  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  (**59**).

Atomabstand / Å		Winkel /°	
Yb(1)—N(1)	2,604(9)	N(17)—N(18)—N(19)	177,6(18)
Yb(1)—N(2)	2,622(10)	N(20)—N(21)—N(22)	176,3(14)
Yb(1)—N(3)	2,758(17)	N(23)—N(24)—N(25)	177,7(18)
Yb(1)—N(4)	2,599(12)	N(26)—N(27)—N(28)	177,0(16)
Yb(1)—N(5)	2,604(10)		
Yb(1)—N(6)	2,730(11)		
Yb(1)—N(7)	2,660(15)		
Yb(1)—N(8)	2,629(17)		
Yb(2)—N(9)	2,624(10)		
Yb(2)—N(10)	2,608(8)		
Yb(2)—N(11)	2,615(13)		
Yb(2)—N(12)	2,601(10)		
Yb(2)—N(13)	2,738(17)		
Yb(2)—N(14)	2,636(18)		
Yb(2)—N(15)	2,620(11)		
Yb(2)—N(16)	2,697(10)		
N(17)—N(18)	1,198(14)		
N(18)—N(19)	1,151(15)		
N(20)—N(21)	1,16(2)		
N(21)—N(22)	1,18(3)		
N(23)—N(24)	1,182(17)		
N(24)—N(25)	1,177(16)		
N(26)—N(27)	1,16(2)		
N(27)—N(28)	1,176(18)		

**Tabelle 5.4:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  (**10**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-x, 1-y, 1-z$ ; #2  $x, -1+y, z$ ; #3  $-1+x, y, z$ ; #4  $1-x, -y, 1-z$ ; #5  $-1+x, 1+y, z$ ; #6  $x, 1+y, z$ ; #7  $1-x, -y, -z$ ; #8  $2-x, -y, 1-z$ .

$D\text{---}H\cdots A$	$d(D\text{---}H)$ / Å	$d(H\cdots A)$ / Å	$d(D\text{---}H\cdots A)$ / Å	$\angle(D\text{---}H\cdots A)$ / °
N(1)—H(1A)···N(26)#1	0,89	2,29	3,167(14)	171,4
N(1)—H(1B)···N(17)	0,89	2,37	3,243(12)	166,2
N(1)—H(1C)···N(28)#2	0,89	2,47	3,228(12)	143,6
N(2)—H(2A)···N(25)#3	0,89	2,34	3,221(13)	170,2
N(2)—H(2B)···N(22)#4	0,89	2,32	3,205(14)	170,2
N(2)—H(2C)···N(28)#2	0,89	2,27	3,149(12)	171,4
N(3)—H(3C)···N(26)#1	0,89	2,59	3,318(14)	139,2
N(4)—H(4A)···N(22)#4	0,89	2,65	3,495(15)	159,0
N(4)—H(4B)···N(25)#5	0,89	2,64	3,525(13)	175,7
N(4)—H(4C)···N(28)	0,89	2,44	3,249(13)	151,1
N(5)—H(5A)···N(26)#1	0,89	2,33	3,201(13)	165,7
N(5)—H(5B)···N(28)	0,89	2,58	3,382(13)	150,3
N(6)—H(6B)···N(25)#5	0,89	2,49	3,354(13)	163,1
N(7)—H(7A)···N(19)#6	0,89	2,46	3,342(13)	169,8
N(7)—H(7B)···N(23)#7	0,89	2,40	3,291(13)	175,0
N(7)—H(7C)···N(17)	0,89	2,43	3,298(12)	164,3
N(8)—H(8A)···N(23)#7	0,89	2,48	3,370(15)	175,8
N(8)—H(8A)···N(24)#7	0,89	2,51	3,431(11)	172,2
N(8)—H(8C)···N(25)#3	0,89	2,66	3,479(13)	154,3
N(9)—H(9A)···N(20)#6	0,89	2,27	3,155(12)	170,8
N(9)—H(9B)···N(26)#1	0,89	2,34	3,219(14)	169,1
N(9)—H(9C)···N(19)#6	0,89	2,30	3,182(13)	170,1
N(10)—H(10A)···N(22)#8	0,89	2,33	3,171(15)	157,6
N(10)—H(10B)···N(20)#6	0,89	2,56	3,207(13)	129,9
N(10)—H(10C)···N(23)#6	0,89	2,48	3,289(13)	151,3
N(11)—H(11A)···N(23)#6	0,89	2,40	3,275(12)	167,3
N(11)—H(11B)···N(17)#7	0,89	2,36	3,229(13)	166,6
N(11)—H(11C)···N(25)	0,89	2,51	3,396(13)	175,2
N(12)—H(12A)···N(25)	0,89	2,43	3,323(12)	176,8
N(12)—H(12B)···N(20)	0,89	2,57	3,367(13)	148,7
N(12)—H(12C)···N(22)#8	0,89	2,34	3,207(13)	164,6
N(13)—H(13B)···N(28)#1	0,89	2,48	3,44(13)	163,2
N(14)—H(14A)···N(19)#6	0,89	2,54	3,397(114)	162,8
N(14)—H(14B)···N(17)	0,89	2,44	3,322(13)	170,7
N(14)—H(14C)···N(17)#7	0,89	2,53	3,411(13)	170,2
N(14)—H(14C)···N(18)#7	0,89	2,62	3,408(11)	148,6
N(15)—H(15A)···N(20)	0,89	2,43	3,261(13)	155,0
N(15)—H(15C)···N(26)#1	0,89	2,60	3,478(15)	170,4
N(16)—H(16B)···N(19)	0,89	2,43	3,312(13)	171,5

**Tabelle 5.5:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  (**11**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-x, 1-y, 1-z$ ; #2  $x, -1+y, z$ ; #3  $-1+x, y, z$ ; #4  $1-x, -y, 1-z$ ; #5  $-1+x, 1+y, z$ ; #6  $x, 1+y, z$ ; #7  $1-x, -y, -z$ ; #8  $2-x, -y, 1-z$ .

$D\text{---H}\cdots A$	$d(D\text{---H})$ / Å	$d(\text{H}\cdots A)$ / Å	$d(D\text{---H}\cdots A)$ / Å	$\angle(D\text{---H}\cdots A)$ / °
N(1)—H(1A)···N(26)#1	0,89	2,33	3,16(2)	154,3
N(1)—H(1B)···N(17)	0,89	2,38	3,25(2)	167,2
N(1)—H(1C)···N(28)#2	0,89	2,29	3,17(2)	169,8
N(2)—H(2A)···N(25)#3	0,89	2,32	3,199(18)	170,8
N(2)—H(2B)···N(22)#4	0,89	2,25	3,13(3)	170,2
N(2)—H(2C)···N(28)#2	0,89	2,25	3,131(19)	172,0
N(3)—H(3C)···N(26)#1	0,89	2,50	3,34(2)	157,7
N(4)—H(4A)···N(22)#4	0,89	2,59	3,46(2)	166,4
N(4)—H(4B)···N(24)#5	0,89	2,67	3,540(19)	164,8
N(4)—H(4B)···N(25)#5	0,89	2,69	3,57(2)	169,0
N(4)—H(4C)···N(28)	0,89	2,40	3,242(19)	158,2
N(5)—H(5A)···N(26)#1	0,89	2,64	3,23(2)	124,7
N(5)—H(5B)···N(27)	0,89	2,62	3,46(2)	157,9
N(5)—H(5B)···N(28)	0,89	2,66	3,32(2)	132,2
N(6)—H(6B)···N(25)#5	0,89	2,54	3,335(19)	148,4
N(7)—H(7A)···N(19)#6	0,89	2,45	3,332(17)	170,8
N(7)—H(7B)···N(23)#7	0,89	2,36	3,23(2)	165,4
N(7)—H(7C)···N(17)	0,89	2,39	3,282(13)	176,7
N(8)—H(8A)···N(23)#7	0,89	2,60	3,45(3)	159,8
N(8)—H(8A)···N(24)#7	0,89	2,45	3,33(2)	167,6
N(8)—H(8B)···N(23)#5	0,89	2,45	3,333(19)	173,6
N(8)—H(8C)···N(25)#3	0,89	2,53	3,414(16)	176,4
N(9)—H(9A)···N(20)#6	0,89	2,38	3,147(18)	144,0
N(9)—H(9B)···N(26)#1	0,89	2,30	3,16(3)	163,0
N(9)—H(9C)···N(19)#6	0,89	2,34	3,16(2)	152,8
N(10)—H(10A)···N(22)#8	0,89	2,31	3,16(2)	159,5
N(10)—H(10B)···N(20)#6	0,89	2,33	3,19(2)	163,3
N(10)—H(10C)···N(23)#6	0,89	2,42	3,31(2)	173,3
N(11)—H(11A)···N(23)#6	0,89	2,40	3,275(12)	167,3
N(11)—H(11B)···N(17)#7	0,89	2,40	3,28(2)	171,1
N(11)—H(11C)···N(25)	0,89	2,49	3,363(17)	166,1
N(12)—H(12A)···N(25)	0,89	2,42	3,30(2)	167,1
N(12)—H(12B)···N(20)	0,89	2,59	3,31(2)	138,4
N(12)—H(12C)···N(22)#8	0,89	2,37	3,19(2)	152,4
N(13)—H(13A)···N(22)#8	0,89	2,66	3,29(2)	129,4
N(13)—H(13B)···N(28)#1	0,89	2,58	3,37(2)	147,9
N(13)—H(13C)···N(20)#6	0,89	2,63	3,478(16)	160,0
N(14)—H(14A)···N(19)#6	0,89	2,55	3,422(17)	166,9
N(14)—H(14B)···N(17)	0,89	2,40	3,279(17)	169,8
N(14)—H(14C)···N(17)#7	0,89	2,55	3,44(3)	174,3
N(14)—H(14C)···N(18)#7	0,89	2,56	3,37(2)	151,9
N(15)—H(15A)···N(20)	0,89	2,54	3,240(18)	136,4
N(15)—H(15C)···N(26)#1	0,89	2,69	3,44(2)	142,1
N(16)—H(16B)···N(19)	0,89	2,67	3,326(19)	131,7

**Tabelle 5.6:** Kristallographische Daten der Verbindungen  $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  (**10**),  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  (**11**) und  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  (**12**).

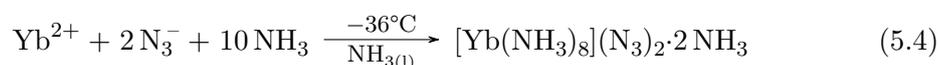
Summenformel	$\text{Eu}_2\text{H}_{48}\text{N}_{28}$	$\text{H}_{48}\text{N}_{28}\text{Yb}_2$	$\text{H}_{30}\text{N}_{16}\text{Yb}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	786,74	786,74	427,44
Kristallfarbe	gelb	orange	orange
Kristallform	Block	Stäbchen	Block
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,23 \times 0,18 \times 0,07$	$0,26 \times 0,11 \times 0,09$	$0,22 \times 0,15 \times 0,10$
Kristallsystem	triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)	$P\bar{1}$ (2)	$Pbca$ (61)
$a$ / $\text{Å}$	14,7256(5)	14,4360(12)	13,2810(5)
$b$ / $\text{Å}$	7,2413(3)	7,1819(4)	11,0392(4)
$c$ / $\text{Å}$	15,5181(6)	15,3672(14)	23,4364(12)
$\alpha$ / $^\circ$	91,768(3)	90,828(6)	90
$\beta$ / $^\circ$	112,495(3)	111,655(6)	90
$\gamma$ / $^\circ$	90,037(3)	90,176(6)	90
$V$ / $\text{Å}^3$	1528,0(1)	1480,6(2)	3436,0(3)
Z	2	2	8
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,618	1,765	1,653
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	4,107	6,319	5,456
$F(000)$	740	768	1696
Temperatur / K	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge / $\text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
gemessener Bereich / $^\circ\theta$	2,66-25,24	3,71-31,50	2,96-30,51
	$-20 \leq h \leq 21$	$-20 \leq h \leq 19$	$-17 \leq h \leq 18$
	$-10 \leq k \leq 10$	$-10 \leq k \leq 10$	$-15 \leq k \leq 15$
	$-22 \leq l \leq 22$	$-20 \leq l \leq 21$	$-33 \leq l \leq 33$
gemessene Reflexe	64641	4505	27790
unabhängige Reflexe	9343	3155	5199
$R_{\text{int}}/R_\sigma$	0,108/0,045	0,076/0,053	0,083/0,046
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,079/0,190	0,047/0,109	0,067/0,142
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,081/0,192	0,067/0,116	0,077/0,145
GOF ( $F^2$ )	1,19	1,00	1,26
Daten/Restraints/Parameter	9343/0/288	3155/0/288	5199/0/163
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-3,75/11,44	-0,84/1,14	-4,72/2,44
Diffraktometer	Stoe IPDS2T	Stoe IPDS2T	Stoe IPDS2T

**5.2.2 Oktaamminytterbium(II)-azid—Ammoniak (1/2)****5.2.2.1 Synthese**

Das Oktaamminytterbium(II)-azid—Ammoniak (1/2)  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  (**12**) wurde analog zu dem Oktaamminkomplex von Ytterbiumazid (**11**) dargestellt. Das Schlenkrohr mit dem eingeeengten Filtrat wurde jedoch für mehrere Wochen und nicht wie im Falle von Verbindung **11** für einen Tag bei  $-36^\circ\text{C}$  gelagert. Es konnten ebenfalls orangefarbene Kristalle der Verbindung  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  (**12**) an der Glaswand und am Boden des Reaktionsgefäßes beobachtet werden, welche sich optisch nicht von denen des  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  (**11**) unterscheiden ließen.

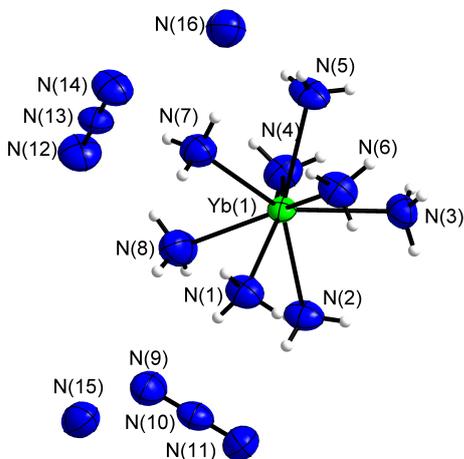
**5.2.2.2 Röntgenographische Untersuchung**

Ein orangefarbener Kristall mit den Abmessungen  $0,22 \times 0,15 \times 0,10$  wurde unter dem Lichtmikroskop am Präparationstisch ausgewählt. Die Struktur aus der Analyse wurde durch Direkte Methoden gelöst und verfeinert, dabei wurde die Zusammensetzung der Verbindung  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  (**12**) erhalten. Die Bildung erfolgt vermutlich nach Gleichung 5.4.

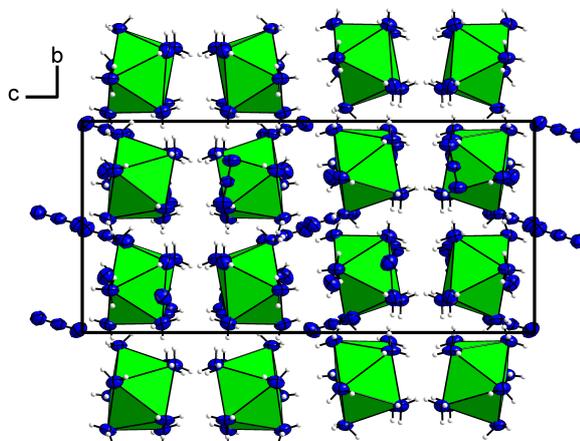


Verbindung **12** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Wasserstoffatome der Stickstoffatome N(15) und N(16) konnten nicht lokalisiert werden. Die Formeleinheit ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

Wie bei den Strukturen von  $[\text{Ln}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$ ) aus dem vorangehenden Abschnitt handelt es sich um einen Oktaamminkomplex des  $\text{Yb}^{2+}$ . Die Abstände der Amminliganden N(1) bis N(8) vom Metallatom Yb(1) liegen zwischen 2,607(8) und 2,668(7) Å und bilden ein quadratisches Antiprisma als Koordinationspolyeder. Dies entspricht ungefähr den Werten, die auch beim  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  (**11**) beobachtet werden. Neben zwei  $\text{N}_3^-$ -Ionen als Gegenionen sind zwei Moleküle Ammoniak vorhanden. Die beobachteten Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 5.7 zu finden, die auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen in Tabelle 5.5.



**Abbildung 5.4:** Formeleinheit von  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  (**12**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 5.5:** Struktur von  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  (**12**) entlang der  $a$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Oktaamminytterbium(II)-Kationen sind als grüne Polyeder, die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 5.7:** Beobachtete Atomabstände und ausgewählte Winkel von  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  (**12**).

Atomabstand / Å		Winkel /°	
Yb(1)—N(1)	2,637(8)	N(9)—N(10)—N(11)	178,9(11)
Yb(1)—N(2)	2,658(7)	N(12)—N(13)—N(14)	178,7(11)
Yb(1)—N(3)	2,668(7)		
Yb(1)—N(4)	2,607(8)		
Yb(1)—N(5)	2,630(8)		
Yb(1)—N(6)	2,627(8)		
Yb(1)—N(7)	2,616(7)		
Yb(1)—N(8)	2,668(9)		
N(9)—N(10)	1,198(12)		
N(10)—N(11)	1,172(12)		
N(12)—N(13)	1,169(10)		
N(13)—N(14)	1,175(10)		

**Tabelle 5.8:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  (**12**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-0,5-x, 0,5+y, z$ ; #2  $0,5+x, 1,5-y, 1-z$ ; #3  $-x, -0,5+y, 0,5-z$ ; #4  $-x, 1-y, 1-z$ ; #5  $0,5+x, y, 0,5-z$ ; #6  $-x, 0,5+y, 0,5-z$ .

$D\text{—H}\cdots A$	$d(D\text{—H})$ / Å	$d(\text{H}\cdots A)$ / Å	$d(D\text{—H}\cdots A)$ / Å	$\angle(D\text{—H}\cdots A)$ /°
N(1)—H(1A)⋯N(9)#1	0,91	2,61	3,515(11)	172,6
N(1)—H(1A)⋯N(10)#1	0,91	2,59	3,442(10)	155,4
N(1)—H(1B)⋯N(15)#2	0,91	2,50	3,334(13)	152,2
N(1)—H(1C)⋯N(9)	0,91	2,53	3,443(11)	176,3
N(1)—H(1C)⋯N(10)	0,91	2,48	3,324(10)	154,3
N(2)—H(2A)⋯N(14)#3	0,91	2,34	3,218(12)	162,4
N(2)—H(2B)⋯N(10)	0,91	2,69	3,498(11)	148,7
N(2)—H(2B)⋯N(11)	0,91	2,57	3,457(12)	166,1
N(2)—H(2C)⋯N(11)#4	0,91	2,25	3,151(12)	168,7
N(3)—H(3A)⋯N(11)#4	0,91	2,44	3,332(11)	167,2
N(3)—H(3B)⋯N(11)#2	0,91	2,63	3,538(13)	173,5
N(3)—H(3C)⋯N(13)#5	0,91	2,36	3,257(13)	167,2
N(4)—H(4A)⋯N(16)	0,91	2,61	3,404(13)	146,7
N(4)—H(4B)⋯N(14)#3	0,91	2,32	3,221(11)	171,1
N(4)—H(4C)⋯N(13)#5	0,91	2,50	3,405(13)	171,3
N(5)—H(5A)⋯N(16)	0,91	2,47	3,377(14)	178,5
N(5)—H(5B)⋯N(12)#5	0,91	2,63	3,414(11)	144,7
N(5)—H(5B)⋯N(14)#5	0,91	2,69	3,481(12)	145,8
N(5)—H(5C)⋯N(13)#6	0,91	2,30	3,203(10)	173,4
N(6)—H(6A)⋯N(15)#2	0,91	2,53	3,353(12)	150,2
N(6)—H(6B)⋯N(15)#1	0,91	2,64	3,498(12)	156,7
N(6)—H(6C)⋯N(11)#2	0,91	2,57	3,302(13)	138,0
N(7)—H(7A)⋯N(13)#6	0,91	2,35	3,252(11)	170,6
N(7)—H(7B)⋯N(9)#1	0,91	2,51	3,358(12)	155,6
N(7)—H(7C)⋯N(14)	0,91	2,33	3,229(13)	171,4
N(8)—H(8A)⋯N(12)	0,91	2,59	3,398(12)	148,0
N(8)—H(8A)⋯N(13)	0,91	2,69	3,377(14)	133,5
N(8)—H(8B)⋯N(9)	0,91	2,44	3,338(13)	168,4

## 5.2.3 Ammineeuropium(II)-azid $\text{Eu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$ (**13**) und Amminytterbium(II)-azid $\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$ (**14**)

### 5.2.3.1 Synthese

In ein dreimal ausgeheiztes H-Rohr wurden im Handschuhkasten in einen Schenkel 3,00 g (20 mmol) Silberazid und 1,52 g (10 mmol) Europium oder 1,73 g (10 mmol) Ytterbium gegeben. Anschließend wurden mit Hilfe eines Isopropanol/Trockeneisbad ca. 10 mL Ammoniak aufkondensiert. Nach 7 Tagen Reaktionszeit bei  $-36^\circ\text{C}$  wurde das ausgefallene Silber abfiltriert. Durch langsames Entfernen des Ammoniaks konnte im Fall des Europiums ein zitronengelbes, amorphes Pulver (Abbildung 5.6a) erhalten werden. Die entsprechende Reaktion mit Ytterbium lieferte ein orangefarbenes Pulver (Abbildung 5.6b). Die entsprechenden Pulver **13** bzw. **14** werden auch erhalten, wenn man aus den Schlenkrohren mit Kristallen der Verbindungen  $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  (**10**) oder  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$  (**11**) Ammoniak langsam entfernt.

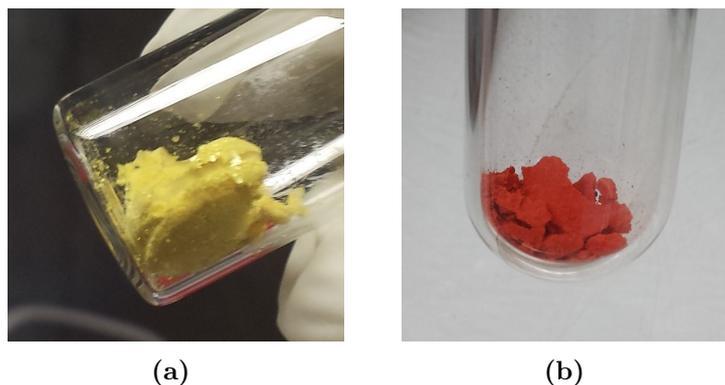
### 5.2.3.2 Röntgenographische Untersuchungen

Die in Form von gelben oder orangefarbenen Pulvern (Abbildung 5.6) erhaltenen Verbindungen **13** und **14** wurden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Diffraktogramme von beiden Verbindungen zeigten dabei keine Beugungsreflexe und deuten auf amorphe Verbindungen hin.

### 5.2.3.3 Infrarotspektroskopische Untersuchungen & Elementaranalysen

In den Infrarotspektren (siehe Abbildung 5.7) zeigen sich bei beiden Verbindungen  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  (**13**) und  $\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  (**14**) die gleichen Banden.

Am deutlichsten ist die Bande der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$  der Azidionen bei 2076 (**13**) bzw.  $2044\text{ cm}^{-1}$  (**14**) zu erkennen. Die Banden der Streckschwingungen der  $\text{NH}_3$ -Moleküle sind im Bereich von  $3388$  bis  $3169\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Um  $1600$  bzw.  $1200\text{ cm}^{-1}$  können die Deformationsschwingungen von  $\text{H}-\text{N}-\text{H}$  bzw. die Schaukelschwingung von  $\text{NH}_3$  identifiziert werden. Die symmetrische Streckschwingung  $\nu_{\text{s}}$  des Azidanions resultiert in schwachen Banden bei ca.  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Bei kleinen Wellenzahlen zwischen  $655$  und  $610\text{ cm}^{-1}$  sind die Deformationsschwingungen von  $\text{N}_3^-$ , um  $500\text{ cm}^{-1}$  die Banden der Schwingungen der Metall-Stickstoff-Bindung zu finden.<sup>[178]</sup>

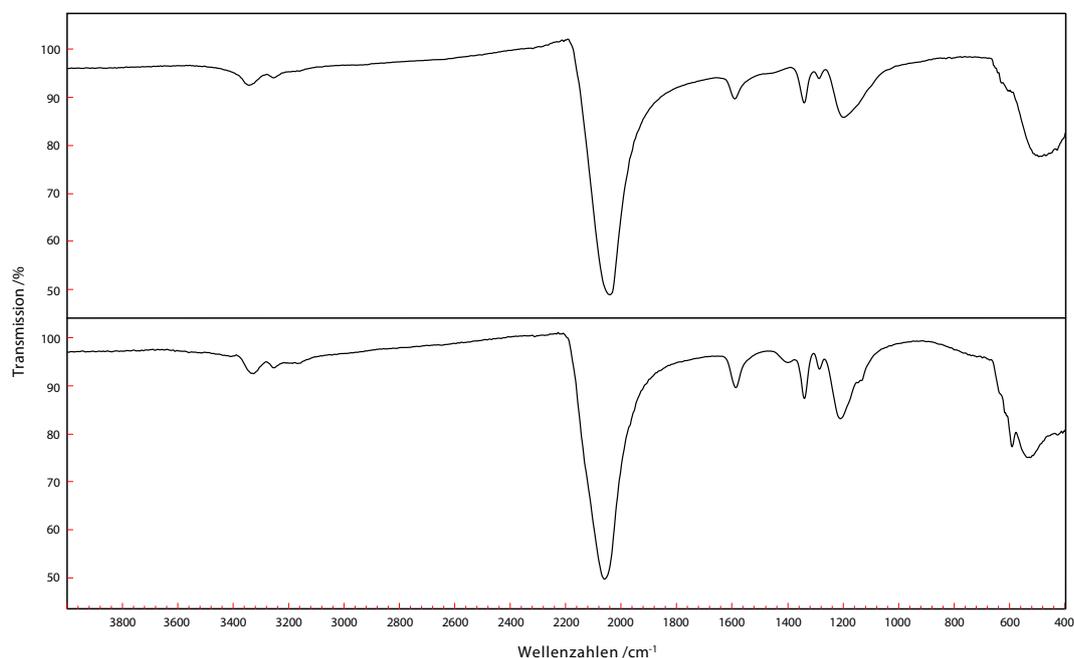


**Abbildung 5.6:** Azidverbindungen des zweiwertigen Europium und Ytterbium nach Entfernen des Ammoniak: **(a)** gelbes Pulver des  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  (**13**) im Schnappdeckelglas und **(b)** orangefarbenes Pulver des  $\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  (**14**) im Schlenkrohr.

**Tabelle 5.9:** Beobachtete Schwingungen in den Infrarotspektren von  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  (**13**) und  $\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  (**14**).

	$\text{Eu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$ ( <b>13</b> )	$\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$ ( <b>14</b> )
$\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}} (\text{NH}_3) / \text{cm}^{-1}$	3338, 3260, 3169	3345, 3257, 3180
$\nu_{\text{as}} (\text{N}_3^-) / \text{cm}^{-1}$	2076	2044
$\delta_{\text{as}}, \delta_{\text{s}} (\text{HNH}) / \text{cm}^{-1}$	1602, 1227	1595, 1206
$\nu_{\text{s}} (\text{N}_3^-) / \text{cm}^{-1}$	1354	1346
$\delta, \gamma (\text{N}_3^-), \rho (\text{NH}_3) / \text{cm}^{-1}$	655, 615	635, 610
$\delta (\text{Ln}-\text{N}) / \text{cm}^{-1}$	523	502

Durch Elementaranalysen konnten die beiden Azidverbindungen des Europiums bzw. des Ytterbiums als Monoamminverbindung definiert werden (siehe Tabelle 5.10).



**Abbildung 5.7:** Infrarotspektrum von  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  (**13**) und  $\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  (**14**). Messungen auf einem Ge-Kristall im ATR-Verfahren von  $400$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  mit  $4\text{ cm}^{-1}$  Auflösung und 64 Aufnahmen.

**Tabelle 5.10:** Ergebnisse der Elementaranalysen von  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  (**13**) (links) und  $\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  (**14**) (rechts).

Element	$\text{Eu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$ ( <b>13</b> )		$\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$ ( <b>14</b> )	
	berechnet /%	gefunden /%	berechnet /%	gefunden /%
C	0	0,07	0	0,03
H	1,20	1,211	1,10	1,103
N	38,75	39,21	35,77	36,33
S	0	0,109	0	0,015

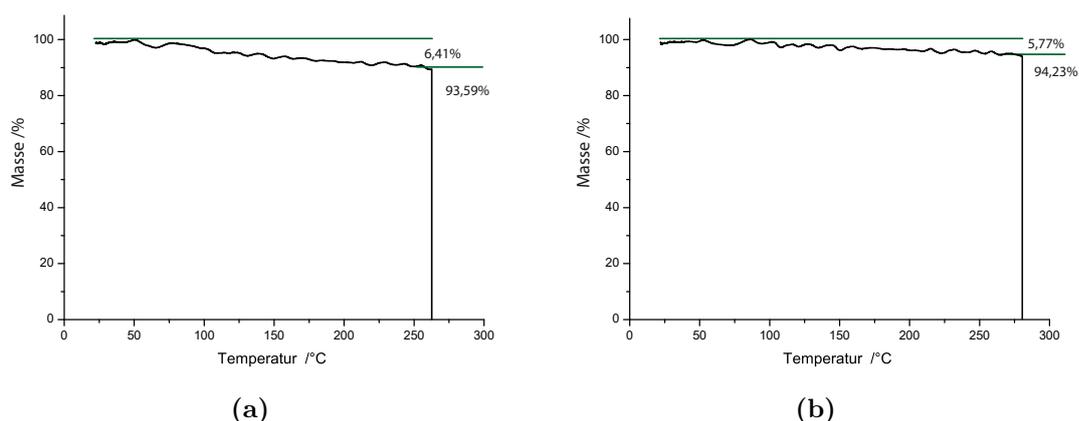
#### 5.2.3.4 Thermogravimetrische Untersuchungen

Die Verbindungen  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  (**13**) und  $\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  (**14**) wurden mittels thermogravimetrischer Analysen untersucht. Es wurden dafür jeweils 5 mg in die Korundtiegel im Handschuhkasten eingewogen, unter Schutzgasatmosphäre zur Messeinrichtung gebracht und im Argongegenstrom auf den Tiegelhalter mit Waage gesetzt. Die Thermogramme sind in Abbildung 5.8 gezeigt, als Heizrate wurden 5 K pro Minute gewählt.

Der thermische Abbau beginnt im Fall des  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  (Abbildung 5.8a) bei ungefähr 80 °C. Im Verlauf sinkt die Masse weiter, bis bei 263 °C durch eine stark exotherme Reaktion das nun vermutlich ammoniakfreie Europiumazid abgebaut wird. Die von Raumtemperatur bis 263 °C verlorene Masse (6,41%) entspricht rechnerisch ca. einem Mol Ammoniak.

Beim  $\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  lässt sich ein sehr ähnlich verlaufender thermischer Abbau beobachten (siehe Abbildung 5.8b). Der Abbau beginnt ebenfalls bei ungefähr 80 °C und endet abrupt bei 278 °C. Auch hier entspricht die durch die thermische Behandlung verlorene Masse (5,77%) etwa einem Mol Ammoniak.

Bei den thermischen Abbauprobungen beider Verbindungen **13** und **14** wurden durch die exothermen Zersetzungen die Tiegel zerstört.



**Abbildung 5.8:** Thermogravimetrische Analyse von (a)  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  und (b)  $\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$ . Die Masseverluste sind auf die Ausgangsmasse von  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  bzw.  $\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  bezogen.

### 5.2.3.5 Thermische Zersetzungen

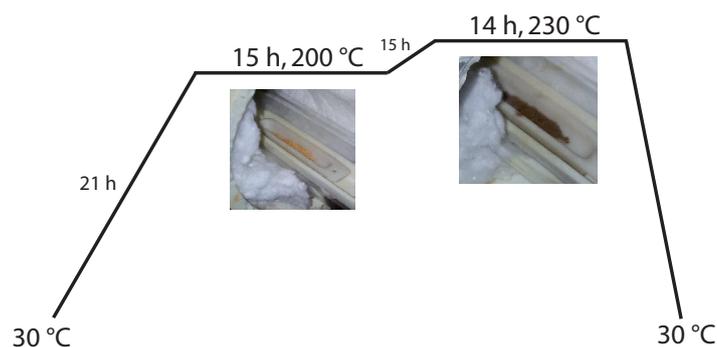
Auf ein Korundscheffchen werden im Handschuhkasten 50 mg (0,16 mmol) des Ammin-europium(II)-azid bzw. 50 mg (0,15 mmol) Amminytterbium(II)-azid eingewogen. Die Scheffchen werden in ein Schlenkrohr gegeben und in einem Rohrofen platziert. Zum Beginn des in Abbildung 5.9 gezeigten Thermolyseprogramms wurden die Schlenkrohre auf  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar evakuiert.

Innerhalb von 21 Stunden wurden die Scheffchen mit den Azidverbindungen von Zimmertemperatur auf  $200^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend für 15 Stunden bei dieser Temperatur belassen. In den folgenden 15 Stunden wurde die Temperatur langsam auf  $230^\circ\text{C}$  erhöht und für 14 Stunden gehalten.

Nach dem Abkühlen wurden die Korundscheffchen mit den braunen Pulvern im Handschuhkasten aus den Schlenkrohren entnommen. Die Zersetzungsprodukte wurden durch Pulverdiffraktometrie, Infrarotspektroskopie und Elementaranalysen untersucht.

In den erhaltenen Diffraktogrammen konnten sehr breite Reflexe beobachtet werden, die sich dem entsprechenden dreiwertigen Seltenerdmetallnitrid zuordnen lassen (siehe Abbildungen 5.10 und 5.11). Mit Hilfe der Debye-Scherer Gleichung wurde die Partikelgröße des Pulvers aus den Reflexbreiten zu ungefähr 4 nm abgeschätzt.

Um diese Abschätzung zu überprüfen, wurde eine Probe des  $\text{YbN}$  (**16**) durch Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Auf den erhaltenen Aufnahmen (siehe Abbildungen 5.12 und 5.13) ist eine amorphe Verbindung zu erkennen, die in Schichten angeordnet ist. Innerhalb dieser Schichten lassen sich kleine, kristalline Bereiche von ungefähr 5 nm



**Abbildung 5.9:** Thermolyseprogramm der Zersetzungen von  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  (**13**) bzw.  $\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  (**14**). Die Abbildung links zeigt das Schiffchen mit  $\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  bei 200 °C, rechts bei 230 °C.

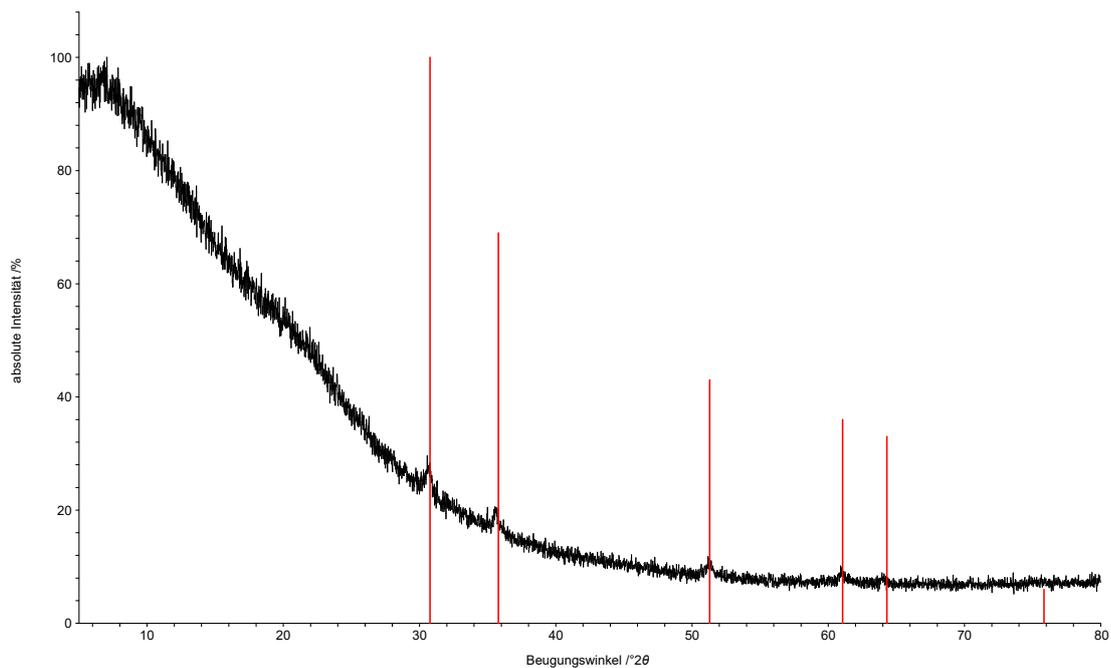
**Tabelle 5.11:** Ergebnisse der Elementaranalysen von den Zersetzungsprodukten des  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  (**13**) (links) und  $\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  (**14**) (rechts). Die berechneten Werte entsprechen der Summenformel  $\text{EuN}$  bzw.  $\text{YbN}$ .

Element	$\text{EuN}$ ( <b>15</b> )		$\text{YbN}$ ( <b>16</b> )	
	berechnet / %	gefunden / %	berechnet / %	gefunden / %
C	0	0,08	0	0,12
H	0	0,079	0	0,036
N	8,44	8,32	7,49	7,58
S	0	0,050	0	0,093

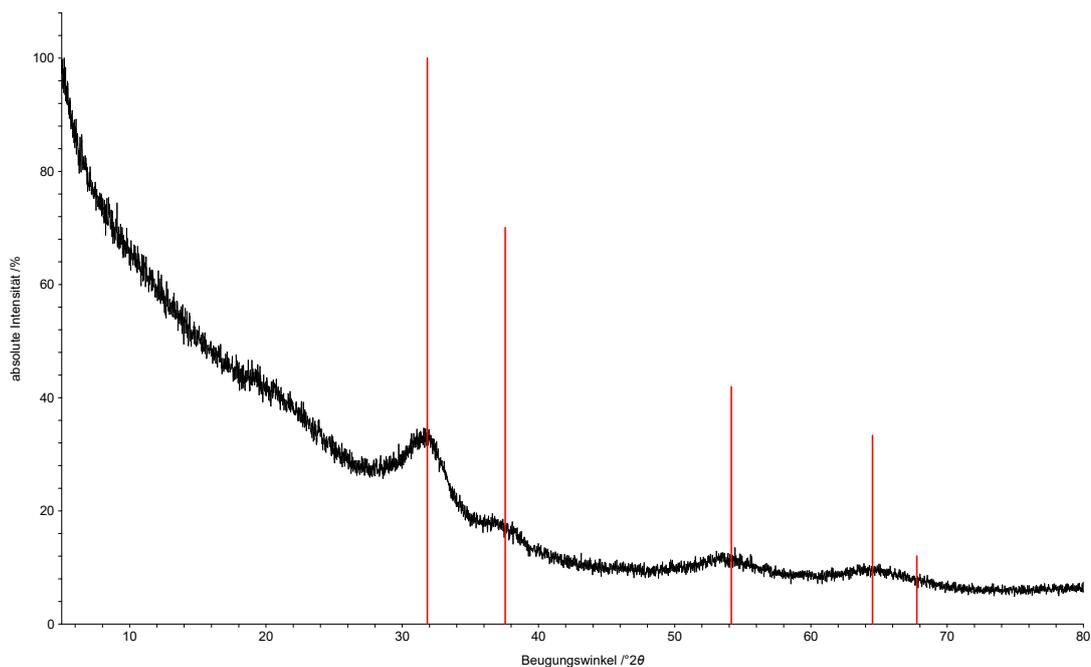
Durchmesser beobachten. Es handelt sich demzufolge nicht um nanokristallines Ytterbiumnitrid, sondern um amorphes Material mit kristallinen Einschlüssen.

In den Infrarotspektren, dargestellt in Abbildung 5.14, zeigen sich keine für Ammoniak oder Azidverbindungen typischen Banden. Gegen  $400\text{ cm}^{-1}$  lassen sich die Schwingungen der  $\text{Eu}-\text{N}$  bzw.  $\text{Yb}-\text{N}$  Bindungen nur erahnen. Die Ramanspektren sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Dabei sind im Bereich zwischen  $80$  und  $180\text{ cm}^{-1}$  bei beiden Verbindungen  $\text{EuN}$  (**15**) und  $\text{YbN}$  (**16**) Banden von schwacher Intensität zu beobachten. Diese können vermutlich den Schwingungen der Metall-Stickstoff-Bindung zugeordnet werden, wobei eigentlich bei ca.  $400\text{ cm}^{-1}$  eine starke Bande für die  $SE-\text{N}$ -Schwingung zu erwarten wäre.<sup>[89,178,179]</sup>

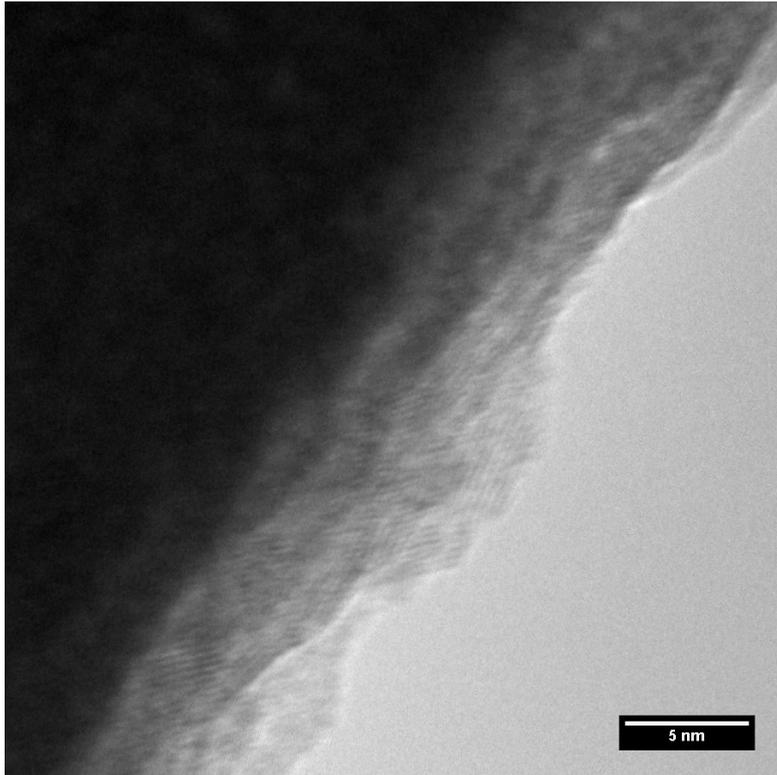
Durch Elementaranalysen konnten die Zusammensetzungen  $\text{EuN}$  bzw.  $\text{YbN}$  bestätigt werden. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 5.11 aufgelistet.



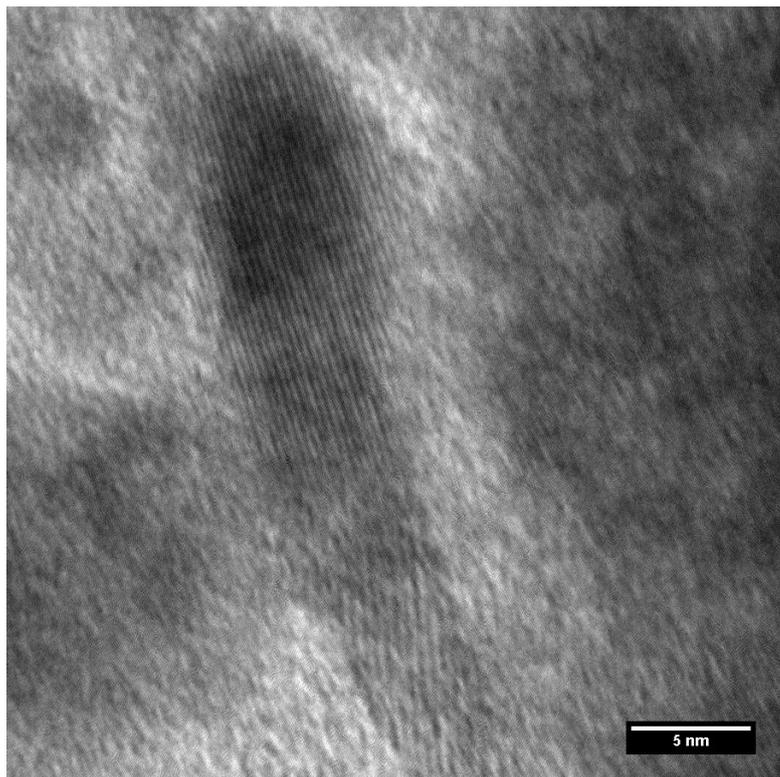
**Abbildung 5.10:** Pulverdiffraktogramm von EuN (**15**) (schwarz). Die roten Balken zeigen Reflexpositionen und -intensitäten von EuN aus der ICDD-Datenbank (Nr. 15-0887).<sup>[180]</sup> 100% Intensität entspricht 2442 Impulsen. Messung im Markröhrchen mit 0,3 mm Durchmesser von 5 bis 80° 2θ bei einer Schrittweite von 0,5° 2θ und 20 s Belichtungszeit pro Schritt.



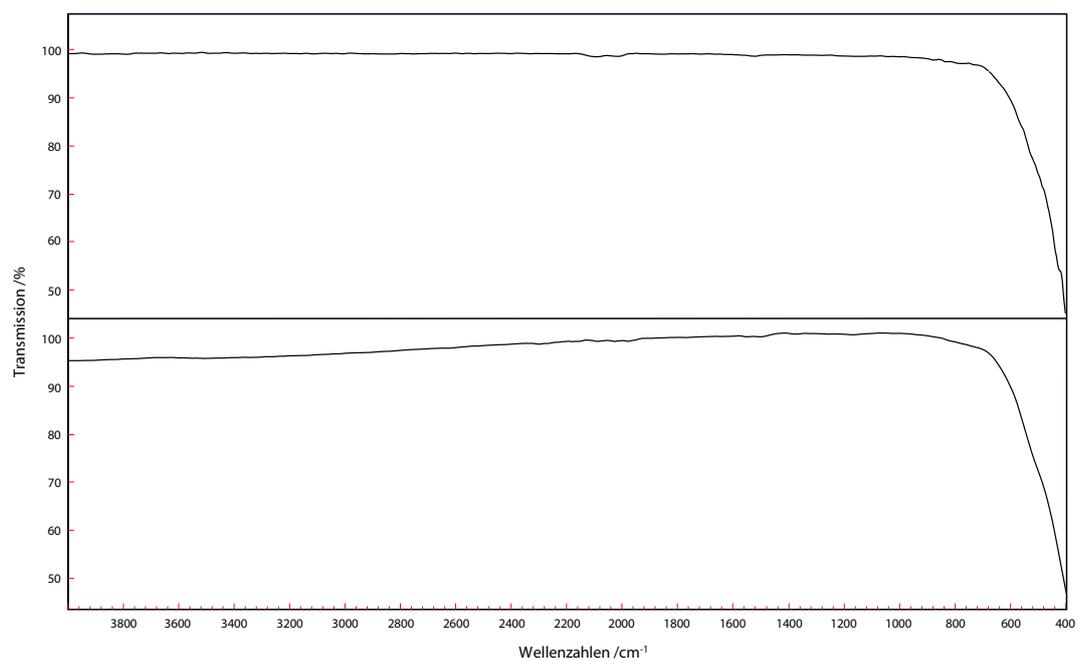
**Abbildung 5.11:** Pulverdiffraktogramm von YbN (**16**) (schwarz). Die roten Balken zeigen Reflexpositionen und -intensitäten von YbN aus der ICDD-Datenbank (Nr. 65-1694).<sup>[180]</sup> 100% Intensität entspricht 1729 Impulsen. Messung im Markröhrchen mit 0,3 mm Durchmesser von 5 bis 80° 2θ bei einer Schrittweite von 0,5° 2θ und 20 s Belichtungszeit pro Schritt.



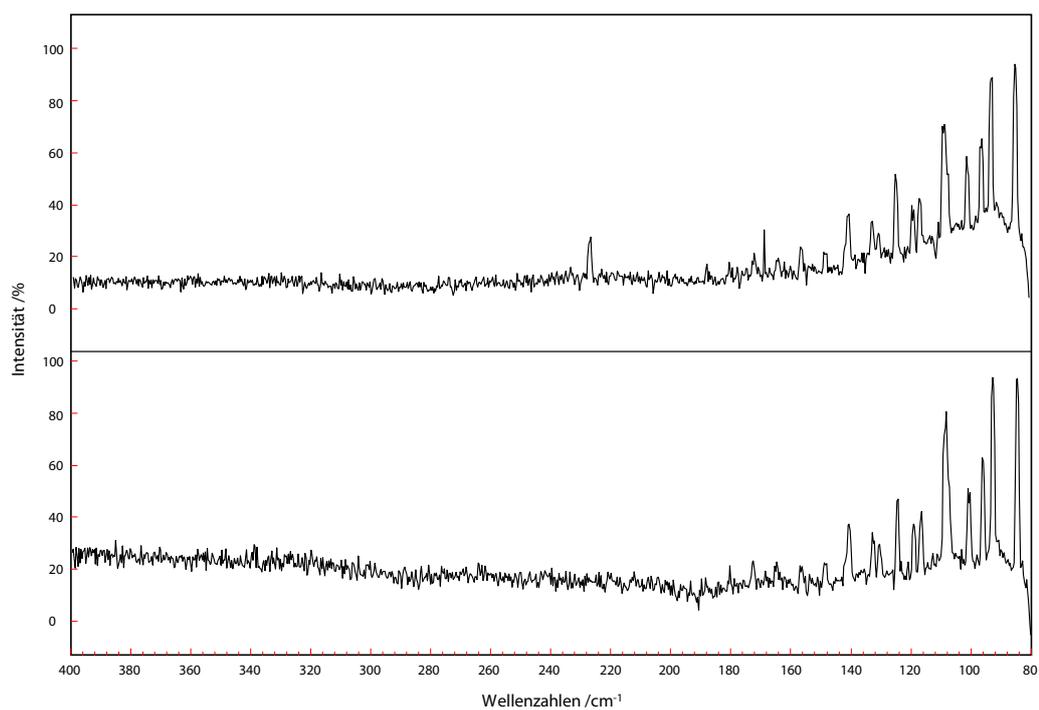
**Abbildung 5.12:** Transmissionselektronenmikroskopaufnahme von YbN (**16**). An den Rändern sind mehr oder weniger kristalline Schichten zu beobachten.



**Abbildung 5.13:** Transmissionselektronenmikroskopaufnahme von YbN (**16**). In der Mitte ist ein kristalliner Bereich, umgeben von amorphem Material zu erkennen.



**Abbildung 5.14:** Infrarotspektrum von EuN (**15**, oben) und YbN (**16**, unten). Messungen auf einem Diamant-Kristall im ATR-Verfahren von 400 bis 4000 cm<sup>-1</sup> mit 4 cm<sup>-1</sup> Auflösung und 64 Aufnahmen.



**Abbildung 5.15:** Ramanspektrum von EuN (**15**, oben) und YbN (**16**, unten). Messungen im Markröhrchen von 80 bis 400  $\text{cm}^{-1}$  mit  $2 \text{ cm}^{-1}$  Auflösung und 2 Aufnahmen.

## 5.3 Azidverbindungen der dreiwertigen Seltenerdmetalle in flüssigem Ammoniak

### 5.3.1 Seltenerdmetall(III)-azide aus flüssigem Ammoniak (17-30)

#### 5.3.1.1 Synthese

Im Handschuhkasten wurden 900,0 mg (6,0 mmol) Silberazid und 2,0 mmol des entsprechenden Lanthanoids ( $Ln = \text{La-Nd, Sm-Lu}$ ) in einen Schenkel des H-Rohrs gegeben und anschließend ca. 10 mL flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Die Lagerung erfolgte bei  $-36^\circ\text{C}$ . Nach vierzehn Tagen ist die Reaktion abgeschlossen und das ausgefallene Silber sowie evtl. nicht umgesetztes Metall konnten abfiltriert werden. Anschließend wurde gerade so viel Ammoniak aus dem Schlenkrohr unter Kühlung mit Hilfe eines Isopropanol/Trockeneisbades entfernt, dass sich ein Bodensatz im Filtrat bildete. Der Ansatz wurde über Nacht bei  $-36^\circ\text{C}$  gelagert. Am nächsten Tag konnten im Falle der Praseodym-, Neodym-, Gadolinium- und Ytterbiumansätze Kristalle an der Glaswand beobachtet werden.

#### 5.3.1.2 Röntgenographische Untersuchung von Trisnonaamminpraseodym(III)-azid—Ammoniak (1/6) $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]_3(\text{N}_3)_9 \cdot 6\text{NH}_3$ (19)

Ein grüner Einkristall des Reaktionsproduktes von Praseodym und Silberazid mit den Abmessungen  $0,21 \times 0,17 \times 0,08$  wurde ausgewählt und röntgenographisch untersucht. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst und nach  $F^2$  verfeinert. Dabei ergab sich die Zusammensetzung  $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]_3(\text{N}_3)_9 \cdot 6\text{NH}_3$  (**19**). Alle Nichtwasserstoffatome wurden aus Differenz-Fouriersynthesen bestimmt und konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome am N(2)-Atom wurde mit Hilfe eines Reitermodells bestimmt und isotrop verfeinert. Aufgrund der speziellen Wyckoffposition  $6f$  des Stickstoffatoms N(2) sind dessen Wasserstoffatome fehlgeordnet. Alle anderen Wasserstoffatome der Amminliganden und des Kristallammoniak N(11) konnten aus Differenz-Fouriersynthesen zugeordnet und isotrop verfeinert werden. Die kristallographischen Details zu Verbindung **19** finden sich in Tabelle 5.14. Die Atomkoordinaten sowie eine detaillierte Auflistung der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich in den Tabellen 11.21 und 11.22.

**Tabelle 5.12:** Beobachtete Atomabstände und Winkel von  $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]_3(\text{N}_3)_9 \cdot 6\text{NH}_3$  (**19**). Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-y, -1+x-y, z$ ; #2  $1+y, -1+x, 0,5-z$ ; #3  $x-y, -y, 0,5-z$ ; #4  $2-x, 1-x+y, 0,5-z$ ; #5  $2-x+y, 1-x, z$ ; #6  $1-y, x-y, z$ ; #7  $1-x+y, 1-x, z$ ; #8  $y, x, 1,5-z$ .

Atomabstand / Å		Winkel /°	
Pr(1)—N(1)	2,655(2)	N(1)—Pr(1)—N(2)	69,40(6)
Pr(1)—N(2)	2,674(3)	N(1)—Pr(1)—N(1)#1	73,68(9)
Pr(2)—N(3)	2,679(2)	N(1)—Pr(1)—N(1)#2	138,80(11)
Pr(2)—N(4)	2,670(2)	N(1)—Pr(1)—N(1)#3	92,38(11)
Pr(2)—N(5)	2,654(2)	N(1)—Pr(1)—N(1)#4	140,19(11)
N(6)—N(7)	1,166(4)	N(1)—Pr(1)—N(1)#5	73,68(9)
N(7)—N(8)	1,164(3)	N(2)—Pr(1)—N(2)#1	120,000(1)
N(9)—N(10)	1,179(3)	N(2)—Pr(1)—N(2)#5	120,000(1)
		N(3)—Pr(2)—N(4)	134,31(8)
		N(4)—Pr(2)—N(5)	137,89(8)
		N(3)—Pr(2)—N(3)#6	119,937(5)
		N(3)—Pr(2)—N(3)#7	119,937(5)
		N(4)—Pr(2)—N(4)#6	76,69(9)
		N(4)—Pr(2)—N(4)#7	76,69(9)
		N(5)—Pr(2)—N(5)#6	74,01(9)
		N(5)—Pr(2)—N(5)#7	74,01(9)
		N(6)—N(7)—N(8)	179,1(4)
		N(9)—N(10)—N(9)#8	178,3(4)

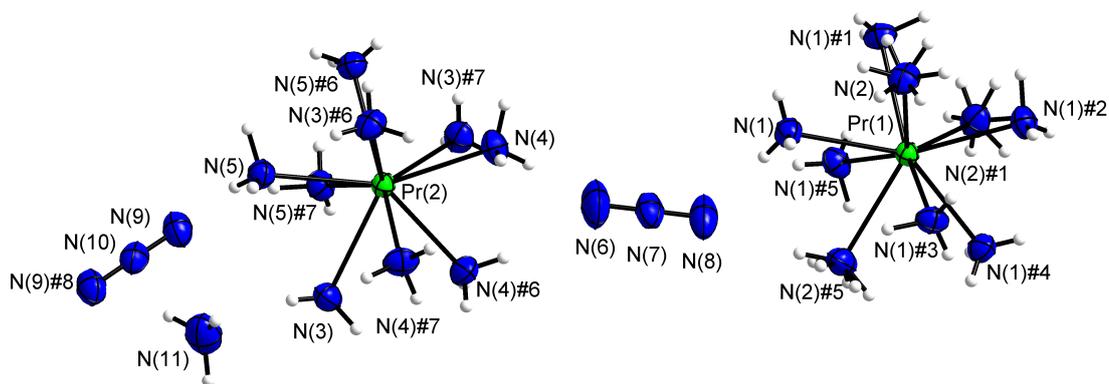
Die Praseodymkationen liegen auf den Wyckoffpositionen  $2a$  (Pr(1)) und  $4d$  (Pr(2)). Sie sind von neun Amminliganden im Abstand von 2,654(2) bis 2,679(2) Å an die dreiwertigen Metallkationen koordiniert und bilden einfach überkappte, quadratische Antiprismen. Dieses Polyeder findet sich auch in der Literatur beim  $[\text{La}(\text{NH}_3)_9]^{3+}$ -Kation der Verbindung  $(\text{NH}_4)(\text{La}(\text{NH}_3)_9)\text{S}_5\text{S}$  wieder.<sup>[174,175]</sup> In dieser liegen die Abstände zwischen dem Lanthanatom und den Stickstoffatomen im Bereich von 2,670(7) und 2,728(5) Å und sind, wie für das größere Lanthan(III)-Ion erwartet, etwas länger als im  $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]^{3+}$ -Kation von Verbindung **19**.<sup>[174,175]</sup>

Die Abstände zwischen den Stickstoffatomen der Azidionen (N(6) bis N(10)) betragen 1,164(3) bis 1,179(3) Å, die Winkel zwischen den Stickstoffatomen der Azidationen liegen mit 178,3(4) und 179,1(4) Å im erwarteten Bereich. Detaillierte Werte der Atomabstände und Winkel in Verbindung **19** finden sich in Tabelle 5.12.

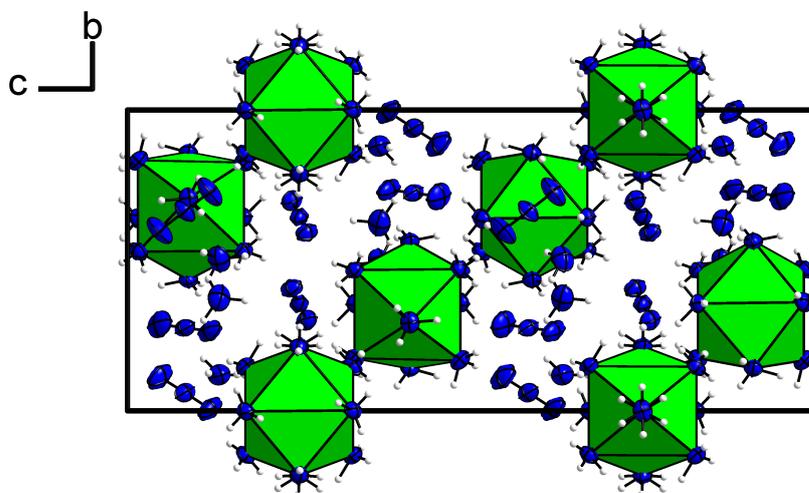
Die Stickstoffatome der Azidionen sowie das Stickstoffatom des Kristallammoniak sind Akzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen. Die in der Struktur von Verbindung **19** auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 5.13 aufgelistet. Einige Wasserstoffatome (wie z.B. die des Ammoniakmoleküls N(11)) bilden außerdem geteilte Wasserstoffbrückenbindungen zu mehreren Akzeptoren aus (siehe Abbildung 5.18).

**Tabelle 5.13:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]_3(\text{N}_3)_9 \cdot 6\text{NH}_3$  (**19**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-y, -1+x-y, z$ ; #3  $x-y, -y, 0,5-z$ ; #6  $1-y, x-y, z$ ; #7  $1-x+y, 1-x, z$ ; #8  $y, x, 1,5-z$ ; #9  $y, -x+y, 1-z$ ; #10  $1-x+y, -1+y, -0,5+z$ ; #11  $2-x, 1-y, 1-z$ ; #12  $x-y, -1+x, 1-z$ ; #13  $y, 1-x+y, 1-z$ ; #14  $x-y, x, 1-z$ .

$D-\text{H}\cdots A$	$d(D-\text{H})$ / Å	$d(\text{H}\cdots A)$ / Å	$d(D-\text{H}\cdots A)$ / Å	$\angle(D-\text{H}\cdots A)$ / °
N(1)—H(1A)···N(8)#1	0,81(5)	2,46(5)	3,204(4)	153(4)
N(1)—H(1B)···N(8)	0,82(5)	2,36(5)	3,162(4)	168(5)
N(1)—H(1C)···N(9)#9	1,03(5)	2,26(5)	3,277(4)	172(4)
N(1)—H(1C)···N(10)#9	1,03(5)	2,27(5)	3,240(4)	157(4)
N(2)—H(2A)···N(8)#1	0,91	2,54	3,265(3)	136,8
N(2)—H(2B)···N(9)#10	0,91	2,44	3,320(3)	164,0
N(2)—H(2C)···N(8)#3	0,91	2,49	3,265(3)	143,1
N(3)—H(3A)···N(11)	0,81(4)	2,38(4)	3,164(4)	162(4)
N(3)—H(3B)···N(8)#11	0,81(5)	2,58(5)	3,358(4)	161(4)
N(3)—H(3C)···N(6)#6	1,00(5)	2,37(5)	3,354(4)	165(4)
N(4)—H(4A)···N(6)#12	0,95(5)	2,45(5)	3,392(5)	169(4)
N(4)—H(4A)···N(7)#12	0,95(5)	2,63(5)	3,461(4)	146(3)
N(4)—H(4B)···N(6)#7	0,88(4)	2,24(4)	3,106(4)	168(3)
N(4)—H(4C)···N(6)	0,89(4)	2,23(4)	3,095(4)	164(3)
N(5)—H(5A)···N(9)#6	1,01(4)	2,25(4)	3,213(3)	160(3)
N(5)—H(5B)···N(9)	0,91(4)	2,23(4)	3,137(4)	173(3)
N(5)—H(5C)···N(8)#13	0,71(5)	2,53(5)	3,195(4)	158(5)
N(11)—H(11A)···N(6)#13	0,91(7)	2,60(7)	3,482(6)	161(6)
N(11)—H(11A)···N(7)#13	0,91(7)	2,64(7)	3,517(5)	161(6)
N(11)—H(11B)···N(9)#8	0,93(5)	2,39(5)	3,290(4)	164(5)
N(11)—H(11B)···N(10)	0,93(5)	2,49(5)	3,297(4)	145(4)
N(11)—H(11C)···N(6)#14	0,99(5)	2,59(5)	3,574(5)	174(4)
N(11)—H(11C)···N(7)#14	0,99(5)	2,70(5)	3,621(5)	155(4)



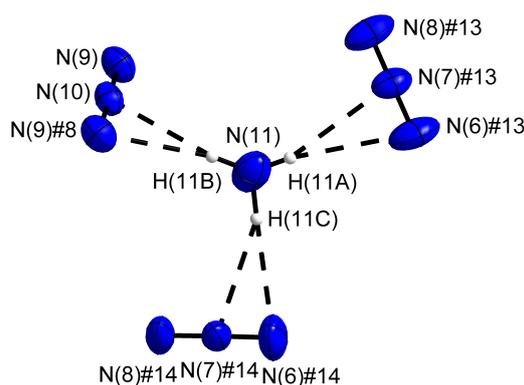
**Abbildung 5.16:** Kationen und Anionen in der Struktur von  $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]_3(\text{N}_3)_9 \cdot 6\text{NH}_3$  (**19**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-y, -1+x-y, z$ ; #2  $1+y, -1+x, 0,5-z$ ; #3  $x-y, -y, 0,5-z$ ; #4  $2-x, 1-x+y, 0,5-z$ ; #5  $2-x+y, 1-x, z$ ; #6  $1-y, x-y, z$ ; #7  $1-x+y, 1-x, z$ ; #8  $y, x, 1,5+z$ .



**Abbildung 5.17:** Struktur von  $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]_3(\text{N}_3)_9 \cdot 6\text{NH}_3$  (**19**) entlang der  $a$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Nonaamminpraseodym(III)-Kationen sind als grüne Polyeder, die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 5.14:** Kristallographische Daten der Verbindung  $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]_3(\text{N}_3)_9 \cdot 6\text{NH}_3$  (**19**).

Summenformel	$\text{H}_{99}\text{N}_{42}\text{Pr}_3$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1110,94
Kristallfarbe	grün
Kristallform	Block
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,21 \times 0,17 \times 0,08$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{3}c1$ (165)
$a$ / Å	12,5123(2)
$b$ / Å	12,5123(2)
$c$ / Å	24,5333(9)
$V$ / Å <sup>3</sup>	3326,29(16)
Z	3
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,664
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	3,300
$F(000)$	1710
Temperatur / K	100(2)
Wellenlänge / Å	0,71073
gemessener Bereich / $^\circ\theta$	2,51-32,03
	$-18 \leq h \leq 18$
	$-18 \leq k \leq 18$
	$-36 \leq l \leq 36$
gemessene Reflexe	82060
unabhängige Reflexe	3859
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0,049/0,013
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,035/0,071
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,039/0,072
GOF ( $F^2$ )	1,23
Daten/Restraints/Parameter	3859/0/158
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-0,41/1,50
Diffraktometer	Stoe IPDS2



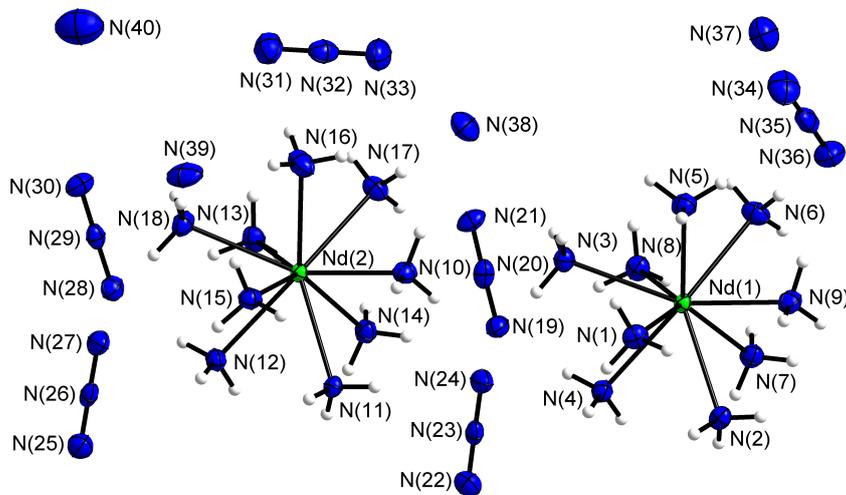
**Abbildung 5.18:** Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) des N(11) Atoms in  $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]_3(\text{N}_3)_9 \cdot 6\text{NH}_3$  (**19**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #8  $y, x, 1,5-z$ ; #13  $y, 1-x+y, 1-z$ ; #14  $x-y, x, 1-z$ .

### 5.3.1.3 Röntgenographische Untersuchung von Nonaamminneodym(III)-azid—Ammoniak (1/2) $[\text{Nd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_3$ (**20**)

Aus dem Schlenkrohr wurden am Präparationstisch unter Kühlung und Schutzgas mehrere verwachsene, violette Kristalle mit einem Spatel entnommen. Durch Zerdrücken wurde ein Fragment ausgewählt und röntgenographisch untersucht. Die erhaltenen Daten wurden mit Direkten Methoden in der Raumgruppe  $P2_1/c$  gelöst und nach  $F^2$  verfeinert. Es wurde ein Strukturmodell von Oktaamminneodym(III)-azid—Ammoniak (1/2) erhalten. Die Atompositionen der Nichtwasserstoffatome wurden aus Differenz-Fouriersynthesen erhalten und anisotrop verfeinert, die der Wasserstoffatome wurden mit einem Reitermodell berechnet und isotrop verfeinert. Für weitere kristallographischen Daten siehe Tabelle 5.17, die Atompositionen und Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 11.23 und 11.24.

Die Verbindung kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Alle Atome der asymmetrischen Einheit liegen auf der Wyckoffposition 4e. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 5.19 dargestellt.

Jedes der symmetrieunabhängigen Neodymatome ist von neun Amminliganden im Abstand zwischen 2,607(4) und 2,682(4) Å umgeben und bildet ein einfach überkapptes, quadratisches Antiprisma.

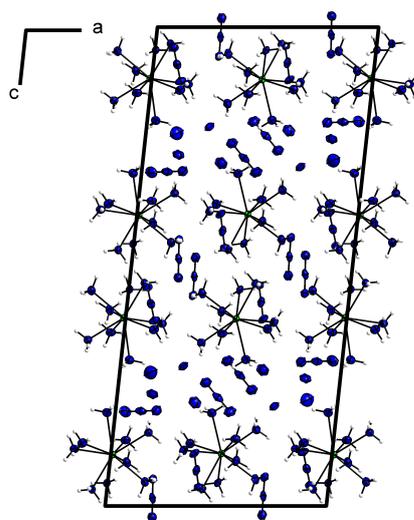


**Abbildung 5.19:** Zwei Formeleinheiten von  $[\text{Nd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_3$  (**20**). Schwingungselipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

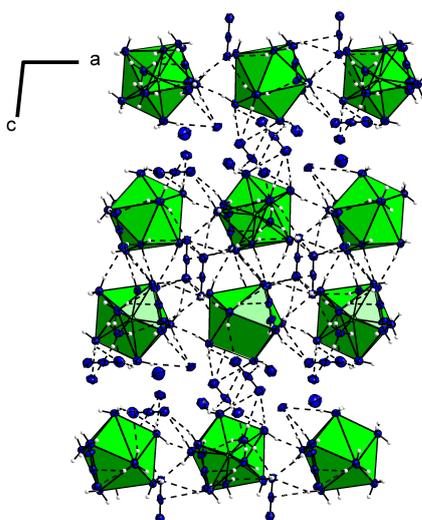
Im vorherigen Abschnitt 5.3.1.2 wurde die Struktur von  $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]_3(\text{N}_3)_9 \cdot 6\text{NH}_3$  (**19**) diskutiert. Vergleicht man die beobachteten Werte der  $Ln-N$ -Abstände, fällt auf, dass diese von Lanthan nach Neodym kleiner werden.

Als Gegenionen sind sechs  $\text{N}_3^-$ -Ionen zu finden. Die Abstände zwischen deren Stickstoffatomen liegen im Bereich von 1,164(6) und 1,189(6) Å. Alle Azidanionen weisen Winkel nahe  $180^\circ$  auf. Die beobachteten Atomabstände und ausgewählte Winkel finden sich in Tabelle 5.15.

Die räumliche Struktur ist von einer Vielzahl an Wasserstoffbrückenbindungen geprägt. Als Donoren dienen die Wasserstoffatome der Amminliganden. Die Stickstoffatome der Azidanionen und die freien Kristallammoniakmoleküle sind die Akzeptoren dieser Wechselwirkungen. Alle auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 5.16 aufgelistet.



**Abbildung 5.20:** Struktur von  $[\text{Nd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_3$  (**20**) entlang der  $b$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 5.21:** Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) in  $[\text{Nd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_3$  (**20**) entlang der  $b$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Nonaamminneodym(III)-Kationen sind als grüne Polyeder, die Wasserstoffatome mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 5.15:** Beobachtete Atomabstände und ausgewählte Winkel von  $[\text{Nd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_3$  (**20**).

Atomabstand / Å		Winkel / °	
Nd(1)—N(1)	2,629(4)	N(19)—N(20)—N(21)	178,9(5)
Nd(1)—N(2)	2,640(4)	N(22)—N(23)—N(24)	179,6(5)
Nd(1)—N(3)	2,682(4)	N(25)—N(26)—N(27)	179,5(5)
Nd(1)—N(4)	2,618(4)	N(28)—N(29)—N(30)	179,3(5)
Nd(1)—N(5)	2,607(4)	N(31)—N(32)—N(33)	180,0(7)
Nd(1)—N(6)	2,660(4)	N(34)—N(35)—N(36)	178,7(5)
Nd(1)—N(7)	2,644(4)		
Nd(1)—N(8)	2,647(4)		
Nd(1)—N(9)	2,649(4)		
Nd(2)—N(10)	2,635(4)		
Nd(2)—N(11)	2,634(4)		
Nd(2)—N(12)	2,624(4)		
Nd(2)—N(13)	2,638(4)		
Nd(2)—N(14)	2,636(4)		
Nd(2)—N(15)	2,631(4)		
Nd(2)—N(16)	2,645(5)		
Nd(2)—N(17)	2,642(4)		
Nd(2)—N(18)	2,675(4)		
N(19)—N(20)	1,172(6)		
N(20)—N(21)	1,179(6)		
N(22)—N(23)	1,181(6)		
N(23)—N(24)	1,189(6)		
N(25)—N(26)	1,183(6)		
N(26)—N(27)	1,188(6)		
N(28)—N(29)	1,182(6)		
N(29)—N(30)	1,171(6)		
N(31)—N(32)	1,173(6)		
N(32)—N(33)	1,178(6)		
N(34)—N(35)	1,164(6)		
N(35)—N(36)	1,184(6)		

**Tabelle 5.16:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Nd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_3$  (**20**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $2-x, 1-y, -z$ ; #2  $2-x, 0,5+y, 0,5-z$ ; #3  $x, 1+y, z$ ; #4  $1-x, 1-y, -z$ ; #5  $-1+x, 1+y, z$ ; #6  $1-x, 0,5+y, 0,5-z$ ; #7  $1-x, -0,5+y, 0,5-z$ ; #8  $2-x, -y, -z$ ; #9  $2-x, -0,5+y, 0,5-z$ .

$D\text{—H}\cdots A$	$d(D\text{—H})$ /Å	$d(\text{H}\cdots A)$ /Å	$d(D\text{—H}\cdots A)$ /Å	$\angle(D\text{—H}\cdots A)$ /°
N(1)—H(1A)···N(25)#1	0,91	2,44	3,153(6)	135,3
N(1)—H(1B)···N(31)#2	0,91	2,28	3,184(6)	174,6
N(1)—H(1C)···N(21)#3	0,91	2,26	3,156(6)	167,7
N(2)—H(2A)···N(19)#4	0,91	2,38	3,253(6)	161,8
N(2)—H(2B)···N(25)#1	0,91	2,25	3,123(6)	160,5
N(2)—H(2C)···N(26)#5	0,91	2,71	3,289(5)	122,1
N(2)—H(2C)···N(27)#5	0,91	2,54	3,249(5)	135,0
N(3)—H(3A)···N(21)	0,91	2,59	3,335(6)	139,6
N(3)—H(3A)···N(20)	0,91	2,70	3,251(5)	120,0
N(3)—H(3B)···N(31)#2	0,91	2,59	3,448(6)	157,0
N(3)—H(3C)···N(24)	0,91	2,37	3,228(6)	158,2
N(4)—H(4A)···N(23)	0,91	2,53	3,160(5)	126,5
N(4)—H(4A)···N(25)#1	0,91	2,69	3,515(6)	151,2
N(4)—H(4B)···N(19)#4	0,91	2,20	3,091(6)	164,9
N(4)—H(4C)···N(19)	0,91	2,34	3,230(5)	166,8
N(4)—H(4A)···N(24)	0,91	2,59	3,148(6)	120,0
N(5)—H(5B)···N(36)	0,91	2,39	3,254(6)	159,7
N(5)—H(5B)···N(35)	0,91	2,48	3,283(6)	147,2
N(5)—H(5C)···N(37)#6	0,91	2,40	3,197(6)	145,9
N(6)—H(6A)···N(30)#5	0,91	2,34	3,228(6)	165,7
N(6)—H(6B)···N(36)	0,91	2,43	3,336(6)	171,6
N(6)—H(6C)···N(34)#7	0,91	2,45	3,213(7)	141,6
N(7)—H(7A)···N(19)#4	0,91	2,27	3,161(6)	167,5
N(7)—H(7B)···N(27)#5	0,91	2,41	3,241(6)	151,4
N(7)—H(7C)···N(22)#4	0,91	2,53	3,284(6)	141,0
N(8)—H(8A)···N(22)#4	0,91	2,53	3,416(6)	164,5
N(8)—H(8B)···N(34)#7	0,91	2,33	3,140(7)	148,3
N(8)—H(8C)···N(20)	0,91	2,45	3,249(6)	146,9
N(8)—H(8C)···N(19)	0,91	2,31	3,217(6)	173,1
N(9)—H(9A)···N(21)#3	0,91	2,43	3,304(6)	160,3
N(9)—H(9B)···N(36)	0,91	2,36	3,266(6)	174,4
N(9)—H(9C)···N(27)#5	0,91	2,30	3,158(6)	158,3
N(10)—H(10A)···N(30)#3	0,91	2,50	3,362(6)	158,5
N(10)—H(10B)···N(38)	0,91	2,47	3,364(6)	169,5
N(10)—H(10C)···N(24)	0,91	2,26	3,143(6)	162,0
N(11)—H(11A)···N(23)	0,91	2,71	3,346(5)	128,2
N(11)—H(11A)···N(24)	0,91	2,45	3,216(5)	142,1
N(11)—H(11B)···N(28)#8	0,91	2,38	3,272(6)	166,0
N(11)—H(11C)···N(22)#1	0,91	2,26	3,105(5)	153,5
N(12)—H(12A)···N(22)#1	0,91	2,71	3,525(6)	149,7
N(12)—H(12A)···N(26)	0,91	2,50	3,143(5)	128,3

5 Azidverbindungen der Lanthanoide in flüssigem Ammoniak

$D-H \cdots A$	$d(D-H)$ / Å	$d(H \cdots A)$ / Å	$d(D-H \cdots A)$ / Å	$\angle(D-H \cdots A)$ / °
N(12)—H(12A)··· N(27)	0,91	2,56	3,134(5)	121,9
N(12)—H(12B)··· N(12)#8	0,91	2,90	3,400(8)	116,1
N(12)—H(12B)··· N(28)#8	0,91	2,25	3,137(6)	165,5
N(12)—H(12C)··· N(28)	0,91	2,38	3,274(6)	168,9
N(13)—H(13A)··· N(28)	0,91	2,26	3,163(6)	175,2
N(13)—H(13A)··· N(29)	0,91	2,52	3,335(5)	148,7
N(13)—H(13B)··· N(25)#8	0,91	2,50	3,397(6)	170,2
N(13)—H(13C)··· N(32)#9	0,91	2,70	3,606(6)	173,9
N(13)—H(13C)··· N(33)#9	0,91	2,42	3,255(7)	152,9
N(14)—H(14A)··· N(23)	0,91	2,75	3,454(5)	135,4
N(14)—H(14A)··· N(24)	0,91	2,43	3,254(6)	150,1
N(14)—H(14B)··· N(20)	0,91	2,76	3,258(6)	115,5
N(14)—H(14B)··· N(25)#8	0,91	2,48	3,262(6)	144,6
N(14)—H(14C)··· N(28)#8	0,91	2,25	3,147(6)	169,0
N(15)—H(15A)··· N(22)#1	0,91	2,53	3,170(6)	127,6
N(15)—H(15B)··· N(39)	0,91	2,28	3,188(6)	172,1
N(15)—H(15C)··· N(30)#3	0,91	2,24	3,148(5)	173,8
N(16)—H(16A)··· N(39)	0,91	2,45	3,346(6)	169,0
N(16)—H(16B)··· N(33)#9	0,91	2,47	3,312(6)	153,3
N(16)—H(16C)··· N(38)	0,91	2,71	3,540(6)	151,6
N(17)—H(17A)··· N(33)#9	0,91	2,59	3,394(6)	148,2
N(17)—H(17B)··· N(21)	0,91	2,25	3,121(6)	160,9
N(17)—H(17C)··· N(38)	0,91	2,33	3,238(6)	177,7
N(18)—H(18A)··· N(27)	0,91	2,41	3,248(6)	152,4
N(18)—H(18B)··· N(30)	0,91	2,65	3,325(5)	131,9
N(18)—H(18B)··· N(29)	0,91	2,70	3,203(5)	115,6
N(18)—H(18C)··· N(39)	0,91	2,49	3,381(6)	165,1

**Tabelle 5.17:** Kristallographische Daten der Verbindung  $[\text{Nd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_3$  (**20**).

Summenformel	$\text{H}_{66}\text{N}_{40}\text{Nd}_2$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	915,40
Kristallfarbe	violett
Kristallform	Block
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,24 \times 0,16 \times 0,15$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)
$a$ / $\text{Å}$	13,669(3)
$b$ / $\text{Å}$	9,272(3)
$c$ / $\text{Å}$	30,003(6)
$\beta$ / $^\circ$	96,19(3)
$V$ / $\text{Å}^3$	3780,3(13)
Z	4
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,608
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	2,775
$F(000)$	1864
Temperatur / K	100(2)
Wellenlänge / $\text{Å}$	0,71073
gemessener Bereich / $^\circ\theta$	2,59-26,78
	$-17 \leq h \leq 17$
	$-11 \leq k \leq 11$
	$-37 \leq l \leq 37$
gemessene Reflexe	16627
unabhängige Reflexe	5594
$R_{\text{int}}/R_\sigma$	0,040/0,024
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,031/0,113
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,036/0,117
GOF ( $F^2$ )	1,23
Daten/Restraints/Parameter	3859/0/158
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-0,56/0,73
Diffraktometer	Stoe IPDS2T

### 5.3.1.4 Röntgenographische Untersuchung von Nonaammingadolinium(III)-azid—Ammoniak (1/4) [Gd(NH<sub>3</sub>)<sub>9</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4NH<sub>3</sub> (**23**)

Die Einkristallstrukturanalyse eines farblosen Kristalls der Reaktion von Gadolinium und Silberazid ergab nach Strukturlösung mittels Direkter Methoden in der polaren Raumgruppe  $P2_12_12_1$  und Verfeinerung nach  $F^2$  ein Nonaammingadolinium(III)-azid mit vier Molekülen Kristallammoniak, [Gd(NH<sub>3</sub>)<sub>9</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4NH<sub>3</sub> (**23**). Die Atompositionen wurden aus Differenz-Fouriersynthesen erhalten. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop verfeinert. Für weitere kristallographischen Daten siehe Tabelle 5.20, die Atompositionen und Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 11.25 und 11.26.

Die Verbindung kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Alle Atome der asymmetrischen Einheit liegen auf der Wyckoffposition  $4a$ . Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 5.22 dargestellt. In der Verbindung **23** sind die neun Amminliganden im Abstand von 2,554(3) bis 2,668(3) Å um das Gadoliniumatom Gd(1) koordiniert und bilden so ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma. Die Abstände zwischen dem Gadoliniumatom und den Stickstoffatomen ist dabei kleiner als bei den vorherigen Nonaamminkomplexe der Lanthanoide.

Als Gegenionen zu dem dreifach positiv geladenen Nonaammingadolinium(III)-Kation finden sich drei Azidanionen ohne direkte Metall-Stickstoff-Bindung. Deren N—N-Abstände betragen zwischen 1,168(4) und 1,177(4) Å weisen N—N—N-Winkel von 178,4(4) bis 179,3(4)° auf. Die Struktur wird von vier Molekülen Kristallammoniak vervollständigt.

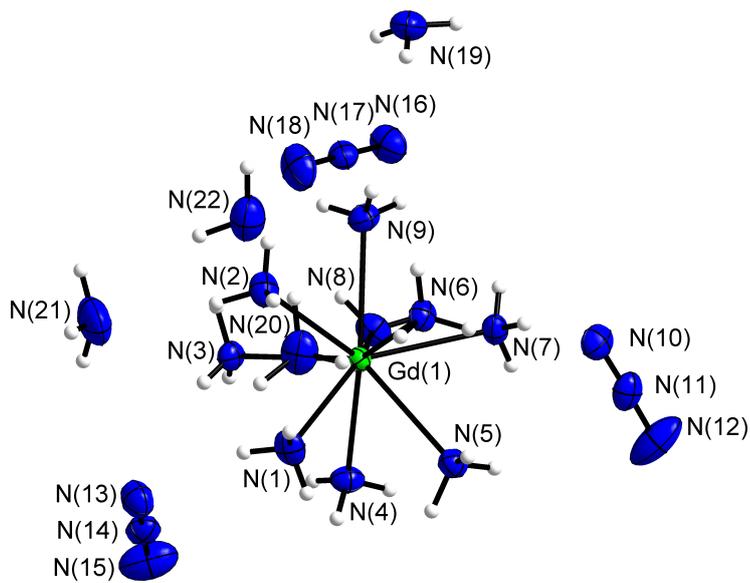
Die Elementarzelle von [Gd(NH<sub>3</sub>)<sub>9</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4NH<sub>3</sub> (**23**) entlang der  $a$ -Achse ist in Abbildung 5.23 dargestellt. Die in Verbindung **23** auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 5.19 aufgelistet. Die Wasserstoffbrückenbindungen werden dabei nur zwischen N—H···N Atomen einer asymmetrischen Einheit ausgebildet.

**Tabelle 5.18:** Beobachtete Atomabstände und ausgewählte Winkel von  $[\text{Gd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 4\text{NH}_3$  (**23**).

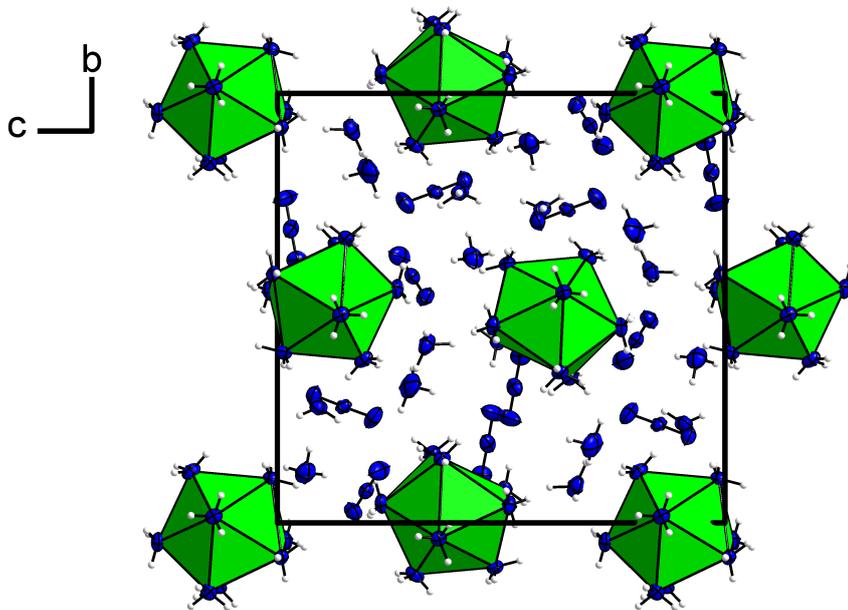
Atomabstand / Å		Winkel /°	
Gd(1)—N(1)	2,563(3)	N(1)—Gd(1)—N(2)	67,77(10)
Gd(1)—N(2)	2,618(3)	N(1)—Gd(1)—N(3)	80,39(9)
Gd(1)—N(3)	2,560(2)	N(1)—Gd(1)—N(4)	74,96(10)
Gd(1)—N(4)	2,554(3)	N(1)—Gd(1)—N(5)	70,14(9)
Gd(1)—N(5)	2,668(3)	N(1)—Gd(1)—N(6)	83,64(9)
Gd(1)—N(6)	2,562(2)	N(1)—Gd(1)—N(7)	73,68(9)
Gd(1)—N(7)	2,555(3)	N(1)—Gd(1)—N(8)	139,52(10)
Gd(1)—N(8)	2,642(3)	N(1)—Gd(1)—N(9)	136,84(9)
Gd(1)—N(9)	2,579(3)	N(10)—N(11)—N(12)	178,4(4)
N(10)—N(11)	1,174(4)	N(13)—N(14)—N(15)	179,3(4)
N(11)—N(12)	1,171(5)	N(16)—N(17)—N(18)	178,8(4)
N(13)—N(14)	1,177(4)		
N(14)—N(15)	1,172(5)		
N(16)—N(17)	1,172(4)		
N(17)—N(18)	1,168(4)		

**Tabelle 5.19:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Gd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 4\text{NH}_3$  (**23**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor.

$D\text{—H}\cdots A$	$d(D\text{—H})$ / Å	$d(\text{H}\cdots A)$ / Å	$d(D\text{—H}\cdots A)$ / Å	$\angle(D\text{—H}\cdots A)$ /°
N(1)—H(1B) $\cdots$ N(13)	0,85(6)	2,36(6)	3,161(4)	158(6)
N(2)—H(2A) $\cdots$ N(20)	0,91(8)	2,43(8)	3,326(4)	170(7)
N(2)—H(2B) $\cdots$ N(21)	0,90(7)	2,21(7)	3,099(5)	172(6)
N(2)—H(2C) $\cdots$ N(9)	0,85(6)	2,55(6)	2,947(4)	110(5)
N(3)—H(3B) $\cdots$ N(13)	0,77(4)	2,63(4)	3,374(4)	164(4)
N(6)—H(6A) $\cdots$ N(10)	0,86(6)	2,34(6)	3,170(4)	164(6)
N(6)—H(6B) $\cdots$ N(16)	0,85(5)	2,33(5)	3,172(4)	171(4)
N(6)—H(6B) $\cdots$ N(17)	0,85(5)	2,66(5)	3,434(4)	152(4)
N(6)—H(6C) $\cdots$ N(20)	0,84(5)	2,55(5)	3,338(4)	156(5)
N(7)—H(7B) $\cdots$ N(10)	0,86(6)	2,27(6)	3,110(4)	165(5)
N(7)—H(7B) $\cdots$ N(11)	0,86(6)	2,55(6)	3,267(4)	141(5)
N(8)—H(8C) $\cdots$ N(22)	0,87(6)	2,43(6)	3,294(5)	173(5)
N(9)—H(9C) $\cdots$ N(16)	0,93(7)	2,35(7)	3,267(4)	170(6)
N(19)—H(19C) $\cdots$ N(16)	0,79(6)	2,37(6)	3,163(5)	175(6)
N(20)—H(20C) $\cdots$ N(18)	0,98(10)	2,41(9)	3,360(6)	162(7)



**Abbildung 5.22:** Formeleinheit von  $[\text{Gd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 4\text{NH}_3$ . Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 5.23:** Struktur von  $[\text{Gd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 4\text{NH}_3$  entlang der  $a$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Nonaammingadolinium(III)-Kationen sind als grüne Polyeder, die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 5.20:** Kristallographische Daten der Verbindung  $[\text{Gd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 4\text{NH}_3$  (**23**).

Summenformel	$\text{GdH}_{39}\text{N}_{22}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	504,78
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Plättchen
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,28 \times 0,22 \times 0,06$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	$P2_12_12_1$ (19)
$a$ / Å	8,5040(2)
$b$ / Å	15,8551(6)
$c$ / Å	16,3959(4)
$V$ / Å <sup>3</sup>	2210,65(11)
Z	4
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,517
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	3,032
$F(000)$	1028
Temperatur / K	100(2)
Wellenlänge / Å	0,71073
gemessener Bereich / $^\circ\theta$	2,70-34,85
	$-11 \leq h \leq 13$
	$-25 \leq k \leq 25$
	$-26 \leq l \leq 26$
gemessene Reflexe	32842
unabhängige Reflexe	9594
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0,050/0,032
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,022/0,052
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,023/0,052
GOF ( $F^2$ )	1,11
Daten/Restraints/Parameter	9594/0/364
Flack-Parameter	-0,015(5)
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-2,10/0,96
Diffraktometer	Stoe IPDS2T

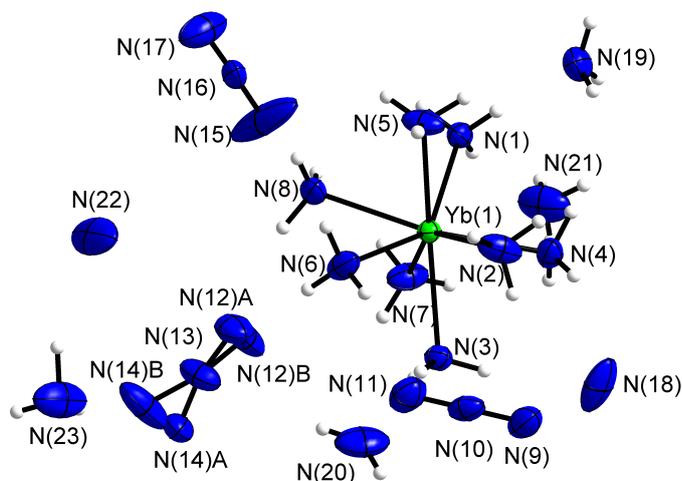
### 5.3.1.5 Röntgenographische Untersuchung von Oktaamminytterbium(III)-azid—Ammoniak (1/6) $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (29)

Es wurde ein farbloser Kristall mit den Abmessungen  $0,21 \times 0,16 \times 0,08$  aus der Reaktion von Silberazid mit metallischem Ytterbium untersucht. Die Struktur wurde mittels Direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  gelöst und gegen  $F^2$  verfeinert. Als Zusammensetzung wurde  $\text{H}_{42}\text{N}_{23}\text{Yb}$  erhalten. Die Nichtwasserstoffatome wurden aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt und anisotrop verfeinert.

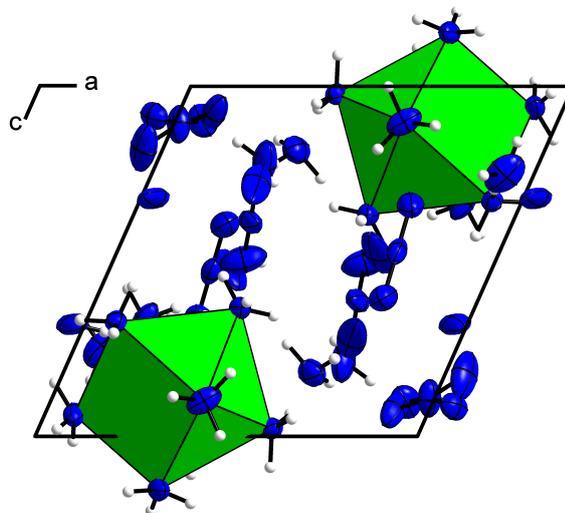
Alle Atome liegen auf der Wyckoffposition  $2a$ . Das Ytterbium(III)-Kation ist von acht Amminliganden in Abständen zwischen 2,441(4) und 2,471(5) Å umgeben. Deren Wasserstoffatompositionen wurden durch ein Reitermodell bestimmt und isotrop verfeinert. Für Abstände zwischen  $\text{Yb}^{3+}$  und Amminliganden werden in der Literatur Werte zwischen 2,446(2) und 2,504(2) Å berichtet.<sup>[177]</sup>

Vervollständigt wird die asymmetrische Einheit von drei Azidionen. Bei einem dieser Anionen weisen die terminalen Stickstoffatome eine Fehlordnung auf und wurden deshalb auf jeweils zwei Positionen mit einem Verhältnis von 42(5):58(5) gesetzt. Die Atomabstände und Winkel der  $\text{N}_3^-$ -Ionen liegen zwischen 1,13(2) und 1,252(18) Å sowie 165,0(17) und 179,4(7)°. Die durchaus größere Abweichung von den zu erwartenden Atomabständen und Winkeln ist vermutlich auf die Fehlordnung zurück zu führen. Details zu Abständen und weitere Winkel der Atome in Verbindung **29** können in Tabelle 5.21 gefunden werden.

Zusätzlich konnten insgesamt sechs Moleküle Kristallammoniak in der Struktur lokalisiert werden, die Positionen der Wasserstoffatome konnten nur bei N(19)-N(21) und N(23) aus der Differenz-Fourierkarte bestimmt und isotrop verfeinert werden. Die auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 5.22 aufgelistet.



**Abbildung 5.24:** Formeleinheit von  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$  (**29**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 5.25:** Struktur von  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$  (**29**) entlang der  $b$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Oktaamminytterbium(III)-Kationen sind als grüne Polyeder, die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 5.21:** Beobachtete Atomabstände und ausgewählte Winkel von  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$  (**29**).

Atomabstand / Å		Winkel /°	
Yb(1)—N(1)	2,441(4)	N(1)—Yb(1)—N(2)	118,0(2)
Yb(1)—N(2)	2,471(5)	N(1)—Yb(1)—N(3)	141,38(18)
Yb(1)—N(3)	2,453(4)	N(1)—Yb(1)—N(4)	73,65(14)
Yb(1)—N(4)	2,459(4)	N(1)—Yb(1)—N(5)	71,0(2)
Yb(1)—N(5)	2,447(4)	N(1)—Yb(1)—N(6)	141,76(15)
Yb(1)—N(6)	2,463(5)	N(1)—Yb(1)—N(7)	75,6(2)
Yb(1)—N(7)	2,468(5)	N(1)—Yb(1)—N(8)	78,67(15)
Yb(1)—N(8)	2,446(4)	N(9)—N(10)—N(11)	179,4(7)
N(9)—N(10)	1,180(8)	N(12A)—N(13)—N(14A)	165,0(17)
N(10)—N(11)	1,176(8)	N(12B)—N(13)—N(14B)	167,9(16)
N(12A)—N(13)	1,19(2)	N(15)—N(16)—N(17)	179,3(11)
N(12B)—N(13)	1,13(2)		
N(13)—N(14A)	1,252(18)		
N(13)—N(14B)	1,169(13)		
N(15)—N(16)	1,151(9)		
N(16)—N(17)	1,151(10)		

**Tabelle 5.22:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$  (**29**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1+x, y, 1+z$ ; #2  $x, y, -1+z$ ; #3  $-x, -0,5+y, 2-z$ ; #4  $1+x, y, z$ ; #5  $1-x, -0,5+y, 2-z$ ; #6  $-x, 0,5+y, 1-z$ ; #7  $-x, 0,5+y, 3-z$ .

$D\text{---}H\cdots A$	$d(D\text{---}H)$ / Å	$d(H\cdots A)$ / Å	$d(D\text{---}H\cdots A)$ / Å	$\angle(D\text{---}H\cdots A)$ / °
N(1)—H(1A)···N(9)#1	0,91	2,34	3,203(7)	158,4
N(1)—H(1B)···N(21)	0,91	2,35	3,199(10)	155,9
N(1)—H(1C)···N(19)	0,91	2,27	3,160(9)	164,4
N(2)—H(2A)···N(16)#2	0,91	2,65	3,488(8)	153,6
N(2)—H(2A)···N(17)#2	0,91	2,28	3,179(12)	169,5
N(2)—H(2B)···N(18)	0,91	2,68	3,371(11)	133,8
N(2)—H(2C)···N(14A)	0,91	2,00	2,902(16)	172,9
N(2)—H(2C)···N(14B)	0,91	2,40	3,286(16)	163,9
N(3)—H(3A)···N(18)	0,91	2,38	3,202(8)	149,9
N(3)—H(3B)···N(20)	0,91	2,28	3,183(9)	171,0
N(3)—H(3C)···N(11)	0,91	2,43	3,311(8)	164,1
N(4)—H(4A)···N(11)#4	0,91	2,63	3,457(8)	151,4
N(4)—H(4B)···N(22)#2	0,91	2,36	3,226(12)	158,1
N(4)—H(4C)···N(18)	0,91	2,44	3,247(7)	147,6
N(5)—H(5A)···N(19)	0,91	2,44	3,313(8)	160,7
N(5)—H(5B)···N(14A)#3	0,91	2,43	3,301(18)	161,5
N(5)—H(5B)···N(14B)#3	0,91	2,26	3,157(13)	167,4
N(5)—H(5C)···N(9)#1	0,91	2,55	3,328(9)	144,6
N(5)—H(5C)···N(15)	0,91	2,53	3,093(13)	120,4
N(6)—H(6A)···N(11)	0,91	2,36	3,234(7)	161,2
N(6)—H(6B)···N(12A)	0,91	2,24	3,12(3)	161,4
N(6)—H(6B)···N(12B)	0,91	2,49	3,33(2)	152,7
N(6)—H(6C)···N(15)	0,91	2,41	3,198(8)	145,1
N(6)—H(6C)···N(14B)#3	0,91	2,56	3,132(14)	121,0
N(7)—H(7A)···N(23)#4	0,91	2,50	3,402(9)	169,2
N(7)—H(7B)···N(20)	0,91	2,44	3,314(9)	161,6
N(7)—H(7C)···N(21)	0,91	2,65	3,383(11)	137,6
N(8)—H(8A)···N(15)	0,91	2,23	3,072(12)	153,2
N(8)—H(8B)···N(12A)	0,91	2,23	3,11(2)	161,5
N(8)—H(8B)···N(12B)	0,91	2,24	3,10(2)	159,1
N(8)—H(8C)···N(23)#4	0,91	2,31	3,209(10)	171,8
N(19)—H(19A)···N(13)#5	0,84(16)	2,57(16)	3,320(8)	150(14)
N(19)—H(19A)···N(12B)#5	0,84(16)	2,41(16)	3,25(3)	175(14)
N(19)—H(19B)···N(17)#2	1,02(12)	2,19(12)	3,136(10)	155(10)
N(19)—H(19C)···N(11)#4	0,95(15)	2,41(16)	3,309(9)	159(13)
N(20)—H(20B)···N(9)#6	0,86(9)	2,45(9)	3,288(11)	163(8)
N(20)—H(20C)···N(13)	0,96(15)	2,73(15)	3,628(12)	155(11)
N(20)—H(20C)···N(12B)	0,96(15)	2,62(15)	3,35(4)	132(11)
N(20)—H(20C)···N(14A)	0,96(15)	2,71(15)	3,66(2)	169(12)
N(21)—H(21A)···N(13)#4	0,78(13)	2,58(14)	3,260(13)	147(13)
N(21)—H(21A)···N(12A)#4	0,78(13)	2,53(13)	3,25(3)	153(13)
N(21)—H(21A)···N(12B)#4	0,78(13)	2,59(13)	3,35(2)	163(13)
N(23)—H(23C)···N(17)#7	0,89(15)	2,27(15)	3,159(12)	176(13)

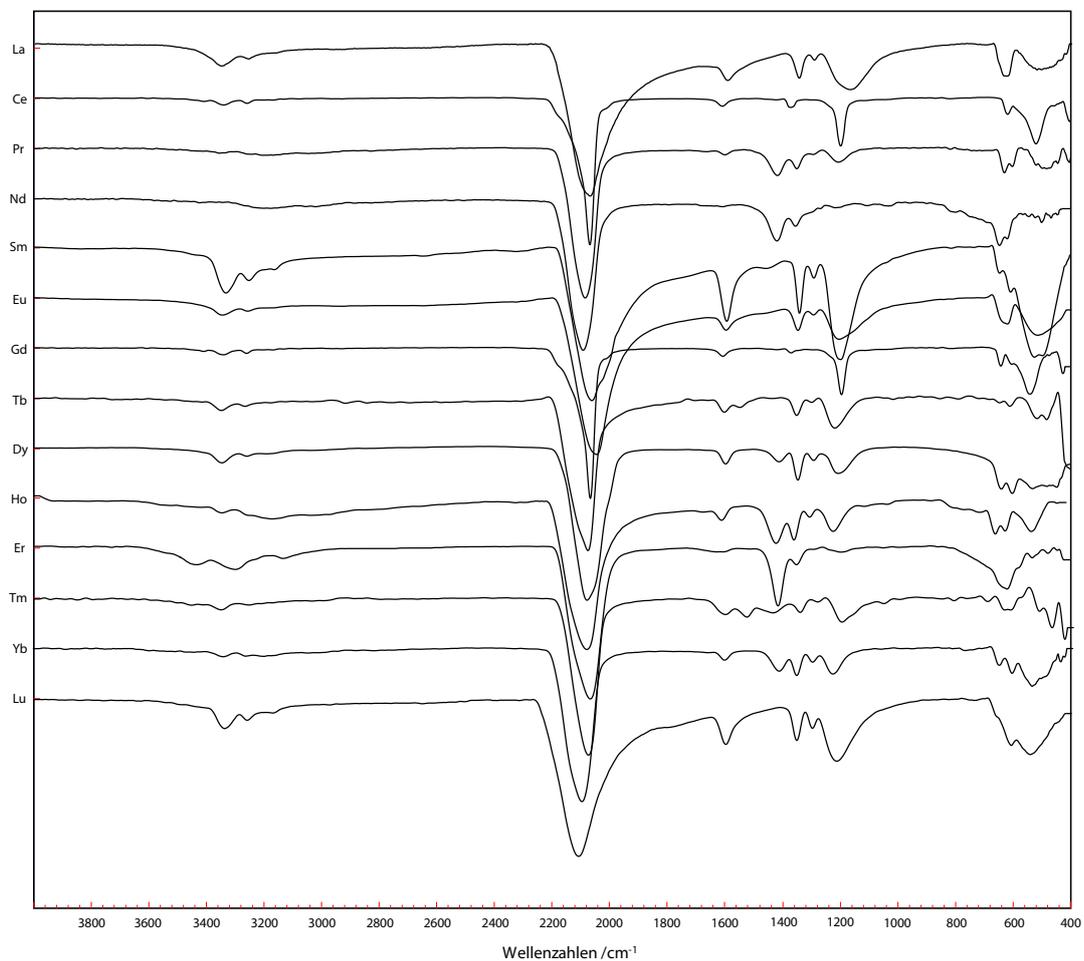
**Tabelle 5.23:** Kristallographische Daten der Verbindung  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$  (**29**).

Summenformel	$\text{H}_{42}\text{N}_{23}\text{Yb}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	537,60
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Block
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,21 \times 0,16 \times 0,08$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1$ (4)
$a$ / $\text{Å}$	8,9112(5)
$b$ / $\text{Å}$	15,8991(8)
$c$ / $\text{Å}$	8,9743(6)
$\beta$ / $^\circ$	113,836(5)
$V$ / $\text{Å}^3$	1163,03(12)
Z	2
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,535
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	4,054
$F(000)$	546
Temperatur / K	100(2)
Wellenlänge / $\text{Å}$	0,71073
gemessener Bereich / $^\circ\theta$	2,56-34,91
	$-14 \leq h \leq 14$
	$-23 \leq k \leq 25$
	$-14 \leq l \leq 14$
gemessene Reflexe	32824
unabhängige Reflexe	9723
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0,070/0,046
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,031/0,078
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,034/0,079
GOF ( $F^2$ )	1,10
Daten/Restraints/Parameter	9723/1/306
Flack-Parameter	-0,011(8)
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-2,27/2,23
Diffraktometer	Stoe IPDS2

### 5.3.1.6 Zersetzung der Amminverbindungen der Seltenerdmetallazide durch Erwärmen auf Zimmertemperatur

Erwärmt man die Reaktionsgefäße mit den in flüssigem Ammoniak gelösten Seltenerdmetallaziden (und evtl. vorhandenen Kristallen) langsam auf Zimmertemperatur, erhält man je nach gewähltem Seltenerdmetall farbige oder farblose Pulver. Die Pulver wurden im Handschuhkasten unter Luftausschluss in Markröhrchen gegeben und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Alle untersuchten Proben wurden als amorphe Pulver erhalten und zeigten demzufolge in den entsprechenden Diffraktogrammen keine Reflexe. Eine strukturelle Charakterisierung aus den Daten ist somit nicht möglich. Dagegen konnten die Infrarotspektren der zimmertemperaturstabilen Verbindungen zur weiteren Aufklärung beitragen. Diese sind in Abbildung 5.26 dargestellt und zeigen bei allen untersuchten Verbindungen ähnliche Banden. Die intensivsten Banden zeigen sich bei allen Verbindungen zwischen  $2092$  und  $2035\text{ cm}^{-1}$ . Diese können der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$  des Azidanions zugeordnet werden können.<sup>[178,181,182]</sup> Bei ca.  $1340\text{ cm}^{-1}$  sind die Banden der symmetrischen Streckschwingung der  $\text{N}^{3-}$ -Ionen zu beobachten. Die Oberschwingung des Azidanions wäre im Bereich um  $3300\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten, geht aber durch die Banden der  $\nu_{\text{as}}$ -Valenzschwingung des Ammoniaks unter. Ferner sind bei allen Spektren um  $1600\text{ cm}^{-1}$  die Banden der H—N—H Deformationsschwingungen von  $\text{NH}_3$  sowie um  $1200\text{ cm}^{-1}$  die Banden der  $\text{NH}_3$ -Schaukelschwingungen zu beobachten.<sup>[178,181,182]</sup> Die Deformationsschwingungen  $\delta$ ,  $\gamma$  von  $\text{N}_3^-$  sind in Bereichen um  $640\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Bei noch kleineren Wellenzahlen können in einigen Spektren zudem noch Banden der  $\delta$ -Schwingung der  $\text{Ln—N}$ -Bindung beobachtet werden. Daraus lässt sich zumindest schließen, dass es sich bei den zimmertemperaturstabilen Produkten von **17** bis **30** um Azidverbindungen handelt. Diese enthalten - wie auch immer - gebundenes Ammoniak. Die genauen Zuordnung der in den Infrarotspektren beobachteten Banden sind in Tabelle 5.24 aufgelistet.

Trotz des in den Rückständen vorhandenen Ammoniaks empfiehlt es sich bei allen Arbeiten aufgrund ihrer Explosionsgefahr die in Kapitel 2 beschriebenen Sicherheitsvorkehrungen zu befolgen und Schutzausrüstung zu tragen. Anders als die Lösungen der Azidverbindungen, welche sich als absolut unempfindlich gegenüber Reibung und Stoß herausstellten, können die trockenen Rückstände dieser Lösungen bereits durch den vergleichsweise leichten Druck des Wasserstrahls aus einem Wasserhahn zur Explosion gebracht werden.



**Abbildung 5.26:** Infrarotspektren der zimmertemperaturstabilen Seltenerdmetallazide, von oben nach unten nach steigender Ordnungszahl angeordnet. Messungen auf einem Ge-Kristall im ATR-Verfahren von 400 bis 4000 cm<sup>-1</sup> mit 4 cm<sup>-1</sup> Auflösung und 64 Aufnahmen.

**Tabelle 5.24:** Beobachtete Schwingungen in den Infrarotspektren der Rückstände von Seltenerdmetallazidverbindungen.

<i>Ln</i>	$\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}} \text{NH}_3$ / $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}} \text{N}_3^-$ / $\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{as}}, \delta_{\text{s}} \text{HNH}$ / $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{s}} \text{N}_3^-$ / $\text{cm}^{-1}$	$\delta, \gamma \text{N}_3^-$ / $\text{cm}^{-1}$	$\delta \text{Ln-N}$ / $\text{cm}^{-1}$
La	3364, 3263, 3183	2043	1584, 1204	1344	645	450 (br)
Ce	3376, 3251, 3175	2035	1599, 1216	1366	637	461
Pr	3378, 3348, 3161	2047	1593, 1209	1343	647, 609	468 (br)
Nd	3244, 3207, 3098	2056	1614, 1194	1357	680, 661	482, 438
Sm	3377, 3252, 3182	2063	1618, 1217	1349	627	487 (br)
Eu	3382, 3249, 3184	2047	1603, 1215	1337	630	475 (br)
Gd	3407, 3302, 3209	2042	1601, 1204	1349	645, 623	439
Tb	3382, 3259, 3123	2058	1595, 1223	1340	651, 623	443
Dy	3373, 3252, 3133	2069	1619, 1220	1351	658, 624	446 (br)
Ho	3395, 3272, 3185	2067	1603, 1217	1344	668, 629	486
Er	3364, 3212, 3087	2057	1591, 1211	1338	647, 628	449, 414
Tm	3393, 3274, 3171	2064	1612, 1210	1348	652, 621	461, 423
Yb	3390, 3274, 3187	2084	1600, 1207	1362	653, 630	427
Lu	3374, 3244, 3140	2092	1603, 1201	1367	631	443

### 5.3.2 Seltenerdmetall(III)-azide aus flüssigem Ammoniak in Bombenrohren (31-49)

#### 5.3.2.1 Synthese

In ein Bombenrohr wurden 45,0 mg (0,3 mmol) Silberazid und 0,1 mmol des entsprechenden Seltenerdmetalls gegeben. Anschließend wurde 0,3 mL flüssiges Ammoniak aufkonzentriert und das Bombenrohr abgeschmolzen. Die Lagerung erfolgte bei Raumtemperatur, was einem Dampfdruck von ungefähr 8,5 bar  $\text{NH}_3$  entspricht. Unter diesen Bedingungen läuft die Redoxreaktion innerhalb weniger Stunden vollständig ab, Einkristalle bildeten sich schon nach nur vier bis zehn Tagen Kristallisationszeit auf dem abgeschiedenen elementaren Silber (siehe Abbildung 5.27).

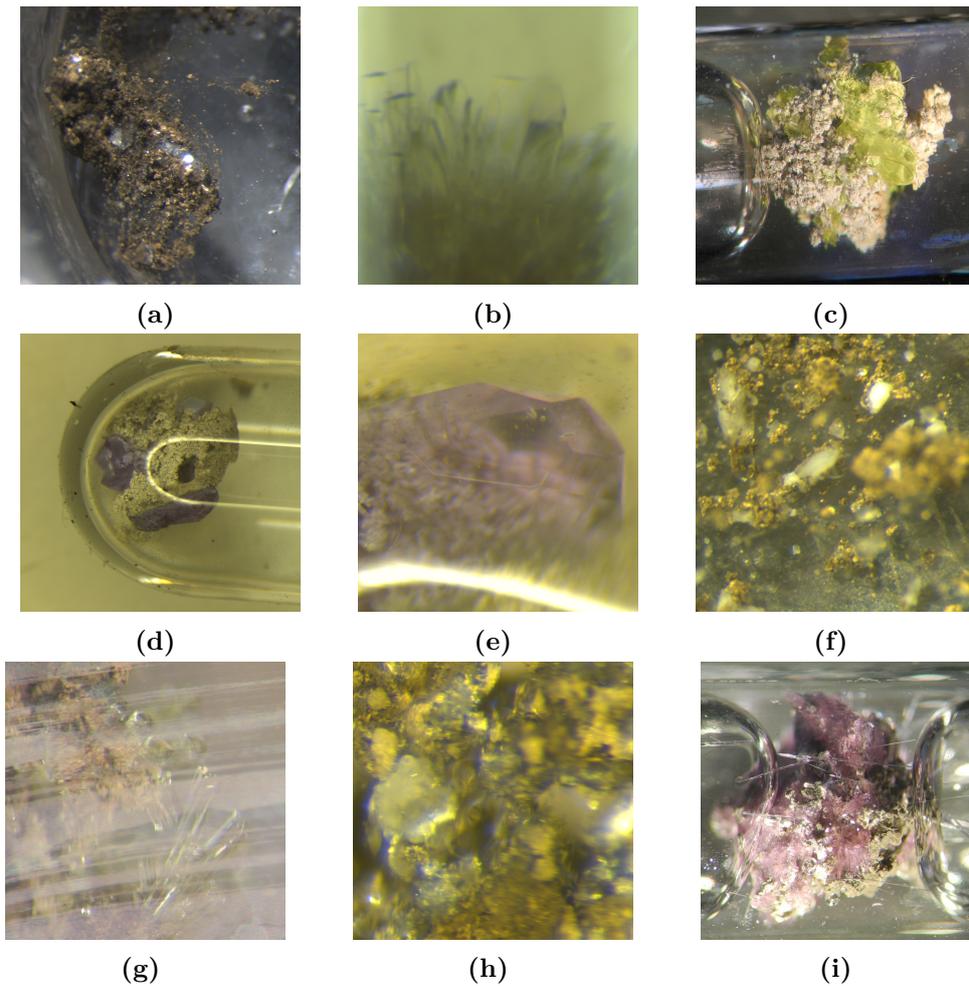
Die Einkristalle konnten jedoch nur erhalten werden, wenn das  $\text{AgN}_3$  nach der Synthese nicht über Nacht am Feinvakuum getrocknet wurde, sondern nach dem Waschen für wenige Minuten auf der Nutsche belassen wurde. Außerdem wurden in Schlenkrohren der Verbindungen **24** und **25** ebenfalls Einkristalle von  $[\text{Ln}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot x\text{NH}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$ ;  $x = 1,25\text{-}1,5$ ) gefunden, wenn aus den Schlenkrohren im Argongegenstrom mit einem Spatel Kristalle entnommen und das Schlenkrohr für einige Wochen erneut bei  $-36^\circ\text{C}$  gelagert wurden. Vermutlich wurde durch das Entnehmen der Kristalle Wasser in die Schlenkrohre eingebracht und so ähnliche Bedingungen wie bei den Ansätzen im Bombenrohr geschaffen.

Ein ähnliches Verhalten wurde bereits beim Berylliumchlorid in flüssigem Ammoniak beobachtet. Sind in einem Ansatz von  $\text{BeCl}_2$  in flüssigem Ammoniak Spuren von Wasser vorhanden, lassen sich durch NMR-Spektroskopie neben den Signalen für das  $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Kation auch die Signale der über Hydroxidoliganden verbrückten Spezies  $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  sowie  $[\text{Be}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  zuordnen.<sup>[33,183]</sup>

In flüssigem Ammoniak ist Wasser mit  $\text{p}K_s$ -Werten von 16,0 oder 18,9 eine schwache Säure, bei der das aus Gleichgewichtsreaktionen entstehende  $\text{NH}_4\text{OH}$  nur wenig dissoziiert vorliegt.<sup>[184,185]</sup> Die Bildung der Kationen in den Azidverbindungen der Lanthanoide,  $[\text{Ln}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_{6-x}(\mu\text{-N}_3)_x(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ;  $x = 0\text{-}1$ ) sowie  $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18}](\text{N}_3)_5 \cdot 2\text{NH}_3$ , kann durch einen nukleophilen Angriff auf den Amminkomplex eines Lanthanoid(III)-Ions mit eventuell nachfolgender Deprotonierung des  $\text{OH}^-$ -Ions angesehen werden.

Nicht erklärt werden kann dadurch die Bildung der, über Amidoliganden verbrückten, zweikernigen Amminkomplexe des Lanthanoidazide. Bei Erhöhung der  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration durch Anwesenheit von Wasser ist eine Bildung und ein Ausfallen von Amid-

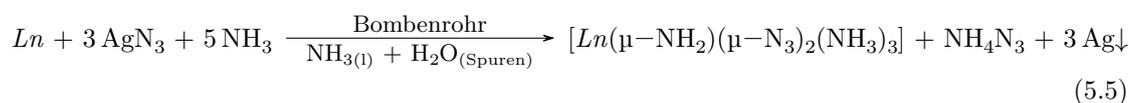
verbindungen nicht zu erwarten. Diese amidhaltigen Kationen konnten bisher nur bei Uran(IV)-halogeniden erhalten werden, wenn Ammonobasen wie z.B. Alkalimetallamide zugegeben wurden.<sup>[33,186]</sup>



**Abbildung 5.27:** Kristalle, aufgewachsen auf elementarem Silber, von (a)  $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$  (**31**) auf dem gekühlten Präparationsstisch bei 30-facher Vergrößerung und (b)  $[\text{Ce}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$  (**32**) im noch geschlossenen Bombenrohr. (c) zeigt Kristalle von  $[\text{Pr}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$  (**33**) gewachsen auf elementarem Silber im noch geschlossenen Bombenrohr, (d) Kristalle von  $[\text{Nd}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$  (**34**) gewachsen auf elementarem Silber im noch geschlossenen Bombenrohr, (e) Kristall von Verbindung **34** im geschlossenen Bombenrohr, (f) Kristalle von  $[\text{Sm}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot \text{NH}_3$  (**35**) zwischen elementarem Silber auf dem Präparationstisch, (g) Kristalle von  $[\text{Ho}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$  (**40**) gewachsen auf elementarem Silber im noch geschlossenen Bombenrohr, (h) Kristalle von  $[\text{Tm}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$  (**42**) gewachsen auf elementarem Silber im noch geschlossenen Bombenrohr und (i) Kristalle von  $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18}](\text{N}_3)_5 \cdot 2\text{NH}_3$  (**49**) (rosa) und  $[\text{Nd}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$  (**34**) (farblose Nadeln) bei Zimmertemperatur und geschlossenem Bombenrohr.

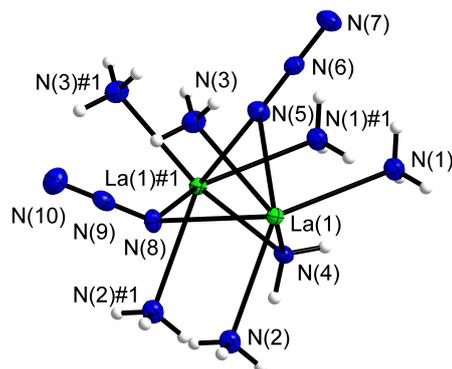
### 5.3.2.2 Röntgenographische Untersuchung von $\mu$ -Amidotriammin- $\mu$ -diazidometall(III) $[Ln(\mu-NH_2)(\mu-N_3)_2(NH_3)_3]$ ( $Ln =$ La, Ce) (**31** und **32**)

Für die Entnahme der Kristalle wurde das entsprechende Bombenrohr mit Hilfe des Ampullenöffners und Kühlung und Schutzgas geöffnet. Nach dem Auftauen der Ammoniaklösungen wurde mit einem Spatel etwas von dem bei der Reaktion nach Gleichung 5.5 ausgefallenen Silbers sowie darin verwachsene farblose Kristalle entnommen und geeignete Einkristalle auf dem gekühlten Präparationstisch unter Schutzgas ausgewählt.



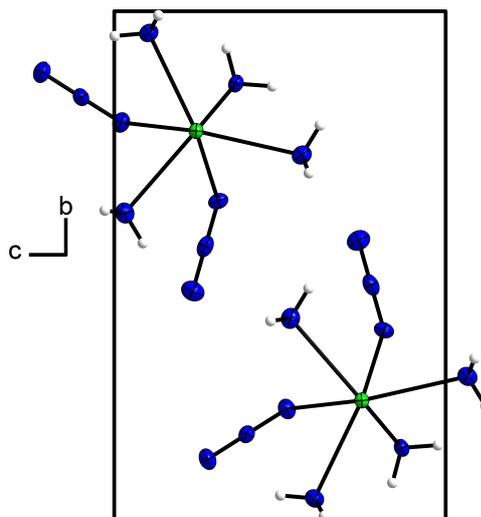
Die Einkristallstrukturanalyse ergab für die Kristalle aus den Ansätzen mit Lanthan und Cer die Zusammensetzungen  $[Ln(\mu-NH_2)(\mu-N_3)_2(NH_3)_3]$  ( $Ln = La, Ce$ ) (**31** und **32**). Deren isotype Strukturen wurde mittels Direkter Methoden in der Raumgruppe  $Pmc2_1$  gelöst und gegen  $F^2$  verfeinert. Alle Positionen der Nichtwasserstoffatome wurden aus Differenz-Fouriersynthesen erhalten und anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden mit Hilfe eines Reitermodells isotrop verfeinert. In der Elementarzelle befinden sich zwei Formeleinheiten, weitere kristallographische Daten sind in Tabelle 5.29 zu finden. Die Atomkoordinaten sowie isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 11.29 bzw. 11.31 und 11.30 bzw. 11.32 im Abschnitt 11 aufgelistet.

Das dreifach positive geladene Metallatom (Lanthan (**31**) oder Cer (**32**)) wird von drei Amminliganden (N(1) bis N(3)) im Abstand von 2,686(7) bis 2,765(4) Å koordiniert. Diese Werte sind ähnlich zu den beobachteten La—N-Abständen von 2,670(7) bis 2,728(5) Å in der Verbindung  $(NH_4)(La(NH_3)_9)S_5S$ .<sup>[174,175]</sup> Die N—Ln—N ( $Ln = La, Ce$ ) Winkel betragen zwischen 113,58(16) und 128,49(15)° und zeigen somit keine  $D_{3h}$ -Symmetrie. Diese formalen Triamminmetallkationen sind über zwei Azidoliganden (mit 2,715(5) bis 2,765(4) Å zum Metallatom) ekliptisch zu einer unendlichen langen Kette entlang der  $a$ -Achse miteinander verbunden. Des Weiteren ist ein verbrückender Amidoligand mit Abständen zwischen 2,549(3) Å (**31**) und 2,518(4) Å (**32**) vorhanden. Insgesamt ergibt sich somit für das Metallatom eine Koordinationszahl von neun. Weitere Abstände und Winkel können den Tabellen 5.25 und 5.26 entnommen werden.

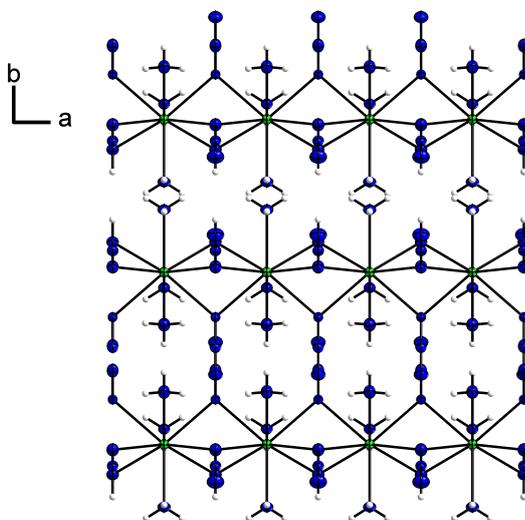


**Abbildung 5.28:** Formeleinheit von  $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$  (**31**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-1+x, y, z$ .

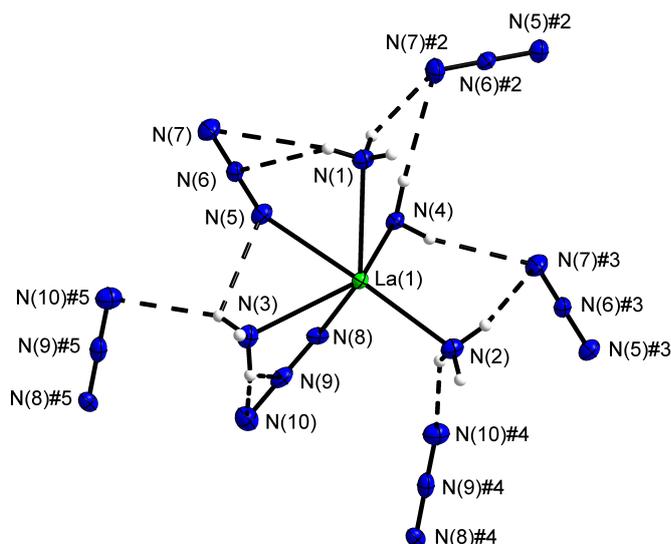
Die drei Ammin- sowie die verbrückenden Amidoliganden bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus. Als Akzeptoren kommen dabei die Stickstoffatome der Azidliganden in Frage. Durch die Wasserstoffbrückenbindung sind die unendlich langen Ketten entlang der  $a$ -Achse miteinander verknüpft. Die Ketten sind dabei sowohl in Richtung der  $b$ - als auch der  $c$ -Achse ekliptisch zueinander angeordnet. Die Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 5.27 und 5.28 zusammengefasst. Abbildungen 5.31 und 5.32 zeigen die Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur von Verbindung **31**.



**Abbildung 5.29:** Struktur von  $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$  (**31**) entlang der  $a$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



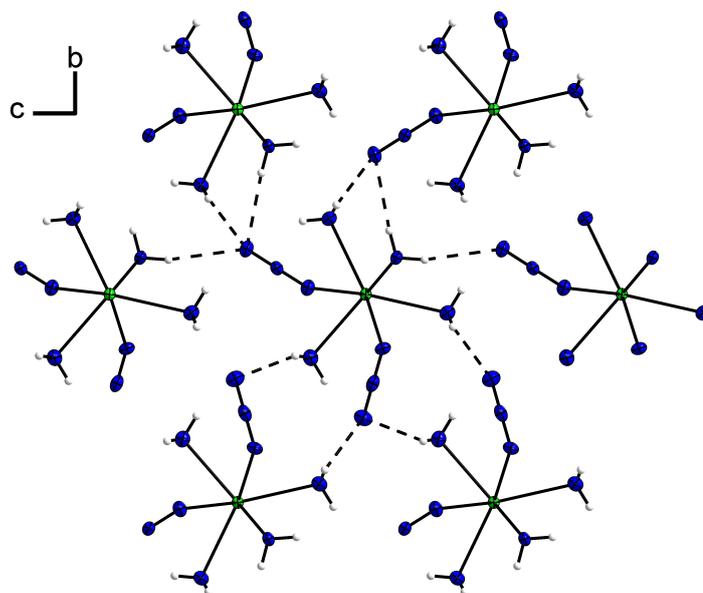
**Abbildung 5.30:** Struktur des  $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$  (**31**) entlang der  $c$ -Achse. Gezeigt sind vier Elementarzellen in  $a$ -Richtung. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 5.31:** Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) in  $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$  (**31**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2  $-1-x, 2-y, -0,5+z$ ; #3  $x, y, -1+z$ ; #4  $-1-x, 1-y, -0,5+z$ ; #5  $-1-x, 1-y, 0,5+z$ .

**Tabelle 5.25:** Beobachtete Atomabstände und Winkel von  $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$  (**31**). Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-1+x, y, z$ .

Atomabstand / Å		Winkel / °	
La(1)—N(1)	2,742(5)	N(1)—La(1)—N(2)	128,49(15)
La(1)—N(2)	2,717(5)	N(1)—La(1)—N(3)	113,58(16)
La(1)—N(3)	2,734(5)	N(2)—La(1)—N(3)	117,93(16)
La(1)—N(4)	2,549(3)	La(1)—N(4)—La(1)#1	104,61(17)
La(1)—N(5)	2,765(4)	La(1)—N(5)—La(1)#1	93,73(16)
La(1)—N(8)	2,742(3)	La(1)—N(8)—La(1)#1	94,74(14)
N(5)—N(6)	1,192(7)	N(5)—N(6)—N(7)	179,7(6)
N(6)—N(7)	1,165(7)	N(8)—N(9)—N(10)	179,7(10)
N(8)—N(9)	1,187(7)	N(1)—La(1)—N(4)	75,30(13)
N(9)—N(10)	1,167(8)	N(2)—La(1)—N(4)	73,89(13)
La(1)—La(1)#1	4,0347(2)	N(3)—La(1)—N(4)	127,69(9)
		N(1)—La(1)—N(5)	68,68(12)
		N(2)—La(1)—N(5)	132,81(15)
		N(3)—La(1)—N(5)	67,34(12)
		N(1)—La(1)—N(8)	132,10(7)
		N(2)—La(1)—N(8)	70,01(12)
		N(3)—La(1)—N(8)	69,11(12)



**Abbildung 5.32:** Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) in  $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$  (**31**) entlang der  $a$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 5.26:** Beobachtete Atomabstände und Winkel von  $[\text{Ce}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$  (**32**). Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-1+x, y, z$ .

Atomabstand / Å		Winkel /°	
Ce(1)—N(1)	2,724(7)	N(1)—Ce(1)—N(2)	128,5(2)
Ce(1)—N(2)	2,686(7)	N(1)—Ce(1)—N(3)	113,6(2)
Ce(1)—N(3)	2,705(7)	N(2)—Ce(1)—N(3)	117,9(2)
Ce(1)—N(4)	2,518(4)	Ce(1)—N(4)—Ce(1)#1	105,7(2)
Ce(1)—N(5)	2,744(5)	Ce(1)—N(5)—Ce(1)#1	94,0(2)
Ce(1)—N(8)	2,715(5)	Ce(1)—N(8)—Ce(1)#1	95,3(2)
N(5)—N(6)	1,192(9)	N(5)—N(6)—N(7)	180,0(9)
N(6)—N(7)	1,171(9)	N(8)—N(9)—N(10)	179,7(11)
N(8)—N(9)	1,208(10)	N(1)—Ce(1)—N(4)	75,45(17)
N(9)—N(10)	1,157(10)	N(2)—Ce(1)—N(4)	74,13(16)
Ce(1)—Ce(1)#1	4,0137(5)	N(3)—Ce(1)—N(4)	127,16(11)
		N(1)—Ce(1)—N(5)	68,80(17)
		N(2)—Ce(1)—N(5)	132,65(11)
		N(3)—Ce(1)—N(5)	67,37(17)
		N(1)—Ce(1)—N(8)	131,81(11)
		N(2)—Ce(1)—N(8)	70,13(16)
		N(3)—Ce(1)—N(8)	69,20(16)

**Tabelle 5.27:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$  (**31**) mit  $D = \text{Donor}$  und  $A = \text{Akzeptor}$ . Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2  $-1-x, 2-y, -0,5+z$ ; #3  $x, y, -1+z$ ; #4  $-1-x, 1-y, -0,5+z$ ; #5  $-1-x, 1-y, 0,5+z$ .

$D\text{-H}\cdots A$	$d(D\text{-H})$ / Å	$d(\text{H}\cdots A)$ / Å	$d(D\text{-H}\cdots A)$ / Å	$\angle(D\text{-H}\cdots A)$ /°
N(1)—H(1A)⋯N(6)	0,86	2,68	3,095(5)	111,5
N(1)—H(1A)⋯N(7)	0,86	2,87	3,497(6)	131,5
N(1)—H(1B)⋯N(7)#2	0,86	2,44	3,257(6)	157,5
N(2)—H(2A)⋯N(7)#3	0,88	2,77	3,411(6)	131,7
N(2)—H(2B)⋯N(10)#4	0,87	2,47	3,277(9)	154,0
N(3)—H(3A)⋯N(9)	0,88	2,55	2,976(6)	110,1
N(3)—H(3A)⋯N(10)	0,88	2,66	3,294(10)	129,1
N(3)—H(3B)⋯N(5)	0,89	2,60	3,049(5)	112,3
N(3)—H(3B)⋯N(10)#5	0,89	2,45	3,246(13)	149,1
N(4)—H(4A)⋯N(7)#3	0,91	2,53	3,441(7)	176,4
N(4)—H(4B)⋯N(7)#2	0,91	2,56	3,453(7)	167,7

**Tabelle 5.28:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Ce}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$  (**32**) mit  $D = \text{Donor}$  und  $A = \text{Akzeptor}$ . Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2  $-1-x, 2-y, -0,5+z$ ; #3  $x, y, -1+z$ ; #4  $-1-x, 1-y, -0,5+z$ ; #5  $-1-x, 1-y, 0,5+z$ .

$D\text{-H}\cdots A$	$d(D\text{-H})$ / Å	$d(\text{H}\cdots A)$ / Å	$d(D\text{-H}\cdots A)$ / Å	$\angle(D\text{-H}\cdots A)$ /°
N(1)—H(1A)⋯N(6)	0,86	2,66	3,078(7)	111,2
N(1)—H(1A)⋯N(7)	0,86	2,86	3,488(8)	131,5
N(1)—H(1B)⋯N(7)#2	0,86	2,43	3,247(8)	157,7
N(2)—H(2A)⋯N(7)#3	0,88	2,75	3,399(8)	132,0
N(2)—H(2B)⋯N(10)#4	0,88	2,48	3,291(10)	155,2
N(3)—H(3A)⋯N(9)	0,89	2,54	2,960(6)	109,3
N(3)—H(3A)⋯N(10)	0,89	2,66	3,294(11)	128,9
N(3)—H(3B)⋯N(5)	0,89	2,59	3,022(8)	110,5
N(3)—H(3B)⋯N(10)#5	0,89	2,43	3,236(14)	150,7
N(4)—H(4A)⋯N(7)#3	0,91	2,57	3,460(9)	167,6
N(4)—H(4B)⋯N(7)#2	0,91	2,54	3,450(11)	175,9

**Tabelle 5.29:** Kristallographische Daten der Verbindungen  $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$  (**31**) und  $[\text{Ce}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$  (**32**).

Summenformel	$\text{H}_{11}\text{LaN}_{10}$	$\text{CeH}_{11}\text{N}_{10}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	290,10	291,31
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallform	Block	Block
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,18 \times 0,17 \times 0,11$	$0,24 \times 0,16 \times 0,12$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	$Pmc2_1$ (26)	$Pmc2_1$ (26)
$a$ / $\text{Å}$	4,0347(2)	4,0137(5)
$b$ / $\text{Å}$	12,8438(11)	12,8116(18)
$c$ / $\text{Å}$	8,3050(6)	8,2770(14)
$V$ / $\text{Å}^3$	430,37(5)	425,62(11)
$Z$	2	2
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,239	2,273
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	4,927	5,311
$F(000)$	276	278
Temperatur / K	100(2)	100(2)
Wellenlänge / $\text{Å}$	0,71073	0,71073
gemessener Bereich / $^\circ\theta$	2,92-29,01	2,93-34,74
	$-5 \leq h \leq 4$	$-5 \leq h \leq 6$
	$-15 \leq k \leq 17$	$-20 \leq k \leq 20$
	$-11 \leq l \leq 9$	$-13 \leq l \leq 13$
gemessene Reflexe	3460	13064
unabhängige Reflexe	1207	2014
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0,021/0,014	0,053/0,025
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,016/0,039	0,030/0,076
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,016/0,039	0,032/0,076
GOF ( $F^2$ )	1,10	1,22
Daten/Restraints/	1207/1/67	2014/1/68
Parameter		
Flack-Parameter	-0,034(19)	0,004(15)
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-0,92/0,72	-2,28/1,57
Diffraktometer	Stoe IPDS2T	Stoe IPDS2

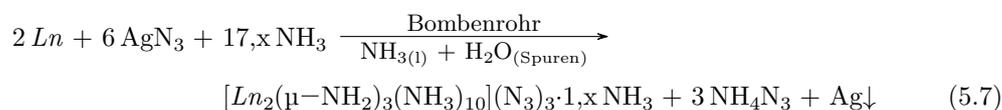
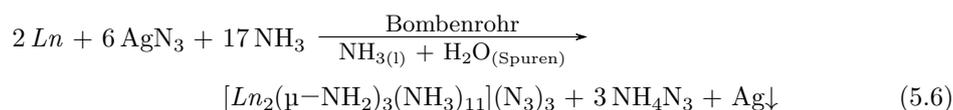
## 5.3.2.3 Röntgenographische Untersuchungen von

Tris- $\mu$ -amidoundecaammindimetall(III)-azid  $[Ln_2(\mu-NH_2)_3(NH_3)_{11}](N_3)_3$   
( $Ln = Pr, Nd$ ) (33 und 34) und

Tris- $\mu$ -amidodecaammindimetall(III)-azid—Ammoniak (1/x)

$[Ln_2(\mu-NH_2)_3(NH_3)_{10}](N_3)_3 \cdot xNH_3$  ( $Ln = Sm, Gd-Tm, Lu; x = 1-1,5$ ) (35, 37-42, 44)

In den Bombenrohren mit den Reaktionsansätzen des Praseodym bis Samarium sowie Gadolinium bis Thulium und Luthetium konnten (farbige) Kristalle beobachtet werden. Die Reaktionsgefäße wurden unter Schutzgas geöffnet und für die röntgenographischen Untersuchungen geeignete Kristalle unter Kühlung präpariert. Die Strukturlösung erfolgte in allen Fällen mittels Direkter Methoden in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Atompositionen der Nichtwasserstoffatome wurden aus der Differenzfourierkarte bestimmt und anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden, wenn es die Qualität des entsprechenden Datensatzes zuließ, ebenfalls mittels Differenzfourier-Synthese erhalten. War dies nicht erfolgreich wurde ein Reitermodell angewendet. In beiden Fällen erfolgte eine isotrope Verfeinerung der Wasserstoffatome. Die Atompositionen und Auslenkungsparameter für die entsprechenden Verbindungen sind im Anhang zu finden. Mithilfe der Einkristallstrukturanalyse konnten die Verbindungen als zweikernige Amminkomplexe der Metallazide identifiziert werden. Die Bildung der Verbindung erfolgt vermutlich anhand der Gleichungen 5.6 bzw. 5.7.



Die asymmetrische Einheit enthält zwei Seltenerdmetallatome, welche über drei Amidliganden N(1) bis N(3) verbrückt sind. Die Koordinationssphäre wird von fünf Amminliganden an jedem Metallatom vervollständigt. Bei der Praseodym- und Neodymverbin-

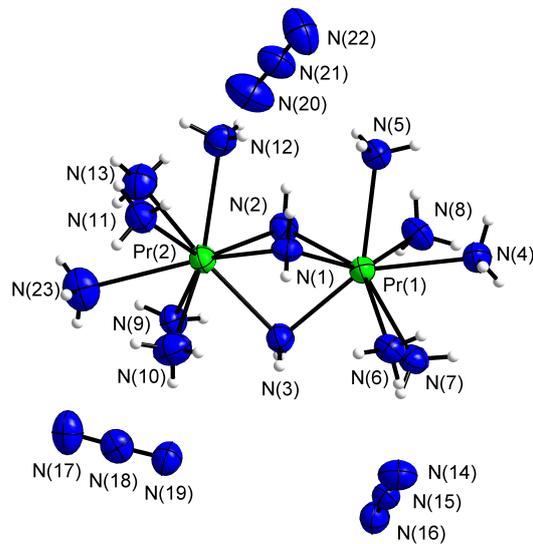
ung sind an einem der beiden dreifach positiv geladenen Kationen nicht fünf, sondern sechs Amminliganden gebunden und ergeben so insgesamt ein  $[Ln_2(\mu-NH_2)_3(NH_3)_{11}]^{3+}$ -Kation. Die Amminliganden sind bei allen Verbindungen weiter von den Metallatomen entfernt als die Amidliganden. Für die achtfach-koordinierten Metallatome ergeben sich quadratische Antiprismen als Koordinationspolyeder, die neunfach-koordinierten bilden einfach-überkappte quadratische Antiprismen. Drei Azidionen ohne Metall-Stickstoff-Bindung werden als Gegenionen beobachtet.

Die Atomabstände aller isotypen Verbindungen sind in Tabelle 5.30 aufgelistet. Die Abstände zwischen den Stickstoff- und den Metallatomen sind ähnlich groß wie bei den Verbindungen aus dem vorhergehenden Abschnitt. Zusätzlich lässt sich von Praseodym nach Luthetium eine Abnahme dieser Atomabstände beobachten, was aufgrund der Lanthanoidenkontraktion zu erwarten ist. Auffällig ist, dass bei der Pr- (**33**) und Nd-Verbindung (**34**) die Abstände zwischen dem Lanthanoidatom und den Amminliganden einen Bereich von mehr als 0,1 Å bis zu einem Wert von 2,785(6) Å umfasst, während bei allen späteren Seltenerdazidverbindungen die Werte um einen ca. 0,05 Å großen Bereich variieren. Dies liegt vermutlich an dem zusätzlichen, deutlich weiter entfernten elften Amminliganden N(23), welcher die Bindungen der anderen Amminliganden schwächt.

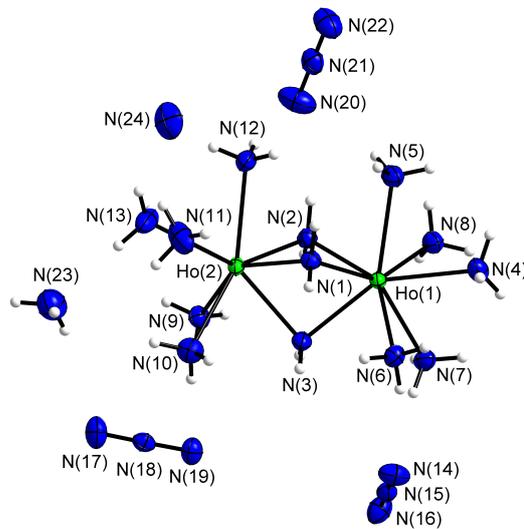
Diese Kationen sind in der Literatur bereits für Uranverbindungen beschrieben, allerdings mit je sechs Amminliganden an den Uranatomen.<sup>[33,186]</sup> Die beobachteten Abstände zwischen den Metallatomen und den Stickstoffatomen der Amminliganden betragen z.B. für die Verbindung  $[U_2(\mu-NH_2)_3(NH_3)_{12}]Cl_5 \cdot 7,5NH_3$  zwischen 2,562(4) und 2,661(5) Å.<sup>[33]</sup>

In der Struktur der Azidverbindungen sind außerdem bis zu zwei Moleküle Kristallammoniak vorhanden, von denen eines oft nur zum Teil (25 oder 50%) besetzt ist. Im Fall der Praseodym- und Neodymverbindungen mit der Formel  $[Ln_2(\mu-NH_2)_3(NH_3)_{11}](N_3)_3$  konnte kein Molekül Kristallammoniak gefunden werden. Dies kann durch den zusätzlichen Amminliganden an einem der beiden Praseodym- oder Neodymatome erklärt werden.

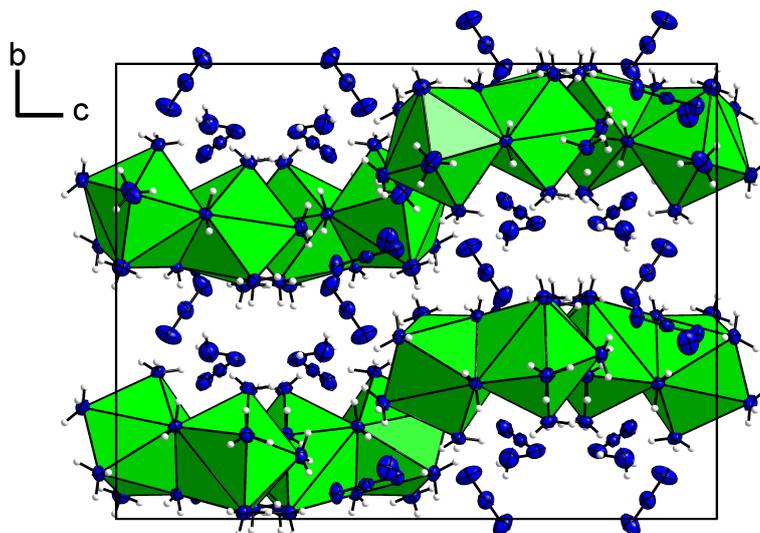
Die asymmetrische Einheit von Tris- $\mu$ -amidoundecaammindipraseodym(III)-triazid (**33**) ist in Abbildung 5.33, die von Tris- $\mu$ -amidodecaammindiholmium(III)-triazid—Ammoniak (1/1,25) (**40**) in Abbildung 5.34 dargestellt. Die Elementarzelle von Verbindung **40** mit den Koordinationspolyedern entlang der *a*-Achse ist in Abbildung 5.35 abgebildet. Die in den Verbindungen (**33-44**) auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen sind beispielhaft anhand der zweikernigen Azidverbindungen  $[Pr_2(NH_2)_3(NH_3)_{11}](N_3)_3$  (**33**) und  $[Ho_2(\mu-NH_2)_3(NH_3)_{10}](N_3)_3 \cdot 1,25NH_3$  (**40**) in Tabelle 5.31 und 5.32 aufgelistet.



**Abbildung 5.33:** Formeleinheit von  $[\text{Pr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$  (**33**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 5.34:** Formeleinheit von  $[\text{Ho}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$  (**40**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 5.35:** Struktur von  $[\text{Ho}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$  (**40**) entlang der  $a$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 5.30:** Beobachtete Atomabstände von  $[\text{Ln}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) (**33** und **34**) und  $[\text{Ln}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot x\text{NH}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd-Tm}, \text{Lu}; x = 1-1,5$ ) (**35,37-42,44**).

$\text{Ln}$	$\text{Ln}(1,2)\text{---N}(1-3)$ / Å	$\text{Ln}(1,2)\text{---N}(4-13)$ / Å	$\text{N}(\text{Azid})\text{---N}(\text{Azid})$ / Å	$\text{Ln}(2)\text{---N}(23)$ / Å
Pr ( <b>33</b> )	2,455(5)-2,561(5)	2,668(5)-2,785(6)	1,152(9)-1,193(8)	2,862(6)
Nd ( <b>34</b> )	2,446(7)-2,554(7)	2,644(7)-2,766(7)	1,17(1)-1,18(1)	2,853(9)
Sm ( <b>35</b> )	2,426(6)-2,492(6)	2,623(6)-2,676(6)	1,14(1)-1,19(1)	4,62(2)
Gd ( <b>37</b> )	2,371(3)-2,452(3)	2,554(3)-2,608(3)	1,157(5)-1,168(5)	4,508(4)
Tb ( <b>38</b> )	2,35(2)-2,45(2)	2,55(2)-2,63(2)	1,14(2)-1,19(2)	4,53(4)
Dy ( <b>39</b> )	2,371(2)-2,446(2)	2,558(2)-2,612(3)	1,160(4)-1,179(3)	4,564(4)
Ho ( <b>40</b> )	2,361(2)-2,441(2)	2,543(3)-2,606(3)	1,171(4)-1,180(4)	4,561(4)
Er ( <b>41</b> )	2,346(3)-2,431(3)	2,529(3)-2,591(3)	1,161(5)-1,181(5)	4,558(5)
Tm ( <b>42</b> )	2,369(4)-2,443(4)	2,545(4)-2,605(4)	1,170(5)-1,182(5)	4,551(7)
Lu ( <b>44</b> )	2,348(4)-2,431(4)	2,523(5)-2,591(4)	1,169(6)-1,180(6)	4,541(7)

**Tabelle 5.31:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Pr}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$  (**33**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1,5-x, 0,5+y, z$ ; #2  $1,5-x, -0,5+y, z$ ; #3  $1-x, -y, 1-z$ ; #4  $1-x, 0,5+y, 0,5-z$ ; #5  $1-x, -0,5+y, 0,5-z$ ; #6  $1,5-x, -y, -0,5+z$ ; #7  $0,5+x, 0,5-y, 1-z$ ; #8  $1,5-x, -y, 0,5+z$ .

$D\text{—H}\cdots A$	$d(D\text{—H})$ / Å	$d(\text{H}\cdots A)$ / Å	$d(D\text{—H}\cdots A)$ / Å	$\angle(D\text{—H}\cdots A)$ /°
N(1)—H(1A)⋯N(14)#1	0,91	2,53	3,440(8)	176,4
N(1)—H(1A)⋯N(15)#1	0,91	2,71	3,535(7)	150,9
N(1)—H(1B)⋯N(22)#2	0,91	2,77	3,671(9)	168,9
N(3)—H(3A)⋯N(20)	0,91	2,67	3,467(10)	147,0
N(3)—H(3B)⋯N(19)#3	0,91	2,70	3,596(8)	168,5
N(4)—H(4A)⋯N(16)#4	0,91	2,28	3,185(8)	172,1
N(4)—H(4B)⋯N(22)#5	0,91	2,40	3,297(10)	169,1
N(4)—H(4C)⋯N(17)#6	0,91	2,31	3,218(9)	178,6
N(5)—H(5A)⋯N(14)#1	0,91	2,50	3,383(9)	163,2
N(5)—H(5C)⋯N(16)#4	0,91	2,38	3,270(8)	164,5
N(6)—H(6A)⋯N(17)#6	0,91	2,39	3,288(8)	171,8
N(6)—H(6B)⋯N(14)	0,91	2,33	3,218(8)	166,3
N(6)—H(6C)⋯N(22)#2	0,91	2,36	3,262(9)	174,1
N(7)—H(7A)⋯N(14)	0,91	2,37	3,237(8)	159,4
N(7)—H(7A)⋯N(15)	0,91	2,42	3,294(7)	161,5
N(7)—H(7B)⋯N(22)#5	0,91	2,27	3,173(9)	174,7
N(7)—H(7C)⋯N(17)#3	0,91	2,27	3,172(9)	170,1
N(8)—H(8A)⋯N(17)#3	0,91	2,51	3,318(9)	148,1
N(9)—H(9A)⋯N(19)#3	0,91	2,34	3,244(9)	175,5
N(9)—H(9B)⋯N(16)#3	0,91	2,29	3,188(8)	171,0
N(9)—H(9C)⋯N(18)	0,91	2,59	3,451(8)	158,3
N(9)—H(9C)⋯N(19)	0,91	2,62	3,499(8)	164,0
N(10)—H(10A)⋯N(18)	0,91	2,72	3,508(9)	145,6
N(10)—H(10A)⋯N(19)	0,91	2,53	3,416(9)	166,1
N(10)—H(10B)⋯N(20)#7	0,91	2,32	3,223(11)	169,9
N(10)—H(10C)⋯N(21)#2	0,91	2,50	3,338(10)	153,5
N(10)—H(10C)⋯N(22)#2	0,91	2,59	3,491(10)	169,6
N(11)—H(11A)⋯N(16)#1	0,91	2,54	3,427(9)	165,7
N(11)—H(11B)⋯N(20)#7	0,91	2,28	3,181(10)	171,1
N(11)—H(11C)⋯N(19)#1	0,91	2,36	3,250(9)	167,6
N(12)—H(12A)⋯N(14)#1	0,91	2,32	3,225(9)	174,3
N(12)—H(12B)⋯N(19)#1	0,91	2,44	3,328(8)	165,4
N(12)—H(12C)⋯N(20)	0,91	2,72	3,560(10)	154,4
N(13)—H(13A)⋯N(18)#1	0,91	2,66	3,557(9)	169,5
N(13)—H(13A)⋯N(19)#1	0,91	2,42	3,300(9)	161,8
N(13)—H(13B)⋯N(23)	0,91	2,90	3,098(10)	93,8
N(13)—H(13C)⋯N(16)#3	0,91	2,27	3,176(8)	177,0

**Tabelle 5.32:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Ho}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$  (**40**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1,5-x, 0,5+y, z$ ; #2  $1,5-x, -0,5+y, z$ ; #3  $1-x, -y, 1-z$ ; #4  $1-x, 0,5+y, 0,5-z$ ; #5  $1-x, -0,5+y, 0,5-z$ ; #6  $1,5-x, -y, -0,5+z$ ; #7  $0,5+x, 0,5-y, 1-z$ ; #8  $1,5-x, -y, 0,5+z$ .

$D\text{-H}\cdots A$	$d(D\text{-H})$ / Å	$d(\text{H}\cdots A)$ / Å	$d(D\text{-H}\cdots A)$ / Å	$\angle(D\text{-H}\cdots A)$ /°
N(1)—H(1A)⋯N(14)#1	0,91	2,51	3,417(4)	177,1
N(1)—H(1A)⋯N(15)#1	0,91	2,57	3,402(3)	152,1
N(1)—H(1B)⋯N(22)#2	0,91	2,50	3,385(4)	163,2
N(3)—H(3A)⋯N(20)	0,91	2,55	3,431(4)	164,0
N(3)—H(3B)⋯N(19)#3	0,91	2,58	3,476(4)	169,7
N(4)—H(4A)⋯N(16)#4	0,91	2,27	3,167(4)	169,3
N(4)—H(4B)⋯N(22)#5	0,91	2,32	3,226(4)	177,7
N(4)—H(4C)⋯N(17)#6	0,91	2,33	3,202(4)	160,4
N(5)—H(5A)⋯N(14)#1	0,91	2,36	3,254(4)	169,1
N(5)—H(5C)⋯N(16)#4	0,91	2,42	3,318(4)	167,7
N(6)—H(6A)⋯N(17)#6	0,91	2,30	3,212(4)	175,0
N(6)—H(6B)⋯N(14)	0,91	2,27	3,167(4)	167,4
N(6)—H(6C)⋯N(22)#2	0,91	2,35	3,255(4)	175,8
N(7)—H(7A)⋯N(14)	0,91	2,41	3,314(4)	169,9
N(7)—H(7A)⋯N(15)	0,91	2,50	3,376(4)	160,3
N(7)—H(7B)⋯N(22)#5	0,91	2,32	3,228(4)	178,4
N(7)—H(7C)⋯N(17)#3	0,91	2,26	3,144(4)	165,0
N(8)—H(8A)⋯N(17)#3	0,91	2,40	3,240(4)	153,6
N(9)—H(9A)⋯N(19)#3	0,91	2,35	3,257(4)	173,9
N(9)—H(9B)⋯N(16)#3	0,91	2,35	3,201(4)	154,7
N(9)—H(9C)⋯N(18)	0,91	2,53	3,401(3)	159,8
N(9)—H(9C)⋯N(19)	0,91	2,46	3,365(4)	172,6
N(10)—H(10A)⋯N(18)	0,91	2,61	3,431(4)	151,2
N(10)—H(10A)⋯N(19)	0,91	2,43	3,342(4)	176,8
N(10)—H(10B)⋯N(20)#7	0,91	2,45	3,313(5)	158,1
N(10)—H(10C)⋯N(21)#2	0,91	2,58	3,475(4)	167,3
N(10)—H(10C)⋯N(22)#2	0,91	2,56	3,436(4)	162,0
N(11)—H(11A)⋯N(16)#1	0,91	2,55	3,371(4)	151,0
N(11)—H(11B)⋯N(20)#7	0,91	2,57	3,472(5)	168,7
N(11)—H(11B)⋯N(24)#7	0,91	2,50	2,991(14)	113,9
N(11)—H(11C)⋯N(19)#1	0,91	2,57	3,464(5)	167,2
N(12)—H(12A)⋯N(14)#1	0,91	2,51	3,393(4)	164,1
N(12)—H(12B)⋯N(19)#1	0,91	2,26	3,163(4)	171,7
N(12)—H(12C)⋯N(20)	0,91	2,30	3,188(4)	165,3
N(13)—H(13A)⋯N(18)#1	0,91	2,61	3,472(4)	159,3
N(13)—H(13A)⋯N(19)#1	0,91	2,46	3,364(4)	173,3
N(13)—H(13B)⋯N(23)	0,91	2,18	3,083(5)	175,0
N(13)—H(13C)⋯N(16)#3	0,91	2,67	3,305(4)	127,2
N(13)—H(13C)⋯N(24)	0,91	2,29	2,885(16)	123,1
N(23)—H(23A)⋯N(14)#8	0,89(4)	2,49(5)	3,360(5)	169(4)
N(23)—H(23B)⋯N(20)#7	0,92(5)	2,24(5)	3,159(6)	173(4)
N(23)—H(23C)⋯N(17)	0,80(5)	2,65(5)	3,418(5)	160(5)

**Tabelle 5.33:** Kristallographische Daten der Verbindungen  $[Ln_2(\mu-NH_2)_3(NH_3)_{11}](N_3)_3$   
( $Ln = Pr, Nd$ ).

<i>Ln</i>	Pr ( <b>33</b> )	Nd ( <b>34</b> )
Summenformel	H <sub>39</sub> N <sub>23</sub> Pr <sub>2</sub>	H <sub>39</sub> N <sub>23</sub> Nd <sub>2</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	643,36	650,02
Kristallfarbe	grün	violett
Kristallform	Block	Block
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,10 × 0,09 × 0,05	0,17 × 0,11 × 0,10
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pbca</i> (87)	<i>Pbca</i> (87)
<i>a</i> / Å	13,3746(7)	13,3277(10)
<i>b</i> / Å	16,4699(6)	16,4598(12)
<i>c</i> / Å	22,1647(11)	22,0835(18)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	4882,4(4)	4844,5(6)
<i>Z</i>	8	8
$\rho_{\text{ber}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1,750	1,782
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	3,978	4,273
<i>F</i> (000)	2544	2560
Temperatur / K	100(2)	100(2)
Wellenlänge / Å	0,71073	0,71073
gemessener Bereich / ° $\theta$	1,84-25,36	2,17-25,69
	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 16	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16
	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 19	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20
	-26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-26 ≤ <i>l</i> ≤ 25
gemessene Reflexe	36215	89021
unabhängige Reflexe	4468	4585
<i>R</i> <sub>int</sub> / <i>R</i> <sub>σ</sub>	0,050/0,025	0,043/0,017
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,043/0,086	0,053/0,121
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0,053/0,089	0,056/0,123
GOF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,19	1,30
Daten/Restraints/Parameter	4468/0/237	4585/0/237
Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	-1,63/2,29	-1,36/2,67
Diffraktometer	Stoe IPDS2	Bruker Quest

**Tabelle 5.34:** Kristallographische Daten der Verbindungen  $[Ln_2(\mu-NH_2)_3(NH_3)_{10}](N_3)_3 \cdot xNH_3$  ( $Ln = Sm, Gd, Tb; x = 1-1,5$ ).

<i>Ln</i>	Sm ( <b>35</b> )	Gd ( <b>37</b> )	Tb ( <b>38</b> )
Summenformel	H <sub>39</sub> N <sub>23</sub> Sm <sub>2</sub>	Gd <sub>2</sub> H <sub>39</sub> N <sub>23</sub>	H <sub>40,5</sub> N <sub>23,5</sub> Tb <sub>2</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	662,24	676,04	679,38
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos
Kristallform	Block	Block	Block
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,17 × 0,13 × 0,09	0,21 × 0,16 × 0,14	0,12 × 0,08 × 0,08
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pbca</i> (87)	<i>Pbca</i> (87)	<i>Pbca</i> (87)
<i>a</i> / Å	12,9820(3)	12,8001(8)	12,9207(8)
<i>b</i> / Å	16,8022(5)	16,5692(9)	16,7600(8)
<i>c</i> / Å	22,1738(6)	21,7792(11)	22,0627(10)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	4836,7(2)	4619,1(4)	4777,7(4)
<i>Z</i>	8	8	8
$\rho_{\text{ber}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1,819	1,944	1,889
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	4,842	5,728	5,907
<i>F</i> (000)	2592	2624	2640
Temperatur / K	123(2)	100(2)	123(2)
Wellenlänge / Å	0,71073	0,71073	0,71073
gemessener Bereich / ° $\theta$	2,70-25,68	1,87-27,10	2,19-23,26
	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 19	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 17
	-27 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-27 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 22
gemessene Reflexe	107590	21961	12860
unabhängige Reflexe	4584	5091	3432
<i>R</i> <sub>int</sub> / <i>R</i> <sub>σ</sub>	0,105/0,030	0,046/0,030	0,093/0,058
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,052/0,128	0,026/0,052	0,068/0,129
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0,060/0,132	0,035/0,055	0,084/0,135
GOF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,08	1,02	1,13
Daten/Restraints/Parameter	4584/0/248	5091/0/248	3432/0/246
Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	-1,41/3,45	-0,64/1,07	-1,93/1,42
Diffraktometer	Oxford Xcalibur	Stoe IPDS2	Stoe IPDS2

**Tabelle 5.35:** Kristallographische Daten der Verbindungen  $[Ln_2(\mu-NH_2)_3(NH_3)_{10}](N_3)_3 \cdot 1,25NH_3$  ( $Ln = Dy, Ho, Er$ ).

$Ln$	Dy ( <b>39</b> )	Ho ( <b>40</b> )	Er ( <b>41</b> )
Summenformel	$Dy_2H_{39,75}N_{23,25}$	$H_{39,75}Ho_2N_{23,25}$	$Er_2H_{39,75}N_{23,25}$
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	686,54	691,40	696,06
Kristallfarbe	farblos	rosa	rosa
Kristallform	Plättchen	Block	Plättchen
Kristallgröße / $mm^3$	$0,18 \times 0,17 \times 0,06$	$0,18 \times 0,15 \times 0,07$	$0,26 \times 0,24 \times 0,22$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pbca</i> (61)	<i>Pbca</i> (61)	<i>Pbca</i> (61)
$a$ / $\text{Å}$	12,9802(1)	12,9862(4)	12,9825(1)
$b$ / $\text{Å}$	16,7273(2)	16,6964(5)	16,6907(2)
$c$ / $\text{Å}$	21,9224(3)	21,8701(6)	21,8238(3)
$V$ / $\text{Å}^3$	4759,87(9)	4741,9(2)	4728,93(8)
Z	8	8	8
$\rho_{\text{ber}}$ / $g \cdot cm^{-3}$	1,916	1,937	1,955
$\mu$ / $mm^{-1}$	6,265	6,660	7,084
$F(000)$	2656	2672	2688
Temperatur / K	123(2)	123(2)	123(2)
Wellenlänge / $\text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
gemessener Bereich / $^\circ\theta$	2,72-39,35	1,86-35,77	2,73-39,28
	$-22 \leq h \leq 22$	$-21 \leq h \leq 20$	$-22 \leq h \leq 21$
	$-29 \leq k \leq 16$	$-27 \leq k \leq 27$	$-27 \leq k \leq 29$
	$-38 \leq l \leq 38$	$-35 \leq l \leq 35$	$-38 \leq l \leq 38$
gemessene Reflexe	190717	79197	178248
unabhängige Reflexe	13824	11017	13715
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0,054/0,036	0,039/0,028	0,045/0,027
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,029/0,051	0,030/0,053	0,035/0,077
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,047/0,053	0,042/0,055	0,048/0,079
GOF ( $F^2$ )	1,07	1,18	1,16
Daten/Restraints/Parameter	13824/0/258	11017/0/258	13715/0/258
Restelektronendichte / $e \cdot \text{Å}^{-3}$	-2,00/2,48	-1,63/2,29	-3,58/3,47
Diffraktometer	Oxford Xcalibur	Bruker FR591	Oxford Xcalibur

**Tabelle 5.36:** Kristallographische Daten der Verbindungen  $[Ln_2(\mu-NH_2)_3(NH_3)_{10}](N_3)_3 \cdot 1,25NH_3$  ( $Ln = Tm, Lu$ ).

<i>Ln</i>	Tm ( <b>42</b> )	Lu ( <b>44</b> )
Summenformel	H <sub>39,75</sub> N <sub>23,25</sub> Tm <sub>2</sub>	H <sub>39,75</sub> Lu <sub>2</sub> N <sub>23,25</sub>
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	699,40	711,48
Kristallfarbe	gelblich	farblos
Kristallform	Block	Block
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,21 × 0,16 × 0,08	0,24 × 0,18 × 0,14
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pbca</i> (61)	<i>Pbca</i> (61)
<i>a</i> / Å	12,9862(4)	12,965(3)
<i>b</i> / Å	16,6964(5)	16,665(3)
<i>c</i> / Å	21,8701(6)	21,786(4)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	4741,9(2)	4707,2(16)
<i>Z</i>	8	8
$\rho_{ber}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1,959	2,008
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	7,470	8,374
<i>F</i> (000)	2704	2736
Temperatur / K	100(2)	100(2)
Wellenlänge / Å	0,71073	0,71073
gemessener Bereich / ° $\theta$	2,61-29,14	2,62-28,28
	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17
	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 22	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 22
	-29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
gemessene Reflexe	94680	
unabhängige Reflexe	5840	
<i>R</i> <sub>int</sub> / <i>R</i> <sub>σ</sub>	0,046/0,018	0,059/0,017
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,031/0,061	0,028/0,067
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0,034/0,061	0,028/0,067
GOF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,30	1,49
Daten/Restraints/Parameter	6364/0/258	5840/0/258
Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	-1,42/0,93	-0,91/0,86
Diffraktometer	Stoe IPDS2T	Stoe IPDS2T

### 5.3.2.4 Röntgenographische Untersuchungen der Lanthanoid(III)-azidverbindungen $[Ln_4(\mu_4-O)(\mu-NH_2)_{6-x}(\mu-N_3)_x(NH_3)_{12}](N_3)_4$ ( $Ln = La, Pr, Nd; x = 0-1$ ) (45, 46 und 47)

Aus den Bombenrohransätzen (siehe Abschnitt 5.3.2.1) mit Silberazid und Lanthan, Praseodym oder Neodym konnten neben den bereits diskutierten zweikernigen Seltenerdmetallazidverbindungen weitere Verbindungen in kristalliner Form erhalten werden. Die Kristalle der hier diskutierten, isotypen Verbindungen unterscheiden sich optisch oft nur durch eine intensivere Farbe von den zweikernigen Seltenerdmetallaziden. Dieser Vergleich unter dem Lichtmikroskop ist möglich, da in den Ansätzen mit Praseodym und Neodym neben den in diesem Abschnitt diskutierten Verbindungen auch Kristalle der Verbindungen  $[Ln_2(\mu-NH_2)_3(NH_3)_{11}](N_3)_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) gefunden wurden.

Unter Stickstoffkühlung und Schutzgasstrom wurden geeignete Einkristalle ausgewählt und röntgenographisch untersucht. Die Daten der Einkristallstrukturanalysen wurden mittels Direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  gelöst und gegen  $F^2$  verfeinert. Durch die Einkristallstrukturanalyse konnten für die Verbindungen folgende Summenformeln erhalten werden:  $[Ln_4(\mu_4-O)(\mu-NH_2)_{6-x}(\mu-N_3)_x(NH_3)_{12}](N_3)_4$  ( $Ln = La, Pr, Nd; x = 0-1$ ) (45, 46 und 47). Röntgenographische Details der Strukturanalysen sind in Tabelle 5.40 zu finden.

Die Struktur lässt sich am Besten mit dem Sauerstoffatom O(1) auf der Wyckoff-Lage 4e als Ausgangspunkt beschreiben. Um dieses Sauerstoffatom sind vier Seltenerdmetall(III)-Kationen, zwei davon symmetrieunabhängig, auf den Lagen 8f in Form eines Tetraeders angeordnet (siehe Abbildung 5.36a). Bei diesen Tetraedern, bestehend aus  $[Ln_4O]^{10+}$ , sind die  $Ln$ -Atome entlang der Tetraederkanten über Amidliganden verbunden (Abbildung 5.36b) und ergeben so ein Adamantan-ähnliches Grundgerüst. Bei den Azidverbindungen des Praseodyms und Neodyms ist eine Fehlordnung am Amidstickstoffatom N(1) zu beobachten. Hier sind anstelle eines Amidliganden Azidanionen, bestehend aus den Stickstoffatomen N(1) bis N(3), zu jeweils 45 (Verbindung 46) bzw. 50% (Verbindung 47) als verbrückende Einheiten eingebaut. An jedem Metallatom sind außerdem noch je drei Amminliganden koordiniert. Als Gegenionen werden zudem vier Azidionen ohne Metall-Stickstoff-Bindung beobachtet.

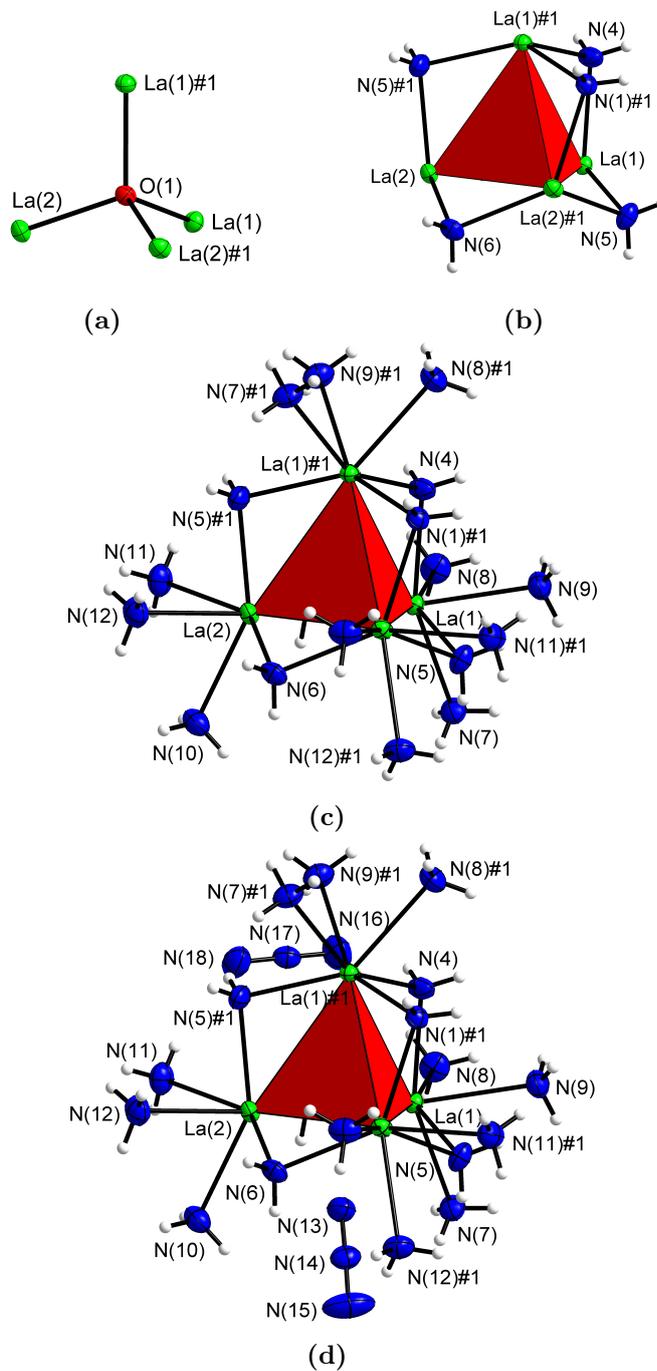
Die beobachteten Atomabstände der drei isotypen Verbindungen sind in Tabelle 5.37 aufgeführt. Dabei fällt auf, dass, bedingt durch die Lanthanoidenkontraktion, sowohl die  $Ln-O$ - als auch die  $Ln-N$ -Abstände von Lanthan über Praseodym nach Neodym kleiner werden. Vergleicht man die Abstände zwischen den Stickstoffatomen der Amidliganden und den Lanthanatomen mit den aus den vorherigen Abschnitt erhaltenen

**Tabelle 5.37:** Beobachtete Atomabstände von
$$[Ln_4(\mu_4-O)(\mu-NH_2)_{6-x}(\mu-N_3)_x(NH_3)_{12}](N_3)_4$$
 ( $Ln = La, Pr, Nd; x = 0-1$ ) (**45**, **46** und **47**).

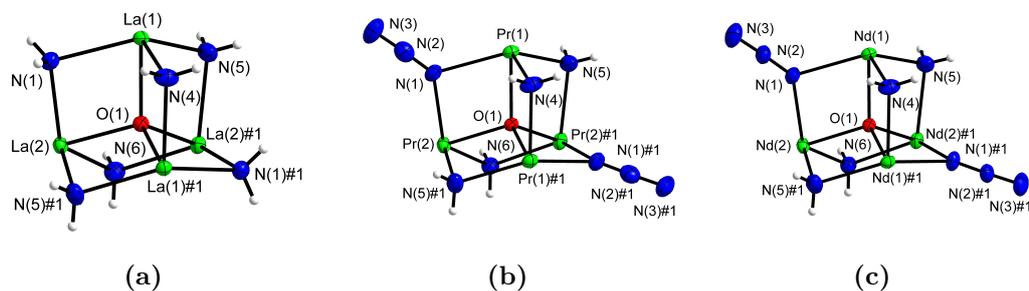
	La ( <b>45</b> )	Pr ( <b>46</b> )	Nd ( <b>47</b> )
$Ln(1,2)-O(1) / \text{\AA}$	2,367(1); 2,367(1)	2,325(2); 2,326(6)	2,318(2); 2,313(2)
$Ln(1,2)-N(1) / \text{\AA}$	2,544(2); 2,570(2)	2,527(3); 2,548(3)	2,522(2); 2,536(2)
$N(1)-N(2) / \text{\AA}$	-	1,158(7)	1,186(4)
$N(2)-N(3) / \text{\AA}$	-	1,201(10)	1,165(6)
$Ln(1,2)-N(4-6) / \text{\AA}$	2,548(2)-2,571(2)	2,485(2)-2,520(2)	2,478(2)-2,505(2)
$Ln(1,2)-N(7-12) / \text{\AA}$	2,747(2)-2,798(2)	2,678(3)-2,733(3)	2,665(2)-2,721(2)
$N(13)-N(14) / \text{\AA}$	1,175(2)	1,176(4)	1,176(3)
$N(14)-N(15) / \text{\AA}$	1,175(2)	1,165(5)	1,168(4)
$N(16)-N(17) / \text{\AA}$	1,172(2)	1,175(4)	1,177(3)
$N(17)-N(18) / \text{\AA}$	1,164(2)	1,162(4)	1,165(3)

Abstand (2,549(3) Å) in der Verbindung  $[La(\mu-NH_2)(\mu-N_3)_2(NH_3)_3]$  (**31**), erkennt man vergleichbare Werte. Auch bei den Praeodym- und Neodymverbindungen (**46** und **47**) lassen sich ähnliche Werte wie bei den durch Amidliganden verbrückten, zweikernigen Azidverbindungen  $[Ln_2(\mu-NH_2)_3(NH_3)_{11}](N_3)_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) beobachten. Dies trifft auch für die Abstände zwischen den Stickstoffatomen der Amminliganden und dem Metallatom zu.

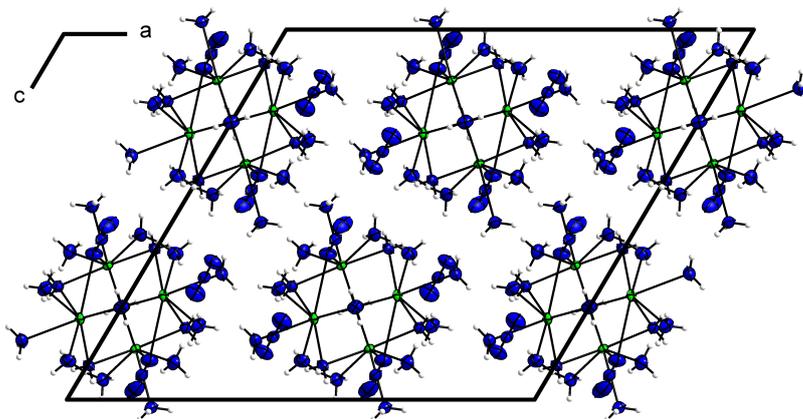
Die auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen der Lanthan- bzw. der Neodymverbindung finden sich in den Tabellen 5.38 und 5.39, eine Abbildung der vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung  $[La_4(\mu_4-O)(\mu-NH_2)_6(NH_3)_{12}](N_3)_4$  ist in Abbildung 5.39 dargestellt.



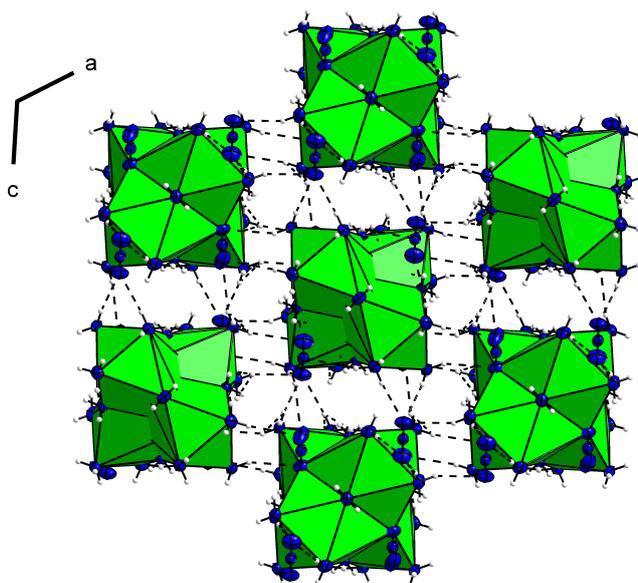
**Abbildung 5.36:** Aufbau der Struktur von  $[\text{La}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$  (**45**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die  $[\text{Pr}_4\text{O}]^{10+}$ -Tetraeder sind als rote Polyeder dargestellt, Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 5.37:** Das Kation von  $[Ln_4(\mu_4-O)(\mu-NH_2)_{6-x}(\mu-N_3)_x(NH_3)_{12}](N_3)_4$  ( $Ln = La, Pr, Nd; x = 0-1$ ) (**45**, **46** und **47**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Die Amminliganden an den Metallatomen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.



**Abbildung 5.38:** Struktur von  $[La_4(\mu_4-O)(\mu-NH_2)_6(NH_3)_{12}](N_3)_4$  (**45**) entlang der  $b$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 5.39:** Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) in  $[\text{La}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}(\text{N}_3)_4]$  (**45**) entlang der *b*-Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Kationen sind als grüne Polyeder, die Wasserstoffatome mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 5.38:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{La}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$  (**45**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-x, y, 0,5-z$ ; #2  $-x, 2-y, 1-z$ ; #3  $0,5-x, 1,5-y, 1-z$ ; #4  $0,5+x, -0,5+y, z$ ; #5  $x, -1+y, z$ ; #6  $x, 1-y, -0,5+z$ ; #7  $0,5-x, -0,5+y, 0,5-z$ .

$D\text{-H}\cdots A$	$d(D\text{-H})$ / Å	$d(\text{H}\cdots A)$ / Å	$d(D\text{-H}\cdots A)$ / Å	$\angle(D\text{-H}\cdots A)$ /°
N(1)—H(1B)···N(17)	0,89	2,69	3,541(2)	161,1
N(4)—H(4A)···N(18)	0,89	2,67	3,490(2)	154,0
N(5)—H(5B)···N(16)	0,89	2,66	3,473(2)	152,0
N(7)—H(7B)···N(16)#2	0,89	2,27	3,143(2)	168,2
N(7)—H(7C)···N(13)#3	0,89	2,49	3,313(2)	154,5
N(8)—H(8A)···N(18)	0,89	2,46	3,308(3)	160,2
N(8)—H(8B)···N(15)#3	0,89	2,55	3,419(3)	164,8
N(9)—H(9A)···N(17)#1	0,89	2,56	3,422(2)	162,7
N(9)—H(9C)···N(16)#2	0,89	2,26	3,150(2)	174,9
N(10)—H(10A)···N(16)#4	0,89	2,37	3,198(3)	154,1
N(10)—H(10B)···N(18)#5	0,89	2,18	3,065(3)	171,4
N(11)—H(11A)···N(16)#1	0,89	2,41	3,260(3)	160,9
N(11)—H(11B)···N(15)#6	0,89	2,57	3,399(3)	155,2
N(11)—H(11C)···N(18)#7	0,89	2,60	3,433(3)	156,5
N(12)—H(12A)···N(15)#1	0,89	2,37	3,228(3)	161,5
N(12)—H(12B)···N(18)#5	0,89	2,35	3,231(3)	172,0

**Tabelle 5.39:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Nd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_5(\mu\text{-N}_3)(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$  (**60**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $2-x, y, 1,5-z$ ; #2  $1,5-x, 1,5-y, 1-z$ ; #3  $x, 2-y, -0,5+z$ ; #4  $1+x, 1+y, z$ ; #5  $1,5-x, -0,5+y, 1,5-z$ ; #6  $x, -1+y, z$ .

$D\text{-H}\cdots A$	$d(D\text{-H})$ / Å	$d(\text{H}\cdots A)$ / Å	$d(D\text{-H}\cdots A)$ / Å	$\angle(D\text{-H}\cdots A)$ /°
N(4)—H(4A)···N(18)	0,89	2,55	3,374(3)	154,9
N(5)—H(5A)···N(16)#1	0,89	2,63	3,468(4)	158,0
N(6)—H(6A)···N(14)	0,89	2,62	3,163(2)	120,2
N(7)—H(7A)···N(13)#2	0,89	2,55	3,368(4)	153,2
N(7)—H(7B)···N(2)#2	0,89	2,59	3,221(5)	128,5
N(7)—H(7B)···N(3)#2	0,89	2,53	3,279(6)	142,2
N(7)—H(7C)···N(16)#3	0,89	2,24	3,116(3)	166,7
N(8)—H(8A)···N(18)	0,89	2,39	3,241(4)	159,7
N(8)—H(8B)···N(15)#2	0,89	2,52	3,363(4)	159,2
N(8)—H(8C)···N(15)#4	0,89	2,70	3,588(5)	175,5
N(9)—H(9A)···N(17)#1	0,89	2,54	3,403(3)	163,4
N(9)—H(9A)···N(18)#1	0,89	2,67	3,467(4)	149,4
N(9)—H(9B)···N(15)#4	0,89	2,58	3,451(4)	166,2
N(9)—H(9C)···N(16)#3	0,89	2,27	3,152(3)	171,2
N(10)—H(10A)···N(13)	0,89	2,69	3,166(4)	114,3
N(10)—H(10A)···N(14)	0,89	2,64	3,346(3)	137,0
N(10)—H(10B)···N(16)#5	0,89	2,34	3,177(3)	156,0
N(10)—H(10C)···N(18)#6	0,89	2,21	3,096(3)	172,9
N(11)—H(11A)···N(16)	0,89	2,34	3,208(4)	166,4
N(11)—H(11B)···N(3)#5	0,89	2,53	3,030(5)	116,1
N(12)—H(12A)···N(15)#1	0,89	2,38	3,235(4)	161,3
N(12)—H(12B)···N(18)#6	0,89	2,31	3,195(4)	174,5

**Tabelle 5.40:** Kristallographische Daten der Verbindungen

$[\text{La}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$  (**45**),  
 $[\text{Pr}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_{5,1}(\mu\text{-N}_3)_{0,9}(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$  (**46**) und  
 $[\text{Nd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_5(\mu\text{-N}_3)(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$  (**47**).

Summenformel	$\text{H}_{48}\text{La}_4\text{N}_{30}\text{O}$	$\text{H}_{46,87}\text{N}_{27,87}\text{OPr}_4$	$\text{H}_{44}\text{N}_{36}\text{Nd}_4\text{O}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1040,32	1017,34	1141,67
Kristallfarbe	farblos	grün	violett
Kristallform	Block	Block	Block
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,22 \times 0,19 \times 0,13$	$0,15 \times 0,10 \times 0,06$	$0,13 \times 0,11 \times 0,08$
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$C2/c$ (15)	$C2/c$ (15)	$C2/c$ (15)
$a$ / Å	20,8100(5)	20,9065(8)	20,8918(8)
$b$ / Å	9,8331(1)	9,7377(2)	9,7120(2)
$c$ / Å	19,2478(4)	19,1482(7)	19,1672(11)
$\beta$ / °	120,467(3)	121,528(5)	121,715(5)
$V$ / Å <sup>3</sup>	3394,78(14)	3322,8(2)	3308,3(3)
Z	4	4	4
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,035	2,034	2,292
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	4,978	5,803	6,235
$F(000)$	1976	1944	2176
Temperatur / K	123(2)	123(2)	123(2)
Wellenlänge / Å	0,71073	0,71073	0,71073
gemessener Bereich / ° $\theta$	2,92-39,30	2,96-39,39	2,96-39,33
	$-36 \leq h \leq 18$	$-36 \leq h \leq 35$	$-36 \leq h \leq 36$
	$-17 \leq k \leq 17$	$-17 \leq k \leq 17$	$-16 \leq k \leq 17$
	$-34 \leq l \leq 33$	$-34 \leq l \leq 34$	$-33 \leq l \leq 30$
gemessene Reflexe	60107	68329	67731
unabhängige Reflexe	9713	9498	9533
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0,036/0,030	0,047/0,042	0,033/0,020
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,022/0,049	0,033/0,077	0,023/0,052
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,033/0,051	0,049/0,090	0,029/0,065
GOF ( $F^2$ )	0,98	1,06	1,15
Daten/Restraints/Parameter	9713/0/166	9498/0/185	9533/0/185
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-1,30/1,89	-3,03/2,85	-2,80/1,77
Diffraktometer	Oxford Xcalibur	Oxford Xcalibur	Oxford Xcalibur

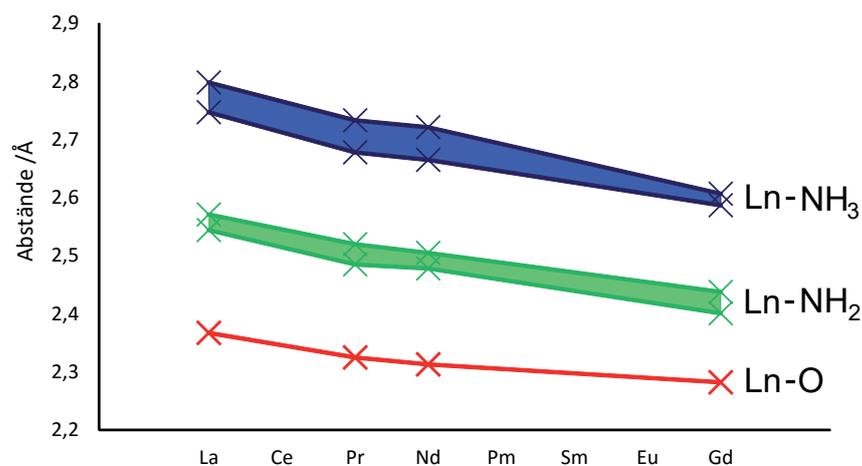
### 5.3.2.5 Röntgenographische Untersuchung der Gadolinium(III)-azidverbindung $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ (**48**)

Neben farblosen, verwachsenen Kristallen in Form von Blöcken, welche durch Zellbestimmung am Diffraktometer als  $[\text{Gd}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot \text{NH}_3$  (**37**) identifiziert wurden, konnten im Ansatz von Gadolinium und nicht getrocknetem Silberazid im Bombenrohr noch farblose Nadeln beobachtet werden. Eine dieser Nadeln mit den Abmessungen  $0,19 \times 0,11 \times 0,04$  wurde am Einkristalldiffraktometer röntgenographisch untersucht. Die erhaltenen Daten wurde mit Direkten Methoden gelöst und anschließend verfeinert. Als Summenformel wurde  $\text{Gd}_4\text{H}_{48}\text{N}_{30}\text{O}$  erhalten. Die Positionen der Nichtwasserstoffatome wurden durch Differenz-Fouriersynthesen erhalten und anisotrop verfeinert, die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit Hilfe eines Reitermodells lokalisiert und isotrop verfeinert. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 11.59 und 11.60 zu finden.

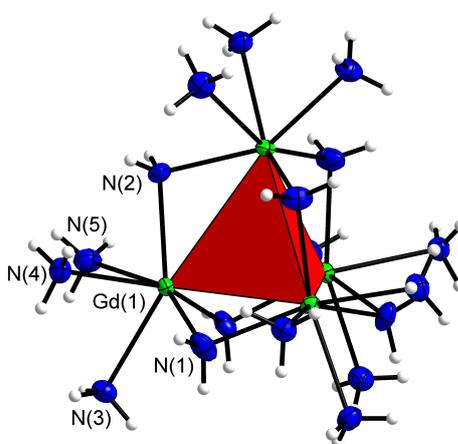
Die Struktur der Verbindung  $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$  (**48**) ist den Verbindungen aus dem vorhergehenden Abschnitt sehr ähnlich, jedoch höher symmetrisch und damit nicht isotyp. Ein Sauerstoffatom O(1) wird tetraedrisch von vier Gadoliniumatomen Gd(1) im Abstand von  $2,2823(2)$  Å umgeben. Die Gadoliniumatome sind wiederum über Amidliganden (N(1) und N(2)) miteinander verbrückt. Diese Verbrückung erfolgt dabei an den Kanten des gedachten Tetraeders. Die Abstände zwischen den Atomen Gd(1) und N(1) bzw. N(2) betragen dabei  $2,401(4)$  bzw.  $2,438(3)$  Å. Daraus resultiert ein  $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6]^{4+}$ -Kation, das eine Adamantanstruktur aufweist. An jedem Gadoliniumatom sind außerdem noch drei Amminliganden zu finden.

Vergleicht man die Abstände zwischen den Liganden und dem Metallatomen der Verbindung **48** mit den anderen vom Typ  $[\text{Ln}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_{6-x}(\mu\text{-N}_3)_x(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}; x = 0-1$ ) fällt auf, dass diese von der Lanthanverbindung bis zur Gadoliniumverbindung kleiner werden. Die Abstände aller Liganden sind in Abbildung 5.40 aufgetragen.

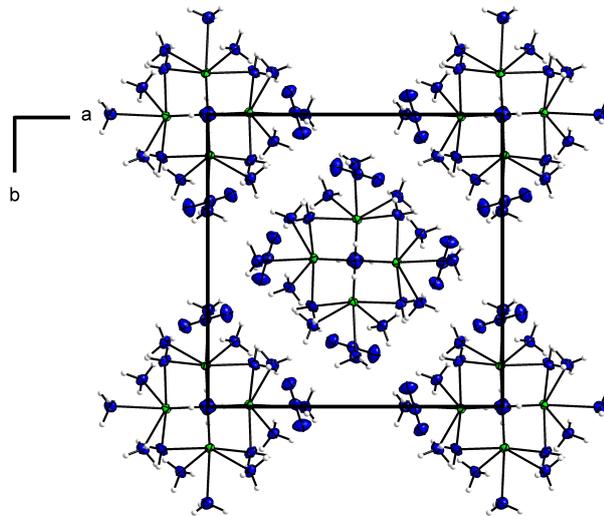
Die Azidanionen sind wie in Verbindung  $[\text{La}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$  (**45**) nicht direkt an ein Metallatom gebunden. Die beobachteten Atomabstände und Winkel in Verbindung **48** sind in Tabelle 5.41 aufgetragen. Die zwischen den Wasserstoffatomen der Amminliganden und den Stickstoffatomen der Azidionen auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 5.42 aufgelistet.



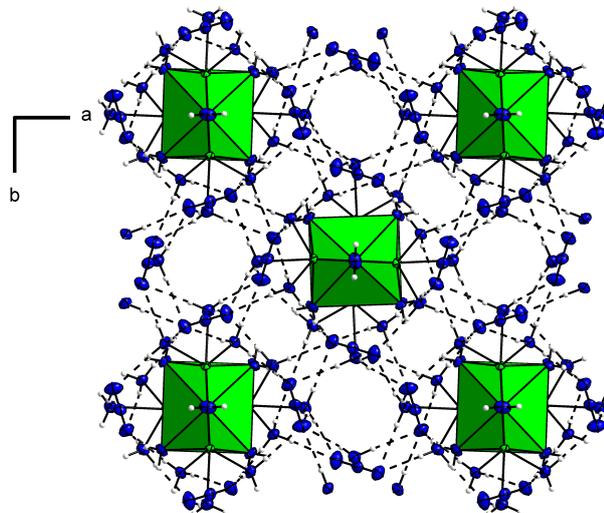
**Abbildung 5.40:** Beobachtete Abstände in den Kationen von  $[Ln_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_{6-x}(\mu\text{-N}_3)_x(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$  ( $Ln = \text{La, Pr, Nd; } x = 0-1$ ). Die roten Werte zeigen die  $Ln\text{-O}$ , die grünen Werte die  $Ln\text{-N}_{(\text{Amid})}$  und die blauen Werte die  $Ln\text{-N}_{(\text{Ammin})}$ -Abstände. Aufgrund der kleinen Fehler sind die Fehlerbalken in dieser Skalierung nicht sichtbar.



**Abbildung 5.41:** Kation von  $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$  (**48**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die  $[\text{Gd}_4\text{O}]^{10+}$ -Tetraeder sind als rote Polyeder dargestellt, die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 5.42:** Struktur von  $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$  (**48**) entlang der  $c$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 5.43:** Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) in  $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$  (**48**) entlang der  $c$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Kationen sind als grüne Polyeder, die Wasserstoffatome mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 5.41:** Beobachtete Atomabstände und ausgewählte Winkel von  $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$  (**48**). Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $y, 1-x, 2-z$ ; #2  $1-x, 1-y, z$ ; #3  $1-y, x, 2-z$ .

Atomabstand / Å		Winkel /°	
Gd(1)—O(1)	2.2823(2)	Gd(1)—O(1)—Gd(1)#1	109,053(6)
Gd(1)—N(1)	2.438(3)	Gd(1)—O(1)—Gd(1)#2	110,310(11)
Gd(1)—N(2)	2.433(4)	Gd(1)—O(1)—Gd(1)#3	109,054(6)
Gd(1)—N(2)#1	2.401(4)	Gd(1)—N(1)—Gd(1)#2	100,42(16)
Gd(1)—N(3)	2.607(4)	Gd(1)—N(2)—Gd(1)#3	100,51(13)
Gd(1)—N(4)	2.587(3)	N(6)—N(7)—N(8)	179,8(6)
Gd(1)—N(5)	2.598(3)		
N(6)—N(7)	1.182(6)		
N(7)—N(8)	1.166(6)		

**Tabelle 5.42:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$  (**48**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $y, 1-x, 2-z$ ; #2  $1-x, 1-y, z$ ; #3  $1-y, x, 2-z$ ; #4  $y, 1-x, 1-z$ ; #5  $0,5-x, 0,5+y, 1,5-z$ ; #6  $-0,5+x, 0,5-y, 1,5-z$ .

$D\text{—H}\cdots A$	$d(D\text{—H})$ / Å	$d(\text{H}\cdots A)$ / Å	$d(D\text{—H}\cdots A)$ / Å	$\angle(D\text{—H}\cdots A)$ /°
N(3)—H(3A) $\cdots$ N(8)#4	0,91	2,54	3,443(5)	170,1
N(3)—H(3B) $\cdots$ N(8)#2	0,91	2,23	3,134(5)	169,8
N(3)—H(3C) $\cdots$ N(6)#5	0,91	2,30	3,211(5)	176,8
N(4)—H(4A) $\cdots$ N(8)#6	0,91	2,46	3,365(6)	171,4
N(4)—H(4B) $\cdots$ N(6)	0,91	2,26	3,137(6)	162,1
N(4)—H(4C) $\cdots$ N(8)#4	0,91	2,31	3,208(5)	171,1
N(5)—H(5A) $\cdots$ N(6)#1	0,91	2,26	3,156(6)	168,4
N(5)—H(5B) $\cdots$ N(8)#6	0,91	2,36	3,266(6)	175,7
N(5)—H(5C) $\cdots$ N(6)#5	0,91	2,34	3,234(6)	169,2

**Tabelle 5.43:** Kristallographische Daten der Verbindung

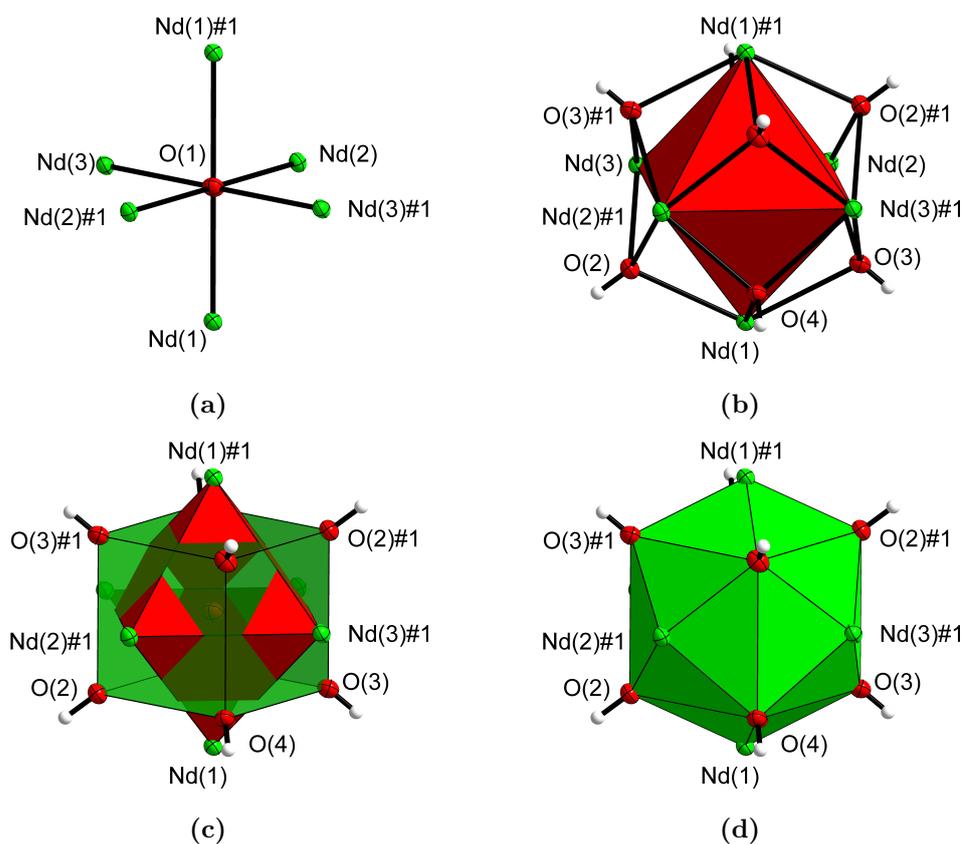
[Gd <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -O)(μ-NH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> ](N <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ( <b>48</b> ).	
Summenformel	Gd <sub>4</sub> H <sub>48</sub> N <sub>30</sub> O
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1113,68
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Nadel
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,19 × 0,11 × 0,04
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 4̄2 <sub>1</sub> <i>c</i> (114)
<i>a</i> / Å	13,2704(11)
<i>c</i> / Å	9,4718(9)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1668,0(3)
Z	2
ρ <sub>ber</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	2,217
μ / mm <sup>-1</sup>	7,896
<i>F</i> (000)	1044
Temperatur / K	100(2)
Wellenlänge / Å	0,71073
gemessener Bereich / °θ	2,64-28,71
	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17
	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17
	-12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
gemessene Reflexe	43255
unabhängige Reflexe	2156
<i>R</i> <sub>int</sub> / <i>R</i> <sub>σ</sub>	0,055/0,020
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,017/0,032
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0,021/0,033
GOF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,08
Daten/Restraints/Parameter	2156/0/83
Flack-Parameter	0,010(12)
Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	-0,62/0,43
Diffraktometer	Bruker Quest

### 5.3.2.6 Röntgenographische Untersuchung der Seltenerdmetall(III)-azidverbindung $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18}](\text{N}_3)_5 \cdot 2\text{NH}_3$ (49)

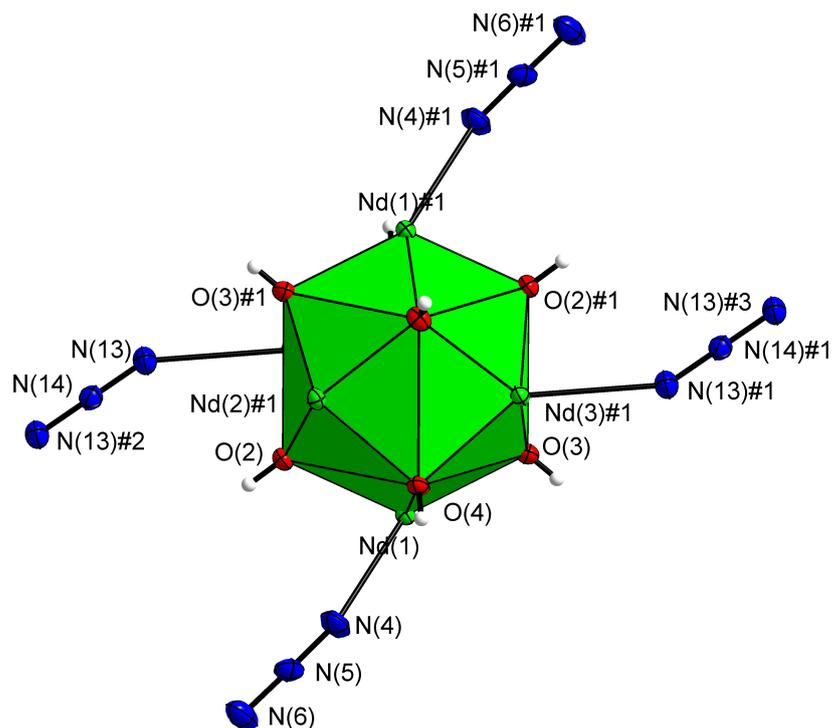
In einem Bombenrohr mit nicht getrocknetem Silberazid, Neodym und flüssigem Ammoniak konnten nach wenigen Tagen rosafarbene Kristalle in Form von verwachsenen Blöcken sowie violette, fast farblose nadelförmige Kristalle beobachtet werden. Die farblosen Nadeln stellten sich als  $[\text{Nd}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$  (34) heraus. Abbildung 5.27i zeigt diese Kristalle im noch geschlossenen Bombenrohr mit flüssigem Ammoniak.

Aus dem Bombenrohr wurde mit einem Spatel eine größere Menge Silber mit den aufgewachsenen Kristalle unter Kühlung und Schutzgas entnommen. Von den rosafarbenen Kristallen wurde ein Einkristall mit den Abmessungen  $0,20 \times 0,16 \times 0,13$  ausgewählt und röntgenographisch untersucht. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden. Durch die Einkristallstrukturanalyse konnten die rosafarbenen Kristalle als  $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18}](\text{N}_3)_5 \cdot 2\text{NH}_3$  (49) identifiziert werden. Die Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 5.46 aufgelistet. Verbindung 49 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

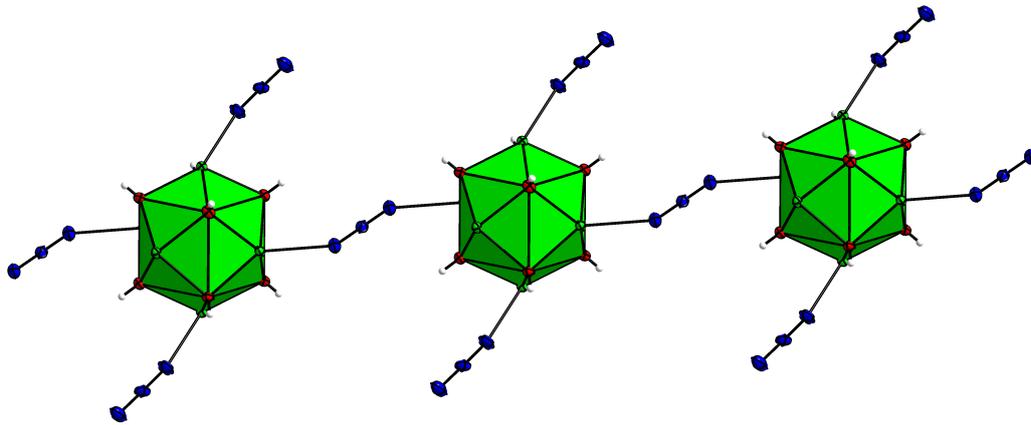
Das Sauerstoffatom O(1), welches von sechs Neodymatomen (drei davon sind durch Symmetrieoperation erzeugt) in Abständen zwischen 2,4841(1) und 2,6611(1) Å umgeben ist, ist das Zentrum eines Oktaeders. Auf jeder der Flächenmitten des Oktaeders ist ein Hydroxidoligand an drei Seltenerdmetallatome in Abständen von 2,401(2) bis 2,450(2) Å gebunden. Die Hydroxidionen sind dabei zu einem Würfel angeordnet und ergeben zusammen mit den Ecken des Oktaeders, welche aus dem Würfel hervorstehen, ein Tetrakisheptaeder. An jedes der Seltenerdmetallatomen Nd(1) bis Nd(3) sind außerdem jeweils drei Amminliganden koordiniert. An die Metallatome Nd(1) und Nd(3) sind zusätzlich noch Azidionen im Abstand von 2,623(2) (Nd(1)) bzw. 2,691(2) Å (Nd(3)) gebunden. Die Azidionen koordinieren mit dem terminalen Stickstoffatom N(13) an Nd(3) und verbinden so die  $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8]^{8+}$ -Tetrakisheptaeder miteinander zu einer Kette (siehe Abbildung 5.46).



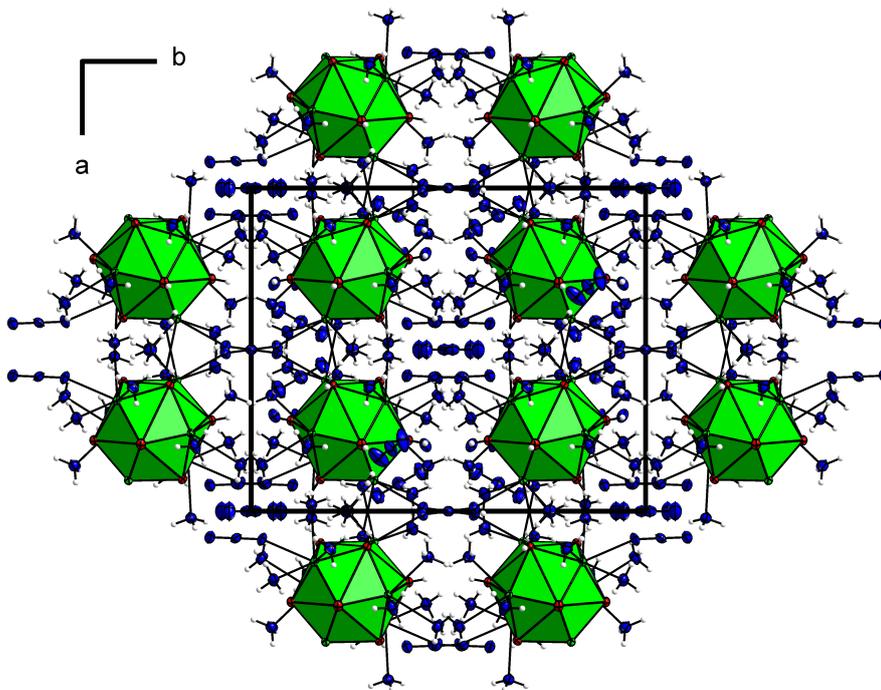
**Abbildung 5.44:** Aufbau des Kations  $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8]^{8+}$  in Verbindung **49**. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das  $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})]^{16+}$ -Oktaeder ist in (b) und (c) als rotes Polyeder, das  $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8]^{8+}$ -Tetrakis-hexaeder in (d) als grünes Polyeder dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 5.45:** Das  $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8]^{8+}$ -Kation mit den gebundenen Azidionen von  $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18}](\text{N}_3)_5 \cdot 2\text{NH}_3$  (**49**). Schwingungselipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die  $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8]^{8+}$ -Tetrakis-hexaeder sind als grüne Polyeder, die Wasserstoffatome mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 5.46:** Über Azidionen verbrückte  $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8]^{8+}$ -Kationen. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die  $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8]^{8+}$ -Tetrakis-hexaeder sind als grüne Polyeder, die Wasserstoffatome mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 5.47:** Struktur von  $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18}](\text{N}_3)_5 \cdot 2\text{NH}_3$  (**49**) entlang der *c*-Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die  $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8]^{8+}$ -Tetrakis-hexaeder sind als grüne Polyeder, die Wasserstoffatome mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 5.44:** Beobachtete Atomabstände und ausgewählte Winkel von  $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18}](\text{N}_3)_5 \cdot 2\text{NH}_3$  (**49**). Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $0,5-x, 0,5-y, -z$ ; #2  $1-x, -y, -z$ .

Atomabstand / Å		Winkel /°	
Nd(1)—O(1)	2,65499(10)	Nd(1)—O(1)—Nd(1)#1	180,0
Nd(2)—O(1)	2,48411(10)	Nd(1)—O(1)—Nd(2)	90,166(3)
Nd(3)—O(1)	2,66106(10)	Nd(1)—O(1)—Nd(3)	89,813(3)
Nd(1)—O(2)	2,4496(15)	Nd(1)—O(1)—Nd(2)#1	89,834(3)
Nd(1)—O(3)	2,4495(15)	Nd(1)—O(1)—Nd(3)#1	90,187(3)
Nd(1)—O(4)	2,4261(15)	Nd(2)—O(1)—Nd(1)#1	89,832(3)
Nd(1)—O(5)	2,4348(15)	Nd(2)—O(1)—Nd(2)#1	180,0
Nd(2)—O(2)	2,4042(14)	Nd(2)—O(1)—Nd(3)	90,554(3)
Nd(2)—O(3)	2,4010(15)	Nd(2)—O(1)—Nd(3)#1	89,445(3)
Nd(2)—O(4)	2,4163(15)	Nd(3)—O(1)—Nd(1)#1	90,187(3)
Nd(2)—O(5)	2,4244(15)	Nd(3)—O(1)—Nd(2)#1	90,555(3)
Nd(3)—O(2)	2,4405(15)	Nd(3)—O(1)—Nd(3)#1	180,0
Nd(3)—O(3)	2,4312(15)	Nd(1)—O(2)—Nd(3)	100,25(5)
Nd(3)—O(4)	2,4483(15)	Nd(1)—O(2)—Nd(2)#1	96,83(5)
Nd(3)—O(5)	2,4314(15)	Nd(1)—O(3)—Nd(2)	97,29(6)
Nd(1)—N(1)	2,6981(19)	Nd(1)—O(3)—Nd(3)#1	100,97(5)
Nd(1)—N(2)	2,661(2)	Nd(1)—O(4)—Nd(2)#1	97,14(5)
Nd(1)—N(3)	2,6827(19)	Nd(1)—O(4)—Nd(3)#1	101,14(5)
Nd(1)—N(4)	2,6229(18)	Nd(1)—O(5)—Nd(2)	97,07(5)
Nd(2)—N(7)	2,6436(19)	Nd(1)—O(5)—Nd(3)	100,93(5)
Nd(2)—N(8)	2,6931(19)	Nd(2)—O(2)#1—Nd(3)#1	97,13(5)
Nd(2)—N(9)	2,6522(19)	Nd(2)—O(3)—Nd(3)#1	167,9(16)
Nd(3)—N(10)	2,677(2)	Nd(2)—O(4)—Nd(3)	97,52(5)
Nd(3)—N(11)	2,6571(19)	Nd(2)—O(5)—Nd(3)	97,75(5)
Nd(3)—N(12)	2,7282(19)	N(4)—N(5)—N(6)	178,2(3)
Nd(3)—N(13)	2,6905(19)	N(13)—N(14)—N(13)#2	180,0
N(4)—N(5)	1,175(3)	N(15)—N(16)—N(17)	179,0(3)
N(5)—N(6)	1,176(3)	N(18)—N(19)—N(20)	180,0
N(13)—N(14)	1,175(2)	N(21)—N(22)—N(23)	179,2(3)
N(15)—N(16)	1,165(3)		
N(16)—N(17)	1,175(3)		
N(18)—N(19)	1,147(5)		
N(19)—N(20)	1,169(4)		
N(21)—N(22)	1,175(3)		
N(22)—N(23)	1,176(3)		

**Tabelle 5.45:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18}](\text{N}_3)_5 \cdot 2\text{NH}_3$  (**49**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $0,5-x, 0,5-y, -z$ ; #2  $1-x, -y, -z$ ; #3  $-x, y, 0,5-z$ ; #4  $0,5-x, -0,5+y, 0,5-z$ ; #5  $-0,5+x, -0,5+y, z$ ; #6  $-x, -y, -z$ ; #7  $0,5+x, 0,5-y, -0,5+z$ ; #8  $0,5+x, -0,5+y, z$ ; #9  $0,5+x, 0,5+y, z$ .

$D\text{-H}\cdots A$	$d(D\text{-H})$ / Å	$d(\text{H}\cdots A)$ / Å	$d(D\text{-H}\cdots A)$ / Å	$\angle(D\text{-H}\cdots A)$ /°
N(1)—H(1A)⋯N(23)#3	0,89	2,57	3,375(3)	150,1
N(1)—H(1B)⋯N(17)#4	0,89	2,59	3,399(4)	152,3
N(1)—H(1C)⋯N(20)#5	0,89	2,29	3,155(3)	162,4
N(2)—H(2A)⋯N(23)#3	0,89	2,30	3,161(3)	163,5
N(2)—H(2B)⋯N(20)#5	0,89	2,48	3,278(3)	149,9
N(2)—H(2C)⋯N(6)#6	0,89	2,58	3,429(3)	160,1
N(3)—H(3A)⋯N(20)#5	0,89	2,66	3,453(2)	148,8
N(3)—H(3B)⋯N(16)#4	0,89	2,66	3,521(3)	161,7
N(3)—H(3B)⋯N(17)#4	0,89	2,49	3,340(3)	160,7
N(3)—H(3C)⋯N(21)#4	0,89	2,65	3,323(3)	132,8
N(7)—H(7A)⋯N(4)#1	0,89	2,35	3,195(3)	157,7
N(7)—H(7A)⋯N(5)#1	0,89	2,63	3,510(3)	172,7
N(7)—H(7B)⋯N(19)	0,89	2,64	3,457(2)	153,8
N(7)—H(7C)⋯N(15)	0,89	2,39	3,244(3)	160,1
N(8)—H(8A)⋯N(18)	0,89	2,30	3,185(3)	172,5
N(8)—H(8B)⋯N(17)#4	0,89	2,51	3,374(4)	165,2
N(8)—H(8C)⋯N(21)	0,89	2,33	3,206(3)	165,9
N(9)—H(9A)⋯N(15)	0,89	2,31	3,197(4)	177,9
N(9)—H(9B)⋯N(21)	0,89	2,30	3,182(3)	169,7
N(9)—H(9C)⋯N(13)#1	0,89	2,40	3,200(3)	150,3
N(9)—H(9C)⋯N(14)#3	0,89	2,69	3,444(2)	143,7
N(10)—H(10A)⋯N(21)#4	0,89	2,46	3,197(3)	140,9
N(10)—H(10B)⋯N(17)#4	0,89	2,45	3,315(4)	163,8
N(11)—H(11A)⋯N(23)#7	0,89	2,57	3,406(3)	157,1
N(11)—H(11B)⋯N(15)#8	0,89	2,53	3,422(4)	176,8
N(11)—H(11C)⋯N(6)#9	0,89	2,41	3,263(3)	160,5
N(12)—H(12A)⋯N(16)#8	0,89	2,64	3,487(3)	159,6
N(12)—H(12A)⋯N(17)#8	0,89	2,23	3,101(3)	165,6
N(12)—H(12C)⋯N(6)#9	0,89	2,44	3,291(3)	160,0
O(2)—H(2O)⋯N(24)	0,77(4)	2,09(4)	2,846(3)	169(4)
O(3)—H(3O)⋯N(23)#3	0,69(5)	2,18(5)	2,851(3)	166(5)
O(4)—H(4O)⋯N(6)#6	0,75(4)	2,19(4)	2,929(3)	170(4)
O(5)—H(5O)⋯N(17)#4	0,71(4)	2,18(4)	2,892(3)	178(4)

**Tabelle 5.46:** Kristallographische Daten der Verbindung
$$[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18}](\text{N}_3)_5 \cdot 2\text{NH}_3 \text{ (49)}.$$

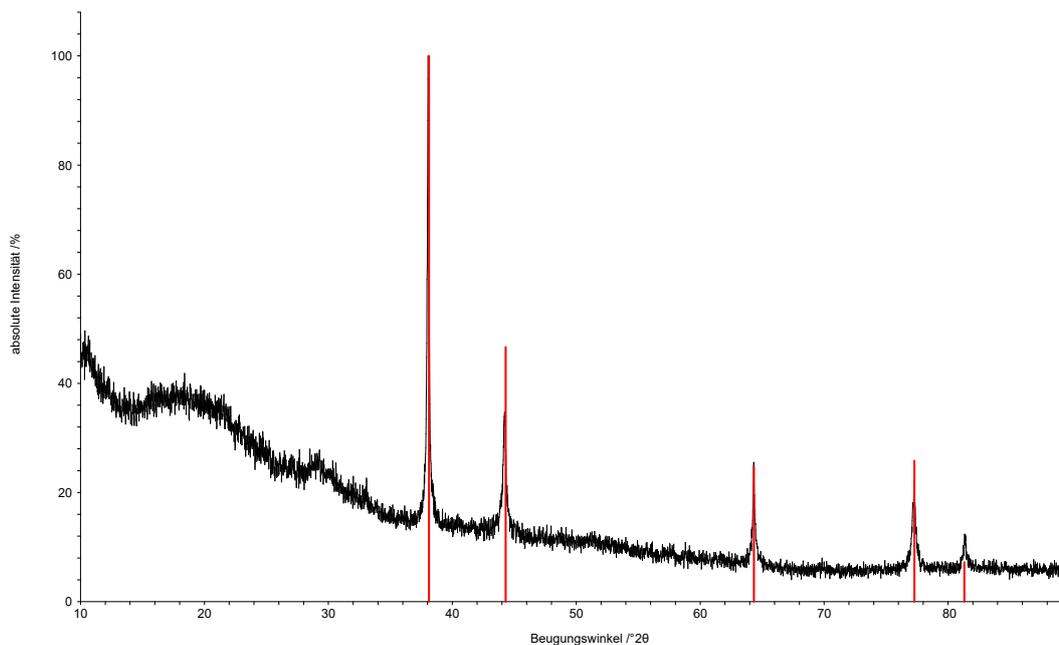
Summenformel	$\text{H}_{68}\text{N}_{44}\text{Nd}_6\text{O}_9$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1694,42
Kristallfarbe	rosa
Kristallform	Block
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,20 \times 0,16 \times 0,13$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$C2/c$ (15)
$a$ / Å	14,6542(2)
$b$ / Å	17,7152(2)
$c$ / Å	19,1772(2)
$\beta$ / °	91,6360(10)
$V$ / Å <sup>3</sup>	4976,41(10)
Z	4
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,262
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	6,221
$F(000)$	3232
Temperatur / K	100(2)
Wellenlänge / Å	0,71073
gemessener Bereich / ° $\theta$	2,76-39,28
	$-25 \leq h \leq 21$
	$-30 \leq k \leq 31$
	$-33 \leq l \leq 33$
gemessene Reflexe	102705
unabhängige Reflexe	14326
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0,033/0,027
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,021/0,055
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,030/0,063
GOF ( $F^2$ )	1,10
Daten/Restraints/Parameter	14326/0/296
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-2,95/1,67
Diffraktometer	Oxford Xcalibur

### 5.3.2.7 Untersuchung des Rückstands der Seltenerdmetall(III)-azide aus den Bombenrohren (31-49)

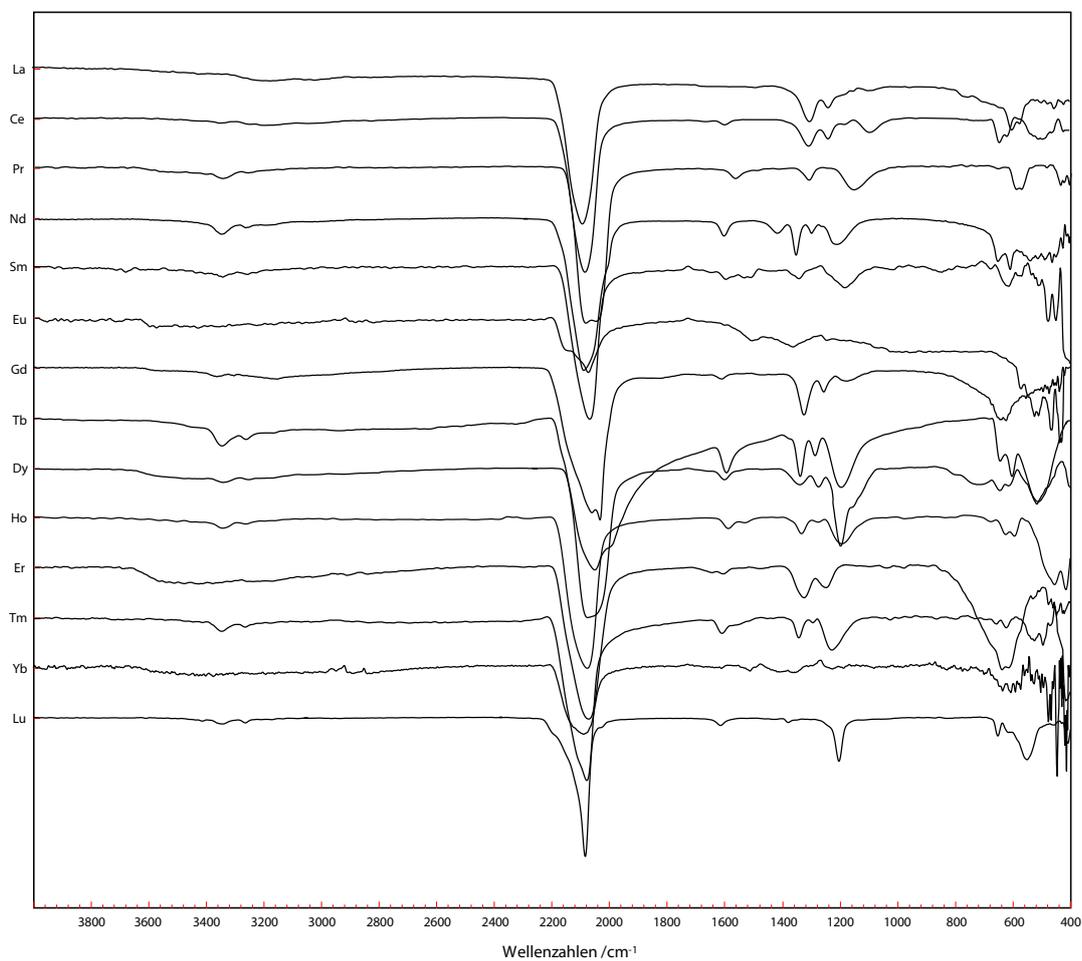
Nach Präparation und Strukturanalyse eines Einkristalls wurde das verbliebene Ammoniak in den Bombenrohren mit den Kristallen der Verbindungen  $[\text{La}(\text{NH}_2)(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$  (**31**) bis  $[\text{Lu}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$  (**44**) langsam entfernt. Die Bombenrohre wurden unter Schutzgasatmosphäre im Handschuhkasten geleert, von den erhaltenen Feststoffen wurden Pulverdiffraktogramme und Infrarotspektren aufgenommen.

Alle erhaltenen Diffraktogramme zeigen Reflexe von elementarem Silber, welches während der Reaktion ausfällt.<sup>[187]</sup> Von den während der Reaktion entstandenen Azidverbindungen oder von ausgefallenen Nebenprodukten lassen sich keine scharfen Reflexe beobachten. Im Bereich kleinerer Winkel sind bei einigen Diffraktogrammen verbreiterte, schwache Reflexe zu finden, welche keiner Verbindung zugeordnet werden können. Als Beispiel ist das Pulverdiffraktogramm von  $[\text{Er}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$  in Abbildung 5.48 dargestellt.

Die IR-Spektren von allen erhaltenen Bombenrohrrückständen sind Abbildung 5.49 abgebildet. Die intensivsten Banden zeigen sich bei allen Verbindungen zwischen  $2094$  und  $2061\text{ cm}^{-1}$ . Diese können der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$  des Azidanions zugeordnet werden können.<sup>[178,181,182]</sup> Mit zunehmender Ordnungszahl der Seltenerdmetalle ist eine Verschiebung dieser Bande nach größeren Wellenzahlen (mit mehr oder weniger größeren Abweichungen) zu beobachten (siehe Tabelle 5.47). Dies spricht für eine Abhängigkeit der für die Schwingung benötigten Energie von dem vorhanden Metallatom. Bei ca.  $1350\text{ cm}^{-1}$  sind die Banden der symmetrischen Streckschwingung der  $\text{N}^{3-}$ -Ionen zu beobachten. Die Oberschwingung des Azidanions wäre im Bereich um  $3300\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten, geht aber durch die Banden der  $\nu_{\text{as}}$ -Valenzschwingung des Ammoniaks unter. Ferner sind bei allen Spektren um  $1600\text{ cm}^{-1}$  die Banden der H—N—H Deformationsschwingungen von  $\text{NH}_3$  sowie um  $1200\text{ cm}^{-1}$  die Banden der  $\text{NH}_3$ -Schaukelschwingungen zu beobachten.<sup>[178,181,182]</sup> Die Deformationsschwingungen  $\delta$ ,  $\gamma$  von  $\text{N}_3^-$  sind in Bereichen um  $640\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Bei noch kleineren Wellenzahlen können in einigen Spektren zudem noch Banden der  $\delta$ -Schwingung der  $\text{Ln—N}$ -Bindung beobachtet werden.



**Abbildung 5.48:** Pulverdiffraktogramm von Rückstand des  $[\text{Er}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$  (schwarz). Die roten Balken zeigen Reflexpositionen und -intensitäten von elementarem Silber aus der ICDD-Datenbank (Nr. 65-2871).<sup>[187]</sup> 100% Intensität entspricht 1140 Impulsen. Messung im Markröhrchen mit 0,3 mm Durchmesser von 10 bis  $90^\circ 2\theta$  bei einer Schrittweite von  $1,0^\circ 2\theta$  und 10 s Belichtungszeit pro Schritt.



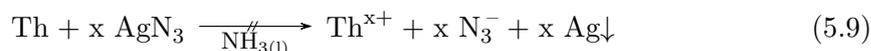
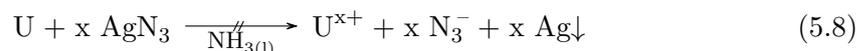
**Abbildung 5.49:** Infrarotspektren der Rückstände von den Seltenerdmetallazidverbindungen aus Bombenrohren, von oben nach unten nach steigender Ordnungszahl angeordnet. Messungen auf einem Ge-Kristall im ATR-Verfahren von 400 bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  mit  $4\text{ cm}^{-1}$  Auflösung und 64 Aufnahmen.

**Tabelle 5.47:** Beobachtete Schwingungen in den Infrarotspektren der Rückstände von Seltenerdmetallazidverbindungen aus Bombenrohren.

<i>Ln</i>	$\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}} \text{NH}_3$ / $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}} \text{N}_3^-$ / $\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{as}}, \delta_{\text{s}} \text{HNH}$ / $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{s}} \text{N}_3^-$ / $\text{cm}^{-1}$	$\delta, \gamma \text{N}_3^-$ / $\text{cm}^{-1}$	$\delta \text{Ln-N}$ / $\text{cm}^{-1}$
La	3391, 3267, 3157	2095	1232	1324	657, 612	444, 421
Ce	3406, 3321, 3160	2082	1602, 1203	1364	661, 615	433
Pr	3408, 3352, 3166	2074	1596, 1193	1349	643, 612	454, 431
Nd	3139, 3007, 2842	2068	1627, 1195	1352	620	479, 445
Sm	3395, 3271, 3169	2061	1615, 1203	1354	640, 611	482, 448
Eu	3461, 3399, 3239	2077	1603, 1230	1366	632, 606	468, 434
Gd	3428, 3298, 3202	2077, 2048	1602, 1198	1349	651, 627	485, 436
Tb	3407, 3282, 3147	2078, 2020	1591, 1207	1356	645, 615	489 (br)
Dy	3402, 3266, 3152	2086	1612, 1209	1356	658, 624	491 (br)
Ho	3408, 3261, 3174	2087	1600, 1208	1348	643, 612	474, 435
Er	3370 (br)	2084	1609, 1224	1342	661, 623	472, 439
Tm	3391, 3282, 3177	2090	1624, 1212	1345	660, 618	432
Yb	3412, 3356, 3214	2088	1610, 1293	1360	634, 605	445, 424
Lu	3407, 3388, 3180	2094	1618, 1200	1351	662, 624	429

## 5.4 Weitere Versuche zur Darstellung neuer Metallazide in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel

Neben bisher aufgeführten Untersuchungen wurden außerdem Versuche mit den Actinoiden Uran und Thorium durchgeführt. Dabei ist anzumerken, dass bei keiner der genannten Versuche von einer Umsetzung ausgegangen werden kann. In Schlenkrohren, welche bei  $-36^\circ\text{C}$  gelagert wurden (analog zur Synthese der Amminkomplexe der Seltenerdazide  $[\text{Ln}(\text{NH}_3)_x](\text{N}_3)_3 \cdot y\text{NH}_3$  ( $x, y = \text{unbekannt}$ ) (**17-30**)), konnten auch nach mehreren Monaten Lagerung und Reaktionszeit nur farblose Kristalle von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$  (**1**) erhalten werden. Selbst über einen sehr langen Zeitraum von mehreren Jahren im Bombenrohr bei verschiedenen Temperaturen (Zimmertemperatur bis  $40^\circ\text{C}$ ) konnte in keinem der Ansätze eine optische Veränderung beobachtet werden, geschweige denn elementares Silber mittels Pulverdiffraktometrie nachgewiesen werden. In den Pulverdiffraktogrammen wurden immer die Reflexe von binärem Silberazid sowie dem entsprechend eingesetzten Metall erhalten.



Da keine Redoxpotentiale für Uran und Thorium in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel vorliegen, können nur die Werte aus dem wässrigen System verwendet werden. Diese Standardpotentiale sind mit  $-1,38 \text{ V}$  für  $\text{U}/\text{U}^{4+}$  und  $-1,83 \text{ V}$  für  $\text{Th}/\text{Th}^{4+}$  klein und sollten eine Reaktion der Actinoidmetalle mit dem edleren Silber ermöglichen.<sup>[45,188]</sup>

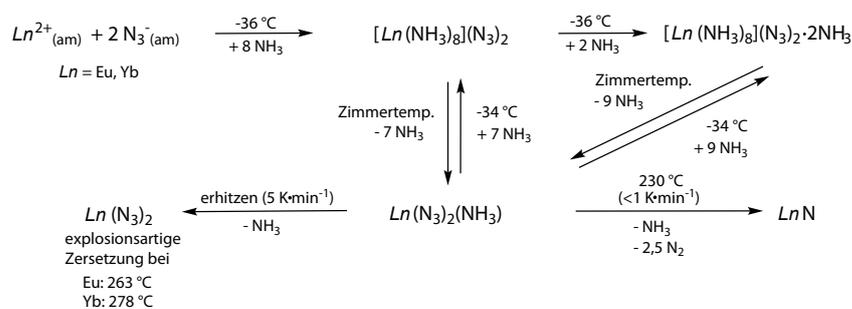
Als Erklärung für das Ausbleiben der Reaktionen kann ein etwaiges Passivieren der Metalloberflächen in Betracht gezogen werden, welches eine Oberflächenreaktion des jeweiligen Metalls mit dem in flüssigem Ammoniak gelösten Silberazid verhindert. Deshalb wurden im Falle des Urans Versuche mit Uranmetall durchgeführt, welches vorher mit Wasserstoff zum  $\text{UH}_3$  hydriert und anschließend wieder zersetzt wurde, um so fein verteiltes Uran zu erhalten, welches möglichst frei von Oxid ist. Auch hier zeigte sich bei keinem der Ansätze eine Reaktion mit Silberazid.

## 5.5 Zusammenfassung

Es wurden die zweiwertigen Azide des Europiums und Ytterbiums in flüssigem Ammoniak untersucht. Die Einkristallstrukturen der Oktaamminkomplexe der Azidverbindungen konnten erhalten werden, welche für andere Lanthanoidverbindungen (z.B. für  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8][\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_6]$ ) bereits in der Literatur beschrieben wurden.<sup>[177]</sup>

Werden die Lösungen (mit den Kristallen der Azidverbindungen) auf Zimmertemperatur erwärmt, erhält man das entsprechende Seltenerdmetall(II)-azid mit einem Molekül Kristallammoniak. Durch Elementaranalysen sowie thermogravimetrische Untersuchungen konnten diese Zusammensetzungen bestätigt werden. Werden das gelbe  $\text{Eu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  bzw. orange  $\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$  Pulver langsam auf  $230\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, erfolgt ein Abbau zu den Nitriden  $\text{EuN}$  bzw.  $\text{YbN}$ . Die Synthese der Lanthanoidnitride aus den Elementen erfolgt bei hohem Druck und hoher Temperatur (über  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>[37]</sup>

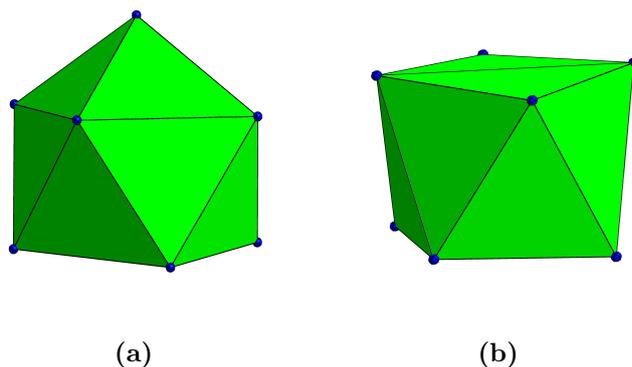
Die untersuchten Reaktionen sind in Abbildung 5.50 dargestellt.



**Abbildung 5.50:** Untersuchte Reaktionen der  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Yb}^{2+}$ -Azide in Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen mit  $\text{Ln} = \text{Eu, Yb}$ . (am) bedeutet in Ammoniak gelöst.

Die Reaktionen der Lanthanoide mit drei Äquivalenten Silberazid lieferten die entsprechenden Seltenerdmetallazidverbindungen, gelöst in flüssigem Ammoniak bei  $-36\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Kristallstrukturen der Verbindungen  $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]_3(\text{N}_3)_9 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $[\text{Nd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $[\text{Gd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 4\text{NH}_3$  und  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$  wurden erhalten. Die wichtigsten Daten dieser Verbindungen sind in Tabelle 5.48 zusammengefasst.

Die erhaltenen Nonaamminkomplexe der Lanthanoide bilden dabei, wie in der Literatur beschrieben, einfach überkappede, quadratische Antiprismen als Koordinationspolyeder. Beim Oktaamminkomplex des Ytterbiums ist ein quadratisches Antiprisma zu beobachten. Die Abstände zwischen den Seltenerdmetallatomen und den Stickstoffatomen der Amminliganden nehmen dabei von Lanthan nach Ytterbium ab, siehe Tabelle 5.49.



**Abbildung 5.51:** Von den Nona- und Oktaamminmetallkationen gebildete Koordinationspolyeder: (a) einfach-überkapptes quadratisches Antiprisma und (b) quadratisches Antiprisma.

**Tabelle 5.48:** Erhaltene Amminkomplexe der Lanthanoidazide  $[Ln(NH_3)_x](N_3)_3 \cdot yNH_3$ .

$Ln$	Amminliganden $x$	Kristallammoniak $y$	Raumgruppe
Pr	9	2	$P\bar{3}c1$
Nd	9	2	$P2_1/c$
Gd	9	4	$P2_12_12_1$
Yb	8	6	$P2_1$

Dieser Trend ist zu erwarten, da durch die Lanthanoidenkontraktion die Ionenradien der  $Ln^{3+}$ -Kationen mit steigender Ordnungszahl ebenfalls abnehmen.<sup>[45]</sup>

Die Lösungen wurden auf Zimmertemperatur erwärmt und die Rückstände mittels Infrarotspektroskopie untersucht. Diese enthalten neben den Banden der Azidionen auch Hinweise auf noch, in welcher Form auch immer, gebundenes Ammoniak. Eine genaue Bestimmung des Ammoniak durch Elementaranalysen zeigte bei allen untersuchten Rückständen unterschiedliche Stickstoffgehalte, die keiner definierten Menge an Ammoniak zugeordnet werden konnten.

Werden die Reaktionen in Bombenrohren durchgeführt laufen zwar innerhalb von wenigen Stunden die Reaktionen vollständig ab, durch die hohe Löslichkeit der Azide in flüssigem Ammoniak konnten jedoch nie Einkristalle erhalten werden.

Zur Bildung von Einkristallen in den Bombenrohren kam es nur, wenn nicht getrocknetes Silberazid als Ausgangsmaterial verwendet wurde. Bei den Seltenerdmetallen Lanthan und Cer konnten durch Röntgenbeugung am Einkristall die isotypen Strukturen  $[Ln(\mu-NH_2)(\mu-N_3)_2(NH_3)_3]$  ( $Ln = La, Ce$ ) erhalten werden. Diese bilden bisher unbekannte - über einen Amido und zwei Azidoliganden - verbrückte Triamminmetall(III)-Kationen.

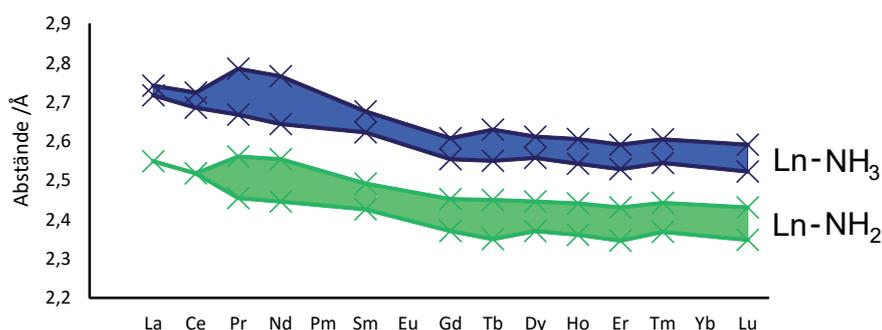
**Tabelle 5.49:** Die Ln—N-Abstände der Okta- und Nonaamminkomplexe der Lanthanoide. Bei den Werten aus der Literatur ist das Anion sowie die Temperatur, bei der die Strukturbestimmung durchgeführt wurde, angegeben.

	in diesem Kapitel / Å	Literatur / Å	Anion, Temp./ K
$[Ln(NH_3)_9]^{3+}$			
La	-	2,670(7)-2,728(5) <sup>[175]</sup>	$[Cu(S_4)_2]^{3-}$ , 298
Pr	2,654(2)-2,679(2)	-	
Nd	2,607(4)-2,682(4)	-	
Sm	-	2,601(9)- 2,688(15) <sup>[176]</sup>	$[Sm(C_4H_4N)_6]^{3-}$ , 150
Gd	2,554(3)-2,668(3)	-	
$[Ln(NH_3)_8]^{3+}$			
Yb	2,441(4)-2,471(5)	2,446(2)-2,504(2) <sup>[177]</sup>	$[Yb(C_4H_4N)_6]^{3-}$ , 170

Bei allen anderen Lanthanoiden außer Europium und Ytterbium konnten die zweikernigen, amidverbrückten Azidverbindungen isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Im Fall der Ansätze mit Praseodym und Neodym konnten Einkristalle der Verbindungen  $[Ln_2(\mu-NH_2)_3(NH_3)_{11}](N_3)_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) erhalten werden. Das dabei beobachtete Kation besteht aus einem quadratischem Antiprisma und einem einfach überkapptem, quadratischen Anitprisma, welche über eine gemeinsame Fläche miteinander verbunden sind.

Alle anderen Versuche führten zur Bildung von  $[Ln_2(\mu-NH_2)_3(NH_3)_{10}](N_3)_3 \cdot xNH_3$  ( $Ln = Sm, Gd-Tm, Lu; x = 1-1,5$ ). Das in diesen Verbindungen erhaltene Kation kann als Polyeder beschrieben werden, welches aus zwei quadratischen Antiprismen besteht, die über eine gemeinsame Dreiecksfläche miteinander verknüpft sind. Diese erhaltenen Kationen sind dem in der Arbeitsgruppe bekannten, aus der Reaktion von Urantetrachlorid mit Amidin in flüssigem Ammoniak erhaltenen,  $[U_2(\mu-NH_2)_3(NH_3)_{12}]^{5+}$ -Ion, ähnlich.<sup>[33]</sup>

In Abbildung 5.52 sind die beobachteten Abstände der über Amidliganden verbrückten Lanthanoidazidverbindungen aufgetragen. Die Abstände zwischen dem Metallatomen bzw. den Amid und Amminliganden werden damit mit steigender Ordnungszahl kleiner. Die Bildung dieser zweikernigen Azidverbindungen erscheint nicht schlüssig, da Wasser in flüssigem Ammoniak mit einem  $pK_S$ -Wert von 16,0 oder 18,9 als schwache Säure wirkt und deshalb die Konzentration von  $NH_4^+$ -Ionen erhöht.<sup>[184,185]</sup> Eine Bildung sowie Kristallisieren bzw. Ausfallen von Amidin wäre deshalb nicht zu erwarten. Neben Lewis-Säure-Base-Reaktion mit weiteren, bisher noch nicht identifizierten Nebenprodukten könnte die Schwerlöslichkeit von Amidin in flüssigem Ammoniak eine wichtige Rolle bei der Bildung der zweikernigen Azidverbindungen spielen.



**Abbildung 5.52:** Beobachtete Abstände in den Kationen von  $[Ln(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$  ( $Ln = \text{La, Ce}$ ),  $[Ln_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$  ( $Ln = \text{Pr, Nd}$ ) und  $[Ln_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot x\text{NH}_3$  ( $Ln = \text{Sm, Gd-Tm, Lu}$ ) ( $x = 1-1,5$ ). Die grünen Werte zeigen die  $Ln\text{-N}_{(\text{Amid})}$  und die blauen Werte die  $Ln\text{-N}_{(\text{Ammin})}$ -Abstände. Aufgrund der kleinen Fehler sind die Fehlerbalken in dieser Skalierung nicht sichtbar.

In einigen Ansätzen konnten außerdem, neben den erwähnten zweikernigen Verbindungen, Kristalle der sauerstoffhaltigen Azide  $[Ln_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_{6-x}(\mu\text{-N}_3)_x(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$  ( $Ln = \text{La, Pr, Nd, Gd}$ ;  $x = 0-1$ ) sowie  $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18}](\text{N}_3)_5 \cdot 2\text{NH}_3$  isoliert und untersucht werden. Deren Bildung lässt sich durch die Säurewirkung des Wassers gut erklären. Letztgenannte Verbindung kann allerdings nur erhalten werden, wenn eine ausreichende Menge an Wasser in den Ansätzen vorhanden ist und somit genügend  $\text{OH}^-$ -Ionen zur Verfügung stehen.

Die Rückstände nach dem Entfernen des Ammoniaks aus den Bombenrohren wurden durch Infrarotspektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich in den Spektren im wesentlichen kein Unterschied zu den aus Schlenkrohren erhaltenen Rückstände. Neben den charakteristischen Banden für die Schwingungen des Azidions sind außerdem noch Banden vorhanden, die auf Ammoniak in den Feststoffen schließen lassen. Über den Gehalt an Ammoniak in den Rückständen oder deren Bindungssituation lässt sich jedoch keine Aussage treffen.



## 6 Azid-Halogenid-Austauschreaktionen in flüssigem Ammoniak

### 6.1 Einleitung

Uranazide werden als Ausgangsverbindungen für einen einfachen Zugang zu Urannitrid gehandelt.<sup>[161,165,166,189–191]</sup> UN ist vor allem als Brennstoff für Kernreaktoren interessant, da es dem bisher verwendeten  $\text{UO}_2$  in vielen Eigenschaften durch z.B. größere Metaldichte, höherer Schmelzpunkt und bessere thermische Leitfähigkeit überlegen ist.<sup>[28,192–194]</sup> Die Darstellung von Urannitrid kann mittels carbothermischer Synthese aus  $\text{UO}_2$ , Graphit und Stickstoff bei  $1800\text{ °C}$  durchgeführt werden.<sup>[37,195]</sup> Eine Synthese von UN aus  $\text{UO}_2$  und  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  kann bei Temperaturen von ca.  $1100\text{ °C}$  durchgeführt werden.<sup>[28,196]</sup>

Die bei der Herstellung von Urannitrid benötigten Temperaturen erfordern einen hohen Energiebedarf sowie einen hohen apparativen und technischen Aufwand. Eine langsame Zersetzungsreaktion eines Uranazids zum entsprechenden Nitrid analog zu den in dieser Arbeit gezeigten Beispielen würde vermutlich schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen statt finden.

Die Versuche, aus metallischem Uran und Silberazid in flüssigem Ammoniak neue Uranazidverbindungen darzustellen, waren nicht erfolgreich. Deshalb wurden in flüssigem Ammoniak Reaktionen mit Uranhalogeniden durchgeführt. Der Austausch der Halogenidionen mit einem Azidanion könnte ein Weg zu neuen Uranazidverbindungen darstellen. Aus der Literatur ist die Synthese eines  $[\text{U}(\text{N}_3)_7]^{3-}$ -Anions bekannt, welches aus Silberazid und den Uran(IV)-Verbindungen  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{UCl}_6]$  sowie  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{UBr}_6]$  erhalten werden konnte.<sup>[189,190]</sup> Des Weiteren wurden Uranazidverbindungen mit zusätzlichen Liganden synthetisiert und charakterisiert.<sup>[197–199]</sup> Die Darstellung aus den Uranhalogenidverbindungen erfolgt dabei z.B. durch Verwendung von Trimethylsilylazid.<sup>[199]</sup> Diese Umsetzungen haben jedoch den Nachteil, dass ein Abbau zum Nitrid aufgrund der in den Liganden enthaltenen Elemente (Kohlenstoff, Sauerstoff, etc.) wenn überhaupt nur unter drastischen Bedingungen zu erreichen ist.<sup>[161]</sup>

Versuche zum Azid-Halogenid-Austausch an Uran(IV)-halogeniden in flüssigem Ammoniak sind bis dato nicht bekannt. Die hier vorgestellten Versuche sollen klären, ob ein vollständiger Halogenidaustausch mit Azidanionen erfolgt und Uranazidverbindungen als Produkte entstehen. Eventuell enthaltene Ammoniakmoleküle in Form von Amminliganden oder Kristallammoniak wären dabei deutlich weniger problematisch als z.B. kohlenstoffhaltige Liganden, da aufgrund des hohen Dampfdrucks von Ammoniak ein Entfernen vermutlich leichter durchzuführen sein könnte.

## 6.2 Reaktion von Silberazid mit Urantetrafluorid

### 6.2.1 Synthese

In ein Schlenkrohr wurden 299 mg (0,95 mmol)  $\text{UF}_4$  und 285 mg (1,90 mmol) getrocknetes  $\text{AgN}_3$  gegeben. Ungefähr 10 mL flüssiges, wasserfreies Ammoniak wurden dem Gemisch aufkondensiert. Nach fünf Wochen Lagerung bei  $-36\text{ }^\circ\text{C}$  konnten grüne Kristalle im Bodensatz gefunden werden.

### 6.2.2 Röntgenographische Untersuchung

Ein grüner Kristall in Form eines Stäbchens wurde auf einem Einkristalldiffraktometer untersucht. Die Zellbestimmung ergab die Gitterparameter von Tetraamminetrafluoriduran(IV),  $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]\cdot\text{NH}_3$  mit halbiertes  $c$ -Achse. ( $a = 9,065(7)\text{ \AA}$ ;  $b = 9,076(6)\text{ \AA}$ ;  $c = 5,518(5)\text{ \AA}$ ;  $V = 453,9(6)\text{ \AA}^3$ ).<sup>[200]</sup>

Auch nach mehreren Monaten konnten optisch keine weiteren Veränderungen registriert werden. Dies liegt vermutlich an der Schwerlöslichkeit des  $\text{UF}_4$  in flüssigem Ammoniak.<sup>[200–202]</sup> Ansätze in Bombenrohren, die durch die höhere Temperatur und den größeren Druck eine schnellere Reaktion versprechen, zeigten bis dato (nach mehreren Jahren Lagerung bei Zimmertemperatur) weder eine farblichen Veränderungen noch konnte eine Kristallbildung beobachtet werden.

## 6.3 Reaktion von Silberazid mit Urantetrachlorid

### 6.3.1 Synthese

In ein H-Rohr wurden 205 mg (0,54 mmol)  $\text{UCl}_4$  und 300 mg (2,00 mmol) getrocknetes  $\text{AgN}_3$  gegeben. Ungefähr 10 mL flüssiges, wasserfreies Ammoniak wurden dem Gemisch aufkondensiert. Innerhalb von Stunden konnte ein intensive Grünfärbung der Lösung beobachtet werden. Außerdem bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach vier Wochen Lagerung bei  $-36^\circ\text{C}$  wurde die grüne Lösung vom Niederschlag im H-Rohr filtriert. In beiden Schenkeln können nach einigen Tagen farblose Nadeln beobachtet werden. In dem Schenkel mit dem Filtrat sind nach weiteren vier Wochen Lagerung bei  $-36^\circ\text{C}$  grüne Kristalle gewachsen.

### 6.3.2 Röntgenographische Untersuchung

Bei den farblosen Kristallen handelt es sich um den Triamminkomplex des binären Silberchlorids,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ . Dessen Kristallstruktur wird in Kapitel 7 genauer diskutiert. Von den grünen Kristallen wurde ein geeigneter auf dem Präparationstisch unter Stickstoffkühlung ausgewählt und röntgenographisch untersucht. Die Lösung der Struktur gelang mit Hilfe der Patterson-Methode in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$  und folgender Formeleinheit:  $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_7 \cdot 10\text{NH}_3$  (**50**). Weitere kristallographische Daten finden sich in Tabelle 6.4. Die Atompositionen der Nichtwasserstoffatome wurde aus der Differenz-Fouriersynthese bestimmt, Wasserstoffatome an Amminliganden konnten mit Hilfe eines Reitermodells platziert werden. An keinem Kristallammoniakmolekül konnten Wasserstoffatome chemisch sinnvoll lokalisiert werden. Die Auflistung der Atomkoordinaten, sowie der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Kapitel 11 in den Tabellen 11.63 und 11.64.

In der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur sind drei Uranatome U(1) bis U(3) enthalten, welche über zwei Nitridoliganden N(9) und N(17) verbrückt sind. Dadurch entsteht eine nichtlineare Kette mit U(1) und U(3) an jeweils einem Ende. Die Abstände der verbrückenden Stickstoffatome zu den beiden äußeren Uranatomen sind dabei mit 2,300(2) bzw. 2,281(2) Å deutlich größer als zu dem Uranatom U(2) in der Mitte (1,830(2) bzw. 1,839(2) Å). Vergleicht man diese erhaltenen Werte mit Abständen aus der Literatur, fällt auf, dass die Abstände zwischen Nitridoliganden und Uranatomen

sowie zwischen Oxidoliganden und Uranatomen annähernd gleich sind. Bei der Verbindung  $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-O})(\text{NH}_3)_4\text{UO}_2]\text{Br}_2 \cdot 18\text{NH}_3$  können für die Abstände der terminalen Uranatome zu den Oxidoliganden Werte von 2,276(4) bzw. 2,337(4) Å beobachtet werden.<sup>[33]</sup> Die beiden verbrückenden Oxidoliganden sind vom Uranatom in der Mitte dieser U—O—U—O—U-Kette 1,813(4) und 1,858(4) Å entfernt.<sup>[33]</sup> Es könnte sich bei den beiden Nitridoliganden also auch um Oxidoliganden handeln, mehr dazu im weiteren Verlauf dieses Abschnitts.

Ähnliche Kationen sind aus der Reaktion von  $\text{UCl}_5$  bzw.  $\text{UBr}_5$  mit flüssigem Ammoniak bekannt.<sup>[186]</sup> In den Kationen  $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2\text{U}(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)_8]^{8+}$  und  $[(\text{NH}_3)_8\text{U}(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)_5\text{U}(\mu\text{-N})(\text{NH}_3)_8]^{8+}$  lassen sich ebenfalls, wie bereits beschrieben, unterschiedliche Abstände zwischen den Uran- und den Stickstoffatomen der U—N—U—N—U-Kette beobachten. Diese betragen zwischen den terminalen Uranatomen und den Nitridoliganden 2,253(7) bis 2,318(6) Å und zwischen den zentralen Uranatomen und den Stickstoffatomen 1,810(8) bis 1,845(6) Å.<sup>[186]</sup>

An U(1) und U(3) sind außerdem je acht Amminliganden (N(1)-N(8) und N(18)-N(25)) in Abständen zwischen 2,546(2) und 2,622(2) Å koordiniert und ergeben als Koordinationpolyeder quadratische Antiprismen (Abbildung 6.2). Das Uranatom U(2) ist neben den beiden Nitridoliganden von vier Amminliganden N(13) bis N(16) in Abständen zwischen 2,580(2) und 2,611(2) Å umgeben. In den literaturbekannten Verbindungen  $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$  beträgt der U—N-Abstand 2,618(5) Å, die Amminliganden in Verbindung  $[(\text{NH}_3)_6\text{U}(\text{NH}_2)_3\text{U}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_5 \cdot 7,5\text{NH}_3$  sind zwischen 2,562(4) und 2,661(5) Å von den Uranatomen entfernt.<sup>[33,200]</sup> Die siebte Koordinationsstelle der pentagonalen Bipyramide (Abbildung 6.2) ist von einem Chloridion (Cl(1)) bzw. einem Azidanion (N(10)-N(12)) besetzt. Der Besetzungsfaktor der beiden Anionen wurde in Abhängigkeit zueinander verfeinert und ergab ein  $\text{Cl}^-:\text{N}_3^-$ -Verhältnis von 0,284(2):0,716(2). Der U(2)—Cl(1)-Abstand beträgt 2,804(3) Å, der von U(2)—N(10) 2,500(4) Å. Im  $\text{UCl}_4$  betragen die U—Cl-Abstände 2,644(6) und 2,889(3) Å.<sup>[203]</sup>

Die Abstände zwischen den Stickstoffatomen des Azidanions liegen mit 1,169(6) und 1,183(6) Å im zu erwartenden Bereich. Der Winkel im Azidion beträgt 178,8(5)°.

Die beobachteten Atomabstände sowie einige ausgewählte Winkel sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Als Gegenionen des  $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]^{7+}$ -Kations sind sieben Chloridatome in der Struktur vorhanden, welche über Wasserstoffbrückenbindungen entweder zum Kation oder zu den zehn Kristallammoniakmolekülen gebunden sind. In der Struktur sind zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden (siehe Tabelle 6.3). Als Akzeptoren dieser Wechselwirkungen kommen sowohl Stickstoff- als auch Chloratome in Frage.

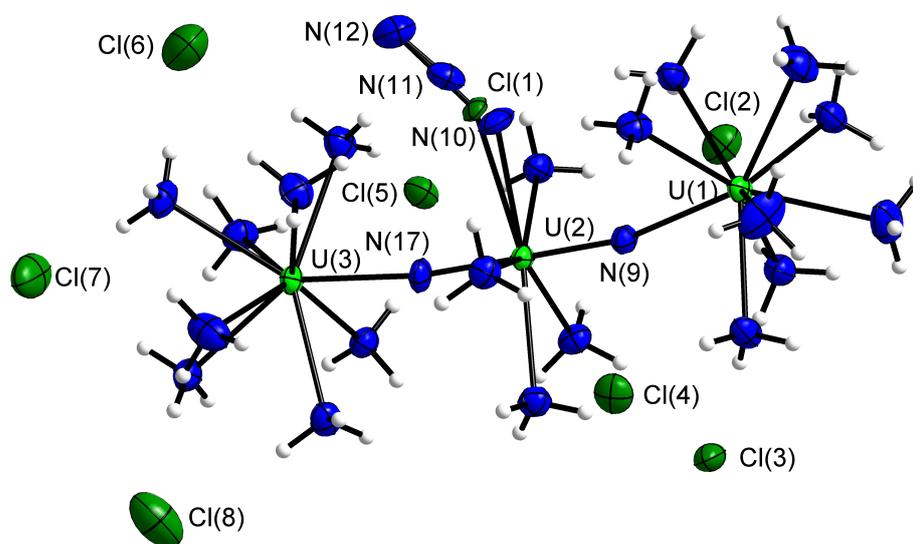
Um sicherzustellen, dass es sich bei den beiden verbrückenden Nitrido-Einheiten N(9) und N(17) nicht um Oxidoliganden handelt, wurden beide Varianten verfeinert. Die  $R$ -Werte wurden für Sauerstoff geringfügig schlechter ( $R_1 (I > 2\sigma(I))$ ): 0,0251 bzw. 0,0249), als Beweis für die Anwesenheit von  $N^{3-}$  ist dies allerdings nicht zu deuten. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die beiden Atompositionen nur isotrop verfeinert und die Besetzungsfaktoren freigegeben. Die erhaltenen, verfeinerten Werte sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

**Tabelle 6.1:** Verfeinerungsergebnisse von  
 $[U_3(\mu-N)_2(N_3)_{0.7}(Cl)_{0.3}(NH_3)_{20}]Cl_7 \cdot 10NH_3$  (**50**).

	Stickstoff		Sauerstoff	
	N(9)	N(17)	O(9)	O(17)
$U_{iso}$	0,02101	0,02333	0,02482	0,02713
Besetzungsfaktor	1,09307	1,09675	0,93104	0,93474

Trotz ähnlicher Auslenkungsparameter handelt es sich bei den beiden verbrückenden Atomen vermutlich um jeweils ein Stickstoffatom. Für diese Annahme spricht, dass die Auslenkungsparameter der Sauerstoffatome größer und gleichzeitig die Besetzungsfaktoren der Atome kleiner 1 werden. Dies bedeutet, dass auf beiden Positionen die Elektronendichte zu groß ist und anstelle der Sauerstoffatome ein Element mit weniger Elektronen ein besseres Strukturmodell liefern würde. In Anbetracht der eingesetzten Verbindungen ergeben nur Nitridoliganden ein chemisch sinnvolles Bild. Imido- oder Amidoliganden können ausgeschlossen werden, da in der Differenz-Fourierkarte keine Wasserstoffatome lokalisiert werden konnten. In Abbildung 6.3 sind die Kationen, einmal mit Nitrido- und einmal mit Oxidoliganden, gezeigt.

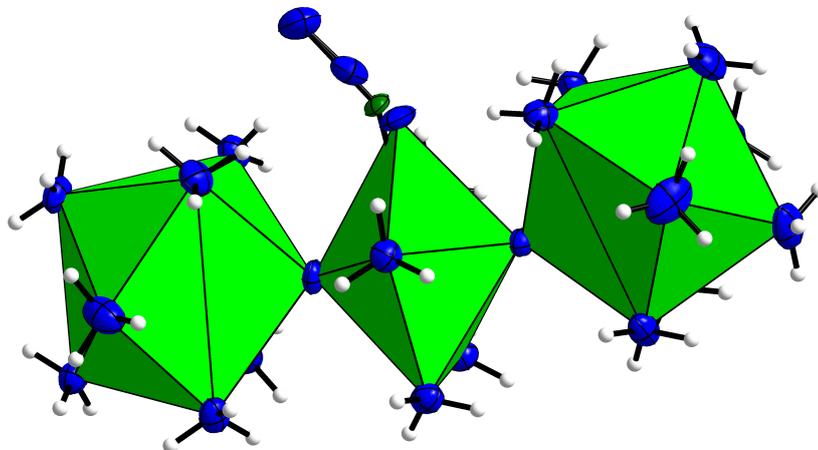
Die Oxidationsstufen der Uranatome lassen sich durch solche Überlegungen jedoch nicht eindeutig klären. Insgesamt müssen die Uranatome eine Ladung von +14 aufweisen. Dies ist möglich, wenn  $U^{IV}-U^{VI}-U^{IV}$  oder  $U^V-U^{IV}-U^V$  vorliegen würde. Da die Oxidationsstufe +VI in flüssigem Ammoniak nicht stabil zu sein scheint, scheidet eine direkte Zuordnung von Oxidationsstufen zu einzelnen Uranatomen eher aus.<sup>[200]</sup> Abhilfe würden hier vermutlich magnetische Messungen schaffen. Diese sind aufgrund des präparativen Anspruchs sowie der geringen Substanzmenge in Form von wenigen Einkristallen unmöglich durchzuführen.



**Abbildung 6.1:** Formeleinheit von  $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_7 \cdot 10\text{NH}_3$  (**50**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Die Beschriftungen der Amminliganden an den Uranatomen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

**Tabelle 6.2:** Beobachtete Atomabstände und ausgewählte Winkel von  $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_7 \cdot 10\text{NH}_3$  (**50**).

Atomabstand / Å		Winkel /°	
U(1)—N(1)	2,609(2)	U(1)—N(9)—U(2)	69,40(6)
U(1)—N(2)	2,584(3)	N(9)—U(2)—N(17)	73,68(9)
U(1)—N(3)	2,546(2)	U(2)—N(17)—U(3)	138,80(11)
U(1)—N(4)	2,581(3)	N(10)—N(11)—N(12)	92,38(11)
U(1)—N(5)	2,622(2)		
U(1)—N(6)	2,618(3)		
U(1)—N(7)	2,595(3)		
U(1)—N(8)	2,600(3)		
U(1)—N(9)	2,300(2)		
U(2)—N(9)	1,830(2)		
U(2)—N(10)	2,500(4)		
U(2)—N(13)	2,580(2)		
U(2)—N(14)	2,585(2)		
U(2)—N(15)	2,611(2)		
U(2)—N(16)	2,591(2)		
U(2)—N(17)	1,839(2)		
U(2)—Cl(1)	2,804(3)		
U(3)—N(17)	2,281(2)		
U(3)—N(18)	2,607(2)		
U(3)—N(19)	2,576(2)		
U(3)—N(20)	2,569(2)		
U(3)—N(21)	2,561(2)		
U(3)—N(22)	2,655(2)		
U(3)—N(23)	2,606(2)		
U(3)—N(24)	2,627(3)		
U(3)—N(25)	2,608(2)		
N(10)—N(11)	1,169(6)		
N(11)—N(12)	1,183(6)		



**Abbildung 6.2:** Das  $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]^{7+}$ -Kation. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Uran-Kationen mit ihren Liganden sind als grüne Polyeder, die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 6.3:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_7 \cdot 10\text{NH}_3$  (**50**). Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-x, 1-y, -z$ ; #2  $2-x, 1-y, -z$ ; #3  $2-x, -y, -z$ ; #4  $1-x, -y, -z$ ; #5  $1-x, -y, 1-z$ .

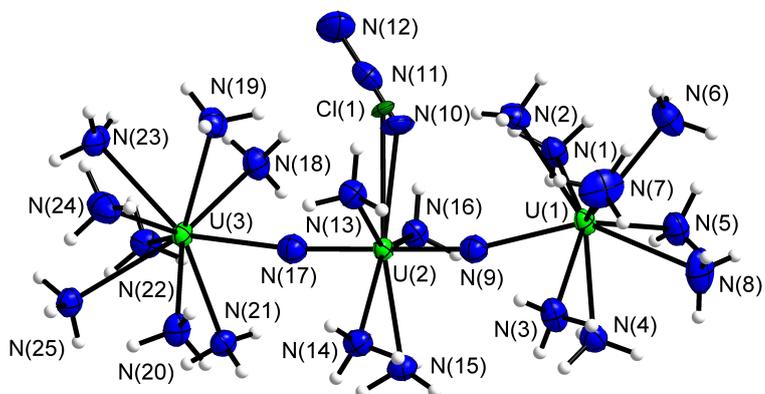
$D\text{-H}\cdots A$	$d(D\text{-H})$ /Å	$d(\text{H}\cdots A)$ /Å	$d(D\text{-H}\cdots A)$ /Å	$\angle(D\text{-H}\cdots A)$ /°
N(1)—H(1A)—Cl(2)	0,91	2,58	3,439(3)	158,8
N(1)—H(1B)—Cl(5)#1	0,91	2,61	3,469(2)	158,3
N(1)—H(1C)—Cl(1)	0,91	2,66	3,535(3)	160,8
N(1)—H(1C)—N(10)	0,91	2,36	3,207(4)	153,9
N(2)—H(2A)—Cl(1)	0,91	2,45	3,356(3)	174,3
N(2)—H(2A)—N(10)	0,91	2,22	3,109(5)	166,3
N(2)—H(2B)—N(12)#2	0,91	2,28	3,143(5)	159,4
N(2)—H(2C)—N(29)	0,91	2,23	3,132(4)	169,2
N(3)—H(3A)—Cl(4)	0,91	2,39	3,294(3)	170,4
N(3)—H(3B)—N(30)	0,91	2,25	3,143(4)	166,3
N(3)—H(3C)—Cl(3)	0,91	2,50	3,404(3)	170,8
N(4)—H(4A)—Cl(3)	0,91	2,54	3,448(2)	176,0
N(4)—H(4B)—N(35)#1	0,91	2,54	3,426(6)	165,1
N(4)—H(4C)—Cl(2)	0,91	2,48	3,351(3)	160,6
N(5)—H(5A)—N(35)#1	0,91	2,53	3,404(7)	160,6

## 6 Azid-Halogenid-Austauschreaktionen in flüssigem Ammoniak

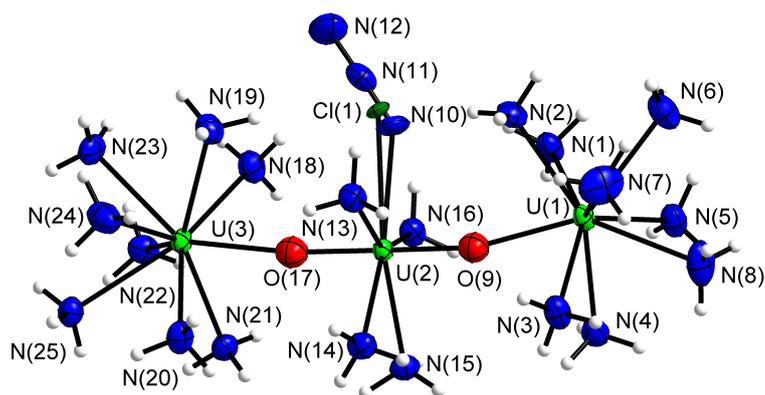
$D-H \cdots A$	$d(D-H)$ / Å	$d(H \cdots A)$ / Å	$d(D-H \cdots A)$ / Å	$\angle(D-H \cdots A)$ / °
N(5)—H(5B)—Cl(5)#1	0,91	2,61	3,416(3)	148,6
N(5)—H(5C)—Cl(2)	0,91	2,46	3,337(3)	162,5
N(6)—H(6A)—Cl(5)#1	0,91	2,69	3,523(3)	152,9
N(6)—H(6B)—N(32)	0,91	2,36	3,172(5)	148,4
N(6)—H(6C)—N(31)	0,91	2,37	3,277(5)	174,6
N(7)—H(7A)—N(29)	0,91	2,44	3,285(5)	153,8
N(7)—H(7B)—N(31)	0,91	2,43	3,229(6)	146,4
N(7)—H(7C)—N(30)	0,91	2,58	3,474(5)	167,1
N(8)—H(8A)—N(33)	0,91	2,45	3,355(6)	171,3
N(8)—H(8B)—N(30)	0,91	2,67	3,229(4)	120,5
N(8)—H(8B)—N(34A)	0,91	2,49	3,339(8)	156,0
N(8)—H(8C)—N(32)	0,91	2,63	3,478(5)	155,8
N(13)—H(13A)—Cl(4)	0,91	2,54	3,413(3)	162,1
N(13)—H(13B)—Cl(4)#3	0,91	2,56	3,387(2)	152,1
N(13)—H(13C)—Cl(1)	0,91	2,84	3,273(3)	110,8
N(13)—H(13C)—N(28)	0,91	2,43	3,322(4)	167,4
N(14)—H(14A)—Cl(3)	0,91	2,77	3,432(3)	130,2
N(14)—H(14B)—Cl(3)#4	0,91	2,66	3,564(3)	171,1
N(14)—H(14C)—Cl(4)#3	0,91	2,63	3,497(2)	159,9
N(15)—H(15B)—Cl(3)#4	0,91	2,55	3,411(2)	158,7
N(15)—H(15C)—Cl(3)	0,91	2,49	3,359(3)	158,7
N(16)—H(16A)—Cl(1)	0,91	2,80	3,242(3)	111,4
N(16)—H(16A)—Cl(2)#1	0,91	2,60	3,481(3)	162,6
N(16)—H(16B)—Cl(5)	0,91	2,63	3,514(2)	163,8
N(16)—H(16C)—Cl(2)	0,91	2,46	3,355(2)	166,7
N(18)—H(18A)—Cl(1)	0,91	2,74	3,577(3)	153,7
N(18)—H(18A)—N1(1)	0,91	2,60	3,498(4)	169,0
N(18)—H(18B)—Cl(6)	0,91	2,43	3,338(3)	174,2
N(18)—H(18C)—Cl(5)	0,91	2,61	3,468(3)	157,3
N(19)—H(19A)—N(27)	0,91	2,15	3,046(4)	168,0
N(19)—H(19B)—N(26)	0,91	2,51	3,275(4)	142,4
N(19)—H(19C)—Cl(1)	0,91	2,47	3,370(3)	170,0
N(19)—H(19C)—N(11)	0,91	2,33	3,234(4)	171,1
N(19)—H(19C)—N(12)	0,91	2,44	3,214(4)	143,0
N(20)—H(20A)—Cl(3)#4	0,91	2,42	3,320(3)	170,7
N(20)—H(20B)—Cl(8)	0,91	2,54	3,403(2)	157,9
N(20)—H(20C)—Cl(4)#3	0,91	2,39	3,295(3)	173,8
N(21)—H(21A)—Cl(5)	0,91	2,48	3,347(2)	159,1
N(21)—H(21B)—Cl(7)#5	0,91	2,41	3,306(2)	169,8
N(21)—H(21C)—Cl(3)#4	0,91	2,49	3,376(3)	166,1
N(22)—H(22A)—Cl(5)	0,91	2,63	3,512(3)	163,8
N(22)—H(22B)—Cl(6)	0,91	2,54	3,397(3)	156,6
N(22)—H(22C)—Cl(7)#5	0,91	2,84	3,524(3)	132,9
N(23)—H(23A)—N(26)	0,91	2,27	3,156(4)	163,8
N(23)—H(23B)—Cl(7)	0,91	2,49	3,369(2)	162,5
N(23)—H(23C)—Cl(6)	0,91	2,48	3,370(3)	164,6
N(24)—H(24A)—N(27)	0,91	2,56	3,243(4)	132,4

6 Azid-Halogenid-Austauschreaktionen in flüssigem Ammoniak

$D-H \cdots A$	$d(D-H)$ / Å	$d(H \cdots A)$ / Å	$d(D-H \cdots A)$ / Å	$\angle(D-H \cdots A)$ /°
N(24)—H(24B)—Cl(8)	0,91	2,60	3,474(3)	160,3
N(25)—H(25A)—Cl(7)#5	0,91	2,72	3,550(3)	151,6
N(25)—H(25B)—Cl(7)	0,91	2,42	3,331(3)	177,7
N(25)—H(25C)—Cl(8)	0,91	2,41	3,307(3)	169,5



(a)



(b)

**Abbildung 6.3:** Kation von  $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_7 \cdot 10\text{NH}_3$  (**50**) mit verbrückendem Stickstoff (**a**) bzw. Sauerstoff (**b**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. N(9), N(17), O(9) sowie O(17) sind hier isotrop dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

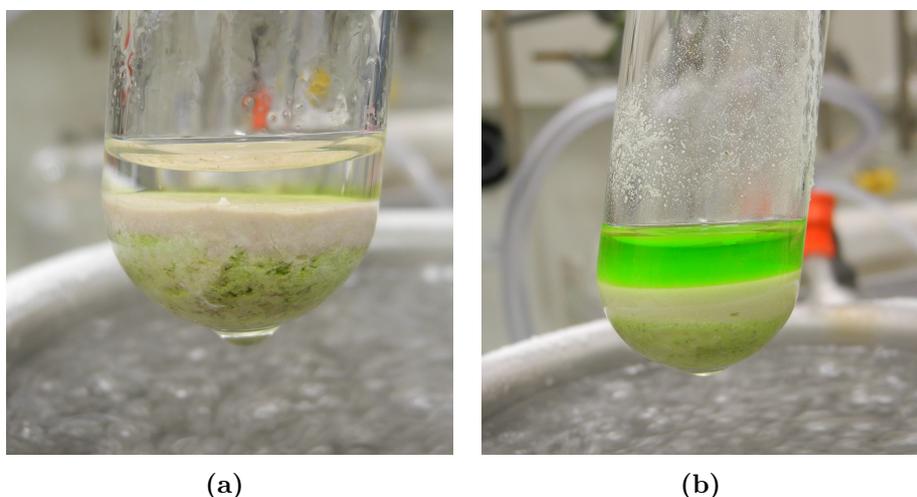
**Tabelle 6.4:** Kristallographische Daten der Verbindung  
 $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_7 \cdot 10\text{NH}_3$  (**50**).

Summenformel	$\text{Cl}_{7,30}\text{H}_{90}\text{N}_{34,10}\text{U}_3$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1541,33
Kristallfarbe	grün
Kristallform	Block
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,20 \times 0,10 \times 0,08$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)
$a$ / $\text{Å}$	10,4511(4)
$b$ / $\text{Å}$	14,7875(3)
$c$ / $\text{Å}$	17,0406(4)
$\alpha$ / $^\circ$	73,789(2)
$\beta$ / $^\circ$	88,374(3)
$\gamma$ / $^\circ$	86,825(2)
$V$ / $\text{Å}^3$	2524,73(13)
Z	2
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,027
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	10,027
$F(000)$	1458
Temperatur / K	123(2)
Wellenlänge / $\text{Å}$	0,71073
gemessener Bereich / $^\circ\theta$	2,87-29,58
	$-14 \leq h \leq 11$
	$-20 \leq k \leq 20$
	$-23 \leq l \leq 23$
gemessene Reflexe	78354
unabhängige Reflexe	14166
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0,043/0,038
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,025/0,060
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,036/0,063
GOF ( $F^2$ )	1,00
Daten/Restraints/Parameter	14166/0/448
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-1,40/2,15
Diffraktometer	Oxford Xcalibur

## 6.4 Reaktion von Silberazid mit Urantetrabromid

### 6.4.1 Synthese

In ein H-Rohr wurden 724 mg (1,3 mmol)  $\text{UBr}_4$  und 780 mg (5,2 mmol) getrocknetes  $\text{AgN}_3$  gegeben. Ungefähr 10 mL flüssiges, wasserfreies Ammoniak wurden dem Gemisch aufkondensiert. Innerhalb von Minuten konnte eine intensive Grünfärbung der Lösung beobachtet werden (siehe Abbildung 6.4). Außerdem bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach vier Wochen Lagerung bei  $-36^\circ\text{C}$  wurde die grüne Lösung vom Niederschlag im H-Rohr filtriert. In dem Schenkel mit dem Rückstand können an der Glaswand nach wenigen Tagen farblose, nadelförmige Kristalle beobachten werden.

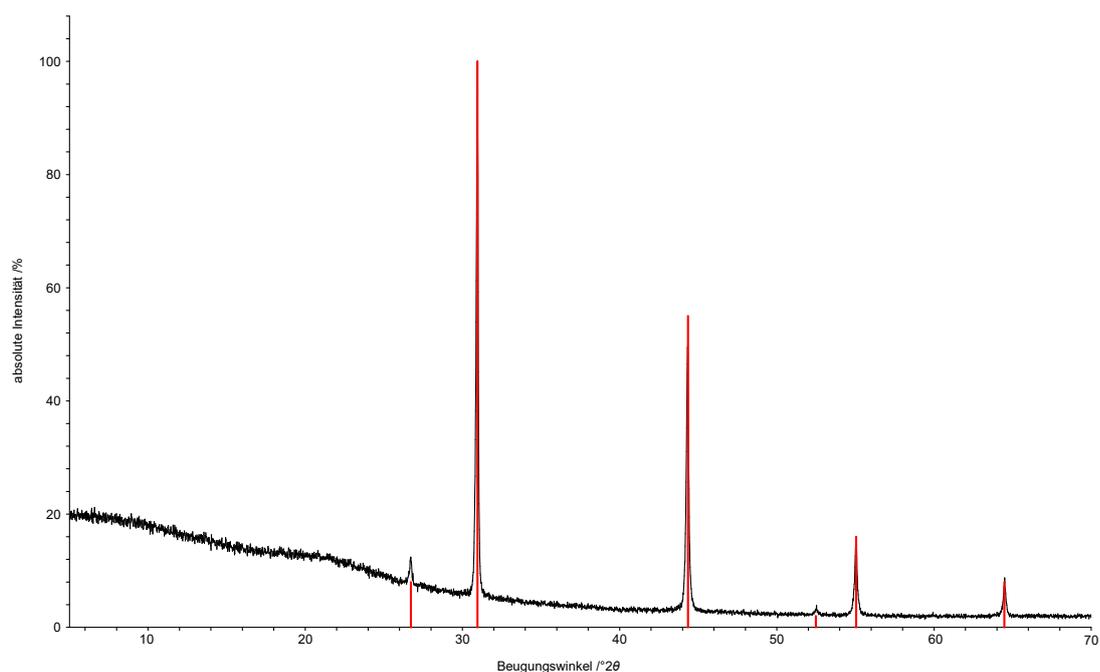


**Abbildung 6.4:** Silberazid und Urantetrabromid mit flüssigem Ammoniak im H-Rohr: (a) unmittelbar nach Zugabe von flüssigem Ammoniak, (b) wenige Minuten nach dem Einkondensieren bildet sich eine intensive, grüne Lösung mit farblosem Niederschlag.

### 6.4.2 Röntgenographische Untersuchung

Diese farblosen Kristalle konnten durch Zellbestimmung am Einkristalldiffraktometer als Triamminsilber(I)-bromid identifiziert werden.<sup>[204]</sup>

Vom farblosen Filtrerrückstand wurde eine Probe entnommen und im Handschuhkasten in ein Markröhrchen gefüllt. Durch Röntgenbeugung am Pulver wurde das in Abbildung 6.5 gezeigte Diffraktogramm erhalten. Dieses zeigt ausschließlich die Reflexe von binärem Silberbromid, Reflexe der ursprünglich eingesetzten Verbindungen sind nicht zu



**Abbildung 6.5:** Pulverdiffraktogramm vom Filtrerrückstand aus der Reaktion von  $\text{UBr}_4$  mit  $\text{AgN}_3$  in flüssigem Ammoniak (schwarz). Die roten Balken zeigen Reflexpositionen und -intensitäten von  $\text{AgBr}$  aus der ICDD-Datenbank (Nr. 79-0148).<sup>[205]</sup> 100% Intensität entspricht 4461 Impulsen. Messung im Markröhrchen mit 0,3 mm Durchmesser von 5 bis  $70^\circ 2\theta$  bei einer Schrittweite von  $0,8^\circ 2\theta$  und 20 s Belichtungszeit pro Schritt.

erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass eine Umsetzung von  $\text{UBr}_4$  mit  $\text{AgN}_3$  zu  $\text{AgBr}$  und einer löslichen Uranazidverbindung stattfindet.

Ein Ansatz mit der Lösung wurde zur Kristallisation durch ein Isopropanol/Trockeneisbad gekühlt und das Ammoniak langsam über mehrere Wochen entfernt. Einkristalle einer Azidverbindung wurden bis jetzt allerdings noch nicht erhalten.

## 6.5 Weitere Versuche mit Aziden und Halogeniden

Zusätzlich wurden, sowohl in Bombenrohren als auch bei tieferen Temperaturen im Schlenkrohr, Versuche mit Silberazid, Metallen und Halogenidverbindungen in flüssigem Ammoniak durchgeführt.

Die Ansätze mit elementarem Kupfer, Silberazid und Tetramethylammoniumfluorid zeigten im Schlenkrohr nach wenigen Tagen und im Bombenrohr nach wenigen Stunden eine intensive Blaufärbung der Lösungen. Nach ca. zehn Tagen konnten in einem Bombenrohr blaue Kristalle beobachtet werden. Eine Zellbestimmung an einem unter Kühlung und Schutzgasstrom präparierten Kristall ergab die Gitterparameter von Pentaamminkupfer(II)-fluorid,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2 \cdot \text{NH}_3$  ( $a = 7,2901(4) \text{ \AA}$ ;  $b = 6,1020(4) \text{ \AA}$ ;  $c = 10,1256(9) \text{ \AA}$ ;  $V = 420,23(5) \text{ \AA}^3$ ).<sup>[34]</sup> Da die Fluoride deutlich schlechter in Ammoniak löslich sind als Azidverbindungen, erscheint eine Entstehung und Kristallisation des Amminkomplexes von Kupfer(II)-fluorid plausibel. Kristalle mit anderen Gitterparametern oder anderer Farbe konnten nicht in den Ansätzen entdeckt werden. Bemerkenswert ist zudem, dass selbst bei Ansätzen mit einem Überschuss von elementarem Kupfer nicht eine eigentlich in flüssigem Ammoniak bevorzugte, farblose Cu(I)-Spezies entsteht, sondern die Lösung aufgrund von  $\text{Cu}^{2+}$ -Spezies auch nach mehreren Monaten noch tiefblau erscheint.<sup>[32]</sup>

## 6.6 Zusammenfassung

In flüssigem Ammoniak findet bei  $-36\text{ °C}$  sowie Zimmertemperatur und einem Druck von ca. 8,5 bar keine Redoxreaktion zwischen metallischem Uran und Silberazid statt, womit dieser Weg für neue Uranazidverbindung nicht geeignet ist. Uranazide sind Vorstufen für den potentiellen Kernbrennstoff Urannitrid, UN. Durch langsamen thermischen Abbau könnten diese Azidverbindungen in das entsprechende Nitrid überführt werden, analog zu der in der Literatur beschriebenen Zersetzung des Cadmiumazids zu Cadmiumnitrid oder wie in Abschnitt 4.4.2.6 am Beispiel des Abbaus von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  zu  $\text{MnN}$  gezeigt wurde.

Die Reaktionen der Uran(IV)-halogenide in flüssigem Ammoniak sind bereits untersucht.<sup>[186,200]</sup> Wird Silberazid  $\text{AgN}_3$  zugegeben, kann man im Falle von Uran(IV)-tetrachlorid und Uran(IV)-tetrabromid innerhalb weniger Minuten die Bildung eines farblosen Niederschlages sowie eine intensive Grünfärbung der Lösung beobachten. Dies lässt auf eine Reaktion des Silberazids mit den Uran(IV)-halogeniden schließen, bei der eine Azidverbindung des Urans entstanden ist.

Aus der Reaktion von Silberazid und  $\text{UCl}_4$  konnten farblose Kristalle des  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$  sowie grüne Kristalle der Verbindung  $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_7 \cdot 10\text{NH}_3$  erhalten werden. Letztgenannte Verbindung enthält neben Amminliganden und Kristallammoniakmolekülen zusätzlich als Gegenionen zum  $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]^{7+}$ -Ion Chloridanionen.

**Tabelle 6.5:** Übersicht der in flüssigem Ammoniak für Azid-Halogenid-Austauschreaktionen eingesetzten und isolierten Verbindungen.

eingesetzte Verbindungen	isolierte Verbindungen
$\text{UF}_4, \text{AgN}_3$	$[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$
$\text{UCl}_4, \text{AgN}_3$	$[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_7 \cdot 10\text{NH}_3, [\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$
$\text{UBr}_4, \text{AgN}_3$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$

In diesem Kation sind die Uranatome über Nitridoliganden verbrückt, was als erster Schritt zur Synthese eines Urannitrids gesehen werden kann. Ein Azidion ist direkt an das mittlere Uranatom gebunden, wenn auch auf einer mit Chloridionen teilbesetzten Position. Die Bindung eines Chloratoms an das Uranatom erscheint aufgrund der bisher bekannten Chemie der Uran(IV)-halogenide durchaus logisch. So nimmt in flüssigem Ammoniak die Anzahl der Amminliganden in der Reihe zum  $\text{UF}_4$  zum  $\text{UCl}_4$  zu. Beim  $[\text{UF}_4(\text{NH}_3)_4]$  sind alle vier Fluoridionen an das Uranatom gebunden.<sup>[200]</sup> Das  $\text{UCl}_4$  bildet in flüssigem Ammoniak ein  $[\text{UCl}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ -Kation, d.h. ein Chloridatom bleibt an

das Uranatom gebunden.<sup>[186]</sup> Die schwereren Homologen  $\text{UBr}_4$  und  $\text{UI}_4$  bilden reine Decaamminkomplexe ohne direkte Halogen-Uranbindung aus.<sup>[186]</sup> Aus diesem Grund wurde die Reaktion von  $\text{AgN}_3$  und  $\text{UBr}_4$  in flüssigem Ammoniak untersucht. Einkristalle in der erhaltenen, grünen Lösung konnten jedoch bis dato noch nicht erhalten werden. Da die Löslichkeit der Azidverbindungen in flüssigem Ammoniak sehr groß ist, bietet sich ein langsames Einengen der Lösung an.

Versuche mit Silberazid und Urantetraiodid erscheinen dagegen wenig sinnvoll, da sich sowohl das bei der Reaktion entstehende Silberiodid als auch die vorhandenen Azidverbindungen (Silberazid und eine Uranazidverbindung als Reaktionsprodukt) sehr gut in flüssigem Ammoniak lösen.<sup>[32]</sup> Dadurch würde eine Abtrennung des ausgefallenen Silberiodids erschwert und die entstehende Uranazidverbindung könnte nicht isoliert werden.

## 7 Silbersalze

### 7.1 Einleitung

Silber liegt in vielen Verbindungen in seiner stabilsten Oxidationsstufe +I vor.<sup>[45]</sup> Die in wässrigem Ammoniak vorherrschende Silberspezies ist das gut untersuchte, lineare  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Kation.<sup>[206,207]</sup> Trotzdem ist das Diamminsilber(I)-Kation nur anhand von wenigen Verbindungen röntgenographisch charakterisiert.<sup>[116,208–218]</sup> Intensive Untersuchungen mittels Infrarot- und Ramanspektroskopie wurden vor allem an den Verbindungen  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$  sowie  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$  durchgeführt.<sup>[219,220]</sup> Auch durch Kernresonanzspektroskopie am Festkörper erfolgte eine Charakterisierung des Diamminsilber(I)-nitrats, -sulfats und selenats.<sup>[221,222]</sup> Die Synthese aller Diamminsilber(I)-Komplexe erfolgt bis auf wenige Ausnahmen, wie z.B.  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{F}\cdot 2\text{NH}_3$  und  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OAc}$ , aus wässrigen Ammoniaklösungen.<sup>[217,218]</sup> Dies lässt sich durch die kleine Stabilitätskonstante ( $K_3 = 10^{-1,60}$ ) des Triamminsilber(I)-Ions im Vergleich zum Diamminsilber(I)-Kation ( $K_2 = 10^{3,75}$ ) in wässrigen Ammoniaklösungen erklären.<sup>[207,223]</sup>

In flüssigem Ammoniak ist häufig das  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Ion die vorhandene Spezies. So wird beispielsweise aus flüssigem Ammoniak der Triamminsilber(I)-Komplex des Silbernitrats,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3$ , erhalten, aus einer wässrigen Ammoniaklösung konnte nur das entsprechende Diamminsilber(I)-nitrat isoliert werden.<sup>[116]</sup> Schon vor circa hundert Jahren konnten die Triamminsilber(I)-Komplexe der Silber(I)-halogenide zum ersten Mal als solche identifiziert werden.<sup>[224,225]</sup> Eine röntgenographische Charakterisierung der in flüssigem Ammoniak vorliegenden Silber(I)-Spezies fehlt bei vielen Silberverbindungen und soll an dieser Stelle durchgeführt werden.

## 7.2 Triamminsilber(I)-chlorid [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Cl (51)

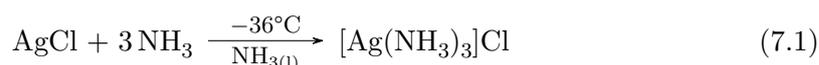
### 7.2.1 Synthese

In ein dreimal ausgeheiztes Schlenkrohr wurden 400 mg (2,79 mmol) AgCl im Argon-gegenstrom gegeben. Anschließend wurden mit Hilfe eines Isopropanol/Trockeneisbades ca. 10 mL Ammoniak aufkondensiert. Der Ansatz wurde für zwei Monate bei  $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Nach dieser Zeit konnten Kristalle in Form von farblosen Nadeln an der Glaswand beobachtet werden.

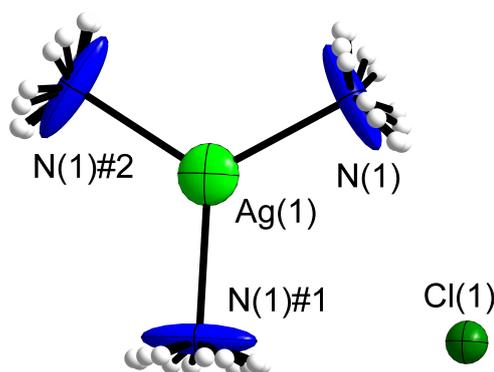
Die farblosen Nadeln konnten nach einigen Wochen auch bei der Reaktion von trockenem AgN<sub>3</sub> mit UCl<sub>4</sub> in flüssigem Ammoniak beobachtet werden.

### 7.2.2 Röntgenographische Untersuchung

Die Auswahl eines geeigneten Kristalls für die Strukturanalyse wurde durch das Verwachsen der Nadeln erschwert. Durch Zerschneiden von mehreren verwachsenen Nadeln konnte ein Einkristall ausgewählt werden. Dessen röntgenographische Untersuchung und anschließende Strukturlösung mit der Patterson Methode sowie Verfeinerung nach  $F^2$  ergab das Triamminsilber(I)-chlorid, [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Cl (**51**). Die Bildung erfolgt nach Gleichung 7.1.



Verbindung **51** kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Lösungen in den Raumgruppe  $P\bar{3}1c$  sowie der Raumgruppe des [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Cl,  $P\bar{6}2c$ , ergaben kein sinnvolles Strukturmodell.<sup>[33]</sup> Die Auslenkungsparameter des Silberatoms sind im hier diskutierten Strukturmodell im Vergleich zum Chloridatom immer noch zu groß, eine Verbesserung war auch bei keiner anderen Lösung zu beobachten. Die zigarrenförmigen Auslenkungsparameter des Stickstoffatoms beruht vermutlich auf einer Fehlordnung an einer Spiegelebene, über die bereits in der Literatur berichtet wurde.<sup>[204]</sup> Die Verfeinerung mit einer Fehlordnung der Stickstoffatome war aufgrund der Qualität des Datensatzes nicht möglich.

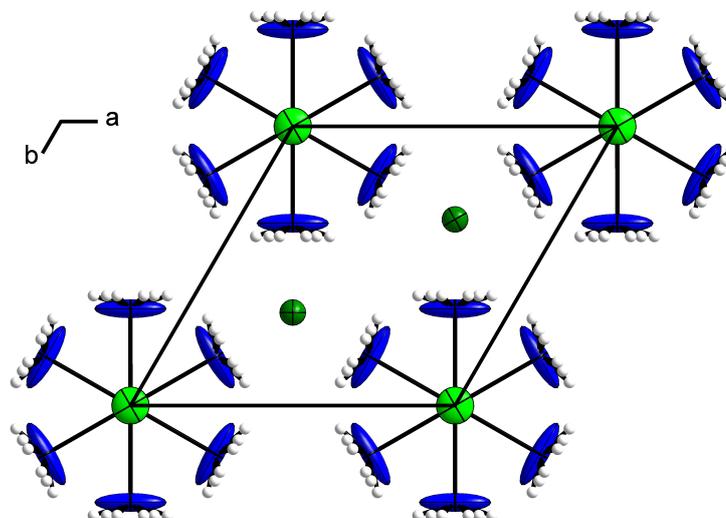


**Abbildung 7.1:** Formeleinheit von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$  (**51**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-1-x+y, 1-y, z$ ; #2  $1-y, 2+x-y, z$ .

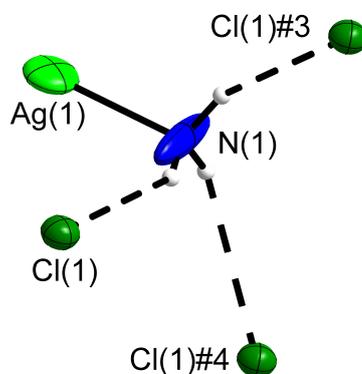
**Tabelle 7.1:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$  (**51**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2  $1+x, y, z$ ; #3  $-x, -y, 1-z$ ; #4  $1-x, -y, -z$ ; #5  $-x, -y, -z$ .

$D\text{—H}\cdots A$	$d(D\text{—H})$ /Å	$d(\text{H}\cdots A)$ /Å	$d(D\text{—H}\cdots A)$ /Å	$\angle(D\text{—H}\cdots A)$ /°
N(1)—H(1A) $\cdots$ Cl(1)#2	0,91	2,89	3,555(10)	130,8
N(1)—H(1B) $\cdots$ Cl(1)#3	0,91	2,90	3,7196(4)	150,3
N(1)—H(1C) $\cdots$ Cl(1)#2	0,91	2,75	3,555(10)	148,0

Das Silberatom Ag(1) der asymmetrischen Einheit wird dabei von drei symmetrieäquivalenten Stickstoffatomen N(1) umgeben. Die Abstände zwischen dem Silberatom Ag(1) und den Stickstoffatomen N(1) betragen  $2,234(18)$  Å. Dieser Wert liegt dabei im Bereich, der auch bei den Amminkomplexen des Silberazids beobachtet werden kann. Die Silberatome Ag(1) bilden eine Kette entlang der  $c$ -Achse aus. Deren Abstände sind mit  $2,8980(1)$  Å in etwa so groß wie im metallischen Silber und im Bereich argentophiler Wechselwirkungen.<sup>[116,118,119,130,131]</sup> Die Winkel zwischen den Amminliganden und dem Silberatom sind symmetriebedingt  $120^\circ$ . Die Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der  $c$ -Achse ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Die in Verbindung **51** auftretenden N—H $\cdots$ Cl Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 7.1 aufgelistet.



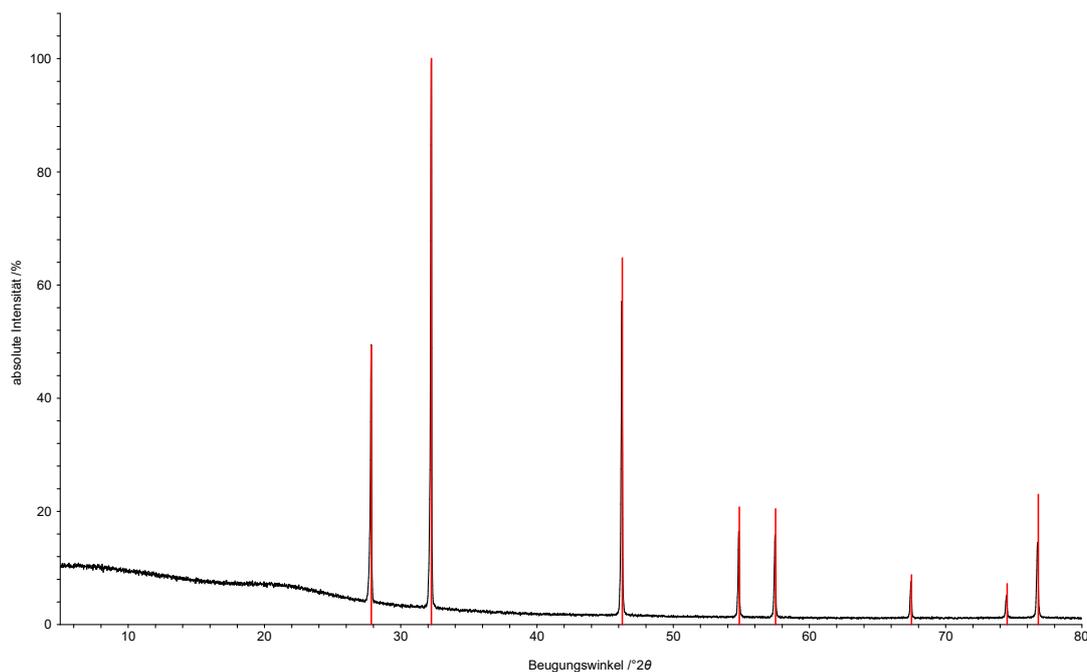
**Abbildung 7.2:** Struktur von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$  (**51**) entlang der  $c$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 7.3:** Der Amminligand N(1) von **51** und seine N—H...Cl Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3  $1+x-y, 1+x, 0,5+z$ ; #4  $1+x-y, 1+x, -0,5+z$ .

**Tabelle 7.2:** Kristallographische Daten der Verbindung  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$  (**51**).

Summenformel	$\text{AgClH}_9\text{N}_3$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	194,42
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Nadel
Kristallgröße	$0,20 \times 0,09 \times 0,06$
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe (Nr.)	$P6_3/mmc$ (194)
$a$ / $\text{\AA}$	7,4372(2)
$c$ / $\text{\AA}$	5,7961(2)
$V$ / $\text{\AA}^3$	277,64(2)
Z	2
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3,488
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	5,946
$F(000)$	282
Temperatur / K	123(2)
Wellenlänge / $\text{\AA}$	0,71073
gemessener Bereich / $^\circ\theta$	3,16-25,64
	$-9 \leq h \leq 9$
	$-9 \leq k \leq 9$
	$-7 \leq l \leq 6$
gemessene Reflexe	6043
unabhängige Reflexe	121
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0,061/0,010
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,054/0,119
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,054/0,119
GOF ( $F^2$ )	1,42
Daten/Restraints/Parameter	121/0/11
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	-2,11/1,07
Diffraktometer	Oxford Xcalibur

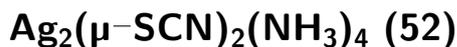


**Abbildung 7.4:** Pulverdiffraktogramm vom Zersetzungsprodukt des  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$  (schwarz). Die roten Balken zeigen Reflexpositionen und -intensitäten von binärem  $\text{AgCl}$  aus der Einkristallstruktur.<sup>[226]</sup> 100% Intensität entspricht 13749 Impulsen. Messung im Markröhrchen mit 0,3 mm Durchmesser von 5 bis  $80^\circ 2\theta$  bei einer Schrittweite von  $0,5^\circ 2\theta$  und 20 s Belichtungszeit pro Schritt.

### 7.2.3 Zersetzung durch Erwärmen

Erwärmt man das Schlenkrohr mit Silberchlorid und flüssigem Ammoniak langsam auf Zimmertemperatur, erhält man ein farbloses, lichtempfindliches Pulver. Dieses Pulver wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Das erhaltende Diffraktogramm ist in Abbildung 7.4 abgebildet. Die vorhandenen Reflexe lassen sich alle binärem  $\text{AgCl}$  zuordnen.<sup>[226]</sup> Eine bei Zimmertemperatur und Normaldruck stabile Ammoniakverbindung des  $\text{AgCl}$  kann somit nicht erhalten werden.

## 7.3 Tetraamindi- $\mu$ -thiocyanatodisilber(I)



### 7.3.1 Synthese

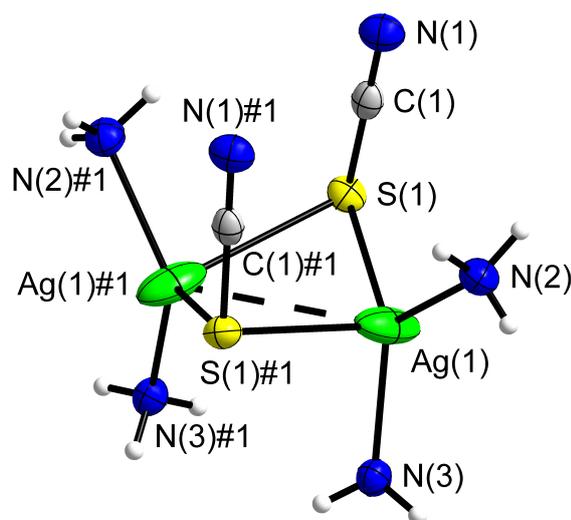
In ein dreimal ausgeheiztes Schlenkrohr wurden 400 mg (2,41 mmol) AgSCN im Argon-gegenstrom gegeben. Anschließend wurde mit Hilfe eines Isopropanol/Trockeneisbades gerade so viel Ammoniak in das Reaktionsgefäß kondensiert, dass ein Bodensatz im Schlenkrohr vorhanden blieb. Der Ansatz wurde für zwei Wochen bei  $-36^\circ\text{C}$  gelagert. Nach dieser Zeit konnten farblose Kristalle an der Glaswand beobachtet werden.

### 7.3.2 Röntgenographische Untersuchung

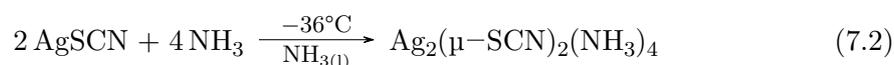
Ein Einkristall wurde unter dem Lichtmikroskop am Präparationstisch ausgewählt und mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Die Strukturlösung durch Direkte Methoden und anschließende Verfeinerung ergab die Zusammensetzung  $\text{AgCH}_6\text{N}_3\text{S}$ . Details der Einkristallstrukturanalyse können in Tabelle 7.5 gefunden werden. Die Positionen aller Atome wurden aus der Fourierkarte bestimmt. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop verfeinert.

Alle Atome sind auf der allgemeinen Wyckoff-Lage  $8f$  zu finden. Das Silberatom Ag(1) ist von zwei Amminliganden N(2) und N(3) im Abstand von 2,269(2) und 2,248(2) Å umgeben, was dem erwarteten Wert entspricht. Anders als bei den Silber(I)-Salzen in flüssigem Amminkomplexen ist die dritte Koordinationsstelle nicht von einem weiteren Ammoniakmolekül besetzt. Das Thiocyanatanion mit seinem weichen Schwefelatom koordiniert an das Silberatom Ag(1) im Abstand von 2,5363(6) Å. Die Atomabstände im  $\text{SCN}^-$ -Ion sind vergleichbar mit denen im AgSCN.<sup>[227]</sup> Der im Pseudohalogenidion auftretende Winkel beträgt  $178,2(2)^\circ$ . Weitere Abstände zwischen den Atomen und beobachtete Winkel sind in Tabelle 7.3 aufgelistet.

Zwei dieser  $[\text{Ag}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_2]$ -Einheiten sind über die Schwefelatome der Thiocyanationen miteinander verbunden (siehe Abbildung 7.5). Der auftretende Ag—Ag-Abstand ist mit 3,0533(7) Å kurz und liegt im Bereich argentophiler Wechselwirkungen.<sup>[116,118,119]</sup> Die Bildung des Dimers erfolgt vermutlich nach Gleichung 7.2.



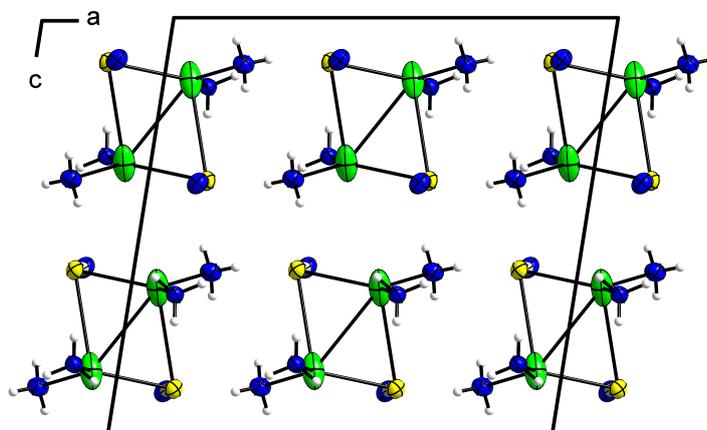
**Abbildung 7.5:** Dimer von  $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  (**52**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-x, y, 0,5-z$ .



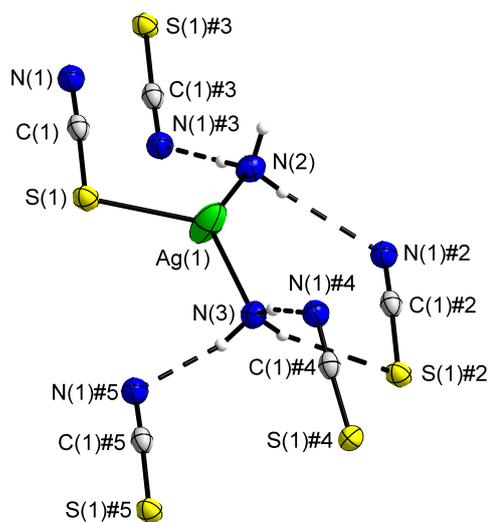
Das Dimer  $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  liegt isoliert vor und bildet durch Wasserstoffbrückenbindungen ein dreidimensionales Netzwerk aus. Als Donor dienen die Wasserstoffatome der Amminliganden, als Akzeptoren kommen die Stickstoff- und Schwefelatome der Thiocyanatanionen in Frage. Details zu den Wasserstoffbrückenbindungen finden sich in Tabelle 7.4. Abbildung 7.7 zeigt das Diamminthiocyanatosilber(I)-Kation und seine Wasserstoffbrückenbindungen.

### 7.3.3 Zersetzung durch Erwärmen

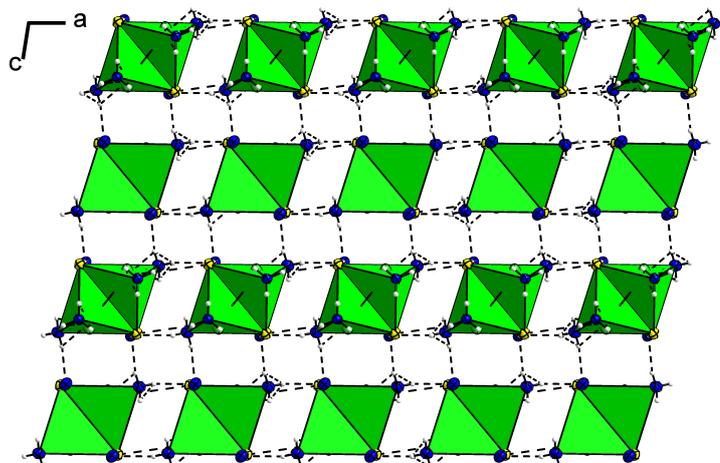
Erwärmt man das Schlenkrohr mit Silberthiocyanat und flüssigem Ammoniak langsam auf Zimmertemperatur, erhält man ein farbloses bis leicht graues Pulver. Die graue Farbe ist vermutlich auf die Lichtempfindlichkeit des  $\text{AgSCN}$  zurück zu führen.<sup>[45]</sup> Das Pulver wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Das erhaltende Diffraktogramm



**Abbildung 7.6:** Struktur von  $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  (**52**) entlang der  $b$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 7.7:** Die Diammin- $\mu$ -thiocyanatosilber(I)-Kationen von **52** und seine Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2  $0,5+x, -0,5+y, z$ ; #3  $-x, 1-y, -z$ ; #4  $x, -1+y, z$ ; #5  $-x, -1+y, 0,5-z$ .



**Abbildung 7.8:** Das Diammin- $\mu$ -thiocyanatoargent(I)-Kation von **52** und seine Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Diammin- $\mu$ -thiocyanatoargent(I)-Kationen sind als grüne Polyeder und die Wasserstoffatome mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 7.3:** Beobachtete Atomabstände und Winkel von  $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  (**52**). Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-x, y, 0,5-z$ .

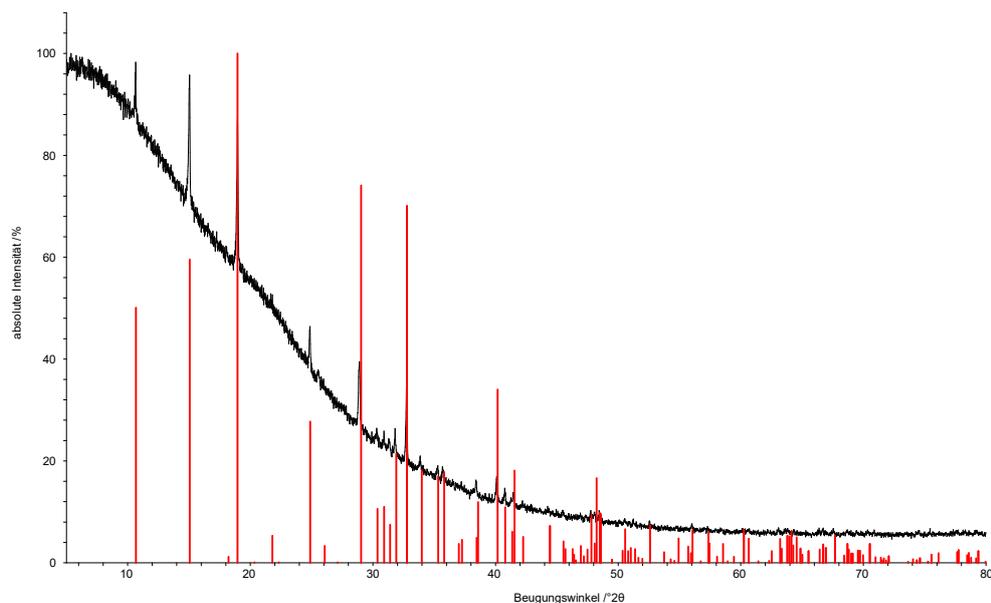
Atomabstand /Å		Winkel /°	
Ag(1)—N(2)	2,269(2)	N(2)—Ag(1)—N(3)	123,88(8)
Ag(1)—N(3)	2,248(2)	S(1)—Ag(1)—N(2)	113,74(6)
Ag(1)—S(1)	2,5363(6)	S(1)—Ag(1)—N(3)	119,24(5)
S(1)—C(1)	1,656(2)	N(1)—C(1)—S(1)	178,2(2)
C(1)—N(1)	1,162(3)	C(1)—S(1)—Ag(1)	99,91(8)
Ag(1)#1—S(1)	3,0533(7)		
Ag(1)—Ag(1)#1	3,0927(6)		

**Tabelle 7.4:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  (**52**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2  $0,5+x, -0,5+y, z$ ; #3  $-x, 1-y, -z$ ; #4  $x, -1+y, z$ ; #5  $-x, -1+y, 0,5-z$ .

$D\text{-H}\cdots A$	$d(D\text{-H})$ /Å	$d(\text{H}\cdots A)$ /Å	$d(D\text{-H}\cdots A)$ /Å	$\angle(D\text{-H}\cdots A)$ /°
N(2)—H(2B) $\cdots$ N(1)#2	0,84(5)	2,43(5)	3,255(3)	170(4)
N(2)—H(2C) $\cdots$ N(1)#3	0,89(4)	2,35(4)	3,230(3)	171(3)
N(3)—H(3A) $\cdots$ S(1)#2	0,87(4)	2,82(4)	3,672(2)	166(3)
N(3)—H(3B) $\cdots$ N(1)#4	0,83(4)	2,39(4)	3,208(3)	168(4)
N(3)—H(3C) $\cdots$ N(1)#5	0,89(4)	2,31(4)	3,128(3)	151(3)

**Tabelle 7.5:** Kristallographische Daten der Verbindung  $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  (**52**).

Summenformel	$\text{AgCH}_6\text{N}_3\text{S}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	400,04
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Block
Kristallgröße	$0,26 \times 0,16 \times 0,14$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$C2/c$ (15)
$a$ / $\text{\AA}$	12,8263(9)
$b$ / $\text{\AA}$	7,1879(3)
$c$ / $\text{\AA}$	12,2478(9)
$\beta$ / $^\circ$	98,936(6)
$V$ / $\text{\AA}^3$	1115,47(12)
Z	4
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,382
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	3,848
$F(000)$	768
Temperatur / K	100(2)
Wellenlänge / $\text{\AA}$	0,71073
gemessener Bereich / $^\circ\theta$	3,22-30,50
	$-18 \leq h \leq 18$
	$-10 \leq k \leq 9$
	$-17 \leq l \leq 17$
gemessene Reflexe	7257
unabhängige Reflexe	1690
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0,028/0,016
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,029/0,061
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,032/0,062
GOF ( $F^2$ )	1,11
Daten/Restraints/Parameter	1690/0/79
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	-1,82/1,26
Diffraktometer	Stoe IPDS2T



**Abbildung 7.9:** Pulverdiffraktogramm vom Zersetzungsprodukt des  $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  (schwarz). Die roten Balken zeigen Reflexpositionen und -intensitäten von AgSCN aus der ICDD-Datenbank (Nr. 72-1176).<sup>[227]</sup> 100% Intensität entspricht 6382 Impulsen. Messung im Flachträger von 5 bis  $80^\circ 2\theta$  bei einer Schrittweite von  $0,07^\circ 2\theta$  und 35 s Belichtungszeit pro Schritt.

ist in Abbildung 7.9 abgebildet. Die im Pulverdiffraktogramm erhaltenen Reflexe stimmen mit den Reflexen für AgSCN aus der Datenbank überein.<sup>[227]</sup> Eine bei Raumtemperatur und Normdruck stabile Ammoniakverbindung des AgSCN kann somit nicht erhalten werden.

## 7.4 Triamminsilber(I)-hexafluoridophosphat(V) [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (53)

### 7.4.1 Synthese

In ein dreimal ausgeheiztes Schlenkrohr wurden 400 mg (1,58 mmol) AgPF<sub>6</sub> im Argon-gegenstrom gegeben. Anschließend wurde mit Hilfe eines Isopropanol/Trockeneisbades gerade so viel Ammoniak aufkondensiert, dass ein Bodensatz im Schlenkrohr vorhanden blieb. Der Ansatz wurde für vier Wochen bei -36 °C gelagert. Nach dieser Zeit konnten farblose Kristalle an der Glaswand beobachtet werden.

### 7.4.2 Röntgenographische Untersuchung

Einer der farblosen Kristalle wurde unter Luftausschluss und Kühlung ausgewählt und auf dem Diffraktometer vermessen. Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe von Direkten Methoden in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3mc$  und wurde gegen  $F^2$  als Inversionszwilling verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome sowie die Wasserstoffatome wurden aus der Differenz-Fourierkarte lokalisiert und verfeinert. Die kristallographischen Daten der Einkristallstrukturanalyse finden sich in Tabelle 7.8.

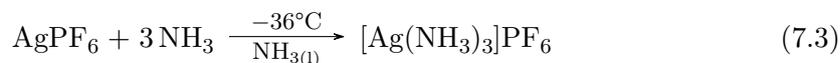
Die asymmetrische Einheit enthält ein Silberatom Ag(1), das Stickstoffatom N(1) sowie deren Wasserstoffatome H(1A) und H(1B), ein Phosphoratom P(1) und zwei Fluoratome F(1) und F(2). Das Silberatom ist von drei symmetrieäquivalenten Amminliganden N(1) um Abstand von 2,248(4) Å umgeben. Die N(1)—Ag(1)—N(1)-Winkel betragen alle 120°, womit das Triamminsilber(I)-Kation  $D_{3h}$  aufweist. Um das Phosphoratom P(1) liegen im Abstand von 1,602(3) bzw. 1,604(3) Å die Fluoratome F(1) bzw. F(2). Durch Symmetrietransformationen werden zusätzlich noch jeweils zwei Fluoratome erzeugt, die dann die oktaedrische Koordination des P(1) vervollständigen. Die Abstände sind dabei nur etwas größer als in AgPF<sub>6</sub> mit 1,563(2) und 1,591(1) Å.<sup>[228]</sup> Genaue Werte der auftretenden Winkel sind in Tabelle 7.6 zusammen mit den Atomabständen aufgeführt. Das Silberatom Ag(1) bildet entlang der *c*-Achse eine unendlich lange Kette aus, siehe Abbildung 7.13. Der Abstand zum nächsten Ag(1)-Atom ist mit 3,501(3) Å im Vergleich zu anderen Silberverbindungen groß und knapp über der Summe der van-der-Waals Radien. Deshalb handelt es sich bei Verbindung **53** vermutlich nicht um argentophile Wechselwirkungen zwischen den Silberatomen. Die Bildung von Verbindung **53** erfolgt vermutlich nach Gleichung 7.3.

**Tabelle 7.6:** Beobachtete Atomabstände und Winkel von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$  (**61**). Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-x+y, 2-x, z$ ; #2  $2-y, 1+x-y, z$ ; #3  $1-x+y, 1-x, z$ ; #4  $1-y, x-y, z$ ; #7  $1+x-y, x, 0,5+z$ .

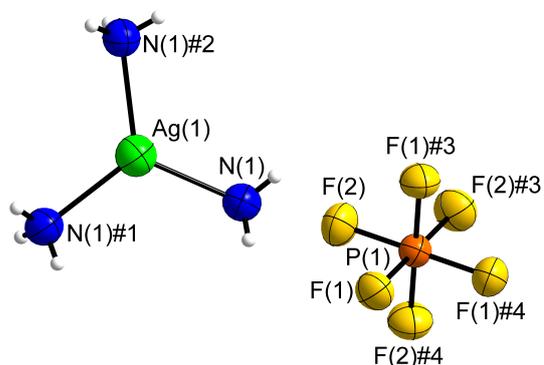
Atomabstand /Å		Winkel /°	
Ag(1)—N(1)	2,248(4)	N(1)—Ag(1)—N(1)#1	119,997(6)
P(1)—F(1)	1,602(3)	N(1)—Ag(1)—N(1)#2	119,998(5)
P(1)—F(2)	1,604(3)	N(1)#1—Ag(1)—N(1)#2	119,997(4)
Ag(1)—Ag(1)#7	3,501(3)	F(1)—P(1)—F(2)	89,68(9)
		F(1)—P(1)—F(1)#3	90,66(16)
		F(1)—P(1)—F(1)#4	90,66(16)
		F(1)#3—P(1)—F(1)#4	90,66(16)
		F(1)—P(1)—F(2)#3	179,5(2)
		F(1)—P(1)—F(2)#4	89,68(9)
		F(1)#3—P(1)—F(2)#4	179,5(2)

**Tabelle 7.7:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$  (**53**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #5  $y, 1-x+y, 0,5+z$ ; #6  $x, y, 1+z$ .

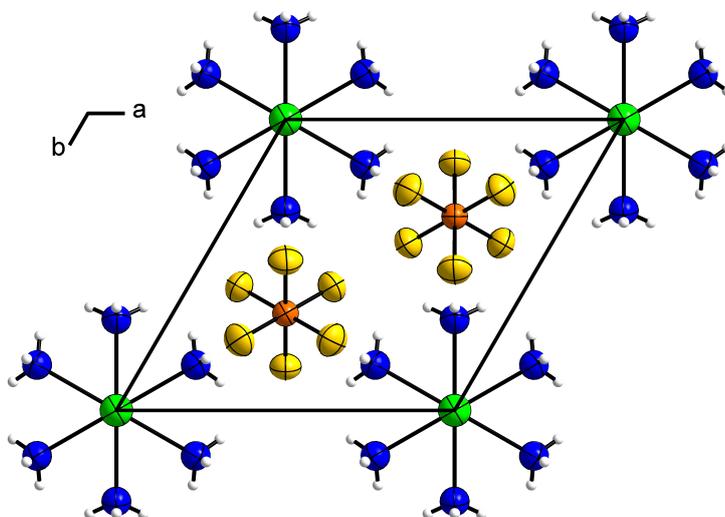
$D\text{—H}\cdots A$	$d(D\text{—H})$ /Å	$d(\text{H}\cdots A)$ /Å	$d(D\text{—H}\cdots A)$ /Å	$\angle(D\text{—H}\cdots A)$ /°
N(1)—H(1A) $\cdots$ F(1)#6	0,82	2,55	3,263(6)	145,7
N(1)—H(1B) $\cdots$ F(1)#5	0,82	2,53	3,319(3)	163,8



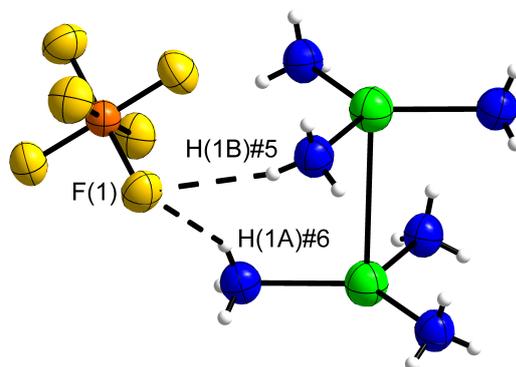
Die beiden Wasserstoffatome des Amminliganden N(1) bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus. Als einziger Akzeptor in der Struktur kommt das Fluoratom F(1) des Hexafluoridophosphat-Anions in Frage. Dessen Wasserstoffbrückenbindungen sind in Abbildung 7.12 abgebildet, die dabei auftretenden Abstände und Winkel sind in Tabelle 7.7 aufgelistet. Die erwähnten Triamminsilber(I)-Ketten sind entlang der  $a$ -Achse parallel angeordnet. In den Zwischenräumen befinden sich die Hexafluoridophosphat(V)-Oktaeder. Entlang der  $c$ -Achse sind um ein Triamminsilber(I)-Kation sechs Hexafluoridophosphat(V)-Anionen angeordnet. Die Hexafluoridophosphat(V)-Oktaeder hingegen weisen drei Triamminsilber(I)-Ionen und drei Hexafluoridophosphat(V)-Oktaeder in ihrer Umgebung auf (Abbildung 7.14).



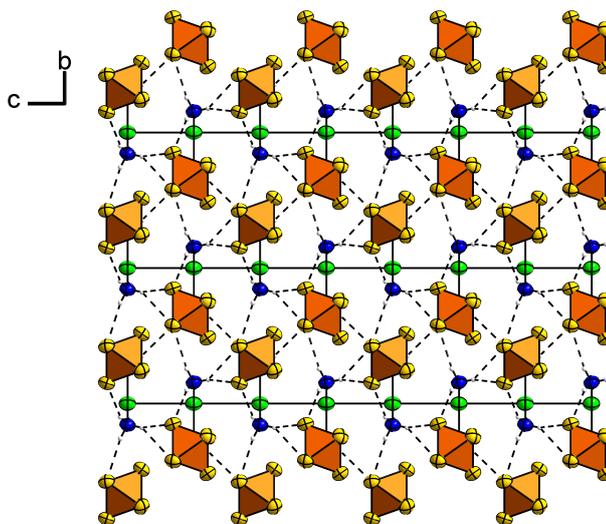
**Abbildung 7.10:** Formeleinheit von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$  (**53**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-x+y, 2-x, z$ ; #2  $2-y, 1+x-y, z$ ; #3  $1-x+y, 1-x, z$ ; #4  $1-y, x-y, z$ .



**Abbildung 7.11:** Struktur von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$  (**53**) entlang der  $c$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



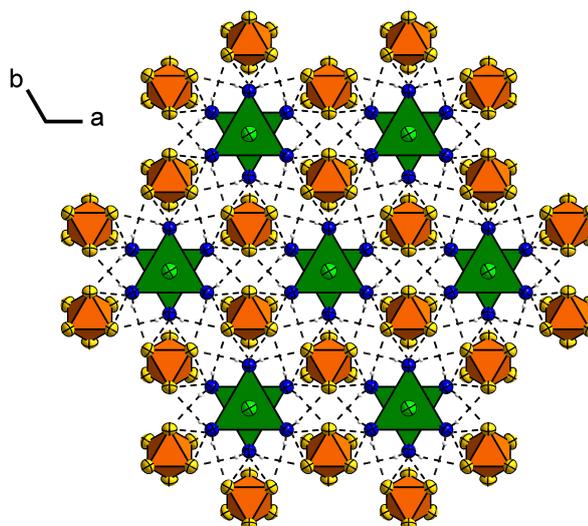
**Abbildung 7.12:** Das Hexafluorophosphatanion von **53** und die Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) des F(1)-Atoms. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #5  $y, 1-x+y, 0,5+z$ ; #6  $x, y, 1+z$ .



**Abbildung 7.13:** Struktur von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$  entlang der  $a$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt, die Triamminsilber(I)-Kationen als grüne Polyeder, die Hexafluorophosphat(V)-Anionen als orange Polyeder und die Wasserstoffatome mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 7.8:** Kristallographische Daten der Verbindung  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$  (**53**).

Summenformel	$\text{AgF}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{P}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	303,94
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Block
Kristallgröße	$0,11 \times 0,10 \times 0,09$
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe (Nr.)	$P6_3mc$ (186)
$a$ / $\text{Å}$	8,3232(4)
$b$ / $\text{Å}$	8,3232(4)
$c$ / $\text{Å}$	7,0028(7)
$V$ / $\text{Å}^3$	420,13(6)
Z	2
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,403
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	2,639
$F(000)$	292
Temperatur / K	100(2)
Wellenlänge / $\text{Å}$	0,71073
gemessener Bereich / $^\circ\theta$	2,83-27,08
	$-10 \leq h \leq 10$
	$-10 \leq k \leq 10$
	$-8 \leq l \leq 8$
gemessene Reflexe	2687
unabhängige Reflexe	357
$R_{\text{int}}/R_\sigma$	0,034/0,013
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,019/0,052
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,020/0,052
GOF ( $F^2$ )	1,12
Daten/Restraints/Parameter	357/1/27
Flack-Parameter	0,47(12)
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-0,28/0,30
Diffraktometer	Stoe IPDS2T



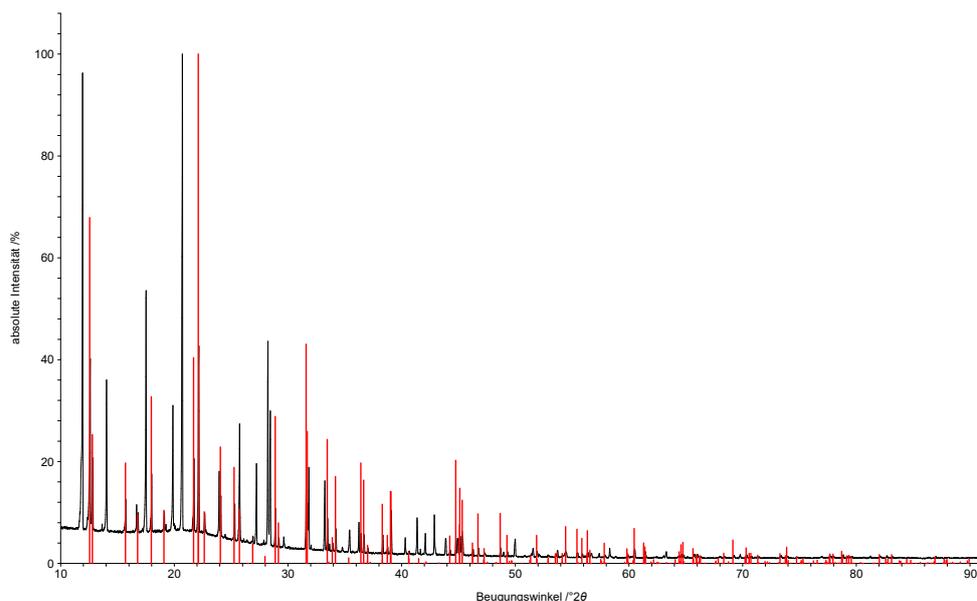
**Abbildung 7.14:** Struktur von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$  entlang der  $c$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt, die Triamminsilber(I)-Kationen als grüne Polyeder, die Hexafluorophosphat(V)-Anionen als orange Polyeder und die Wasserstoffatome mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

### 7.4.3 Zersetzung durch Erwärmen

Erwärmt man das Schlenkrohr mit Silberhexafluoridophosphat und flüssigem Ammoniak langsam auf Zimmertemperatur, erhält man ein farbloses Pulver. Dieses Pulver wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Das erhaltende Diffraktogramm ist in Abbildung 7.15 abgebildet. Die vorhandenen Reflexe lassen sich zum Teil dem Diamminsilber(I)-hexafluorophosphat(V),  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{PF}_6$ , zuordnen.<sup>[216]</sup> Die übrigen Reflexe konnten nicht zugeordnet werden. Reflexe des eingesetzten  $\text{AgPF}_6$  sind nicht zu beobachten.

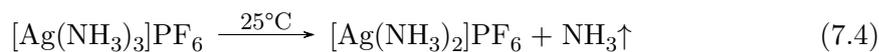
Das vom farblosen Pulver aufgenommene Infrarotspektrum ist in Abbildung 7.16 dargestellt. Es zeigt neben den in der Literatur beschriebenen Banden des  $\text{PF}_6^-$ -Anions bei 600 bis  $830\text{ cm}^{-1}$  die Banden der Streckschwingungen der  $\text{NH}_3$ -Moleküle bei  $3387$  bis  $3198\text{ cm}^{-1}$ , die Banden der Deformationsschwingungen von  $\text{H}-\text{N}-\text{H}$  bei  $1617\text{ cm}^{-1}$  sowie die Schaukelschwingung von  $\text{NH}_3$  bei  $1254$  bis  $1214\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[229]</sup>

Eine durchgeführte Elementaranalyse bestätigt die Vermutung, dass es sich bei dem farblosen Pulver um das  $\text{AgPF}_6$  mit zwei Molekülen Ammoniak handelt. Dessen Bildung aus Verbindung  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$  (**53**) erfolgt nach Gleichung 7.4. Unklar ist allerdings, wie-



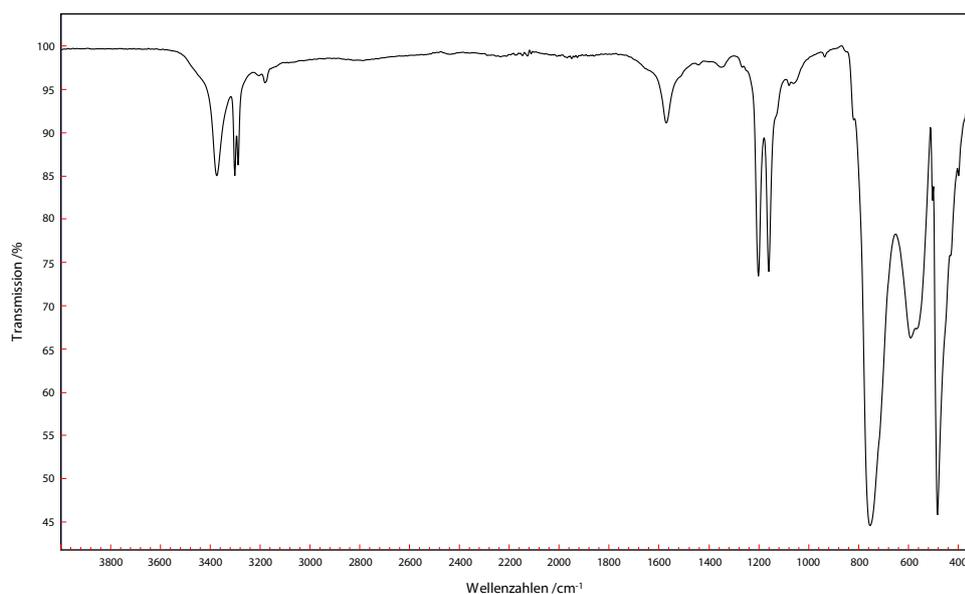
**Abbildung 7.15:** Pulverdiffraktogramm vom Zersetzungsprodukt des  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$  (schwarz). Die roten Balken zeigen Reflexpositionen und -intensitäten von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{PF}_6$  aus der Einkristallstruktur.<sup>[216]</sup> 100% Intensität entspricht 32979 Impulsen. Messung im Markröhrchen mit 0,3 mm Durchmesser von 10 bis  $90^\circ 2\theta$  bei einer Schrittweite von  $0,09^\circ 2\theta$  und 40 s Belichtungszeit pro Schritt.

so der Rückstand zu einem nicht phasenreinen Pulverdiffraktogramm führt, wohingegen durch Elementaranalyse eine saubere Verbindung angenommen werden kann.



**Tabelle 7.9:** Ergebnisse der Elementaranalyse vom Zersetzungsprodukt des  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$  (**53**). Die berechneten Werte entsprechen dem Diamminsilber(I)-hexafluorophosphat(V)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{PF}_6$ .

Element	berechnet /%	gefunden /%
C	0	0,02
H	2,11	1,99
N	9,76	9,87

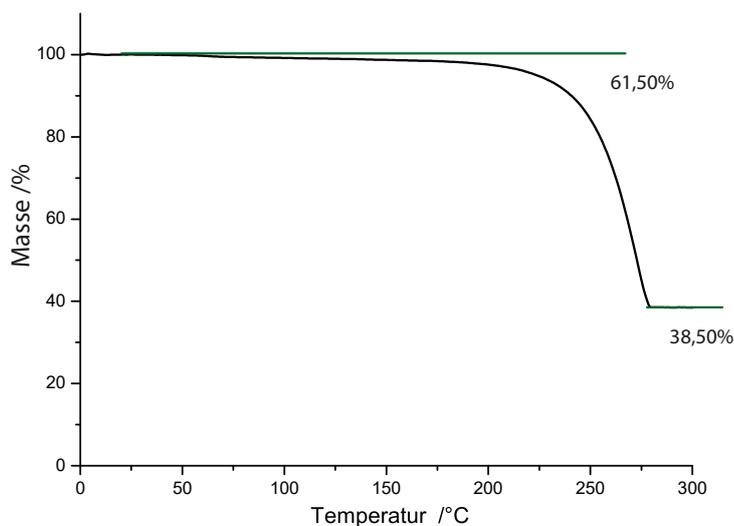


**Abbildung 7.16:** Infrarotspektrum vom Zersetzungsprodukt des  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$  (**53**). Messung auf einem Diamant-Kristall im ATR-Verfahren von 400 bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  mit  $4\text{ cm}^{-1}$  Auflösung und 64 Aufnahmen.

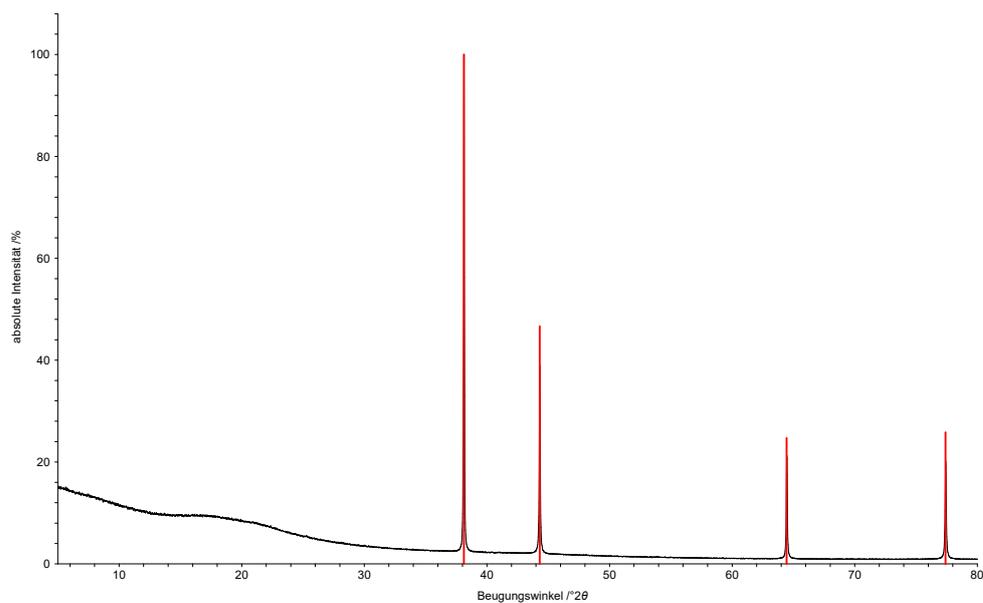
#### 7.4.4 Thermogravimetrische Untersuchung vom Zersetzungsprodukt

Vom Rückstand wurden 19,7 mg im Handschuhkasten in einen Korundtiegel eingewogen und dieser unter Schutzgas zum zur Gravimeter transportiert. Die Zersetzung erfolgte im Argonstrom mit einer Aufheizrate von  $1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Das erhaltene Thermogramm ist in Abbildung 7.17 dargestellt.

Dabei ist zu erkennen, dass bei ca.  $50\text{ }^\circ\text{C}$  ein einstufiger Abbau erfolgt und bis  $279\text{ }^\circ\text{C}$  ungefähr 61,50 % der Masse verloren gehen. Geht man von einem  $\text{AgPF}_6$  mit zwei Molekülen Ammoniak aus, erhält damit rein rechnerisch elementares Silber als Zersetzungsprodukt. Der graue Rückstand wurde durch Pulverdiffraktometrie untersucht, das Diffraktogramm ist in Abbildung 7.18 dargestellt. In diesem sind nur die Reflexe von elementarem Silber zu erkennen.<sup>[187]</sup> Somit bestätigt sich der Abbau des  $\text{AgPF}_6$  mit zwei Molekülen Ammoniak zu elementarem Silber.



**Abbildung 7.17:** Thermogravimetrische Analyse vom Zersetzungsprodukt des  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{PF}_6$ . Die Masseverluste sind auf die Ausgangsmasse von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{PF}_6$  bezogen.



**Abbildung 7.18:** Pulverdiffraktogramm von Zersetzungsrückstand des  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{PF}_6$  (schwarz). Die roten Balken zeigen Reflexpositionen und -intensitäten von elementarem Silber aus der ICDD-Datenbank (Nr. 65-2871).<sup>[187]</sup> 100% Intensität entspricht 82771 Impulsen. Messung im Flachträger von 5 bis 80 °2θ bei einer Schrittweite von 0,5 °2θ und 25 s Belichtungszeit pro Schritt.

## 7.5 Tetraamminsilber(I)-triamminsilber(I)-bistrifluoracetat [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (54)

### 7.5.1 Synthese

In ein dreimal ausgeheiztes Schlenkrohr wurden 200 mg (0,91 mmol) AgCF<sub>3</sub>COO im Argongegenstrom gegeben. Anschließend wurde mit Hilfe eines Isopropanol/Trockeneisbads gerade so viel Ammoniak aufkondensiert, dass ein Bodensatz im Schlenkrohr vorhanden blieb. Der Ansatz wurde für sechs Tage bei –36 °C gelagert. Nach dieser Zeit konnten farblose Kristalle an der Glaswand beobachtet werden.

### 7.5.2 Röntgenographische Untersuchung

Ein farbloser Kristall mit den Abmessungen 0,20 × 0,17 × 0,10 wurde am Präparations-tisch unter Schutzgas und Kühlung ausgewählt. Die Daten der Einkristallstrukturanalyse wurden mit Direkten Methoden in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  gelöst und als Inversionszwilling nach  $F^2$  verfeinert. Alle Atome wurden aus der Differenz-Fourierkarte lokalisiert und die Nichtwasserstoffatome anisotrop sowie die Wasserstoffatome der Amminliganden isotrop verfeinert.

Die asymmetrische Einheit enthält auf Wyckoffposition  $2e$  zwei Silberatome, die drei Stickstoffatome N(1), N(3) und N(4) sowie jeweils ein Wasserstoffatom dieser Amminliganden. Alle anderen Atome befinden sich auf der allgemeinen Lage  $4f$ . Verbindung **54** besteht aus zwei verschiedenen Kationen. Das Tetraamminsilber(I)-Kation, bei dem vier Amminliganden um das Ag(1) koordiniert sind.

Im Gegensatz zu Verbindung [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]N<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub> (**2**) kann dieses Kation eher nicht als Tetraeder, sondern als planares Triamminsilber(I)-Ion mit einem zusätzlichen Amminliganden N(3) betrachtet werden. Dieses zusätzliche Stickstoffatom ist mit 2,537(6) Å auch deutlich weiter vom Ag(1)-Atom entfernt als die anderen drei Liganden (2,377(5) und 2,257(3) Å). 3,3096(7) Å vom Silberatom Ag(1) liegt das Ag(2)-Atom des Triamminsilber(I)-Kation. Der relativ kleine Abstand zwischen den beiden Silberatomen lässt auf argentophile Wechselwirkungen schließen.

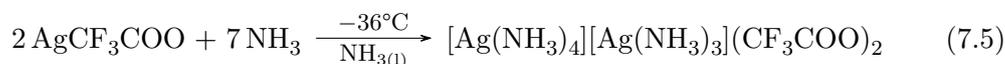
Das [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Kation kann aufgrund der Atomabstände und Winkel als lineares Diamminsilber(I)-Kation (Abstand zwischen Ag(2) und N(5): 2,187(3) Å) betrachtet werden, an das ein dritter Amminligand mit deutlich größerem Abstand (2,474(5) Å) koordiniert. Durch diese Koordination wird der Winkel zwischen N(5)—Ag(2)—N(5)#1

**Tabelle 7.10:** Beobachtete Atomabstände und Winkel von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$  (**54**). Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $x, 0,5-y, z$ .

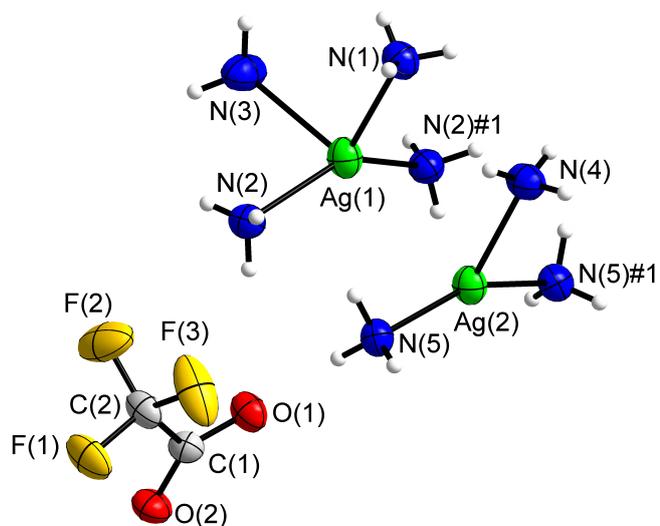
Atomabstand / Å		Winkel / °	
Ag(1)—N(1)	2,377(5)	N(1)—Ag(1)—N(2)	107,25(8)
Ag(1)—N(2)	2,257(3)	N(1)—Ag(1)—N(3)	99,93(17)
Ag(1)—N(3)	2,537(6)	N(2)—Ag(1)—N(2)#1	143,78(17)
Ag(2)—N(4)	2,474(5)	N(2)—Ag(1)—N(3)	92,33(10)
Ag(2)—N(5)	2,187(3)	N(4)—Ag(2)—N(5)	101,23(8)
Ag(1)—Ag(2)	3,3096(7)	N(5)—Ag(2)—N(5)#1	155,70(17)
C(1)—C(2)	1,555(5)	O(1)—C(1)—C(2)	114,1(3)
C(1)—O(1)	1,245(4)	O(2)—C(1)—C(2)	115,3(3)
C(1)—O(2)	1,243(4)	O(1)—C(1)—O(2)	130,6(3)
C(2)—F(1)	1,335(4)	C(1)—C(2)—F(1)	112,3(3)
C(2)—F(2)	1,345(5)	C(1)—C(2)—F(2)	113,6(3)
C(2)—F(3)	1,328(4)	C(1)—C(2)—F(3)	110,6(3)
		F(1)—C(2)—F(2)	106,6(3)
		F(1)—C(2)—F(3)	106,5(3)
		F(2)—C(2)—F(3)	106,8(4)

auf  $155,70(17)^\circ$  verkürzt. Das Stickstoffatom N(3) liegt außerdem auf einer gedachten Linie, die durch beide Silberatome Ag(1) und Ag(2) verläuft. Der Abstand des N(3) zum Silberatom Ag(2) ist mit  $3,250(6)$  Å zwar deutlich vergrößert, liegen aber noch unterhalb der van-der-Waals Radien der beiden Atome. Geht man hier von einer (schwachen) Bindung aus, resultiert aus den Amminliganden und den Silberatomen formal das  $[\text{Ag}_2(\mu\text{-NH}_3)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Kation.

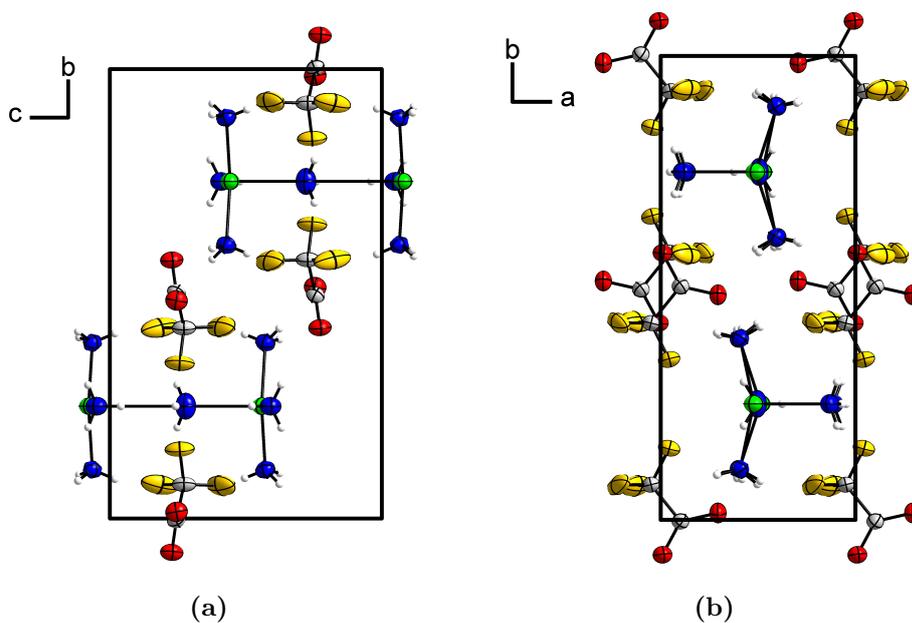
Dieses Kation ist entlang der  $c$ -Achse über die bereits erwähnten argentophilen Wechselwirkungen mit weiteren  $[\text{Ag}_2(\mu\text{-NH}_3)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Ionen zu einer unendlich langen Kette verbunden (siehe Abbildung 7.22). Entlang der  $b$ -Achse sind diese Ketten antiparallel angeordnet. Die Bildung von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$  (**54**) erfolgt vermutlich nach Gleichung 7.5.



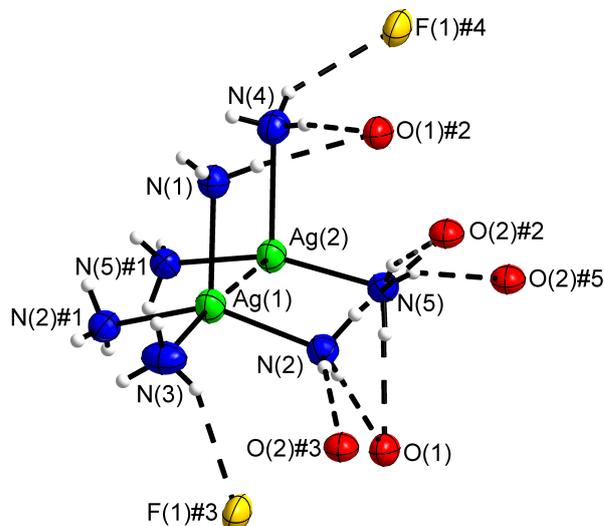
Diese Struktur wird dabei auch von den Wasserstoffbrückenbindungen der Amminliganden zu den Sauerstoff- bzw. den Fluoratomen des Trifluoracetatanions gebildet. Die detaillierten Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 7.11 aufgeführt, Abbildung 7.21 zeigt die auftretenden Wechselwirkungen.



**Abbildung 7.19:** Kationen und Anion von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$  (**54**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $x, 0,5-y, z$ .



**Abbildung 7.20:** Struktur von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$  (**54**) (a) entlang der  $a$ -Achse und (b) entlang der  $c$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



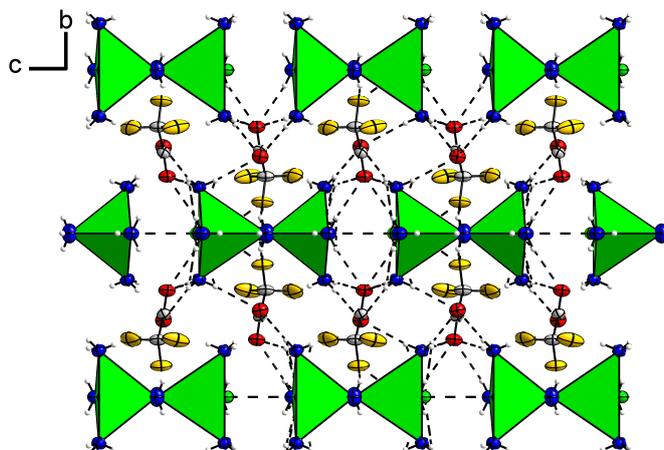
**Abbildung 7.21:** Die Tri- und Tetraamminsilber(I)-Kationen von **54** und ihre Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $x, 0,5-y, z$ ; #2  $1+x, y, z$ ; #3  $-x, -y, 1-z$ ; #4  $1-x, -y, -z$ ; #5  $-x, -y, -z$ .

**Tabelle 7.11:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$  (**54**) mit  $D = \text{Donor}$  und  $A = \text{Akzeptor}$ . Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2  $1+x, y, z$ ; #3  $-x, -y, 1-z$ ; #4  $1-x, -y, -z$ ; #5  $-x, -y, -z$ .

$D-\text{H}\cdots A$	$d(D-\text{H})$ /Å	$d(\text{H}\cdots A)$ /Å	$d(D-\text{H}\cdots A)$ /Å	$\angle(D-\text{H}\cdots A)$ /°
N(1)—H(1A) $\cdots$ O(1)#2	0,85(4)	2,36(5)	3,193(4)	169(4)
N(2)—H(2A) $\cdots$ O(2)#3	0,74(6)	2,63(6)	3,362(4)	170(6)
N(2)—H(2B) $\cdots$ O(2)#2	0,89(6)	2,27(6)	3,157(4)	173(6)
N(2)—H(2C) $\cdots$ O(1)	0,80(7)	2,40(8)	3,205(4)	177(7)
N(3)—H(3B) $\cdots$ F(1)#3	0,88	2,53	3,204(5)	134,1
N(4)—H(4A) $\cdots$ O(1)#2	0,80(5)	2,41(5)	3,196(4)	166(5)
N(4)—H(4B) $\cdots$ F(1)#4	0,91(10)	2,55(9)	3,332(6)	145,0(17)
N(5)—H(5A) $\cdots$ O(2)#2	0,90(6)	2,25(6)	3,119(4)	163(5)
N(5)—H(5B) $\cdots$ O(1)	0,89(7)	2,18(7)	3,066(4)	176(6)
N(5)—H(5C) $\cdots$ O(2)#5	0,81(6)	2,47(6)	3,227(4)	157(5)

**Tabelle 7.12:** Kristallographische Daten der Verbindung  
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$  (**54**).

Summenformel	$\text{Ag}_2\text{C}_4\text{F}_6\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_4$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	584,10
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Block
Kristallgröße	$0,20 \times 0,17 \times 0,10$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/m$ (11)
$a$ / $\text{Å}$	6,3030(4)
$b$ / $\text{Å}$	15,1555(8)
$c$ / $\text{Å}$	9,0853(6)
$\beta$ / $^\circ$	90,325(5)
$V$ / $\text{Å}^3$	867,86(9)
Z	2
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,235
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	2,346
$F(000)$	580
Temperatur / K	100(2)
Wellenlänge / $\text{Å}$	0,71073
gemessener Bereich / $^\circ\theta$	2,24-29,13
	$-8 \leq h \leq 8$
	$-20 \leq k \leq 20$
	$-12 \leq l \leq 12$
gemessene Reflexe	13890
unabhängige Reflexe	2353
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0,073/0,036
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,039/0,107
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,039/0,114
BASF	0,2645(17)
GOF ( $F^2$ )	1,13
Daten/Restraints/Parameter	2353/0/152
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-1,43/2,01
Diffraktometer	Stoe IPDS2

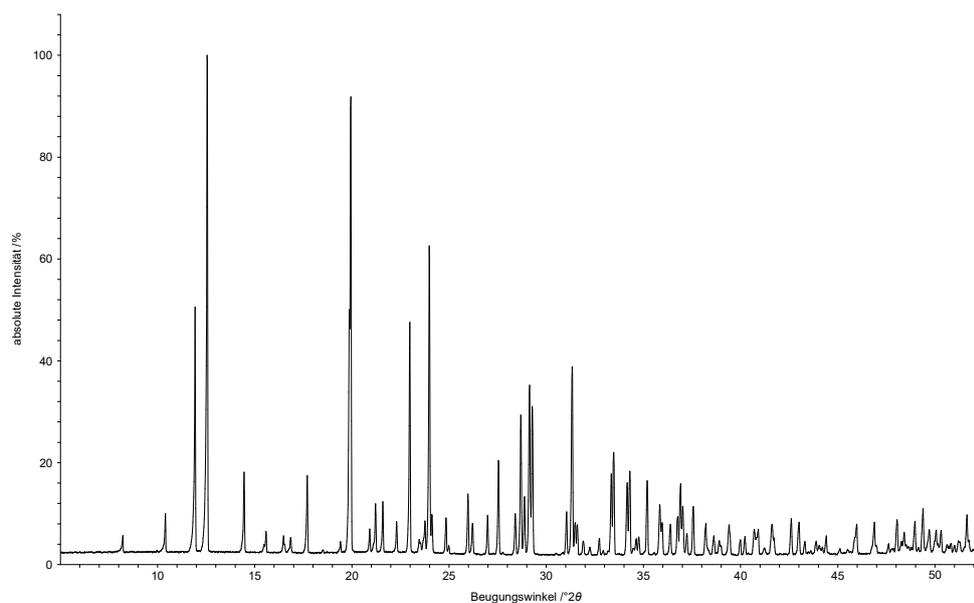


**Abbildung 7.22:** Struktur von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$  entlang der  $a$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt, die Tetra- und Triamminsilber(I)-Kationen als grüne Polyeder und die Wasserstoffatome mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

### 7.5.3 Zersetzung durch Erwärmen

Erwärmt man das Schlenkrohr mit Silbertrifluoracetat und flüssigem Ammoniak langsam auf Zimmertemperatur, erhält man ein farbloses Pulver. Dieses Pulver wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Das erhaltende Diffraktogramm ist in Abbildung 7.23 abgebildet. Eine Übereinstimmung der Reflexlagen mit der Ausgangsverbindung  $\text{AgCF}_3\text{COO}$  oder Verbindungen aus der Datenbank konnte nicht beobachtet werden. Die Indizierung der Reflexe ergab die monokline Zelle mit den Gitterparametern  $a = 17,290(4) \text{ \AA}$ ;  $b = 7,720(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 10,942(3) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 101,30(2)^\circ$  und einem Zellvolumen von  $1432,2(8) \text{ \AA}^3$ . Eine Verfeinerung mit vernünftig erscheinenden Gütefaktoren war jedoch nicht möglich.

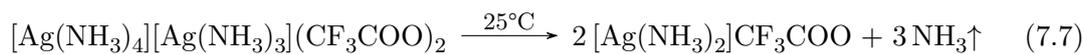
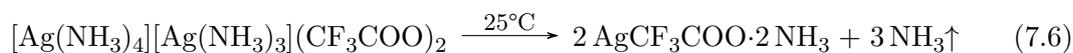
Das vom farblosen Pulver aufgenommene Infrarotspektrum ist in Abbildung 7.24 dargestellt. Es zeigt die für Amminverbindungen typischen Banden der Streckschwingungen der  $\text{NH}_3$ -Moleküle bei den Wellenzahlen  $3316$ ,  $3243$  und  $3185 \text{ cm}^{-1}$  sowie die Banden der Deformationsschwingungen von  $\text{H}-\text{N}-\text{H}$  bei  $1625 \text{ cm}^{-1}$ . Charakteristisch für das  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ -Ion sind die  $\nu_{\text{as}}$  Banden von  $\text{C}=\text{O}$  um  $1667 \text{ cm}^{-1}$  ebenso wie die Schwingung bei  $1198 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{F})$ ) und  $1167$  bis  $1118 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{F})$ ).<sup>[230]</sup> Bei kleinerer Ener-

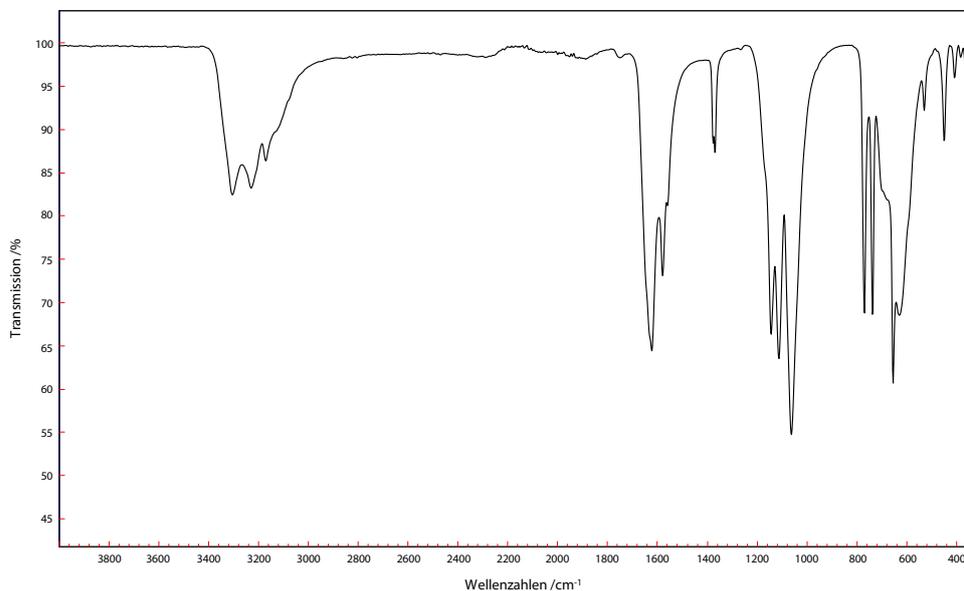


**Abbildung 7.23:** Pulverdiffraktogramm vom Zersetzungsprodukt des  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$  (**54**) (schwarz). 100% Intensität entspricht 35422 Impulsen. Messung im Markröhrchen mit 0,3 mm Durchmesser von 5 bis  $53^\circ 2\theta$  bei einer Schrittweite von  $0,07^\circ 2\theta$  und 25 s Belichtungszeit pro Schritt.

gie um  $800\text{ cm}^{-1}$  sind die Banden der Valenzschwingung der C—C-Bindungen sowie die Schwingungen der Silber-Stickstoff-Bindung bei ca.  $500\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten.<sup>[89]</sup>

Eine durchgeführte Elementaranalyse lässt die Vermutung aufkommen, dass es sich bei dem farblosen Pulver um das  $\text{AgCF}_3\text{COO}$  mit zwei Molekülen Ammoniak handelt. Die Bildung erfolgt vermutlich nach Gleichungen 7.6 oder 7.7.

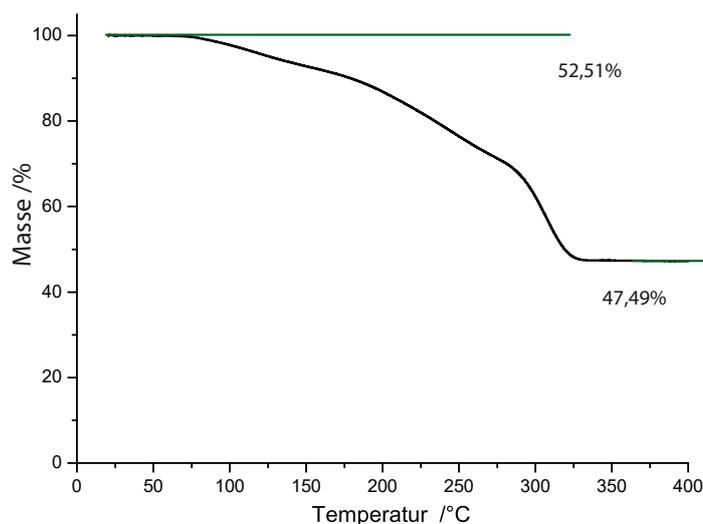




**Abbildung 7.24:** Infrarotspektrum vom Zersetzungsprodukt des  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$  (**54**). Messung auf einem Diamant-Kristall im ATR-Verfahren von  $400$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  mit  $4\text{ cm}^{-1}$  Auflösung und 64 Aufnahmen.

**Tabelle 7.13:** Ergebnisse der Elementaranalyse vom Zersetzungsprodukt des  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$  (**54**). Die berechneten Werte entsprechen der Summenformel  $\text{AgC}_2\text{F}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ .

Element	berechnet /%	gefunden /%
C	9,42	9,36
H	2,37	2,20
N	10,99	10,82



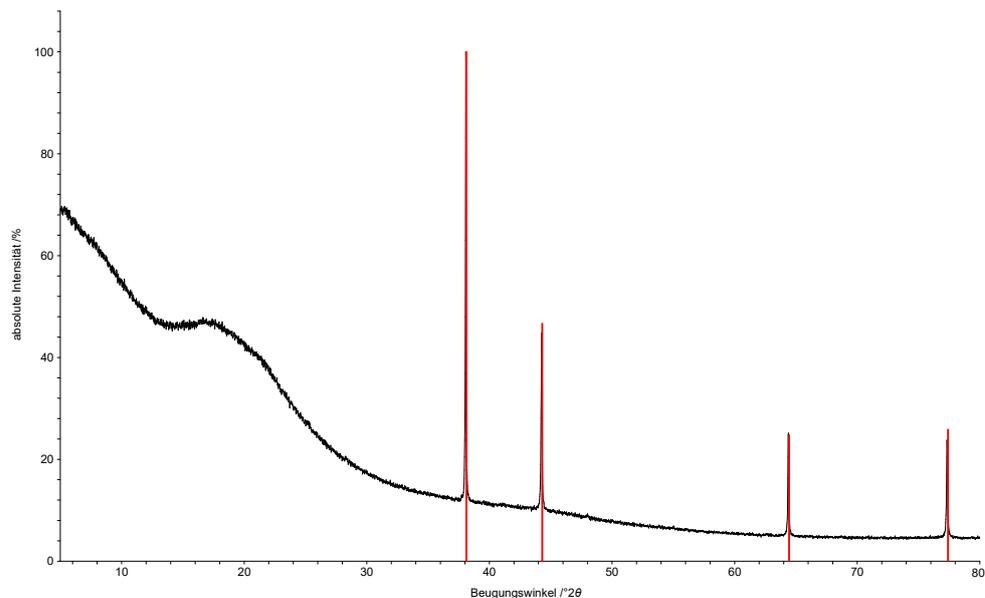
**Abbildung 7.25:** Thermogravimetrische Analyse vom Zersetzungsprodukt des  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$  (**54**). Die Masseverluste sind auf die Ausgangsmasse von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$  bezogen.

#### 7.5.4 Thermogravimetrische Untersuchung vom Zersetzungsprodukt

Vom Rückstand wurden 20,4 mg im Handschuhkasten in einen Korundtiegel eingewogen und dieser unter Schutzgas zum zur Gravimeter transportiert. Die Zersetzung erfolgte im Argonstrom mit einer Aufheizrate von  $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Das erhaltene Thermogramm ist in Abbildung 7.25 dargestellt.

Bei  $72^\circ\text{C}$  beginnt der Abbau und endet bei  $332^\circ\text{C}$  mit 47,49 % der Ausgangsmasse. Zwischen diesem Abbau sind mehrere Stufen angedeutet, die jedoch nicht exakt bestimmt und zugeordnet werden können. Die erhaltene Ausgangsmasse entspricht ungefähr dem Wert für elementares Silber.

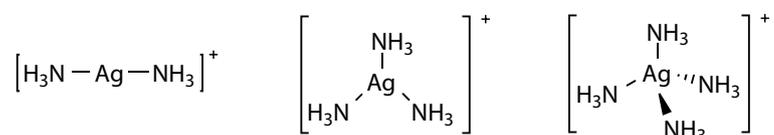
Dies bestätigt sich auch durch Röntgenbeugung am erhaltenen, pulverförmigen Rückstand. Das Diffraktogramm ist in Abbildung 7.26 dargestellt. In diesem sind nur die Reflexe von elementarem Silber zu erkennen.<sup>[187]</sup> Somit erfolgt durch thermische Behandlung der Abbau des  $\text{AgCF}_3\text{COO}$  mit zwei Molekülen Ammoniak zu elementarem Silber.



**Abbildung 7.26:** Pulverdiffraktogramm vom Rückstand der thermogravimetrischen Analyse des  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$  (schwarz). Die roten Balken zeigen Reflexpositionen und -intensitäten von elementarem Silber aus der ICDD-Datenbank (Nr. 65-2871).<sup>[187]</sup> 100% Intensität entspricht 23993 Impulsen. Messung im Flachträger von 5 bis  $80^\circ 2\theta$  bei einer Schrittweite von  $0,5^\circ 2\theta$  und 25 s Belichtungszeit pro Schritt.

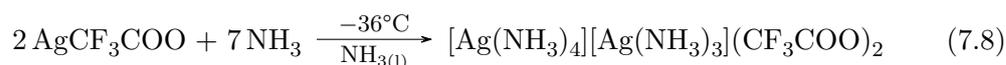
## 7.6 Zusammenfassung

Bei den Reaktionen von verschiedenen Silbersalzen mit flüssigem Ammoniak wurden zahlreiche Triamminkomplexe erhalten. Zusammen mit den Amminverbindungen des Silberazids aus Kapitel 4 zeigt sich, dass alle löslichen Silberverbindungen als Triamminkomplexe erhalten wurden. Dies trifft allerdings nicht zu, wenn es sich bei den Liganden um, nach dem HSAB-Konzept, weiche Anionen handelt. Im Falle des Ag-SCN konnte keine Triamminverbindung isoliert werden, sondern das Tetraammindim- $\mu$ -thiocyanatodisilber(I) mit verbrückender Koordination des  $\text{SCN}^-$ -Ions an die Silberatome über das große, leicht polarisierbare Schwefelatom. Die in vielen Lehrbüchern beschriebenen linearen Diamminsilber(I)-Komplexe konnten aus flüssigem Ammoniak nicht isoliert werden.



**Abbildung 7.27:** Strukturformeln des Di- (links), Tri- (mitte) und Tetraamminsilber(I)-Kations (rechts).

Im Falle der Reaktion von Silbertrifluoacetat mit flüssigem Ammoniak konnte die Verbindung  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$  erhalten (siehe Gleichung 7.8) und deren Struktur bestimmt werden. In dieser findet sich neben dem Triamminsilber(I)-Kation zusätzlich eine Tetraamminsilber(I)-Spezies.



Dieses Kation mit vier Amminliganden wurde bereits durch spektroskopische Untersuchungen vorhergesagt, welches anhand der Verbindung  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$  ohne zusätzliche Triamminsilber(I)-Kationen erhalten wurde.<sup>[152]</sup>

Die Silberatome der Amminsilberverbindungen zeigen, soweit diese nicht sterisch daran gehindert sind, argentophile Wechselwirkungen mit zum Teil sehr kurzen Abständen. Diese sind für alle in dieser Arbeit untersuchten Silberverbindungen in Tabelle 7.14 zusammengefasst. Die  $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ -Abstände sind das wichtigste Kriterium zur Beurteilung

der Stärke dieser  $d^{10}-d^{10}$ -Wechselwirkungen, da andere Analysemethoden (wie z.B. spektroskopische) bei den hier vorgestellten, luft- und temperaturempfindlichen Verbindungen nicht in Frage kommen.<sup>[130,131]</sup>

**Tabelle 7.14:** Kürzeste auftretende Ag—Ag-Abstände der untersuchten Silberverbindungen.

Verbindung (Nr.)	Ag—Ag-Abstand / Å
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$ ( <b>1</b> )	2,9299(2)
$[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ ( <b>3</b> )	3,0007(7)
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ ( <b>51</b> )	2,8981(2)
$\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ ( <b>52</b> )	3,0927(6)
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ ( <b>53</b> )	3,501(3)
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ ( <b>54</b> )	3,3096(7)

Die Verbindungen  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$  bzw.  $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  werden durch Erwärmen auf Zimmertemperatur zersetzt und  $\text{AgCl}$  bzw.  $\text{AgSCN}$  erhalten (siehe Gleichungen 7.9 bzw. 7.10). Auch bei Silberazid (aus Kapitel 4) ist dies der Fall. Amminkomplexe bzw. Ammoniakate dieser Silbersalze liegen bei Zimmertemperatur nicht vor.



Anders verhält es sich bei den Amminkomplexen des  $\text{AgPF}_6$  sowie des  $\text{AgCF}_3\text{COO}$ . Diese  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Verbindungen können, belegt durch Elementaranalysen, durch Erwärmen auf Zimmertemperatur zu Diamminsilber(I)-Salzen abgebaut werden.

Die zimmertemperaturstabilen Produkte wurden durch thermogravimetrische Analysen untersucht, man erhält in beiden Fällen elementares Silber als Abbauprodukt.



## 8 Ammin Komplexe sonstiger Verbindungen

### 8.1 Bistriamminnatriumhexafluoridoplatinat(IV)

#### $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$ (55)

##### 8.1.1 Einleitung

Für  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$  wurden mehrere verschiedene Synthesemethoden (z.B. die Reaktion von  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit elementarem Fluor) beschrieben.<sup>[231–234]</sup> Die Struktur von  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$  war dabei bis zum Jahr 2015 nur aus Röntgenpulverdiffraktometriedaten bekannt.<sup>[231]</sup> Arbeiten zur Syntheseoptimierung von  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$  aus einer Mischung von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{NaCl}$  im Fluorstrom bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$  führten zu Einkristallen, aus denen die Struktur in der trigonalen Raumgruppe  $P321$  bestimmt werden konnte.<sup>[186,235]</sup>

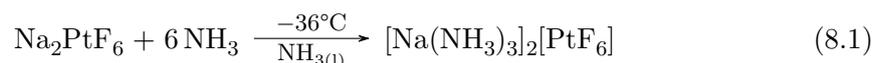
Hexafluoridoplatinate(IV) wurden zum Teil sehr genau untersucht, die Analysen erfolgten jedoch meist an wässrigen Lösungen, wie beispielweise raman-spektroskopische Untersuchungen.<sup>[232–234,236,237]</sup> Die sehr langsame Hydrolyse der  $[\text{PtF}_6]^{2-}$  Anionen zu „ $\text{Pt}(\text{OH})_4$ “ und  $\text{HF}$  in wässriger Lösung wurde bereits vor einigen Jahrzehnten postuliert.<sup>[238]</sup> Trotz Ähnlichkeiten der beiden Lösungsmittel Wasser und flüssiges Ammoniak ist über die Chemie des Natriumhexafluoridoplatinat(IV),  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$ , in flüssigem Ammoniak bis dato nichts bekannt.

##### 8.1.2 Synthese

In ein Schlenkrohr wurden 95 mg (0,27 mmol)  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$  gegeben. Ungefähr 10 mL flüssiges, wasserfreies Ammoniak wurden dem gelben Pulver aufkondensiert. Nach vier Monaten Lagerung und Kristallisationszeit bei  $-36\text{ }^\circ\text{C}$  wurden gelbe Kristalle im Bodensatz und an der Glaswand gefunden. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde mit einem geeigneten Kristall durchgeführt.

### 8.1.3 Röntgenographische Untersuchung

$\text{Na}_2\text{PtF}_6$  bildet mit trockenem, flüssigem Ammoniak Kristalle in Form von gelben Blöcken. Diese erwiesen sich als  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$  (**55**), welches in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Die Bildung erfolgt vermutlich nach Gleichung 8.1.

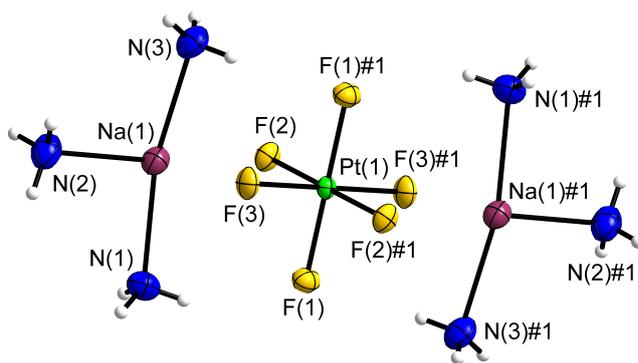


Die Formeleinheit ist in Abbildung 8.1 dargestellt. Ausgewählte kristallographische Daten von **55** sind in Tabelle 8.3 aufgelistet.

Das Platinatom Pt(1) besetzt die Wyckoffposition  $4a$  und ist von drei Fluoratomen (auf der  $8f$ -Position) umgeben, die dadurch das Hexafluoridoplatinat(IV)-ion bilden. Die Pt—F Abstände betragen  $1,936(1) \text{ \AA}$  für Pt(1)—F(1),  $1,932(1) \text{ \AA}$  für Pt(1)—F(2) und  $1,935(1) \text{ \AA}$  für Pt(1)—F(3). Durch Symmetrieoperationen werden die verbleibenden drei Fluoratome des  $[\text{PtF}_6]^{2-}$ -Anions erzeugt, um die oktaedrische Koordinationssphäre zu vervollständigen. Vergleicht man die Bindungslängen zwischen den Platin- und den Fluoratomen von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$  (**55**) mit denen aus  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$  zeigen sich keine signifikanten Unterschiede. Die Werte der F—Pt—F Winkel zwischen  $87,32(5)$  und  $91,68(4)^\circ$  unterscheiden sich ebenfalls nur geringfügig von den Winkeln im  $[\text{PtF}_6]^{2-}$ -Anion von  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$ . Auch in den Verbindungen  $\text{Li}_2\text{PtF}_6$  und  $\text{K}_2\text{PtF}_6$ , welche nicht isotyp zum Natriumhexafluoridoplatinat(IV) kristallisieren, können ähnlich Pt—F-Abstände ( $1,936(3)$  und  $1,942(5) \text{ \AA}$  sowie  $1,935(7) \text{ \AA}$ ) beobachtet werden.<sup>[239,240]</sup>

Die beiden Kationen von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$  (**55**) bestehen aus einem Natriumatom Na(1), welches jeweils von drei Amminliganden koordiniert wird. Die Na—N Abstände sind dabei im Bereich von  $2,442(2)$  bis  $2,489(2) \text{ \AA}$  zu finden. Diese Werte stimmen sehr gut mit den bei der Verbindung  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$  (**4**) beobachteten Abständen ( $2,446(1)$  bis  $2,486(2) \text{ \AA}$ ) überein. Genauere Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 8.1 aufgelistet.

Die ionischen Wechselwirkungen zwischen den Natriumkationen und den Fluoridanionen wirken bei der Verbindung  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$  (**55**) aufgrund der Koordination der Amminliganden deutlich schwächer als die entsprechenden Wechselwirkungen bei  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$ . Dies schlägt sich in den größeren Abständen von Na(1)—F(2) mit  $2,445(1) \text{ \AA}$  und von Na(1)—F(3) mit  $2,410(1) \text{ \AA}$  nieder.



**Abbildung 8.1:** Formeleinheit von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$  (**55**). Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-x, -y, -z$ .

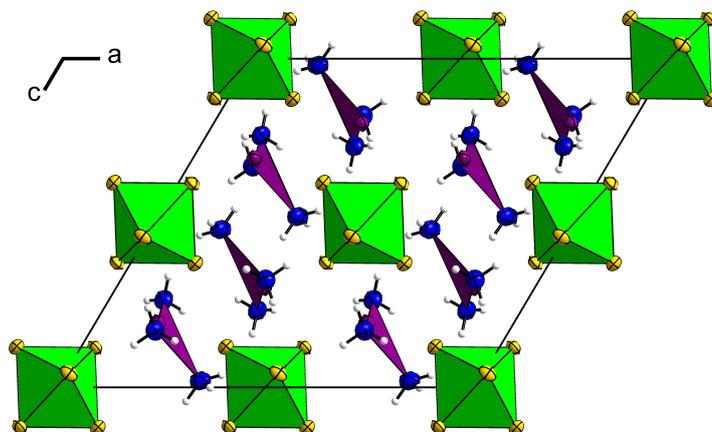
Die Amminliganden der Triamminnatrium-Kationen bilden eine trigonale Ebene mit  $0,195(2)$  Å Abweichung des Natriumatoms aus der Ebene. Diese trigonalen Ebenen sind zwischen den  $[\text{PtF}_6]^{2-}$ -Oktaedern antiparallel gestapelt. Die Koordinationszahl des Natriumkations ist sechs, woraus eine oktaedrische Koordinationsphäre resultiert. Die Elementarzelle ist in Abbildung 8.2 dargestellt.

Das F(1) Atom ist ein Akzeptor für vier Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den Amminliganden mit  $\text{F} \cdots \text{H}$  Abständen zwischen  $2,21(1)$  und  $2,44(3)$  Å. Die Wasserstoffbrückenbindungen des F(1) Atoms sind in Abbildung 8.3 abgebildet. Es können außerdem Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amminliganden und dem F(3) Atom beobachtet werden, eine ausgehend von N(1) mit einem Abstand von  $2,42(3)$  Å zwischen H(1C) und F(3)#3 sowie eine kürzere ausgehend von N(3) mit einem Abstand von  $2,16(2)$  Å zwischen H(3B) und F(3)#5.

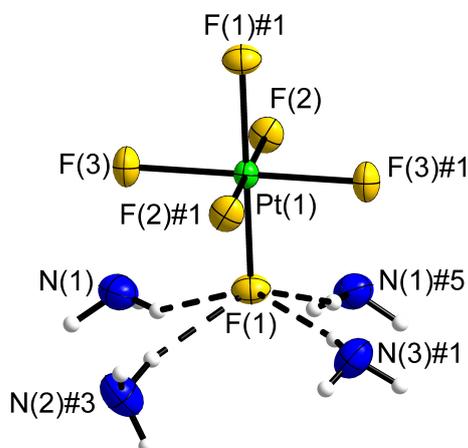
#### 8.1.4 Zersetzung durch Erwärmen

Lässt man das Schlenkrohr mit dem gelben Bodensatz und gelben Kristallen der Verbindung  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$  (**55**) auf Zimmertemperatur erwärmen, erhält man ein blassgelbes Pulver. Von diesem Pulver wurde ein Pulverdiffraktogramm sowie ein IR-Spektrum gemessen.

Im Pulverdiffraktogramm (siehe Abbildung 8.4) erkennt man teilweise stark verbreitete Reflexe, die sich alle dem  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$  zuordnen lassen.



**Abbildung 8.2:** Struktur von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$  (**55**) entlang der  $b$ -Achse. Die  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Kationen sind als violette trigonale Flächen gezeigt, die  $[\text{PtF}_6]^{2-}$ -Anionen als grüne Oktaeder. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 8.3:** Die  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$  Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) des  $[\text{PtF}_6]^{2-}$ -Anions. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-x, -y, -z$ ; #3  $-x+0,5, y-0,5, -z+0,5$ ; #5  $-x, y, -z$ .

**Tabelle 8.1:** Beobachtete Atomabstände und ausgewählte Winkel von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$  (55). Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-x, -y, -z$ .

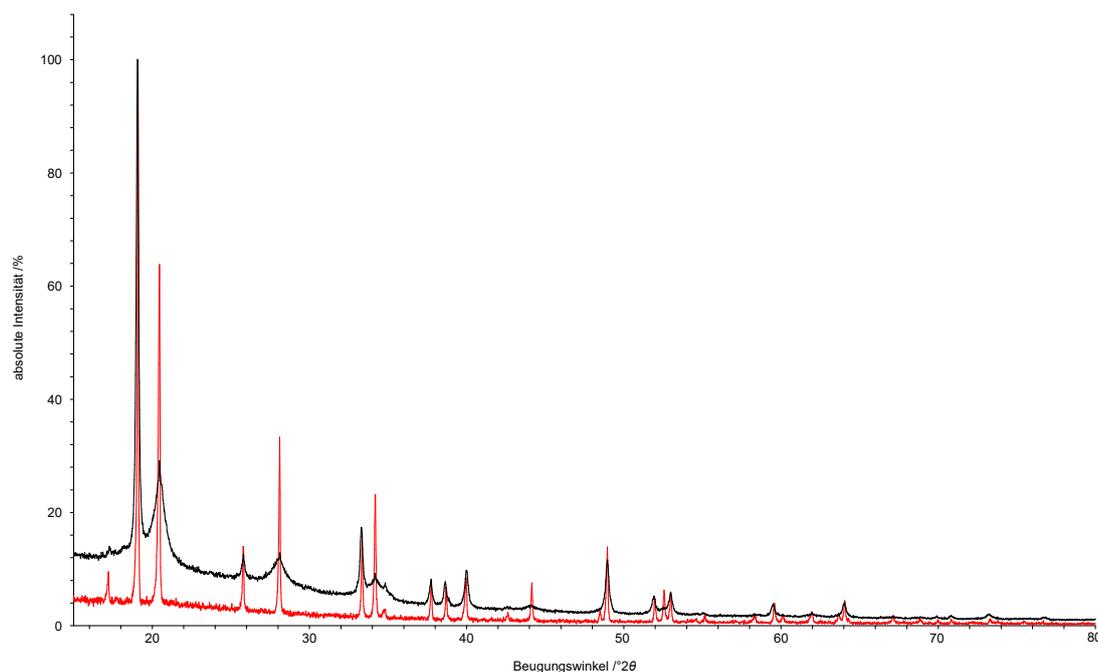
Atomabstand / Å		Winkel /°	
Na(1)—N(1)	2,4889(18)	N(1)—Na(1)—N(2)	91,24(6)
Na(1)—N(2)	2,4417(18)	N(1)—Na(1)—N(3)	167,38(7)
Na(1)—N(3)	2,478(2)	N(2)—Na(1)—N(3)	96,80(6)
Pt(1)—F(1)	1,9363(9)	F(1)—Pt(1)—F(2)	90,67(4)
Pt(1)—F(2)	1,9322(9)	F(1)—Pt(1)—F(3)	88,32(4)
Pt(1)—F(3)	1,9353(10)	F(2)—Pt(1)—F(3)	87,31(4)
Na(1)—F(2)	2,4450(12)	F(1)—Pt(1)—F(1)#1	180,0
Na(1)—F(3)	2,4103(14)	F(2)—Pt(1)—F(2)#1	180,00(6)
		F(3)—Pt(1)—F(3)#1	180,0

**Tabelle 8.2:** Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$  (55) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-x, -y, -z$ ; #2  $-x, y, 0,5-z$ ; #3  $0,5-x, -0,5+y, 0,5-z$ ; #4  $0,5-x, 0,5-y, 1-z$ ; #5  $0,5-x, 0,5+y, 0,5-z$ .

$D\text{—H}\cdots A$	$d(D\text{—H})$ / Å	$d(\text{H}\cdots A)$ / Å	$d(D\text{—H}\cdots A)$ / Å	$\angle(D\text{—H}\cdots A)$ /°
N(1)—H(1A) $\cdots$ F(1)#2	0,87(3)	2,41(3)	3,238(2)	160(2)
N(1)—H(1B) $\cdots$ F(1)	0,84(3)	2,44(3)	3,192(2)	149(3)
N(1)—H(1C) $\cdots$ F(3)#3	0,89(3)	2,42(3)	3,279(2)	160(2)
N(2)—H(2A) $\cdots$ N(3)#4	0,91	2,65	3,504(3)	157,6
N(2)—H(2B) $\cdots$ N(1)#5	0,91	2,21	3,099(2)	166,1
N(3)—H(3B) $\cdots$ F(3)#5	0,85(3)	2,16(3)	3,006(2)	171(2)

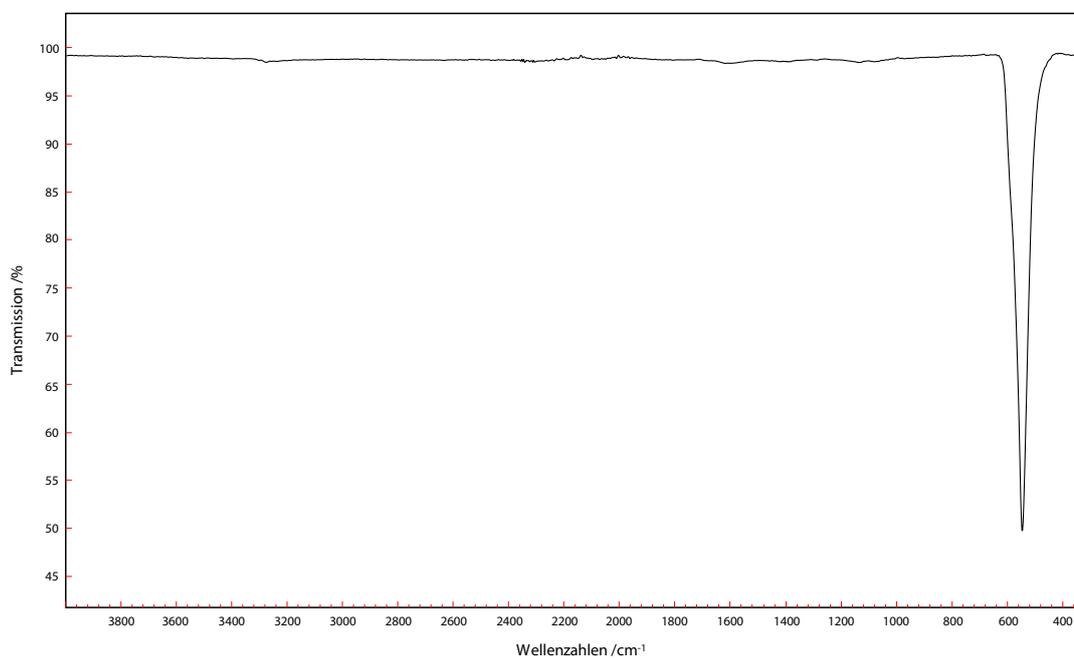
**Tabelle 8.3:** Kristallographische Daten der Verbindung  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$  (**55**).

Summenformel	$\text{F}_6\text{H}_{18}\text{N}_6\text{Na}_2\text{Pt}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	457,27
Kristallfarbe	gelb
Kristallform	Block
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,22 \times 0,16 \times 0,11$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$C2/c$ (15)
$a$ / $\text{Å}$	14,0508(4)
$b$ / $\text{Å}$	8,4894(1)
$c$ / $\text{Å}$	12,8820(4)
$\beta$ / $^\circ$	120,495(4)
$V$ / $\text{Å}^3$	1324,05(6)
Z	4
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,29
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	10,72
$F(000)$	856
Temperatur / K	123(2)
Wellenlänge / $\text{Å}$	0,71073
gemessener Bereich / $^\circ\theta$	2,93-39,29
	$-24 \leq h \leq 24$
	$-15 \leq k \leq 15$
	$-16 \leq l \leq 22$
gemessene Reflexe	26270
unabhängige Reflexe	3794
$R_{\text{int}}/R_\sigma$	0,024/0,019
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,014/0,036
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,026/0,037
GOF ( $F^2$ )	1,00
Daten/Restraints/Parameter	3794/0/95
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-2,33/0,93
Diffraktometer	Oxford Xcalibur



**Abbildung 8.4:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$  nach dem Entfernen des  $\text{NH}_3$  (schwarz). Das rote Diffraktogramm zeigt phasenreines  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$ . 100% Intensität entspricht 13143 Counts. Messung in einem 0,3 mm Markröhrchen von 15 bis  $80^\circ 2\theta$  bei einer Schrittweite von  $0,1^\circ 2\theta$  und 20 s Belichtungszeit pro Schritt.

Die einzige im IR-Spektrum (Abbildung 8.5) aufzufindende starke Bande bei  $568\text{ cm}^{-1}$  kann der  $\nu_3$ -Streckschwingung des Hexafluoridoplatinat(IV) Anions zugeordnet werden. Dies entspricht ungefähr dem Wert, der bei reinem  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$  ( $566\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet werden kann. Zusätzlich wurde eine Elementaranalyse von dem Rückstand durchgeführt. Dabei wurden die Elemente C, H, N, S sowie F bestimmt. Die berechneten und bestimmten Werte sind in Tabelle 8.4 aufgelistet. Die berechneten Werte erfolgten für das während der Zersetzung (wieder) entstehende  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$ . Abgesehen von einem leicht erhöhten Wert für Stickstoff liegen alle erhaltenen Werte im Fehlerbereich der Messung, womit von der Bildung von  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$  ausgegangen werden kann.



**Abbildung 8.5:** Infrarotspektrum von  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$  nach dem Entfernen des  $\text{NH}_3$ . Messung auf einem Diamant-Kristall im ATR-Verfahren von  $400$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  mit  $4\text{ cm}^{-1}$  Auflösung und 64 Aufnahmen.

**Tabelle 8.4:** Ergebnisse der Elementaranalyse vom Zersetzungsprodukt des  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$  (**55**).

Element	berechnet /%	gefunden /%
C	0	0,1
H	0	0,1
N	0	0,5
S	0	0,1
F	32,11	32,3

### 8.1.5 Zusammenfassung

$\text{Na}_2\text{PtF}_6$  reagiert mit flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $-36\text{ }^\circ\text{C}$  zu  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$  (**55**), wovon gelbe Einkristalle erhalten und röntgenographisch untersucht werden konnten. Das Kation dieser Verbindung konnte zum ersten Mal strukturell charakterisiert werden. Die ungewöhnliche Koordination des Natriumatoms wird durch dessen Wechselwirkungen mit den Fluoratomen des  $[\text{PtF}_6]^{2-}$ -Anions begünstigt.

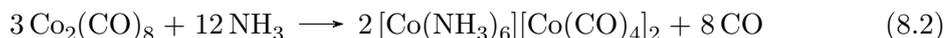
Verbindung **55** ist nur bei tiefen Temperaturen stabil und zersetzt sich beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zu  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$  und  $\text{NH}_3$ .

Im Gegensatz zum wässrigen System findet keine Solvolyse der Pt—F Bindungen unter diesen Bedingungen in flüssigem Ammoniak statt. Auch Ansätze im Bombenrohr bei Zimmertemperatur und ca. 8,5 bar Druck führten zu gelben Einkristallen der Verbindung  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$  (**55**) und nach dem Entfernen des Ammoniaks zu phasenreinem  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$ .

## 8.2 Hexaammincobalt(II)-bistettracarbonylcobaltat(–I) [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (56)

### 8.2.1 Einleitung

Die Disproportionierung von Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> durch verschiedene stick- und sauerstoffhaltigen Basen ist bereits ausführlich in der Literatur beschrieben.<sup>[241]</sup> Die Reaktion von Dicobaltoctacarbonyl mit flüssigem Ammoniak ist ebenfalls seit den 1960er Jahren bekannt.<sup>[242]</sup> Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> bildet mit Ammoniak das Hexaammincobalt(II)-bistettracarbonylcobaltat(–I), [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**56**), welches als orangefarbener Feststoff erhalten werden kann. Die Reaktion kann durch Gleichung 8.2 beschrieben werden.

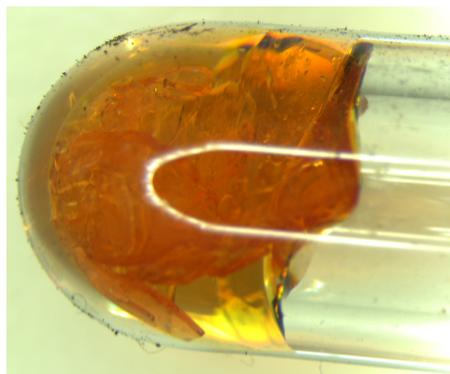


Während der Reaktion wird CO freigesetzt, welches mit Ammoniak in einer Nebenreaktion zu Harnstoff reagiert.

Da die Versuche mit metallischem Cobalt und Silberazid in flüssigem Ammoniak zu keinem Ergebnis führten bzw. keine Reaktion beobachtet werden konnte (siehe Abschnitt 4.6 in Kapitel 4), wurde der Weg über andere Co<sup>0</sup>-Spezies versucht. Die Versuche mit Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> in flüssigem Ammoniak wurden durchgeführt, um mögliche Nebenprodukte der Reaktion von Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> mit Silberazid in flüssigem Ammoniak zu identifizieren. Eine Farbänderung sowie das Ausfallen eines Niederschlages, vermutlich elementares Silber, konnte beobachtet werden. Einkristalle wurden aus diesen Versuchen bisher jedoch nicht isoliert.

### 8.2.2 Synthese

In ein dreimal ausgeheiztes Bombenrohr werden 86 mg (0,25 mmol) Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> gegeben. Anschließend wurden mit Hilfe eines Isopropanol/Trockeneisbades ca. 0,2 mL Ammoniak aufkondensiert. Das Bombenrohr mit der nun orangen Lösung wurde abgeschmolzen und bei Zimmertemperatur gelagert. Nach sechs Monaten Kristallisationszeit konnten orange Kristalle in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden. Diese erwiesen sich als



**Abbildung 8.6:** Kristalle von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  (**56**) bei Zimmertemperatur im geschlossenen Bombenrohr.

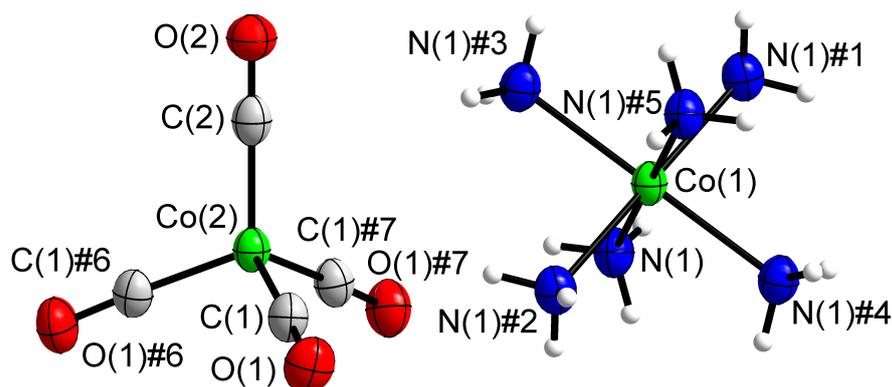
ausgesprochen temperatur- und hydrolyseempfindlich. Ein Foto der orangen Kristalle im noch geschlossenen Bombenrohr ist in Abbildung 8.6 dargestellt.

### 8.2.3 Röntgenographische Untersuchung

Das Cobaltatom Co(1) des Hexaammincobalt(II)-Kation besetzt die Wyckoffposition  $3a$  (Lagesymmetrie  $\bar{3}$ ). Es ist von sechs symmetrieeerzeugten Amminliganden umgeben und bildet ein Oktaeder. Der Co—N Abstand im  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ -Oktaeder beträgt  $2,187(2)$  Å, was sehr gut mit den bei anderen Hexaammincobalt(II)-Strukturen berichteten Abständen übereinstimmt.<sup>[243]</sup> Die Wasserstoffatome der Amminliganden wurden aus der Differenz-Fouriersynthese bestimmt. Das Anion und das Kation sind in Abbildung 8.7 abgebildet, die Elementarzelle ist entlang der  $c$ -Achse in Abbildung 8.8 dargestellt.

Das Cobaltatom Co(2) des Tetracarbonylcobaltat(–I)-Anions besetzt die Wyckoffposition  $6c$  mit der Lagesymmetrie  $3..$ . Es wird von vier Carbonylliganden koordiniert, woraus ein fast perfektes Tetraeder als Koordinationspolyeder resultiert. Die Atomabstände zwischen dem Co(2) Atom und den Kohlenstoffatomen C(1) und C(2) betragen  $1,7664(18)$  und  $1,779(3)$  Å. Dies entspricht ziemlich gut den Literaturwerten von  $1,77(2)$  bis  $1,82(2)$  Å für den Abstand von Co—C in der Verbindung  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .<sup>[244]</sup> Bei den Carbonylliganden liegen die Atomabstände von C(1)—O(1) und C(2)—O(2),  $1,153(2)$  und  $1,140(4)$  Å, ebenfalls im Bereich der Literaturangaben für die C—O Abstände im  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ( $1,14(2)$  bis  $1,33(2)$  Å).<sup>[244]</sup>

Die Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  kann aus der rhomboedrischen Hochdruckphase von  $\text{BaC}_2$  ( $\text{BaC}_2$ -HP1,  $R\bar{3}m$ ) hergeleitet werden.<sup>[245]</sup> Die Bariumatome auf Wyckoffposition  $3a$  sind dabei durch die Hexaammincobalt(II)-Oktaeder ersetzt. Auf



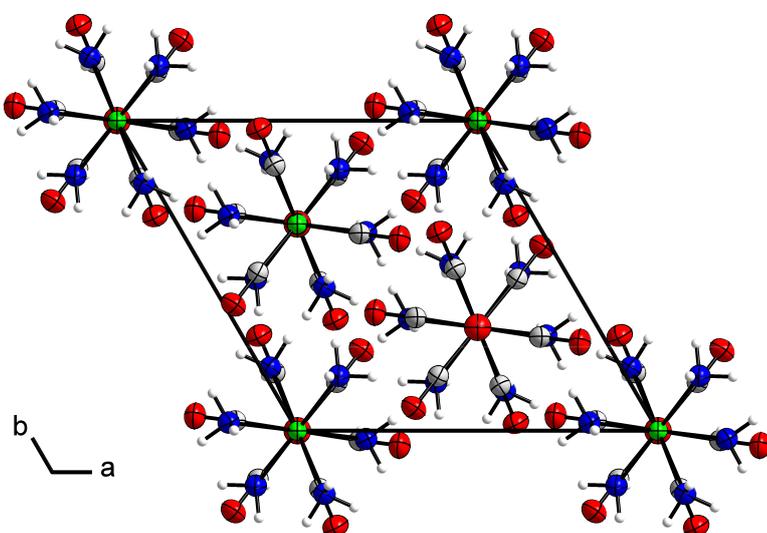
**Abbildung 8.7:** Das Anion und Kation von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  **56**. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $x-y, x, -z$ ; #2  $-x+y, -x, z$ ; #3  $y, -x+y, -z$ ; #4  $-y, x-y, z$ ; #5  $-x, -y, -z$ ; #6  $-1-y, x-y, z$ ; #7  $-1-x+y, -1-x, z$ .

**Tabelle 8.5:** Wasserstoffbrückenbindungen (Bindungslängen und -winkel) in  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  (**56**) mit  $D$  = Donor und  $A$  = Akzeptor. Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #7  $-1-x+y, -1-x, z$ ; #8  $0,67+x-y, 0,33+x, 0,33-z$ ; #9  $0,67+x, 0,33+x, 0,33+z$ .

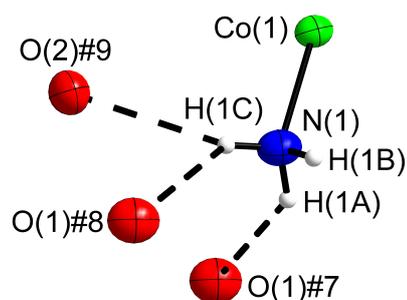
D—H...A	d(D—H) / Å	d(H...A) / Å	d(D—H...A) / Å	$\angle(\text{D—H}\cdots\text{A})$ / °
N(1)—H(1A)...O(1)#7	0,87(4)	2,49(4)	3,159(2)	135(3)
N(1)—H(1C)...O(1)#8	0,87(3)	2,59(3)	3,290(2)	138(3)
N(1)—H(1C)...O(2)#9	0,87(3)	2,49(3)	3,249(3)	146(3)

den  $6c$  Positionen der Kohlenstoffatome sind stattdessen die Tetracarbonylcobaltat(–I)-Tetraedern zu finden.

Die Ordnung der  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Oktaeder und  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Tetraeder in der Kristallstruktur wird durch N—H...O Wasserstoffbrückenbindungen mit dem N(1) Atom als Donor und den Sauerstoffatomen O(1) und O(2) als Akzeptoren stabilisiert. Eine dieser Wasserstoffbrückenbindungen (N(1)—H(1C)) ist geteilt, wohingegen beim Wasserstoffatom H(1B) keine geeigneten Akzeptoren innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien in seiner Nachbarschaft zu finden sind. Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen von Verbindung **56** sind in Tabelle 8.5 aufgelistet, die von N(1) ausgehenden Wasserstoffbrückenbindungen sind in Abbildung 8.9 dargestellt.



**Abbildung 8.8:** Struktur von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  entlang der  $c$ -Achse. Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.



**Abbildung 8.9:** Wasserstoffbrücken von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . Schwingungsellipsoide sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius isotrop abgebildet.

**Tabelle 8.6:** Kristallographische Daten der Verbindung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  (**56**).

Summenformel	$\text{C}_8\text{Co}_3\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_8$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	503,07
Kristallfarbe	orange
Kristallform	Block
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,16 \times 0,12 \times 0,08$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe (Nr.)	$R\bar{3}$ (148)
$a$ / $\text{Å}$	9,3679(4)
$c$ / $\text{Å}$	12,8820(4)
$V$ / $\text{Å}^3$	1391,48(18)
Z	3
$\rho_{\text{ber}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,80
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	2,70
$F(000)$	759
Temperatur / K	100(2)
Wellenlänge / $\text{Å}$	0,71073
gemessener Bereich / $^\circ\theta$	3,33-33,37
	$-13 \leq h \leq 13$
	$-13 \leq k \leq 13$
	$-26 \leq l \leq 26$
gemessene Reflexe	7025
unabhängige Reflexe	994
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0,087/0,037
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,034/0,086
$R1/wR2$ (alle Daten)	0,038/0,090
GOF ( $F^2$ )	1,08
Daten/Restraints/Parameter	994/0/52
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-0,65/0,87
Diffraktometer	Stoe IPDS2T

### 8.2.4 Zersetzung durch Erwärmen

Aus dem Bombenrohr mit den Kristallen der Verbindung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  (**56**) wird das flüssige Ammoniak langsam über Nacht entfernt. Der luftempfindliche Rückstand wurde mittels IR-Spektroskopie und Pulverdiffraktometrie untersucht.

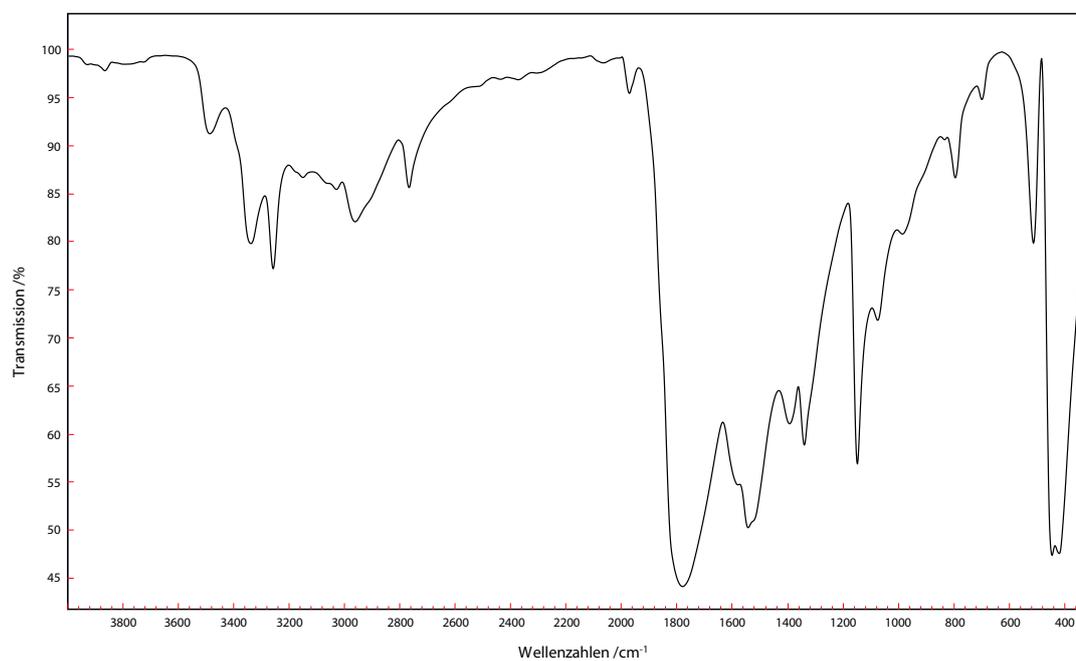
Das Infrarotspektrum vom Rückstand ist in Abbildung 8.10 dargestellt. Die Banden von  $3501$  bis  $3173\text{ cm}^{-1}$  können den Streckschwingungen der  $\text{NH}_3$ -Moleküle zugeordnet werden. Bei  $1605$  bzw.  $1220\text{ cm}^{-1}$  können die Deformationsschwingungen von  $\text{H}-\text{N}-\text{H}$  bzw. die Schaukelschwingung von  $\text{NH}_3$  identifiziert werden. Die Bande bei  $2022\text{ cm}^{-1}$  zeigt die terminale  $\text{M}-\text{CO}$ -Schwingung, die Bande bei  $1835\text{ cm}^{-1}$  spricht für verbrückende Carbonylliganden. Bei kleinen Wellenzahlen unterhalb von  $600\text{ cm}^{-1}$  sind die Banden der Schwingungen der Cobalt-Stickstoff- sowie der Cobalt-Kohlenstoff-Bindungen zu finden.<sup>[178]</sup>

Das erhaltende Diffraktogramm ist in Abbildung 8.11 abgebildet. Eine Übereinstimmung der Reflexlagen mit denen von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  oder Verbindungen aus der Datenbank konnte nicht beobachtet werden. Die Indizierung der Reflexlagen ergab die hexagonale Zelle mit den Gitterparametern  $a = 12,257(11)\text{ \AA}$ ;  $c = 7,506(7)\text{ \AA}$  und einem Zellvolumen von  $976,7(19)\text{ \AA}^3$ . Eine Verfeinerung mit vernünftig erscheinenden Gütefaktoren war nicht möglich.

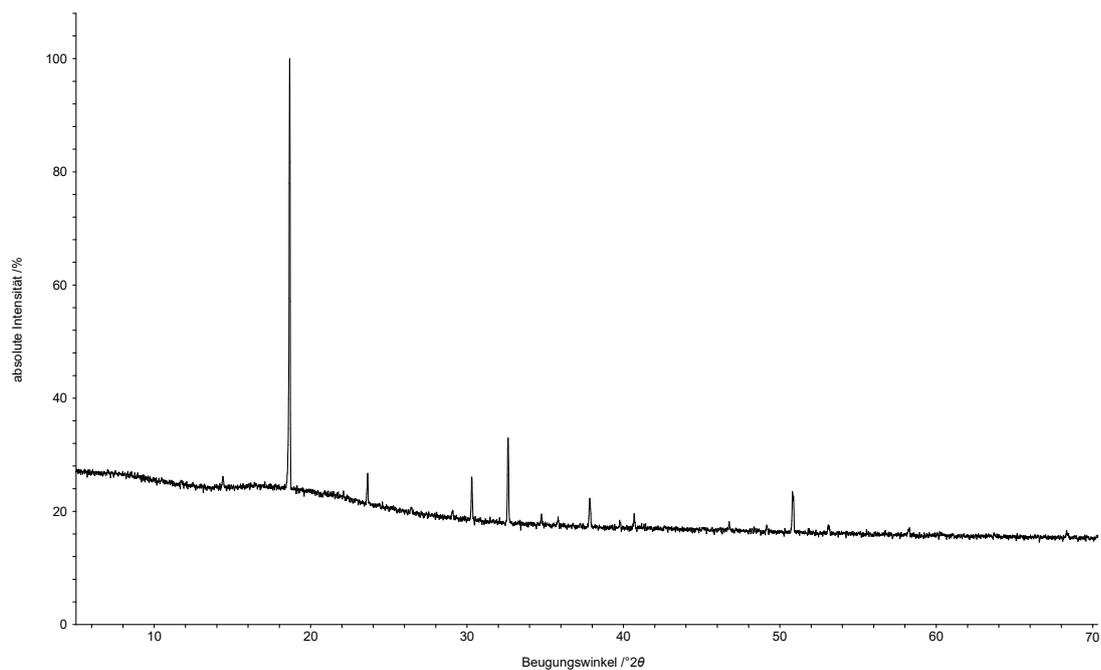
### 8.2.5 Zusammenfassung

Aus Versuchen im Bombenrohr konnten Einkristalle der seit mehreren Jahrzehnten bekannten Verbindung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  erhalten und röntgenographisch untersucht werden. Die Verbindung stellte sich als luftempfindlich heraus und ist nur bei tieferen Temperaturen stabil.

Wird der Ansatz mit den Kristallen auf Zimmertemperatur erwärmt und das Ammoniak langsam entfernt, entsteht ein luftempfindlicher Rückstand. Infrarotspektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich bei dem Rückstand um eine Verbindung handelt, die neben Carbonylgruppen oder -liganden auch Ammoniak enthält. Die aus der Röntgenbeugung am Pulver erhaltenen Daten konnten indiziert und eine hexagonale Zelle (Gitterparameter:  $a = 12,257(11)\text{ \AA}$ ;  $c = 7,506(7)\text{ \AA}$ ;  $976,7(19)\text{ \AA}^3$ ) bestimmt werden.



**Abbildung 8.10:** Infrarotspektrum vom Zersetzungsprodukt des  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  (**56**). Messung auf einem Diamant-Kristall im ATR-Verfahren von 400 bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$  mit  $4 \text{ cm}^{-1}$  Auflösung und 64 Aufnahmen.



**Abbildung 8.11:** Pulverdiffraktogramm vom Zersetzungsprodukt des  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  (**56**) (schwarz). 100% Intensität entspricht 30688 Impulsen. Messung im Markröhrchen mit 0,3 mm Durchmesser von 5 bis  $70^\circ 2\theta$  bei einer Schrittweite von  $0,5^\circ 2\theta$  und 20 s Belichtungszeit pro Schritt.

## 8.3 Diamminkupfer(I)-fluorid—Ammoniak (1/1)

### [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]F·NH<sub>3</sub> (57)

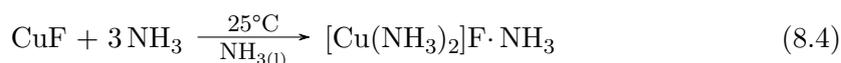
#### 8.3.1 Einleitung

Das binäre Kupfer(I)-fluorid ist trotz vieler Syntheseveruche immer noch unbekannt. Die ersten Versuche gingen auf Berzelius zurück, der Kupfer(I)-oxid mit Flußsäure umsetzte.<sup>[246]</sup> Ein Cu<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, hergestellt aus CuCl und HF bei Rotglut, ist ebenfalls in der Literatur beschrieben.<sup>[247,248]</sup> Im Jahr 1933 wurde über die Struktur des CuF, erhalten aus Röntgenpulverdaten, berichtet.<sup>[249]</sup> Dessen Darstellung erfolgte angeblich aus elementarem Kupfer, welches bei 350 °C mit einer Cl<sub>2</sub>/F<sub>2</sub>-Mischung behandelt wurde. Reproduzierbare Ergebnisse wurden bei keinem der hier aufgeführten Versuche erhalten.

In neueren Arbeiten gelang es, die Stabilität von Cu<sup>+</sup> in Ammoniak auszunutzen und der Amminokomplex des Kupfer(I)-fluorids [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]F·NH<sub>3</sub> (**57**) konnte erhalten und charakterisiert werden.<sup>[34,117]</sup> Die Darstellung erfolgt dabei nach Gleichung 8.3 in flüssigem Ammoniak bei 25 °C im Bombenrohr.



Nach wenigen Tagen bilden sich dabei nach Gleichung 8.4 farblose Kristalle.



Diese wurden anschließend thermisch behandelt, mit dem Ziel die verbliebenen drei Moleküle Ammoniak zu entfernen und binäres CuF zu erhalten. Zusätzlich wurden Versuche mit wasserfreiem Fluorwasserstoff durchgeführt, was jedoch in beiden Fällen zur Bildung von NH<sub>4</sub>CuF<sub>3</sub>, Cu und NH<sub>4</sub>F führte.<sup>[34,117]</sup> Auch Zersetzungen im Hochvakuum bei unterschiedlichen Temperaturen (−78 °C bis Zimmertemperatur) führten nicht zum gewünschten CuF, sondern zeigten einen neuen Weg zum Kupfernitrid, Cu<sub>3</sub>N.<sup>[34,117]</sup>



**Abbildung 8.12:** Kristalle von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F}\cdot\text{NH}_3$  (**57**) bei Zimmertemperatur im geschlossenen Bombenrohr. Die roten Pfeile zeigen auf einige farblose Kristalle der Verbindung **57**, eingeschlossen in elementarem Kupfer.

Versuche, bei denen die Ammoniakmoleküle aus  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F}\cdot\text{NH}_3$  (**57**) entfernt werden sollen, führten aufgrund der hohen Triebkraft zur Bildung von  $\text{NH}_4\text{F}$  bisher nur zur Zersetzung von Verbindung **57**. Ein möglicher Zugang zu  $\text{CuF}$  aus  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F}\cdot\text{NH}_3$  könnte über die Reaktion von  $\text{NH}_3$  mit  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  zum entsprechenden Ammoniakaddukt erfolgen, worüber im Folgenden berichtet wird.

### 8.3.2 Synthese

In ein dreimal ausgeheiztes Bombenrohr wurden im Handschuhkasten 30 mg (0,3 mmol)  $\text{CuF}_2$  sowie 38 mg (0,6 mmol)  $\text{Cu}$  gegeben. Anschließend wurden mit Hilfe eines Isopropanol/Trockeneisbades ca. 0,7 mL Ammoniak aufkondensiert. Das Bombenrohr mit der Suspension wurde abgeschmolzen und bei Zimmertemperatur gelagert. Nach vier Wochen Reaktions- und Kristallisationszeit konnten in der tiefblauen Lösung farblose Kristalle auf dem elementaren Kupfer beobachtet werden. Ein Foto der Kristalle im noch geschlossenen Bombenrohr ist in Abbildung 8.12 dargestellt.

### 8.3.3 Versuche zur Zersetzung

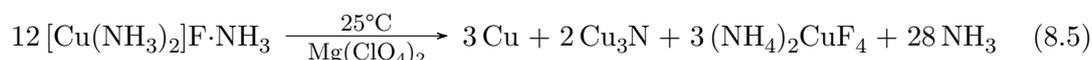
Ein Bombenrohr wurde unter Schutzgas geöffnet und im Handschuhkasten entleert. Dabei konnten braune und blaue Bestandteile beobachtet werden. Diese wurden sorgfältig von einander getrennt. Bei dem blauen Pulver handelt es sich laut Literatur um die Amminverbindung von nicht reduziertem  $\text{CuF}_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2\cdot\text{NH}_3$ .<sup>[34,117]</sup> Der braune

Rückstand enthält bei Begutachtung unter einem Lichtmikroskop farblose Kristalle des  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F}\cdot\text{NH}_3$  (**57**), welche auf elementarem Kupfer gewachsen sind.<sup>[34,117]</sup>

Von diesem braunen Gemenge wurde etwas in ein Markröhrchen gefüllt und dieses anschließend röntgenographisch untersucht. Das Diffraktogramm ist in Abbildung 8.13 dargestellt. Die auftretenden Reflexe konnten der Verbindung  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F}\cdot\text{NH}_3$  (**57**) sowie elementarem Kupfer zugeordnet werden.<sup>[34,117,250]</sup> Weitere, schwache Reflexe sind im Bereich um  $30^\circ 2\theta$  zu beobachten, welche keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten.

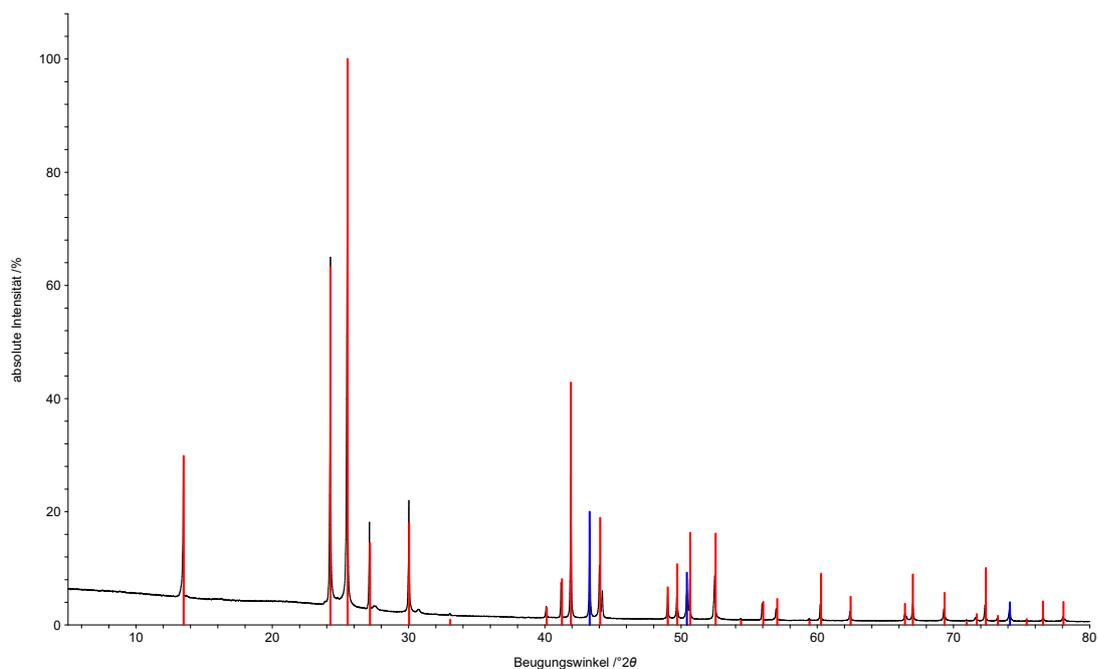
Der Rückstand mit  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F}\cdot\text{NH}_3$  (**57**) wurde im Handschuhkasten in ein Glasgefäß gegeben, welches in einem dreimal ausgeheizten Schlenkrohr platziert wurde. In das Schlenkrohr wurde zusätzlich ein Glasgefäß mit Magnesiumperchlorat (vorher bei  $200^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet) gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde unter Argonatmosphäre verschlossen und gelagert.

Nach 20 Wochen wurde der mittlerweile schwarze Rückstand mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Das dabei erhaltene Diffraktogramm ist in Abbildung 8.14 dargestellt. Dabei fällt auf, dass die Reflexe der Verbindung  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F}\cdot\text{NH}_3$  komplett verschwunden sind. Es können jedoch neue Reflexe beobachtet werden. Diese können elementarem Kupfer,  $\text{Cu}_3\text{N}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CuF}_4$  zugeordnet werden.<sup>[250–252]</sup> Deren Bildung erfolgt vermutlich anhand von Gleichung 8.5, wobei das freiwerdende Ammoniak vom Magnesiumperchlorat gebunden wird.

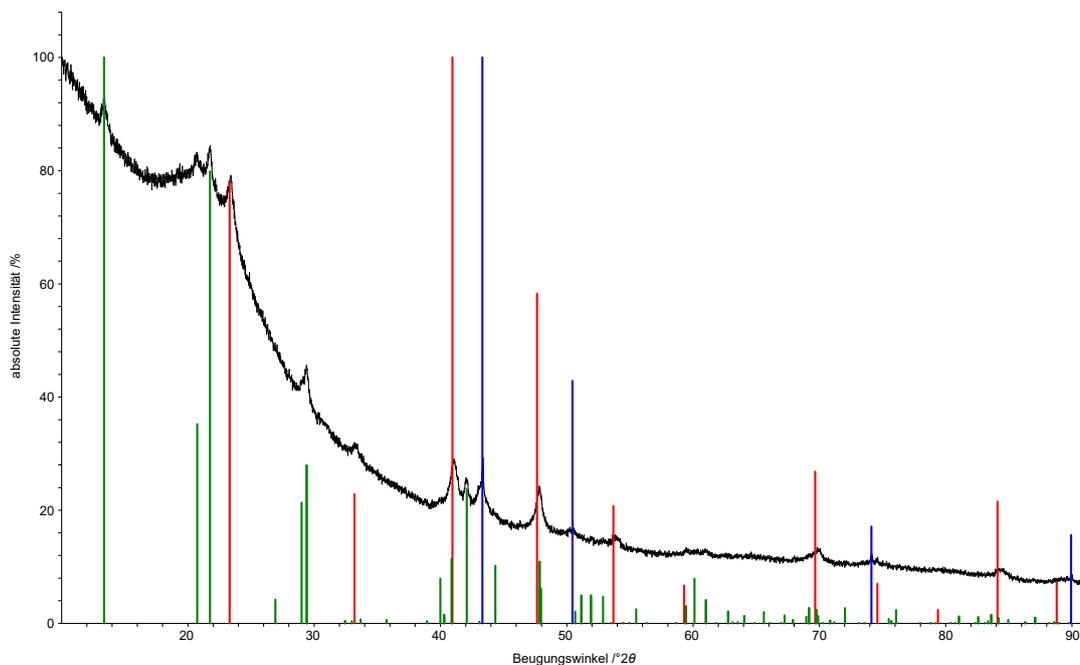


Auch bei der Verwendung von Lithium anstelle von Magnesiumperchlorat (zur Bindung der Ammoniakmoleküle) erhält man nach 20 Wochen einen schwarzen Rückstand bestehend aus elementarem Kupfer,  $\text{Cu}_3\text{N}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CuF}_4$ .

Wie in der Literatur beschrieben, entsteht bei der Zersetzung von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F}\cdot\text{NH}_3$  im Hochvakuum bei Zimmertemperatur  $\text{Cu}_3\text{N}$ , Kupfer und  $\text{NH}_4\text{CuF}_3$ .<sup>[34]</sup> Durch Zersetzung der Ammoniakverbindung mit Magnesiumperchlorat bzw. Lithium wurde ebenfalls Kupfernitrid bei Zimmertemperatur erhalten, allerdings bei Normaldruck und mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CuF}_4$  als Nebenprodukt. Über die Reaktionen des freiwerdenden Ammoniaks mit Magnesiumperchlorat bzw. Lithium sowie deren Produkte wurden keine Untersuchungen durchgeführt.



**Abbildung 8.13:** Pulverdiffraktogramm von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F}\cdot\text{NH}_3$  (**57**) (schwarz). Die roten Balken zeigen die berechneten Reflexpositionen und -intensitäten aus der Einkristallstruktur von **57**.<sup>[34]</sup> Die blauen Balken zeigen die Reflexpositionen und -intensitäten aus der ICDD-Datenbank (Nr. 89-2838) von Kupfer.<sup>[250]</sup> 100% Intensität entspricht 158328 Impulsen. Messung im Markröhrchen mit 0,3 mm Durchmesser von 5 bis 80°  $2\theta$  bei einer Schrittweite von 0,09°  $2\theta$  und 20 s Belichtungszeit pro Schritt.



**Abbildung 8.14:** Pulverdiffraktogramm vom Rückstand der Zersetzung des  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F}\cdot\text{NH}_3$  (**57**) (schwarz). Die roten Balken zeigen die berechneten Reflexpositionen und -intensitäten aus der ICDD-Datenbank (Nr. 86-2283) von  $\text{Cu}_3\text{N}$ .<sup>[251]</sup> Die blauen Balken zeigen die Reflexpositionen und -intensitäten aus der ICDD-Datenbank (Nr. 89-2838) von Kupfer.<sup>[250]</sup> Die grünen Balken zeigen die Reflexpositionen und -intensitäten aus der ICDD-Datenbank (Nr. 77-0956) von  $(\text{NH}_4)_2\text{CuF}_4$ .<sup>[252]</sup> 100% Intensität entspricht 12499 Impulsen. Messung im Markröhrchen mit 0,3 mm Durchmesser von 10 bis  $90^\circ 2\theta$  bei einer Schrittweite von  $0,09^\circ 2\theta$  und 40 s Belichtungszeit pro Schritt.

### 8.3.4 Zusammenfassung

Die Synthese von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F}\cdot\text{NH}_3$  im Bombenrohr aus elementarem Kupfer und  $\text{CuF}_2$  in flüssigem Ammoniak erfolgte analog zu der in der Literatur beschriebenen Darstellung. Da Versuche zur Darstellung des binären  $\text{CuF}$  durch thermische Zersetzung des  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F}\cdot\text{NH}_3$  in der Vergangenheit nicht erfolgreich waren, wurde die Reaktion von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F}\cdot\text{NH}_3$  mit Magnesiumperchlorat untersucht.

Dabei konnte eine Veränderung mittels Pulverdiffraktometrie nachgewiesen werden. Es wurde Kupfernitrid  $\text{Cu}_3\text{N}$ , zusammen mit Kupfer und  $(\text{NH}_4)_2\text{CuF}_4$  als Nebenprodukte, erhalten. Ein Abbau der Verbindung  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F}\cdot\text{NH}_3$  zum binären Kupfer(I)-fluorid durch Entfernen der verbliebenen drei Ammoniakmoleküle ist auf diesem Weg nicht möglich.

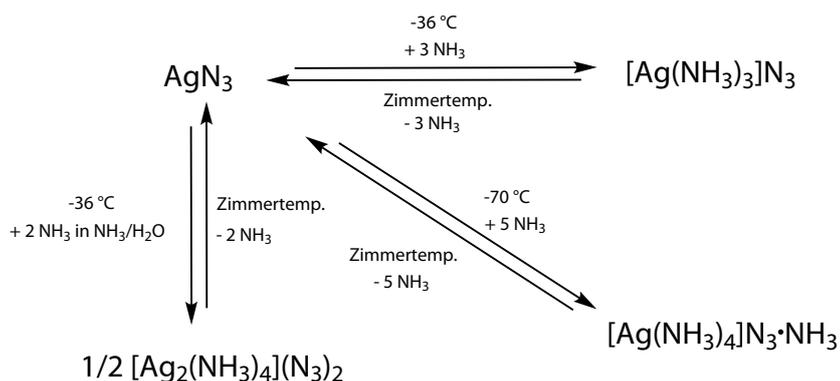


## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Nitride besitzen eine Vielzahl interessanter Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten, z.B. als keramische Werkstoffe. Deren Darstellungen erfolgen jedoch in der Regel bei hohen Temperaturen und/oder hohen Drücken. Durch thermische Zersetzung von Metallaziden ist es möglich, Metallnitride bei deutlich milderen Bedingungen zu synthetisieren.

Ziel dieser Arbeit war neben der Synthese und Charakterisierung bisher unbekannter Metallazide in flüssigem Ammoniak deren thermische Zersetzung und Abbau zu Nitridverbindungen.

In der vorliegenden Arbeit konnten die Amminkomplexe von Silberazid isoliert und durch Einkristalldiffraktometrie untersucht werden. Es wurden der Tri- sowie der Tetraamminkomplex des binären Silberazids,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$  bzw.  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ , aus flüssigem Ammoniak bei  $-36^\circ\text{C}$  bzw.  $-70^\circ\text{C}$  dargestellt. Das Tetraammindisilber(I)-azid,  $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ , bestehend aus zwei  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Einheiten, ist aus flüssigem Ammoniak bisher nur in Gegenwart von Wasser zugänglich.



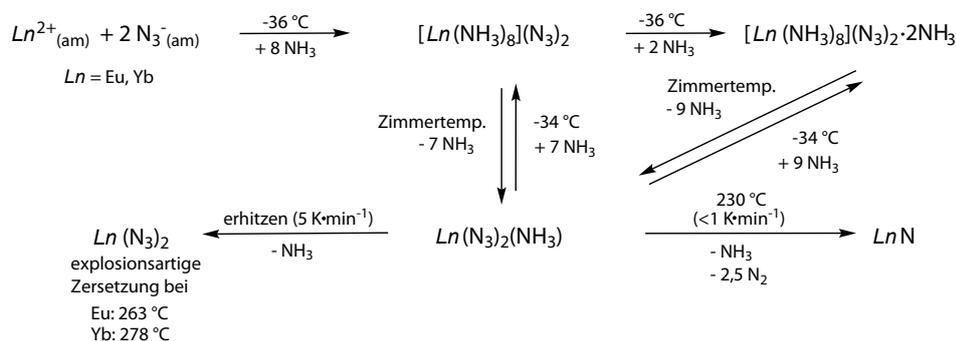
**Abbildung 9.1:** Untersuchte Reaktionen des Silberazids in (flüssigem) Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen.

Aus der Reaktion von Natriumazid mit  $\text{NH}_3$  konnte  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$  erhalten und röntgenographisch untersucht werden.

Die Redoxreaktion von Silberazid mit elementarem Mangan bzw. Zink lieferte deren zweiwertige Metallazide in flüssigem Ammoniak, woraus deren Hexaamminkomplexe isoliert werden konnten. Durch Erwärmen auf Zimmertemperatur entstehen daraus die Diamminkomplexe, welche durch Röntgenbeugung am Pulver, sowie mittels Infrarotspektroskopie untersucht und charakterisiert wurden. Im Falle des  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  konnte durch thermischen Abbau das Mangannitrid,  $\text{MnN}$ , bei ca.  $230\text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt werden.

Aus den Redoxreaktionen von Silberazid mit den Seltenerdmetallen in flüssigem Ammoniak konnten zahlreiche Amminkomplexe der zwei- sowie dreiwertige Lanthanoide isoliert und durch Röntgenbeugung an Einkristallen untersucht werden. Dabei wurden entweder Okta- oder Nonaamminkomplexe mit unterschiedlichem Gehalt an Kristallammoniak erhalten.

Der thermische Abbau der zweiwertigen Europium- bzw. Ytterbiumazide mit einem Molekül Ammoniak zum jeweiligen Nitrid wurde untersucht und diese durch Pulverdiffraktometrie sowie Transmissionselektronenmikroskopie analysiert.



**Abbildung 9.2:** Untersuchte Reaktionen der  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Yb}^{2+}$ -Azide in Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen mit  $\text{Ln} = \text{Eu, Yb}$ . (am) bedeutet in Ammoniak gelöst.

Bei Zimmertemperatur und höherem Druck konnten aus Reaktionen in flüssigem Ammoniak und in Anwesenheit von Wasser im Bombenrohr verschiedene, mehrkernige Seltenerdmetallazidverbindungen isoliert und mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden.

Die Verbindungen  $[Ln_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11})(\text{N}_3)_3$  bzw.  $[Ln_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10})(\text{N}_3)_3$  entstehen dabei nur in Anwesenheit von Feuchtigkeit. Zusätzlich wurden aus diesen Ansätzen Kristalle der Verbindungen  $[Ln_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_{6-x}(\mu\text{-N}_3)_x(\text{NH}_3)_{12})(\text{N}_3)_4$  ( $Ln = \text{La, Pr, Nd; } x = 0\text{-}1$ ) sowie der über Hydroxidoliganden verbrückten Neodymverbindung  $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18})(\text{N}_3)_5$  isoliert. Die Bildung der sauerstoffhaltigen Verbindungen kann durch die Deprotonierung des Wassers, welches in flüssigem Ammoniak als schwache Säure fungiert, erklärt werden.

In Abbildung 9.3 sind alle erhaltenen Einkristallstrukturen der Lanthanoide zusammengefasst. Die bisher fehlenden Amminkomplexe der Azide sowie deren sauerstoffhaltige Verbindungen könnten in weiteren Arbeiten dargestellt und röntgenographisch untersucht werden, um die Reihe der Lanthanoide zu vervollständigen.

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

**Abbildung 9.3:** Erhaltene Verbindung der dreiwertigen Lanthanoidazide, welche strukturell charakterisiert werden konnten. Grün markierte Elemente zeigen Amminkomplexe, gelb die über Amidoliganden verbrückten Azidverbindungen sowie rot die sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Erste Reaktionen von Silberazid mit Uran(IV)-halogeniden zeigten vielversprechende Ergebnisse. So konnte aus der Reaktion von  $\text{UCl}_4$  mit Silberazid in flüssigem Ammoniak ein Amminkomplex des Urans isoliert werden, welcher neben Chloridionen auch Azido- und Nitridoliganden enthält. In zukünftigen Arbeiten könnten die Reaktionsprodukte der schwereren Homologen des  $\text{UCl}_4$  mit  $\text{AgN}_3$  durch Einkristallstrukturanalysen bestimmt werden. Auch eine Durchführung dieses Azid-Halogenid-Austauschs mit Uran(III)- oder Uran(V)-Verbindungen in flüssigem Ammoniak könnte ein weiterer Schritt zur Darstellung des Urannitrids bei tiefen Temperaturen sein.

Die Darstellungen der Triamminsilber(I)-Salze der Anionen  $\text{Cl}^-$  und  $\text{PF}_6^-$  gelang aus flüssigem Ammoniak bei  $-36^\circ\text{C}$ . Beim  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$  können besonders kurze  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände beobachtet werden, was für argentophile Wechselwirkungen spricht.

Aus den Reaktionen der Silberverbindungen  $\text{AgSCN}$  und  $\text{AgCF}_3\text{COO}$  mit flüssigem Ammoniak bei  $-36^\circ\text{C}$  wurden die Amminkomplexverbindungen  $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  und  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$  erhalten. Letztere enthält das ungewöhnliche Tetraamminsilber(I)-Kation, welches auch bei einem Amminkomplex des Silberazids erhalten werden konnte.

Die Ammonolyse von  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$  durch flüssiges Ammoniak wurde untersucht. Dabei konnten Kristalle der Verbindung  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$  isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Das Kation dieser Verbindung mit ungewöhnlicher Koordination des Natriumatoms konnte zum ersten Mal erhalten werden. Beim Erwärmen des Amminkomplexes auf Zimmertemperatur entsteht wieder phasenreines  $\text{Na}_2\text{PtF}_6$ .

Von der seit langer Zeit in der Literatur bekannten Verbindung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  konnte die Einkristallstruktur bestimmt werden.

Versuche zur Darstellung von binären CuF durch Zersetzung von dessen Amminkomplex mit Magnesiumperchlorat waren nicht erfolgreich, sondern führten zur Bildung von Kupfernitrid,  $\text{Cu}_3\text{N}$ , bei Zimmertemperatur und Normaldruck. Um das Kupfer(I)-fluorid darzustellen, könnten neue Ansätze wie z.B. Reaktionen in der Hochdruckpresse bei verschiedenen Temperaturen zum Erfolg führen.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] T. A. Edison, Pat. Nr. 251540, US Patent, **1881**.
- [2] C. Feldmann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2012**, *638*, 2169–2171.
- [3] Stiftung Warentest - Ausgabe 11/2009, Berlin, Deutschland.
- [4] N. Holonyak Jr., S. F. Bevacqua, *Applied Physics Letters* **1962**, *1*, 82–83.
- [5] C. P. Kuo, R. M. Fletcher, T. D. Osentowski, M. C. Lardizabal, M. G. Craford, V. M. Robbins, *Applied Physics Letters* **1990**, *57*, 2937–2939.
- [6] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, *Applied Physics Letters* **1993**, *62*, 2390–2392.
- [7] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Applied Physics Letters* **1994**, *64*, 1687–1689.
- [8] C. Feldmann, T. Jüstel, C. Ronda, P. Schmidt, *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 511–516.
- [9] *Luminescence: From Theory to Applications*, (Hrsg.: C. Ronda), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, **2007**.
- [10] S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2010**, *71*, 1–34.
- [11] X.-H. He, N. Lian, J.-H. Sun, M.-Y. Guan, *Journal of Materials Science* **2009**, *44*, 4763–4775.
- [12] Königlich Schwedische Akademie der Wissenschaften, **2014**, [www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2014/popular-physicsprize2014.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/popular-physicsprize2014.pdf) (besucht am 12. 02. 2016).
- [13] W. Schnick, Vorlesungsunterlagen Festkörperchemie I, LMU München, Deutschland, **2012**.
- [14] Hella KGaA Hueck & Co, **2016**, <http://www.hella.com> (besucht am 12. 02. 2016).
- [15] C. Braun, M. Seibald, S. L. Börger, O. Oeckler, T. D. Boyko, A. Moewes, G. Miehe, A. Tücks, W. Schnick, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 9646–9657.

- [16] S. B. Schneider, R. Frankovsky, W. Schnick, *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 1909–1911.
- [17] S. B. Schneider, R. Frankovsky, W. Schnick, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 1873–1875.
- [18] S. B. Schneider, D. Baumann, A. Salamat, W. Schnick, *Journal of Applied Physics* **2012**, *111*, 093503.
- [19] S. B. Schneider, R. Frankovsky, W. Schnick, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 2366–2373.
- [20] F. J. Pucher, S. R. Römer, F. W. Karau, W. Schnick, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 7208–7214.
- [21] J. Zeng, J. Song, L. Wang, F. Dou, X. Zhou, Pat. Nr. 102061171, Chin. Patent, **2011**.
- [22] H. Huppertz, Dissertation, Universität Bayreuth, Deutschland, **1997**.
- [23] H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2000**, *61*, 2001–2006.
- [24] C. M. Fang, H. T. Hintzen, G. d. With, R. A. d. Groot, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2001**, *13*, 67.
- [25] X. Piao, T. Horikawa, H. Hanzawa, K.-i. Machida, *Applied Physics Letters* **2006**, *88*, 161908.
- [26] D. S. Stone, K. B. Yoder, W. D. Sproul, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1991**, *9*, 2543–2547.
- [27] J. P. Moore, W. Fulkerson, D. L. McELROY, *Journal of the American Ceramic Society* **1970**, *53*, 76–82.
- [28] R. B. Matthews, K. M. Chidester, C. W. Hoth, R. E. Mason, R. L. Petty, *Journal of Nuclear Materials* **1988**, *151*, 345.
- [29] F. Kraus, *BioInorganic Reaction Mechanisms* **2012**, *8*, 29–39.
- [30] F. Kraus, S. A. Baer, A. J. Karttunen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2011**, *637*, 1122–1130.
- [31] G. E. Gibson, W. L. Argo, *Journal of the American Chemical Society* **1918**, *40*, 1327–1361.

- [32] V. Doetsch, J. Jander, U. Engelhardt, C. Lafrenz, J. Fischer, H. Nagel, W. Renz, G. Türk, T. von Volkmann, G. Weber, *Chemistry in Nonaqueous Ionizing Solvents - Volume I Chemistry in Anhydrous Liquid Ammonia - Part 1 Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak*, (Hrsg.: G. Jander, C. Addison, H. Spandau), Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Deutschland, **1966**.
- [33] S. A. Baer, Dissertation, Technische Universität München, Deutschland, **2013**.
- [34] P. Woidy, Dissertation, Technische Universität München, Deutschland, **2014**.
- [35] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, **2016**, <http://www.dguv.de/ifa/GESTIS/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp> (besucht am 09.02.2016).
- [36] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC: Compendium of Chemical Terminology, Gold Book*, 2. Aufl., Blackwell Scientific Publications, Oxford, Vereinigtes Königreich, **1997**.
- [37] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie in drei Bänden, Bd. 3*, (Hrsg.: M. Baudler, G. Brauer, F. Feher, F. Huber, R. Klement, W. Kwasnik, P. Schenk, M. Schmeisser, R. Steudel), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Deutschland, **1975**.
- [38] Schott, **2014**, [http://www.schott.com/tubing/german/download/schott-tubing\\_brochure\\_duran\\_german.pdf](http://www.schott.com/tubing/german/download/schott-tubing_brochure_duran_german.pdf) (besucht am 08.01.2016).
- [39] S. S. Rudel, Masterarbeit, Technische Universität München, Deutschland, **2012**.
- [40] G. Monsch, Masterarbeit, Technische Universität München, Deutschland, **2014**.
- [41] H. W. Xiang, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2004**, *33*, 1005–1011.
- [42] G. W. A. Fowles, D. Nicholls, *Quarterly Reviews Chemical Society* **1962**, *16*, 19–43.
- [43] J. Cueilleron, M. Charret, *Bulletin de la Société Chimique de France* **1956**, 800.
- [44] J. J. Lagowski, *Journal of Chemical Education* **1978**, *55*, 752.
- [45] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Bd. 102*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [46] W. L. Jolly, *Journal of Chemical Education* **1956**, *33*, 512.
- [47] W. L. Jolly, *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 4849–4849.

- [48] R. C. Palmer, H. Schlundt, *The Journal of Physical Chemistry* **1910**, *15*, 381–386.
- [49] E. Zoidis, J. Yarwood, M. Besnard, *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 220–225.
- [50] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, de Gruyter, Berlin, Deutschland, **2012**.
- [51] H. C. Lichstein, M. H. Soule, *Journal of Bacteriology* **1944**, *47*, 221–230.
- [52] G. E. Pringle, D. E. Noakes, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1968**, *24*, 262–269.
- [53] E. D. Stevens, H. Hope, *Acta Crystallographica Section A* **1977**, *33*, 723–729.
- [54] E. A. Betterton, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2003**, *33*, 423–458.
- [55] J. Köhler, R. Meyer, A. Homburg, *Explosivstoffe*, 10. Aufl., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, **2008**.
- [56] *Gesetz über explosionsgefährliche Stoffe*, BGBl. I, S. 3518, **2002**.
- [57] *Erste Verordnung zum Sprengstoffgesetz*, BGBl. I, S. 169, **1991**.
- [58] *Richtlinie 92/69/EWG der Kommission vom 31. Juli 1992 zur siebzehnten Anpassung der Richtlinie 67/548/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe an den technischen Fortschritt*, **1992**.
- [59] T. M. Klapötke, *Chemie der hochenergetischen Materialien*, Walter de Gruyter, Berlin, Deutschland, **2009**.
- [60] In *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2002**.
- [61] H. Marquardt, S. G. Schäfer, *Lehrbuch der Toxikologie*, 2. Aufl., (Hrsg.: H. Marquardt, S. G. Schäfer), Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Deutschland, **2003**.
- [62] National Toxicology Program, US Department of Health and Human Services, Technical report on the toxicology and carcinogenesis of sodium azide (CAS No. 26628-22-8) in F344/N rats (gavage studies) NIH Publication No. 91-2844, Washington DC, USA, **1991**.
- [63] J. D. P. Graham, *British Journal of Pharmacology and Chemotherapy* **1949**, *4*, 1–6.

- 
- [64] D. Lorke, *Archives of Toxicology* **1983**, *54*, 275–287.
- [65] M. Potokar, O. J. Grundler, A. Heusener, R. Jung, P. Mürmann, C. Schöbel, H. Suberg, H. J. Zechel, *Food and Chemical Toxicology* **1985**, *23*, 615–617.
- [66] Matthias M., **2008**, <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/ca/Bragg.svg> (besucht am 12.03.2016).
- [67] A. L. Patterson, *Physical Review* **1934**, *46*, 372–376.
- [68] A. L. Patterson, *Zeitschrift für Kristallographie* **1935**, *90*, 517–542.
- [69] Oxford Diffraction, CrysAlisCCD, Abingdon, Vereinigtes Königreich, **2009**.
- [70] Oxford Diffraction, CrysAlisRED, Abingdon, Vereinigtes Königreich, **2009**.
- [71] Bruker AXS Inc., APEX2, Madison, Wisconsin, USA, **2014**.
- [72] Bruker AXS Inc., SAINT, Madison, Wisconsin, USA, **2014**.
- [73] Bruker AXS Inc., SADABS, Madison, Wisconsin, USA, **2014**.
- [74] Bruker AXS Inc., SMART, Madison, Wisconsin, USA, **2014**.
- [75] STOE & Cie GmbH, X-Area, Darmstadt, Deutschland, **2011**.
- [76] STOE & Cie GmbH, X-RED32, Darmstadt, Deutschland, **2009**.
- [77] STOE & Cie GmbH, X-SHAPE, Darmstadt, Deutschland, **2009**.
- [78] G. M. Sheldrick, SHELXS-2013/1, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, Deutschland, **2013**.
- [79] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances* **2015**, *71*, 3–8.
- [80] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry* **2015**, *71*, 3–8.
- [81] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *Journal of Applied Crystallography* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [82] A. Spek, PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht, Niederlande, **2003**.
- [83] K. Brandenburg, Diamond, Crystal Impact GbR, Bonn, Deutschland, **2015**.
- [84] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 5. Aufl., B.G. Teubner Verlag, Berlin, **2007**.
- [85] STOE & Cie GmbH, WinXPOW, Darmstadt, Deutschland, **2015**.

- [86] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Jana 2006 - The crystallographic computing system, Prag, Tschechische Republik, **2006**.
- [87] ICDD, The International Centre for Diffraction Data, **2015**.
- [88] STOE & Cie GmbH, *STOE Transmission Diffractometer System Stadi P*, Handbuch, Darmstadt, Deutschland, **2003**.
- [89] J. Weidlein, K. Müller, U. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie: Eine Einführung*, 2. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, Deutschland, **1988**.
- [90] Bruker Optik GmbH, OPUS 7.2, Ettlingen, Deutschland, **2012**.
- [91] Labspec Spectroscopy Suit Software, **2000**.
- [92] SP Industries, **2009**, <http://www.wilmad-labglass.com/ProductList.aspx?t=1364> (besucht am 08.01.2016).
- [93] J. L. Markley, A. Bax, Y. Arata, C. W. Hilbers, R. Kaptein, B. D. Sykes, P. E. Wright, K. Wüthrich, *Pure and Applied Chemistry* **1998**, *70*, 117–142.
- [94] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*, 1795–1818.
- [95] Mestrelab Research S.L., MestReNova 6.0.2, Santiago de Compostela, Spanien, **2009**.
- [96] Netzsch Gerätebau GmbH, TA Analysis, Selb, Deutschland, **2007**.
- [97] T. Curtius, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1890**, *23*, 3023–3033.
- [98] R. Haiges, J. A. Boatz, A. Vij, V. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 6844–6848.
- [99] R. Haiges, J. A. Boatz, A. Vij, V. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 6676–6680.
- [100] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 5320–5374.
- [101] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 5188–5240.
- [102] W. P. Fehlhammer, W. Beck, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2013**, 1053–1082.

- 
- [103] F. Karau, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, Deutschland, **2007**.
- [104] F. Karau, W. Schnick, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2007**, *633*, 223–226.
- [105] J. Strähle, E. Schweda, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 16. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, Deutschland, **2006**.
- [106] L. Wöhler, F. Martin, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1917**, *50*, 586–596.
- [107] R. Haiges, R. J. Buszek, J. A. Boatz, K. O. Christe, *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 8339–8344.
- [108] R. Haiges, R. J. Buszek, J. A. Boatz, K. O. Christe, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 8200–8205.
- [109] L. M. Dennis, H. Isham, *Journal of the American Chemical Society* **1907**, *29*, 18–31.
- [110] C. Brosset, I. Agrell, *Nature* **1964**, *202*, 1210–1210.
- [111] I. Agrell, N. G. Vannerberg, *Acta Chemica Scandinavica* **1971**, *25*, 1630–1644.
- [112] A. Schulz, A. Villinger, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 2032–2038.
- [113] G.-C. Guo, Q.-M. Wang, T. C. W. Mak, *Journal of Chemical Crystallography* **1999**, *29*, 561–564.
- [114] A. D. Yoffe, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical Physical and Engineering Sciences* **1951**, *208*, 188–199.
- [115] K. Dehnicke, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1974**, *409*, 311–319.
- [116] U. Zachwieja, H. Jacobs, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1989**, *571*, 37–50.
- [117] P. Woidy, A. J. Karttunen, M. Widenmeyer, R. Niewa, F. Kraus, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 3290–3303.
- [118] M. Jansen, *Angewandte Chemie* **1987**, *99*, 1136–1149.
- [119] M. Jansen, *Angewandte Chemie International Edition* **1987**, *26*, 1098–1110.
- [120] P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angewandte Chemie* **1991**, *103*, 622–623.
- [121] P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angewandte Chemie International Edition* **1991**, *30*, 604–605.

- [122] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angewandte Chemie* **1988**, *100*, 1602–1604.
- [123] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angewandte Chemie International Edition* **1988**, *27*, 1544–1546.
- [124] H. Schmidbaur, *Chemical Society Reviews* **1995**, *24*, 391–400.
- [125] P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chemistry – A European Journal* **1997**, *3*, 1451–1457.
- [126] P. Pyykkö, F. Mendizabal, *Chemistry – A European Journal* **1997**, *3*, 1458–1465.
- [127] P. Pyykkö, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 4512–4557.
- [128] P. Pyykkö, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 4412–4456.
- [129] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chemical Society Reviews* **2011**, *41*, 370–412.
- [130] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angewandte Chemie* **2015**, *127*, 756–797.
- [131] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 746–784.
- [132] W. Meng, F. Kraus, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, *2008*, 3068–3074.
- [133] J. Müller, *Zeitschrift fuer Naturforschung Section B - A Journal of Chemical Sciences* **1978**, *33b*, 993–996.
- [134] J. Müller, *Zeitschrift fuer Naturforschung Section B - A Journal of Chemical Sciences* **1979**, *34b*, 531–535.
- [135] P. Geissler, T. M. Klapötke, H.-J. Kroth, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1995**, *51*, 1075–1078.
- [136] W. Beck, W. Becker, K. F. Chew, W. Derbyshire, N. Logan, D. M. Revitt, D. B. Sowerby, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **1972**, 245–247.
- [137] A. Miehr, M. R. Mattner, R. A. Fischer, *Organometallics* **1996**, *15*, 2053–2059.
- [138] N. J. Farrer, P. Gierth, P. J. Sadler, *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 12059–12066.
- [139] F. Karau, W. Schnick, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2006**, *632*, 49–53.
- [140] T. G. Müller, F. Karau, W. Schnick, F. Kraus, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 13695–13697.

- 
- [141] T. G. Müller, F. Karau, W. Schnick, F. Kraus, *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 13913–13915.
- [142] K. Suzuki, T. Kaneko, H. Yoshida, Y. Obi, H. Fujimori, H. Morita, *Journal of Alloys and Compounds* **2000**, *306*, 66–71.
- [143] J. Choi, E. G. Gillan, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 4470–4477.
- [144] R. A. Ogg, *Journal of Chemical Physics* **1954**, *22*, 560–561.
- [145] R. A. Ogg, *Discussions of the Faraday Society* **1954**, *17*, 215–220.
- [146] R. A. Ogg, J. D. Ray, *Journal of Chemical Physics* **1957**, *26*, 1515–1516.
- [147] T. J. Scheubeck, Dissertation, Universität Regensburg, Deutschland, **2009**.
- [148] R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1938**, *239*, 273–281.
- [149] R. Juza, H. Jacobs, *Angewandte Chemie* **1966**, *78*, 208–208.
- [150] R. Juza, K. Fasold, W. Kuhn, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1937**, *234*, 86–96.
- [151] M. Ahrens, K. E. Heusler, *Electrochimica Acta* **1982**, *27*, 239–243.
- [152] P. Gans, J. B. Gill, *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* **1973**, 914b–915.
- [153] N. Korber, J. Aschenbrenner, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **2001**, 1165–1166.
- [154] N. Korber, M. Reil, *Chemical Communications* **2002**, 84–85.
- [155] T. Hanauer, F. Kraus, N. Korber, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2005**, *136*, 119–125.
- [156] V. Gutmann, O. Leitmann, R. Schütz, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1966**, *2*, 133–135.
- [157] Q. S. Li, H. X. Duan, *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 9089–9094.
- [158] H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, *349*, 117–122.
- [159] H.-Z. Kou, D.-Z. Liao, P. Cheng, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, G.-L. Wang, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **1998**, *28*, 405–414.
- [160] U. P. Singh, S. Tyagi, C. L. Sharma, H. Görner, T. Weyhermüller, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **2002**, 4464–4470.

- [161] W. J. Evans, S. A. Kozimor, J. W. Ziller, *Science* **2005**, *309*, 1835–1838.
- [162] P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Chemical Communications* **2005**, 5638–5640.
- [163] M. D. Walter, F. Weber, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 1937–1939.
- [164] M. D. Walter, F. Weber, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 1903–1905.
- [165] G. Nocton, J. Pécaut, M. Mazzanti, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 3082–3084.
- [166] G. Nocton, J. Pécaut, M. Mazzanti, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 3040–3042.
- [167] R. Kumar, U. P. Singh, *Journal of Molecular Structure* **2008**, *875*, 427–434.
- [168] Z. R. Turner, R. Bellabarba, R. P. Tooze, P. L. Arnold, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 4050–4051.
- [169] B. F. Moore, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 6021–6027.
- [170] T. Moeller, D. F. Martin, L. C. Thompson, R. Ferrús, G. R. Feistel, W. J. Randall, *Chemical Reviews* **1965**, *65*, 1–50.
- [171] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, A. Zurawski, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2007**, *138*, 813–817.
- [172] A. L. Wayda, J. L. Dye, R. D. Rogers, *Organometallics* **1984**, *3*, 1605–1610.
- [173] A. Zalkin, T. J. Henly, R. A. Andersen, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **1987**, *43*, 233–236.
- [174] D. M. Young, G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 7620–7625.
- [175] G. L. Schimek, D. M. Young, J. W. Kolis, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* **1997**, *34*, 1037–1050.
- [176] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2005**, *631*, 564–568.
- [177] K. Müller-Buschbaum, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2007**, *633*, 1403–1406.
- [178] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Aufl., John Wiley & Sons, NewYork, USA, **1986**.

- 
- [179] A. Zerr, G. Miehe, R. Riedel, *Nature Materials* **2003**, *2*, 185–189.
- [180] W. Klemm, G. Winkelmann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1956**, *288*, 87–90.
- [181] J. Weidlein, K. Müller, U. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I. Hauptgruppenelemente*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, Deutschland, **1981**.
- [182] J. Weidlein, K. Müller, U. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I. Nebengruppenelemente*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, Deutschland, **1986**.
- [183] F. Kraus, S. A. Baer, M. R. Buchner, A. J. Karttunen, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 2131–2142.
- [184] M. Herlem, *Bulletin de la Société Chimique de France* **1967**, 1687–1692.
- [185] J. Badoz-lambling, M. Herlem, A. Thiebault, *Analytical Letters* **1969**, *2*, 35–39.
- [186] S. S. Rudel, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, Deutschland, **in Vorbereitung**.
- [187] E. R. Jette, F. Foote, *The Journal of Chemical Physics* **1935**, *3*, 605–616.
- [188] A. J. Bard, M. Stratmann, F. Scholz, C. J. Pickett, *Encyclopedia of Electrochemistry: Inorganic Electrochemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, **2006**.
- [189] M.-J. Crawford, A. Ellern, P. Mayer, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 8086–8090.
- [190] M.-J. Crawford, A. Ellern, P. Mayer, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 7874–7878.
- [191] W. J. Evans, K. A. Miller, J. W. Ziller, J. Greaves, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 8008–8018.
- [192] K. Richter, C. Sari, *Journal of Nuclear Materials* **1991**, *184*, 167–176.
- [193] G. Ledergerber, Z. Kopajtic, F. Ingold, R. W. Stratton, *Journal of Nuclear Materials* **1992**, *188*, 28–35.
- [194] F. Poineau, C. B. Yeaman, G. W. C. Silva, G. S. Cerefice, A. P. Sattelberger, K. R. Czerwinski, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2011**, *292*, 989–994.
- [195] G. Pautasso, K. Richter, C. Sari, *Journal of Nuclear Materials* **1988**, *158*, 12–18.
- [196] C. B. Yeaman, G. W. C. Silva, G. S. Cerefice, K. R. Czerwinski, T. Hartmann, A. K. Burrell, A. P. Sattelberger, *Journal of Nuclear Materials* **2008**, *374*, 75–78.

- [197] W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer, K. Feldl, *Chemische Berichte* **1967**, *100*, 2335–2361.
- [198] L. Prasad, E. J. Gabe, B. Glavincevski, S. Brownstein, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **1983**, *39*, 181–184.
- [199] I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, P. Gantzel, K. Meyer, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 4565–4571.
- [200] F. Kraus, S. Baer, *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 8269–8274.
- [201] H. J. Berthold, C. Dellehausen, *Angewandte Chemie* **1966**, *78*, 750–751.
- [202] H. J. Berthold, C. Dellehausen, *Angewandte Chemie International Edition* **1966**, *5*, 726–726.
- [203] T. Schleid, G. Meyer, L. R. Morss, *Journal of the Less Common Metals* **1987**, *132*, 69–77.
- [204] E. Kirsten, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Deutschland, **2012**.
- [205] H. Takahashi, S. Tamaki, S. Sato, *Journal of the Physical Society of Japan* **1987**, *56*, 3593–3597.
- [206] D. Berthelot, M. Delepine, *Comptes Rendus* **1899**, *129*, 326.
- [207] J. Bjerrum, *Acta Chemica Scandinavica* **1986**, *40a*, 392–395.
- [208] T. Yamaguchi, O. Lindqvist, *Acta Chemica Scandinavica* **1983**, *37a*, 685–689.
- [209] B. Ziegler, K. Seitz, D. Babel, *Zeitschrift für Naturforschung Section B - A Journal of Chemical Sciences* **1988**, *43b*, 1589–1597.
- [210] Z. Žák, A. Růžička, T. Głowiak, *Canadian Journal of Chemistry* **1991**, *69*, 1080–1083.
- [211] C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, C. Ruíz-Valero, *Angewandte Chemie* **1999**, *111*, 2592–2595.
- [212] C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, C. Ruíz-Valero, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 2436–2439.
- [213] P. Nockemann, G. Meyer, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2002**, *628*, 1636–1640.
- [214] M. S. Wickleder, M. Pley, *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, *177*, 2073–2078.

- [215] U. Zachwieja, H. Jacobs, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1992**, *201*, 207–212.
- [216] Y. V. Kokunov, Y. E. Gorbunova, L. Khmelevskaya, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **2005**, *50*, 304–307.
- [217] F. Kraus, S. A. Baer, M. B. Fichtl, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009*, 441–447.
- [218] P. Woidy, F. Kraus, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2013**, *639*, 2643–2647.
- [219] M. G. Miles, J. H. Patterson, C. W. Hobbs, M. J. Hopper, J. Overend, R. S. Tobias, *Inorganic Chemistry* **1968**, *7*, 1721–1729.
- [220] A. L. Geddes, G. L. Bottger, *Inorganic Chemistry* **1969**, *8*, 802–807.
- [221] H. M. Maurer, A. Weiss, *The Journal of Chemical Physics* **1978**, *69*, 4046–4052.
- [222] G. A. Bowmaker, R. K. Harris, B. Assadollahzadeh, D. C. Apperley, P. Hodgkinson, P. Amornsakchai, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2004**, *42*, 819–826.
- [223] K. B. Nilsson, I. Persson, V. G. Kessler, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 6912–6921.
- [224] F. Friedrichs, *Journal of the American Chemical Society* **1913**, *35*, 1866–1883.
- [225] W. Biltz, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1923**, *130*, 93–139.
- [226] S. Hull, D. A. Keen, *Physical Review B* **1999**, *59*, 750–761.
- [227] I. Lindqvist, *Acta Crystallographica* **1957**, *10*, 29–32.
- [228] K. Kitashita, R. Hagiwara, Y. Ito, O. Tamada, *Journal of Fluorine Chemistry* **2000**, *101*, 173–179.
- [229] D. W. A. Sharp, A. G. Sharpe, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1956**, 1855–1858.
- [230] C. A. Agambar, K. G. Orrell, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic Physical Theoretical* **1969**, 897–904.
- [231] B. Cox, *Journal of the Chemical Society* **1954**, 3251–3252.
- [232] L. A. Woodward, M. J. Ware, *Spectrochimica Acta* **1963**, *19*, 775–780.
- [233] T. E. Wheeler, T. P. Perros, C. R. Naeser, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 3488–3489.
- [234] R. Kemmitt, D. Sharp, *Journal of the Chemical Society* **1963**, 2541–2568.

- [235] S. S. Rudel, T. G. Müller, F. Kraus, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2015**, *641*, 298–303.
- [236] T. P. Perros, C. R. Naeser, *Journal of the American Chemical Society* **1953**, *75*, 2516–2517.
- [237] H. I. Schlesinger, M. W. Tapley, *Journal of the American Chemical Society* **1924**, *46*, 276–287.
- [238] A. Sharpe, *Journal of the Chemical Society* **1950**, 3444–3450.
- [239] F. Kraus, *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online* **2014**, *70*, i43–i43.
- [240] S. V. Zemskov, V. D. Zamozhskii, Y. I. Mironov, V. N. Mitkin, S. P. Gabuda, *Zhurnal Strukturnoi Khimii* **1980**, *21*, 156–161.
- [241] W. Hieber, W. Beck, G. Braun, *Angewandte Chemie* **1960**, *72*, 795–801.
- [242] H. Behrens, H. Wakamatsu, *Chemische Berichte* **1966**, *99*, 2753–2756.
- [243] M. T. Barnet, B. M. Craven, H. C. Freeman, N. E. Kime, J. A. Ibers, *Chemical Communications (London)* **1966**, 307–308.
- [244] G. G. Sumner, H. P. Klug, L. E. Alexander, *Acta Crystallographica* **1964**, *17*, 732–742.
- [245] I. Efthimiopoulos, K. Kunc, G. V. Vazhenin, E. Stavrou, K. Syassen, M. Hanfland, S. Liebig, U. Ruschewitz, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2012**, *85*, 054105.
- [246] J. J. Berzelius, *Annalen der Physik und der physikalischen Chemie* **1824**, *77*, 1–48.
- [247] C. Poulenc, *Comptes Rendus* **1893**, *116*, 1446–1449.
- [248] C. Poulenc, *Annales de Chimie et de Physique* **1894**, *7*, 68–73.
- [249] F. Ebert, H. Woitinek, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1933**, *210*, 269–272.
- [250] H. M. Otte, *Journal of Applied Physics* **1961**, *32*, 1536–1546.
- [251] U. Zachwieja, H. Jacobs, *Journal of the Less Common Metals* **1990**, *161*, 175–184.
- [252] S. I. Troyanov, I. V. Morozov, Y. M. Korenev, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1993**, *38*, 984.

# 11 Anhang

## 11.1 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindungen 1-6, 8, 10-12, 19, 20, 23, 29, 31-35, 37-42, 44-56

### 11.1.1 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$ (1).

Tabelle 11.1: Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$ .

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Ag(1)	0	0,4736(1)	0,25	0,0264(1)
N(1)	-0,2424(3)	0,4250(2)	0,25	0,0281(4)
N(2)	0	0,6714(3)	0,25	0,0261(6)
N(3)	-0,3650(3)	0,6695(2)	0,25	0,0335(5)
N(4)	-0,5000	0,6678(2)	0,2500	0,0210(5)
H(1A)	-0,252(5)	0,383(1)	0,128(6)	0,053(10)
H(1B)	-0,296(11)	0,486(7)	0,25	0,10(3)
H(2A)	-0,0965	0,6963	0,2251	0,039
H(2B)	0,0623	0,6963	1343	0,039
H(2C)	0,0342	0,6963	3907	0,039

Tabelle 11.2: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Ag(1)	0,03270(14)	0,03327(15)	0,01333(10)	0	0	0
N(1)	0,0347(11)	0,0262(10)	0,0234(9)	0	0	-0,0040(9)
N(2)	0,0333(15)	0,0204(12)	0,0245(14)	0	0	0
N(3)	0,0294(11)	0,0372(12)	0,0340(13)	0	0	0,0007(10)
N(4)	0,0285(13)	0,0189(11)	0,0154(11)	0	0	0

### 11.1.2 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ (2).

**Tabelle 11.3:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{Å}^2]$
Ag(1)	0	0,4736(1)	0,25	0,0264(1)
N(1)	-0,2424(3)	0,4250(2)	0,25	0,0281(4)
N(2)	0	0,6714(3)	0,25	0,0261(6)
N(3)	-0,3650(3)	0,6695(2)	0,25	0,0335(5)
N(4)	-0,5000	0,6678(2)	0,2500	0,0210(5)
H(1A)	-0,252(5)	0,383(1)	0,128(6)	0,053(10)
H(1B)	-0,296(11)	0,486(7)	0,25	0,10(3)
H(2A)	-0,0965	0,6963	0,2251	0,039
H(2B)	0,0623	0,6963	1343	0,039
H(2C)	0,0342	0,6963	3907	0,039

**Tabelle 11.4:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11} [\text{Å}^2]$	$U_{22} [\text{Å}^2]$	$U_{33} [\text{Å}^2]$	$U_{23} [\text{Å}^2]$	$U_{13} [\text{Å}^2]$	$U_{12} [\text{Å}^2]$
Ag(1)	0,03270(14)	0,03327(15)	0,01333(10)	0	0	0
N(1)	0,0347(11)	0,0262(10)	0,0234(9)	0	0	-0,0040(9)
N(2)	0,0333(15)	0,0204(12)	0,0245(14)	0	0	0
N(3)	0,0294(11)	0,0372(12)	0,0340(13)	0	0	0,0007(10)
N(4)	0,0285(13)	0,0189(11)	0,0154(11)	0	0	0

### 11.1.3 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ (3).

**Tabelle 11.5:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{Å}^2]$
Ag(1)	0	0,16051(3)	0,5	0,01766(13)
N(1)	0,000(4)	0,1834(3)	0,2269(4)	0,0177(5)
N(2)	-0,5	0	0,5	0,0165(9)
N(3)	-0,6353(7)	0	0,5939(6)	0,0218(8)
N(4)	0	0,5	0,5	0,0177(10)
N(5)	0,1808(6)	0,5	0,4765(6)	0,0203(7)

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(1A)	0,088(12)	0,159(6)	0,179(10)	0,044(19)
H(1B)	-0,106(9)	0,135(6)	0,181(7)	0,025(12)
H(1C)	-0,022(8)	0,282(7)	0,198(7)	0,026(12)

**Tabelle 11.6:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Ag(1)	0,02168(18)	0,01732(18)	0,01439(19)	0	0,00382(11)	0
N(1)	0,0166(11)	0,0189(13)	0,0178(13)	0,0000(9)	0,0037(10)	-0,0009(9)
N(2)	0,018(2)	0,014(2)	0,017(2)	0	0,0006(18)	0
N(3)	0,0209(17)	0,0244(19)	0,0209(19)	0	0,0058(14)	0
N(4)	0,019(2)	0,017(2)	0,017(2)	0	0,0022(18)	0
N(5)	0,0154(15)	0,0239(19)	0,0221(19)	0	0,0034(13)	0

#### 11.1.4 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$ (4).

**Tabelle 11.7:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Na(1)	0,5000	0,31065(7)	0,2500	0,02287(13)
N(1)	0,5000	0,74788(19)	0,2500	0,0341(2)
N(2)	0,45331(12)	0,24995(14)	0,05261(12)	0,0270(3)
N(3)	0,30254(12)	0,24618(14)	0,20342(12)	0,0270(3)
N(4)	0,30140(14)	0,24758(13)	0,44840(15)	0,02728(15)
N(5)	0,2500	0,2500	0,5000	0,01940(15)
H(1A)	0,4815	0,8017	0,3032	0,051
H(1B)	0,4502	0,8017	0,1832	0,051
H(1C)	0,5682	0,8017	0,2636	0,051
H(2A)	0,4113(14)	0,370(3)	0,0070(15)	0,042(5)
H(2B)	0,4110(13)	0,131(3)	0,0079(14)	0,038(4)
H(2C)	0,5121(12)	0,2506(17)	0,0329(12)	0,014(3)
H(3A)	0,2738(13)	0,379(3)	0,1681(14)	0,039(4)
H(3B)	0,309(2)	0,248(3)	0,264(2)	0,059(7)
H(3C)	0,2727(13)	0,120(3)	0,1668(14)	0,035(4)

**Tabelle 11.8:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$ .

Atom	$U_{11}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Na(1)	0,0229(2)	0,0206(2)	0,0241(2)	0	0,00941(14)	0
N(1)	0,0361(11)	0,0227(4)	0,0377(12)	0	0,106(4)	0
N(2)	0,0239(6)	0,0309(6)	0,0244(6)	-0,0015(2)	0,0088(4)	0,0001(3)
N(3)	0,0255(6)	0,0275(6)	0,0260(6)	-0,0002(3)	0,0095(5)	-0,0018(3)
N(4)	0,0283(6)	0,0275(3)	0,0307(6)	-0,0006(2)	0,0172(2)	-0,0008(3)
N(5)	0,0197(7)	0,0163(3)	0,0202(7)	0,0003(3)	0,0069(2)	0,0002(3)

### 11.1.5 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ (5).

**Tabelle 11.9:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Mn(1)	0,5	0	0,5	0,01484(5)
N(1)	0,39350(10)	0,13057(6)	0,35431(6)	0,02000(12)
N(2)	0,37006(11)	0,11047(6)	0,64652(6)	0,02054(12)
N(3)	0,79680(10)	0,09824(6)	0,53146(6)	0,01969(12)
N(4)	0,71646(12)	0,15391(7)	0,14539(7)	0,02953(16)
N(5)	0,84366(10)	0,10189(6)	0,19820(6)	0,01891(12)
N(6)	0,96960(11)	0,04900(7)	0,25189(8)	0,02935(16)
N(7)	0,71873(13)	0,13245(7)	-0,15270(7)	0,02901(15)
N(8)	0,25646(15)	0,14343(7)	1,00334(9)	0,03218(17)
H(1A)	0,4775(19)	0,1408(11)	0,2956(12)	0,030(3)
H(1B)	0,283(2)	0,1097(11)	0,3168(13)	0,034(3)
H(1C)	0,376(2)	0,1955(13)	0,3897(13)	0,041(3)
H(2A)	0,341(2)	0,1780(12)	0,6174(13)	0,034(3)
H(2B)	0,2631(19)	0,0837(11)	0,6744(12)	0,031(3)
H(2C)	0,457(2)	0,1197(11)	0,7070(13)	0,032(3)
H(3A)	0,8628(19)	0,1022(11)	0,4649(13)	0,033(3)
H(3B)	0,873(2)	0,0628(12)	0,5877(13)	0,032(3)
H(3C)	0,7794(19)	0,1689(12)	0,5582(12)	0,033(3)
H(7A)	0,814(2)	0,0821(12)	-0,1681(13)	0,040(4)
H(7B)	0,765(2)	0,1950(14)	-0,1781(14)	0,044(4)
H(7C)	0,726(2)	0,1383(12)	-0,0698(15)	0,039(3)

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(8A)	0,220(3)	0,1105(18)	0,941(2)	0,082(6)
H(8B)	0,176(3)	0,1236(16)	1,0595(18)	0,063(5)
H(8C)	0,361(3)	0,1148(16)	1,0282(18)	0,062(5)

**Tabelle 11.10:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Mn(1)	0,01656(8)	0,01418(8)	0,01387(8)	-0,00034(5)	0,00163(5)	0,00076(5)
N(1)	0,0221(3)	0,0192(3)	0,0187(3)	0,0019(2)	0,0010(2)	0,0003(2)
N(2)	0,0235(3)	0,0192(3)	0,0192(3)	-0,0015(2)	0,0040(2)	0,0011(2)
N(3)	0,0199(3)	0,0199(3)	0,0193(3)	0,0002(2)	0,0018(2)	-0,0006(2)
N(4)	0,0307(4)	0,0303(4)	0,0279(4)	0,0082(3)	0,0043(3)	0,0064(3)
N(5)	0,0220(3)	0,0187(3)	0,0165(3)	-0,0008(2)	0,0054(2)	-0,0021(2)
N(6)	0,0216(3)	0,0364(4)	0,0300(4)	0,0081(3)	0,0012(3)	0,0021(3)
N(7)	0,0350(4)	0,0287(4)	0,0231(3)	0,0006(3)	0,0000(3)	0,0032(3)
N(8)	0,0389(4)	0,0255(4)	0,0325(4)	0,0012(3)	0,0049(3)	-0,0060(3)

### 11.1.6 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ (6).

**Tabelle 11.11:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Mn(1)	0	0	0	0,0351
N(1)	0	0	0,289961	0,03
N(2)	0,079167	0,351001	0	0,03
N(3)	0	0,5	0	0,03

**Tabelle 11.12:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Mn(1)	0,012787	0,012787	0,07965	0	0	0

### 11.1.7 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ (8).

**Tabelle 11.13:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Zn(1)	0	0,5	0	0,01438(6)
N(1)	-0,22037(8)	0,47354(8)	0,05724(8)	0,01885(13)
N(2)	-0,07599(8)	0,70223(8)	-0,08538(8)	0,01989(14)
N(3)	-0,08966(8)	0,40446(8)	-0,20556(7)	0,01949(14)
N(4)	-0,25081(9)	0,14153(9)	-0,08829(8)	0,02678(16)
N(5)	-0,27708(8)	0,14728(7)	0,02644(7)	0,01842(13)
N(6)	-0,30289(9)	0,15516(9)	0,14188(8)	0,02683(16)
N(7)	-0,47239(10)	0,53403(12)	-0,21784(10)	0,03078(18)
N(8)	-0,33526(10)	0,80531(10)	0,06626(9)	0,02774(17)
H(1A)	-0,2334(15)	0,3928(15)	0,0907(14)	0,032(3)
H(1B)	-0,2299(17)	0,5302(16)	0,1199(16)	0,030(3)
H(1C)	-0,288(2)	0,4855(14)	-0,009(2)	0,038(4)
H(2A)	-0,0023(18)	0,7622(15)	-0,0610(17)	0,041(4)
H(2B)	-0,1500(17)	0,7326(15)	-0,0496(15)	0,035(3)
H(2C)	-0,1023(16)	0,6994(15)	-0,1763(15)	0,031(3)
H(3A)	-0,1439(17)	0,3343(16)	-0,1919(16)	0,039(4)
H(3B)	-0,1493(17)	0,4598(17)	-0,2655(16)	0,035(3)
H(3C)	-0,0173(15)	0,3776(14)	-0,2499(14)	0,032(3)
H(7A)	-0,542(2)	0,4788(17)	-0,245(2)	0,045(5)
H(7B)	-0,519(2)	0,6062(19)	-0,1966(17)	0,055(5)
H(7C)	-0,4259(17)	0,5513(17)	-0,2854(16)	0,041(4)
H(8A)	-0,427(2)	0,7855(19)	0,034(2)	0,064(5)
H(8B)	-0,3154(16)	0,7722(15)	0,1532(15)	0,036(4)
H(8C)	-0,325(2)	0,893(2)	0,0821(18)	0,056(5)

**Tabelle 11.14:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Zn(1)	0,01363(8)	0,01644(8)	0,01303(8)	-0,00048(4)	0,00266(4)	-0,00045(4)
N(1)	0,0177(3)	0,0190(3)	0,0209(3)	-0,0009(3)	0,0063(3)	-0,0007(2)
N(2)	0,0188(3)	0,0205(3)	0,0201(3)	0,0019(2)	0,0034(2)	0,0005(2)
N(3)	0,0207(3)	0,0216(3)	0,0159(3)	-0,0015(2)	0,0031(2)	-0,0005(3)
N(4)	0,0297(4)	0,0310(4)	0,0210(3)	-0,0049(3)	0,0083(3)	-0,0058(3)

Atom	$U_{11}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
N(5)	0,0168(3)	0,0184(3)	0,0193(3)	-0,0006(2)	0,0020(2)	-0,0038(2)
N(6)	0,0324(4)	0,0305(4)	0,0187(3)	-0,0004(3)	0,0077(3)	-0,0045(3)
N(7)	0,0224(4)	0,0420(5)	0,0289(4)	0,0034(4)	0,0075(3)	-0,0023(4)
N(8)	0,0300(4)	0,0284(4)	0,0239(4)	0,0007(3)	0,0033(3)	0,0051(3)

### 11.1.8 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$ (10).

**Tabelle 11.15:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Eu(1)	0,23419(3)	0,34210(6)	0,24239(3)	0,01701(13)
Eu(2)	0,73528(3)	0,11684(6)	0,24582(3)	0,01725(13)
N(1)	0,3640(7)	0,0622(12)	0,2823(6)	0,0274(16)
N(2)	0,1417(6)	0,0708(12)	0,2981(6)	0,0271(16)
N(3)	0,3235(6)	0,3152(12)	0,4371(5)	0,0264(16)
N(4)	0,1283(6)	0,5550(11)	0,3164(6)	0,0247(15)
N(5)	0,4024(6)	0,5453(11)	0,3077(6)	0,0252(15)
N(6)	0,1857(6)	0,6527(12)	0,1312(6)	0,0293(17)
N(7)	0,2945(6)	0,2928(12)	0,0946(6)	0,0243(15)
N(8)	0,0572(7)	0,2533(15)	0,0976(6)	0,0332(19)
N(9)	0,6405(6)	0,3962(11)	0,2972(7)	0,0271(16)
N(10)	0,8640(7)	0,4049(12)	0,2830(6)	0,0287(16)
N(11)	0,7942(6)	0,1413(12)	0,0967(6)	0,0251(15)
N(12)	0,9057(6)	-0,0764(11)	0,3104(6)	0,0228(14)
N(13)	0,8254(7)	0,1734(13)	0,4395(6)	0,0288(16)
N(14)	0,5616(6)	0,1803(13)	0,0976(6)	0,0276(16)
N(15)	0,6258(6)	-0,0812(12)	0,3196(6)	0,0270(16)
N(16)	0,6878(8)	-0,2208(14)	0,1440(8)	0,040(2)
N(17)	0,3917(7)	-0,1190(13)	0,1002(7)	0,0333(18)
N(18)	0,4330(6)	-0,2595(12)	0,1157(5)	0,0237(15)
N(19)	0,4760(7)	-0,3996(14)	0,1317(7)	0,036(2)
N(20)	0,8114(7)	-0,3430(13)	0,4306(7)	0,0327(18)
N(21)	0,8802(6)	-0,2909(11)	0,4949(6)	0,0236(14)
N(22)	0,9490(7)	-0,2389(17)	0,5591(7)	0,042(2)
N(23)	0,8826(7)	-0,4420(14)	0,0930(7)	0,037(2)
N(24)	0,9294(6)	-0,3055(11)	0,1137(5)	0,0213(14)

---

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
N(25)	0,9767(7)	-0,1701(13)	0,1348(7)	0,0334(19)
N(26)	0,4516(8)	0,7465(16)	0,5589(7)	0,041(2)
N(27)	0,3825(6)	0,7886(10)	0,4948(5)	0,0211(13)
N(28)	0,3122(7)	0,8295(14)	0,4320(6)	0,0327(18)
H(1A)	0,3764	0,0314	0,2319	0,041
H(1B)	0,3387	-0,0350	0,2994	0,041
H(1C)	0,4196	0,0981	0,3286	0,041
H(2A)	0,1860	-0,0080	0,3327	0,041
H(2B)	0,0988	0,0109	0,2481	0,041
H(2C)	0,1101	0,1212	0,3315	0,041
H(3A)	0,3860	0,3527	0,4566	0,040
H(3B)	0,3211	0,1983	0,4523	0,040
H(3C)	0,2919	0,3861	0,4641	0,040
H(4A)	0,1691	0,6245	0,3637	0,037
H(4B)	0,0925	0,4828	0,3369	0,037
H(4C)	0,0888	0,6275	0,2729	0,037
H(5A)	0,4495	0,4820	0,3500	0,038
H(5B)	0,3926	0,6505	0,3339	0,038
H(5C)	0,4205	0,5703	0,2607	0,038
H(6A)	0,2387	0,7245	0,1449	0,044
H(6B)	0,1390	0,7156	0,1421	0,044
H(6C)	0,1638	0,6166	0,0713	0,044
H(7A)	0,3479	0,3620	0,1050	0,037
H(7B)	0,2466	0,3262	0,0421	0,037
H(7C)	0,3084	0,1744	0,0893	0,037
H(8A)	0,0113	0,3316	0,0993	0,050
H(8B)	0,0392	0,1386	0,1036	0,050
H(8C)	0,0642	0,2613	0,0433	0,050
H(9A)	0,6842	0,4807	0,3318	0,041
H(9B)	0,6081	0,3511	0,3301	0,041
H(9C)	0,5982	0,4479	0,2464	0,041
H(10A)	0,8341	0,5090	0,2882	0,043
H(10B)	0,8853	0,4133	0,2367	0,043
H(10C)	0,9148	0,3868	0,3362	0,043
H(11A)	0,8158	0,2555	0,0952	0,038
H(11B)	0,7435	0,1146	0,0437	0,038
H(11C)	0,8423	0,0617	0,1034	0,038
H(12A)	0,9526	-0,0073	0,3528	0,034
H(12B)	0,9237	-0,1061	0,2631	0,034
H(12C)	0,8965	-0,1790	0,3363	0,034

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(13A)	0,8753	0,0961	0,4622	0,043
H(13B)	0,7819	0,1529	0,4652	0,043
H(13C)	0,8478	0,2893	0,4526	0,043
H(14A)	0,5461	0,2989	0,0987	0,041
H(14B)	0,5139	0,1104	0,1020	0,041
H(14C)	0,5687	0,1520	0,0444	0,041
H(15A)	0,6642	-0,1608	0,3597	0,041
H(15B)	0,5782	-0,1428	0,2739	0,041
H(15C)	0,5994	-0,0045	0,3492	0,041
H(16A)	0,6776	-0,2022	0,0846	0,060
H(16B)	0,6336	-0,2683	0,1475	0,060
H(16C)	0,7372	-0,2988	0,1677	0,060

**Tabelle 11.16:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Eu(1)	0,01447(19)	0,0203(2)	0,0180(2)	0,00417(13)	0,00785(14)	0,00215(13)
Eu(2)	0,01401(19)	0,0206(2)	0,0180(2)	-0,00231(13)	0,00738(14)	-0,00157(13)
N(1)	0,032(4)	0,029(4)	0,025(4)	0,003(3)	0,015(3)	0,010(3)
N(2)	0,024(4)	0,026(4)	0,031(4)	0,003(3)	0,009(3)	-0,002(3)
N(3)	0,024(4)	0,036(4)	0,020(3)	0,006(3)	0,009(3)	0,002(3)
N(4)	0,024(4)	0,028(4)	0,024(4)	0,003(3)	0,011(3)	0,005(3)
N(5)	0,020(3)	0,023(4)	0,032(4)	-0,001(3)	0,009(3)	-0,007(3)
N(6)	0,027(4)	0,034(4)	0,029(4)	0,010(3)	0,013(3)	0,004(3)
N(7)	0,024(4)	0,028(4)	0,023(3)	0,000(3)	0,011(3)	0,003(3)
N(8)	0,026(4)	0,050(5)	0,023(4)	0,005(4)	0,008(3)	-0,004(4)
N(9)	0,014(3)	0,023(4)	0,041(5)	-0,010(3)	0,009(3)	-0,002(3)
N(10)	0,030(4)	0,028(4)	0,031(4)	-0,002(3)	0,015(3)	-0,007(3)
N(11)	0,025(4)	0,029(4)	0,023(4)	-0,001(3)	0,012(3)	-0,003(3)
N(12)	0,023(3)	0,022(3)	0,026(4)	-0,001(3)	0,011(3)	0,001(3)
N(13)	0,029(4)	0,036(4)	0,024(4)	-0,003(3)	0,013(3)	-0,001(3)
N(14)	0,022(4)	0,038(5)	0,022(3)	0,000(3)	0,007(3)	-0,001(3)
N(15)	0,025(4)	0,029(4)	0,029(4)	-0,003(3)	0,013(3)	-0,006(3)
N(16)	0,033(5)	0,041(5)	0,054(6)	-0,017(4)	0,027(5)	-0,010(4)
N(17)	0,039(5)	0,031(4)	0,030(4)	-0,004(3)	0,013(4)	0,004(4)
N(18)	0,019(3)	0,035(4)	0,018(3)	0,001(3)	0,008(3)	-0,005(3)
N(19)	0,028(4)	0,039(5)	0,045(5)	0,015(4)	0,016(4)	0,007(4)
N(20)	0,027(4)	0,038(5)	0,031(4)	-0,010(4)	0,009(3)	-0,003(3)
N(21)	0,022(3)	0,023(4)	0,028(4)	0,001(3)	0,013(3)	-0,001(3)

Atom	$U_{11}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
N(22)	0,026(4)	0,058(7)	0,036(5)	-0,012(4)	0,006(4)	-0,009(4)
N(23)	0,034(5)	0,039(5)	0,033(5)	0,006(4)	0,008(4)	-0,009(4)
N(24)	0,021(3)	0,029(4)	0,015(3)	0,001(3)	0,008(3)	0,004(3)
N(25)	0,032(4)	0,035(5)	0,037(5)	-0,009(4)	0,018(4)	-0,006(4)
N(26)	0,031(5)	0,056(6)	0,033(5)	0,014(4)	0,005(4)	0,010(4)
N(27)	0,022(3)	0,023(3)	0,022(3)	0,003(3)	0,012(3)	0,000(3)
N(28)	0,026(4)	0,042(5)	0,027(4)	0,011(3)	0,007(3)	0,002(3)

### 11.1.9 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$ (11).

**Tabelle 11.17:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Yb(1)	0,23700(3)	0,35067(4)	0,24382(4)	0,01957(16)
Yb(2)	0,73717(3)	0,13260(4)	0,24435(4)	0,01936(16)
N(1)	0,3640(8)	0,0787(11)	0,2826(11)	0,028(3)
N(2)	0,1450(9)	0,0868(12)	0,2975(10)	0,026(3)
N(3)	0,3223(9)	0,3200(13)	0,4358(12)	0,033(3)
N(4)	0,1316(9)	0,5556(12)	0,3126(12)	0,030(3)
N(5)	0,3990(8)	0,5531(12)	0,3035(12)	0,030(3)
N(6)	0,1907(11)	0,6617(15)	0,1367(15)	0,041(4)
N(7)	0,2946(8)	0,3098(12)	0,0991(12)	0,029(3)
N(8)	0,0684(10)	0,2803(15)	0,1037(14)	0,038(4)
N(9)	0,6434(8)	0,4022(11)	0,2935(12)	0,029(3)
N(10)	0,8639(9)	0,4095(11)	0,2810(10)	0,029(3)
N(11)	0,7959(8)	0,1627(11)	0,1033(9)	0,022(2)
N(12)	0,9001(9)	0,0604(11)	0,3057(11)	0,026(3)
N(13)	0,8241(11)	0,1804(14)	0,4346(12)	0,033(3)
N(14)	0,5670(11)	0,1859(14)	0,1041(15)	0,041(4)
N(15)	0,6298(9)	-0,0657(11)	0,3146(10)	0,025(2)
N(16)	0,6949(10)	-0,1932(13)	0,1477(13)	0,039(4)
N(17)	0,3892(10)	-0,1048(13)	0,0981(12)	0,030(3)
N(18)	0,4349(9)	-0,2474(12)	0,1134(11)	0,024(3)
N(19)	0,4788(11)	-0,3842(16)	0,1313(16)	0,040(4)
N(20)	0,8123(11)	-0,3361(14)	0,4284(14)	0,039(4)
N(21)	0,8812(8)	-0,2921(10)	0,4941(9)	0,019(2)

---

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
N(22)	0,9481(14)	-0,2395(19)	0,5615(18)	0,049(6)
N(23)	0,8861(12)	-0,4242(15)	0,0899(14)	0,040(4)
N(24)	0,9333(10)	-0,2850(12)	0,1135(10)	0,023(2)
N(25)	0,9797(11)	-0,1455(14)	0,1338(12)	0,035(4)
N(26)	0,4472(11)	0,7399(18)	0,5608(17)	0,043(5)
N(27)	0,3824(8)	0,7885(11)	0,4951(11)	0,027(3)
N(28)	0,3134(10)	0,8346(16)	0,4297(13)	0,028(3)
H(1A)	0,4253	0,1238	0,3123	0,042
H(1B)	0,3608	0,0217	0,2298	0,042
H(1C)	0,3494	-0,0022	0,3191	0,042
H(2A)	0,1016	0,0289	0,2474	0,040
H(2B)	0,1129	0,1366	0,3316	0,040
H(2C)	0,1894	0,0054	0,3318	0,040
H(3A)	0,2899	0,2334	0,4545	0,050
H(3B)	0,3187	0,4289	0,4627	0,050
H(3C)	0,3859	0,2880	0,4520	0,050
H(4A)	0,1006	0,4832	0,3400	0,045
H(4B)	0,0867	0,6180	0,2668	0,045
H(4C)	0,1715	0,6357	0,3547	0,045
H(5A)	0,4503	0,4846	0,3034	0,045
H(5B)	0,4102	0,5941	0,3614	0,045
H(5C)	0,3920	0,6496	0,2660	0,045
H(6A)	0,2225	0,7599	0,1708	0,061
H(6B)	0,1252	0,6802	0,1164	0,061
H(6C)	0,2092	0,6466	0,0879	0,061
H(7A)	0,3389	0,3982	0,1017	0,043
H(7B)	0,2420	0,3191	0,0460	0,043
H(7C)	0,3222	0,1985	0,1011	0,043
H(8A)	0,0783	0,2857	0,0499	0,057
H(8B)	0,0233	0,3643	0,1039	0,057
H(8C)	0,0466	0,1670	0,1098	0,057
H(9A)	0,6813	0,5045	0,3072	0,043
H(9B)	0,6306	0,3686	0,3436	0,043
H(9C)	0,5863	0,4250	0,2465	0,043
H(10A)	0,9245	0,3695	0,3152	0,044
H(10B)	0,8461	0,4981	0,3126	0,044
H(10C)	0,8642	0,4553	0,2276	0,044
H(11A)	0,8284	0,2703	0,1082	0,033
H(11B)	0,7431	0,1593	0,0499	0,033
H(11C)	0,8362	0,0689	0,1037	0,033

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(12A)	0,9271	-0,0657	0,2622	0,039
H(12B)	0,8861	-0,1752	0,3185	0,039
H(12C)	0,9429	-0,0064	0,3575	0,039
H(13A)	0,8838	0,1275	0,4551	0,049
H(13B)	0,7859	0,1277	0,4616	0,049
H(13C)	0,8307	0,3015	0,4488	0,049
H(14A)	0,5489	0,3042	0,1046	0,061
H(14B)	0,5203	0,1119	0,1101	0,061
H(14C)	0,5744	0,1597	0,0503	0,061
H(15A)	0,6687	-0,1096	0,3698	0,037
H(15B)	0,6013	-0,1604	0,2758	0,037
H(15C)	0,5828	0,0054	0,3221	0,037
H(16A)	0,6528	-0,1734	0,0895	0,058
H(16B)	0,6670	-0,2715	0,1755	0,058
H(16C)	0,7508	-0,2423	0,1461	0,058

**Tabelle 11.18:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Yb(1)	0,0145(2)	0,02296(19)	0,0223(4)	0,00182(13)	0,0079(2)	0,00086(11)
Yb(2)	0,0142(2)	0,02239(18)	0,0224(4)	-0,00172(13)	0,0080(2)	-0,00152(11)
N(1)	0,023(5)	0,025(3)	0,033(9)	-0,001(3)	0,008(5)	0,004(3)
N(2)	0,022(5)	0,028(3)	0,022(8)	0,003(3)	-0,001(5)	-0,004(3)
N(3)	0,022(6)	0,029(4)	0,050(12)	0,001(4)	0,014(7)	0,000(3)
N(4)	0,032(6)	0,025(3)	0,036(10)	0,005(3)	0,015(6)	0,002(3)
N(5)	0,009(4)	0,032(4)	0,056(12)	-0,001(4)	0,020(6)	-0,002(2)
N(6)	0,039(8)	0,034(4)	0,057(14)	0,016(5)	0,025(8)	0,013(4)
N(7)	0,015(5)	0,034(4)	0,039(10)	0,001(4)	0,013(6)	0,002(3)
N(8)	0,022(6)	0,044(5)	0,049(13)	-0,006(5)	0,016(7)	-0,002(3)
N(9)	0,020(5)	0,026(3)	0,047(10)	-0,007(3)	0,021(6)	0,001(3)
N(10)	0,021(5)	0,027(3)	0,039(10)	-0,007(4)	0,012(6)	-0,009(3)
N(11)	0,017(5)	0,033(4)	0,011(8)	-0,002(3)	0,000(5)	-0,004(2)
N(12)	0,024(5)	0,029(3)	0,028(9)	-0,004(3)	0,014(5)	0,005(3)
N(13)	0,025(6)	0,033(4)	0,038(11)	-0,001(4)	0,009(7)	-0,008(3)
N(14)	0,030(7)	0,036(4)	0,069(14)	0,006(5)	0,033(8)	0,001(3)
N(15)	0,027(5)	0,024(3)	0,026(8)	-0,002(3)	0,012(5)	0,000(3)
N(16)	0,030(7)	0,037(4)	0,055(13)	-0,022(5)	0,022(7)	-0,003(3)
N(17)	0,031(7)	0,037(4)	0,019(10)	-0,004(4)	0,005(6)	0,006(3)
N(18)	0,024(6)	0,032(4)	0,017(8)	0,006(3)	0,007(5)	-0,001(3)

Atom	$U_{11}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{22}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{33}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{23}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{13}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{12}$ [Å <sup>2</sup> ]
N(19)	0,030(7)	0,041(5)	0,053(14)	0,018(5)	0,018(8)	0,009(4)
N(20)	0,028(7)	0,035(5)	0,047(13)	-0,012(5)	0,007(7)	-0,004(3)
N(21)	0,026(5)	0,026(3)	0,008(7)	-0,001(3)	0,009(5)	0,000(2)
N(22)	0,037(9)	0,055(7)	0,058(19)	-0,011(6)	0,020(11)	-0,002(5)
N(23)	0,031(7)	0,036(4)	0,052(13)	0,007(5)	0,017(8)	-0,007(4)
N(24)	0,029(7)	0,038(4)	0,003(8)	0,004(3)	0,008(6)	0,012(4)
N(25)	0,029(7)	0,040(5)	0,040(12)	-0,015(5)	0,017(8)	-0,007(4)
N(26)	0,022(8)	0,057(7)	0,041(17)	-0,002(6)	0,002(9)	-0,002(4)
N(27)	0,018(5)	0,029(3)	0,027(11)	-0,008(4)	0,000(5)	0,000(3)
N(28)	0,021(6)	0,050(6)	0,013(10)	-0,001(4)	0,008(6)	0,002(3)

### 11.1.10 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Yb(NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub> (12).

**Tabelle 11.19:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von [Yb(NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [Å <sup>2</sup> ]
Yb(1)	0,05391(3)	0,77994(3)	0,37208(2)	0,02000(11)
N(1)	-0,1052(6)	0,8001(6)	0,4387(4)	0,0275(16)
N(2)	0,0285(6)	0,5626(6)	0,4188(4)	0,0268(16)
N(3)	0,2245(6)	0,7340(6)	0,4283(4)	0,0267(15)
N(4)	0,1473(6)	0,6529(6)	0,2946(4)	0,0282(16)
N(5)	0,1855(6)	0,9149(6)	0,3174(4)	0,0299(18)
N(6)	0,0864(6)	0,9589(6)	0,4436(4)	0,0295(17)
N(7)	-0,0454(6)	0,9562(7)	0,3231(4)	0,0299(17)
N(8)	-0,0888(7)	0,6651(8)	0,3130(4)	0,038(2)
N(9)	-0,2662(7)	0,5679(7)	0,4029(4)	0,0325(18)
N(10)	-0,2292(6)	0,5393(6)	0,4475(4)	0,0260(16)
N(11)	-0,1940(7)	0,5127(8)	0,4916(4)	0,036(2)
N(12)	-0,1058(7)	0,6873(7)	0,1696(4)	0,035(2)
N(13)	-0,0805(6)	0,7869(6)	0,1799(3)	0,0239(14)
N(14)	-0,0538(7)	0,8858(7)	0,1895(4)	0,0344(19)
N(15)	-0,4554(7)	0,7336(8)	0,4483(4)	0,039(2)
N(16)	0,1868(7)	0,8322(8)	0,1786(4)	0,038(2)
H(1A)	-0,1356	0,8728	0,4324	0,041
H(1B)	-0,0857	0,7954	0,4758	0,041
H(1C)	-0,1492	0,7392	0,4309	0,041

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(2A)	0,0223	0,5061	0,3907	0,040
H(2B)	-0,0281	0,5629	0,4406	0,040
H(2C)	0,0827	0,5445	0,4409	0,040
H(3A)	0,2133	0,6752	0,4547	0,040
H(3B)	0,2459	0,8026	0,4460	0,040
H(3C)	0,2723	0,7085	0,4032	0,040
H(4A)	0,1332	0,6834	0,2595	0,042
H(4B)	0,1264	0,5744	0,2965	0,042
H(4C)	0,2149	0,6564	0,3009	0,042
H(5A)	0,1859	0,8941	0,2798	0,045
H(5B)	0,2479	0,9029	0,3325	0,045
H(5C)	0,1682	0,9943	0,3209	0,045
H(6A)	0,0714	0,9344	0,4797	0,044
H(6B)	0,0469	1,0230	0,4341	0,044
H(6C)	0,1523	0,9813	0,4418	0,044
H(7A)	-0,0096	1,0262	0,3262	0,045
H(7B)	-0,1062	0,9654	0,3405	0,045
H(7C)	-0,0550	0,9383	0,2856	0,045
H(8A)	-0,1095	0,7128	0,2836	0,057
H(8B)	-0,1420	0,6490	0,3363	0,057
H(8C)	-0,0637	0,5944	0,2990	0,057

**Tabelle 11.20:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Yb(1)	0,02387(18)	0,01165(14)	0,02447(17)	0,00074(13)	-0,00114(14)	0,00014(12)
N(1)	0,028(4)	0,016(3)	0,039(4)	-0,002(3)	0,008(3)	0,001(3)
N(2)	0,030(4)	0,014(3)	0,037(4)	0,004(3)	0,005(3)	0,001(3)
N(3)	0,020(3)	0,020(3)	0,040(4)	0,004(3)	-0,008(3)	0,002(3)
N(4)	0,037(4)	0,017(3)	0,031(4)	-0,002(3)	0,001(3)	0,003(3)
N(5)	0,025(4)	0,011(3)	0,054(5)	0,002(3)	0,005(4)	-0,001(3)
N(6)	0,030(4)	0,019(3)	0,040(5)	-0,005(3)	0,002(3)	0,000(3)
N(7)	0,026(4)	0,025(3)	0,039(4)	0,006(3)	0,001(3)	0,003(3)
N(8)	0,037(5)	0,039(4)	0,037(5)	-0,002(4)	-0,003(4)	-0,013(4)
N(9)	0,038(5)	0,026(4)	0,034(4)	0,002(3)	-0,002(4)	-0,005(3)
N(10)	0,028(4)	0,016(3)	0,034(4)	-0,002(3)	0,008(3)	-0,005(3)
N(11)	0,034(5)	0,036(4)	0,039(5)	0,011(4)	-0,005(4)	-0,002(4)
N(12)	0,041(5)	0,016(3)	0,048(6)	0,001(3)	-0,002(4)	-0,002(3)
N(13)	0,025(3)	0,018(3)	0,029(4)	0,003(3)	0,003(3)	-0,005(3)

Atom	$U_{11}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{22}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{33}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{23}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{13}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{12}$ [Å <sup>2</sup> ]
N(14)	0,034(5)	0,018(3)	0,051(5)	0,000(3)	0,003(4)	-0,002(3)
N(15)	0,042(5)	0,039(4)	0,035(4)	0,010(4)	0,002(4)	0,003(4)
N(16)	0,036(5)	0,036(4)	0,044(5)	0,005(4)	0,002(4)	0,001(4)

### 11.1.11 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Pr(NH<sub>3</sub>)<sub>9</sub>]<sub>3</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>9</sub>·6NH<sub>3</sub> (19).

**Tabelle 11.21:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von [Pr(NH<sub>3</sub>)<sub>9</sub>]<sub>3</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>9</sub>·6NH<sub>3</sub>.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [Å <sup>2</sup> ]
Pr(1)	1	0	0,25	0,01776(7)
Pr(2)	0,6667	0,3333	0,59152(2)	0,01826(6)
N(1)	0,8523(2)	-0,0016(2)	0,32809(10)	0,0265(4)
N(2)	0,7863(3)	-0,2137(3)	0,2500	0,0302(7)
N(3)	0,7059(3)	0,5642(2)	0,58876(10)	0,0284(4)
N(4)	0,6389(2)	0,1685(2)	0,51558(10)	0,0293(5)
N(5)	0,5324(2)	0,3567(2)	0,66930(10)	0,0256(4)
N(6)	0,8869(3)	0,2876(3)	0,45305(14)	0,0555(9)
N(7)	0,9394(2)	0,2759(2)	0,41637(10)	0,0333(5)
N(8)	0,9932(3)	0,2654(3)	0,38004(12)	0,0481(8)
N(9)	0,6987(2)	0,5927(2)	0,73916(11)	0,0343(5)
N(10)	0,6443(3)	0,6443(3)	0,75	0,0282(6)
N(11)	0,5048(4)	0,6248(4)	0,63338(14)	0,0481(7)
H(1A)	0,835(4)	-0,056(4)	0,3506(19)	0,061(14)
H(1B)	0,879(5)	0,068(5)	0,3404(19)	0,067(15)
H(1C)	0,773(5)	-0,026(5)	0,307(2)	0,071(15)
H(2A)	0,7415	-0,2173	0,2799	0,045
H(2B)	0,8016	-0,2775	0,2508	0,045
H(2C)	0,7431	-0,2189	0,2193	0,045
H(3A)	0,659(4)	0,576(4)	0,6071(16)	0,043(11)
H(3B)	0,772(4)	0,608(4)	0,6036(17)	0,052(13)
H(3C)	0,699(4)	0,582(4)	0,5495(19)	0,062(13)
H(4A)	0,616(4)	0,086(4)	0,5245(17)	0,053(12)
H(4B)	0,577(4)	0,151(3)	0,4937(15)	0,037(9)
H(4C)	0,701(4)	0,194(3)	0,4922(15)	0,034(9)
H(5A)	0,509(4)	0,291(4)	0,6977(16)	0,043(11)
H(5B)	0,578(4)	0,421(4)	0,6924(14)	0,039(9)

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(5C)	0,479(4)	0,357(4)	0,6600(18)	0,056(14)
H(11A)	0,436(7)	0,561(7)	0,618(3)	0,12(2)
H(11B)	0,514(5)	0,633(5)	0,671(2)	0,076(16)
H(11C)	0,526(5)	0,699(5)	0,611(2)	0,069(15)

**Tabelle 11.22:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]_3(\text{N}_3)_9 \cdot 6\text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Pr(1)	0,01814(9)	0,01814(9)	0,01700(12)	0	0	0,00907(4)
Pr(2)	0,01936(7)	0,01936(7)	0,01607(9)	0	0	0,00968(4)
N(1)	0,0254(11)	0,0252(11)	0,0274(10)	0,0010(8)	0,0060(8)	0,0116(9)
N(2)	0,0264(11)	0,0264(11)	0,0292(15)	-0,0014(7)	0,0014(7)	0,0068(13)
N(3)	0,0359(13)	0,0245(11)	0,0276(11)	-0,0012(8)	-0,0008(9)	0,0171(10)
N(4)	0,0295(12)	0,0299(12)	0,0291(11)	-0,0090(9)	-0,0031(9)	0,0154(10)
N(5)	0,0253(11)	0,0268(11)	0,0251(10)	-0,0002(8)	0,0028(8)	0,0133(9)
N(6)	0,0552(19)	0,059(2)	0,0516(18)	-0,0095(15)	0,0211(15)	0,0278(17)
N(7)	0,0300(12)	0,0263(11)	0,0368(12)	-0,0072(9)	0,0061(9)	0,0089(10)
N(8)	0,0455(16)	0,0375(15)	0,0467(15)	-0,0119(12)	0,0189(13)	0,0097(13)
N(9)	0,0323(12)	0,0303(12)	0,0381(12)	-0,0065(10)	0,0036(10)	0,0141(10)
N(10)	0,0253(10)	0,0253(10)	0,0266(14)	-0,0031(6)	0,0031(6)	0,0071(12)
N(11)	0,059(2)	0,061(2)	0,0411(16)	-0,0037(15)	-0,0053(15)	0,0425(18)

### 11.1.12 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Nd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_3$ (20).

**Tabelle 11.23:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Nd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_3$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Nd(1)	0,50000(2)	0,70306(2)	0,10937(2)	0,01004(11)
Nd(2)	0,99179(2)	0,19931(2)	0,10710(2)	0,00986(11)
N(1)	0,6729(3)	0,8302(4)	0,11615(15)	0,0172(8)
N(2)	0,5022(3)	0,9088(4)	0,04862(13)	0,0136(7)
N(3)	0,6466(3)	0,5146(4)	0,13033(14)	0,0160(8)
N(4)	0,5693(3)	0,6199(4)	0,03551(14)	0,0153(7)
N(5)	0,5634(3)	0,7247(4)	0,19422(14)	0,0183(8)
N(6)	0,3547(3)	0,6532(5)	0,15961(14)	0,0201(8)

---

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
N(7)	0,3338(3)	0,7191(4)	0,05566(15)	0,0174(8)
N(8)	0,4309(3)	0,4389(4)	0,09406(14)	0,0177(8)
N(9)	0,4446(3)	0,9546(4)	0,14015(14)	0,0177(8)
N(10)	0,9400(3)	0,4517(4)	0,13740(14)	0,0175(8)
N(11)	1,0033(3)	0,4069(4)	0,04794(13)	0,0121(7)
N(12)	1,0676(3)	0,1166(4)	0,03457(13)	0,0154(7)
N(13)	0,9236(3)	-0,0638(4)	0,09087(14)	0,0176(8)
N(14)	0,8316(3)	0,2201(4)	0,05013(14)	0,0161(8)
N(15)	1,1671(3)	0,3190(4)	0,11903(14)	0,0156(8)
N(16)	1,0383(3)	0,1906(5)	0,19494(15)	0,0245(9)
N(17)	0,8403(3)	0,1547(5)	0,15314(14)	0,0182(8)
N(18)	1,1338(3)	0,0075(4)	0,13136(14)	0,0173(8)
N(19)	0,5866(3)	0,2726(4)	0,03940(14)	0,0180(8)
N(20)	0,6049(3)	0,2167(4)	0,07435(15)	0,0158(8)
N(21)	0,6223(3)	0,1622(4)	0,10983(14)	0,0189(8)
N(22)	0,7820(3)	0,5797(4)	-0,02327(15)	0,0216(8)
N(23)	0,7898(3)	0,5728(4)	0,01625(14)	0,0156(8)
N(24)	0,7971(3)	0,5665(5)	0,05604(15)	0,0222(9)
N(25)	1,2860(3)	0,0755(4)	-0,01895(15)	0,0215(8)
N(26)	1,2899(3)	0,0691(4)	0,02057(14)	0,0155(8)
N(27)	1,2930(3)	0,0628(5)	0,06024(15)	0,0219(9)
N(28)	1,0832(3)	-0,2349(4)	0,04308(14)	0,0183(8)
N(29)	1,1074(3)	-0,2912(4)	0,07785(15)	0,0142(8)
N(30)	1,1309(3)	-0,3460(4)	0,11254(14)	0,0197(8)
N(31)	1,1853(3)	0,2120(5)	0,30069(17)	0,0287(10)
N(32)	1,1147(3)	0,2833(4)	0,30187(14)	0,0207(9)
N(33)	1,0438(4)	0,3548(5)	0,30303(17)	0,0303(10)
N(34)	0,5180(4)	0,8791(5)	0,30305(17)	0,0332(11)
N(35)	0,4561(3)	0,8864(4)	0,27330(14)	0,0217(8)
N(36)	0,3944(3)	0,8932(5)	0,24245(16)	0,0290(10)
N(37)	0,3550(4)	0,5431(5)	0,28404(18)	0,0343(11)
N(38)	0,8422(3)	0,3875(5)	0,23367(15)	0,0269(9)
N(39)	1,2845(3)	0,1920(5)	0,20803(16)	0,0284(10)
N(40)	1,1395(5)	-0,4535(7)	0,2214(2)	0,0497(15)
H(1A)	0,7036	0,8097	0,0915	0,026
H(1B)	0,7101	0,7976	0,1411	0,026
H(1C)	0,6648	0,9273	0,1182	0,026
H(2A)	0,4705	0,8776	0,0221	0,020
H(2B)	0,5656	0,9312	0,0448	0,020
H(2C)	0,4713	0,9884	0,0580	0,020

---

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(3A)	0,6210	0,4275	0,1368	0,024
H(3B)	0,6860	0,5473	0,1546	0,024
H(3C)	0,6826	0,5052	0,1067	0,024
H(4A)	0,6240	0,6721	0,0315	0,023
H(4B)	0,5228	0,6340	0,0118	0,023
H(4C)	0,5851	0,5246	0,0376	0,023
H(5A)	0,5894	0,6389	0,2043	0,027
H(5B)	0,5124	0,7485	0,2100	0,027
H(5C)	0,6105	0,7944	0,1980	0,027
H(6A)	0,2958	0,6642	0,1427	0,030
H(6B)	0,3588	0,7169	0,1828	0,030
H(6C)	0,3597	0,5617	0,1705	0,030
H(7A)	0,3472	0,7166	0,0266	0,026
H(7B)	0,3024	0,8030	0,0609	0,026
H(7C)	0,2945	0,6431	0,0610	0,026
H(8A)	0,3689	0,4437	0,0796	0,027
H(8B)	0,4293	0,3918	0,1206	0,027
H(8C)	0,4706	0,3903	0,0767	0,027
H(9A)	0,4938	1,0201	0,1389	0,027
H(9B)	0,4313	0,9442	0,1690	0,027
H(9C)	0,3896	0,9859	0,1230	0,027
H(10A)	0,9921	0,5132	0,1388	0,026
H(10B)	0,9206	0,4407	0,1653	0,026
H(10C)	0,8893	0,4884	0,1186	0,026
H(11A)	0,9671	0,4838	0,0554	0,018
H(11B)	0,9796	0,3745	0,0202	0,018
H(11C)	1,0673	0,4340	0,0478	0,018
H(12A)	1,1242	0,1663	0,0321	0,023
H(12B)	1,0239	0,1343	0,0101	0,023
H(12C)	1,0809	0,0205	0,0363	0,023
H(13A)	0,9666	-0,1144	0,0758	0,026
H(13B)	0,8642	-0,0590	0,0740	0,026
H(13C)	0,9163	-0,1089	0,1173	0,026
H(14A)	0,8000	0,3041	0,0550	0,024
H(14B)	0,7910	0,1444	0,0541	0,024
H(14C)	0,8483	0,2189	0,0216	0,024
H(15A)	1,2028	0,2913	0,0966	0,023
H(15B)	1,1985	0,2905	0,1459	0,023
H(15C)	1,1607	0,4167	0,1188	0,023
H(16A)	1,1045	0,2011	0,2013	0,037

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(16B)	1,0193	0,1045	0,2057	0,037
H(16C)	1,0070	0,2634	0,2080	0,037
H(17A)	0,8451	0,0651	0,1656	0,027
H(17B)	0,7835	0,1614	0,1345	0,027
H(17C)	0,8404	0,2221	0,1752	0,027
H(18A)	1,1701	-0,0076	0,1081	0,026
H(18B)	1,1063	-0,0771	0,1389	0,026
H(18C)	1,1734	0,0421	0,1553	0,026

**Tabelle 11.24:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Nd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Nd(1)	0,00878(15)	0,01015(16)	0,01102(17)	0,00052(7)	0,00036(10)	-0,00021(7)
Nd(2)	0,00919(15)	0,00976(16)	0,01057(17)	0,00012(7)	0,00075(10)	-0,00011(7)
N(1)	0,0174(19)	0,0155(17)	0,018(2)	-0,0004(16)	0,0009(16)	-0,0024(15)
N(2)	0,0108(16)	0,0130(16)	0,0163(19)	0,0006(14)	-0,0010(14)	-0,0020(13)
N(3)	0,0167(18)	0,0134(17)	0,018(2)	-0,0009(15)	0,0019(15)	0,0008(14)
N(4)	0,0134(17)	0,0159(17)	0,017(2)	0,0019(15)	0,0012(15)	0,0019(14)
N(5)	0,0177(19)	0,0202(18)	0,017(2)	0,0005(16)	0,0006(16)	-0,0003(15)
N(6)	0,0178(19)	0,025(2)	0,018(2)	-0,0004(17)	0,0039(16)	-0,0036(16)
N(7)	0,0156(19)	0,0162(18)	0,021(2)	0,0028(15)	0,0032(16)	-0,0007(15)
N(8)	0,0153(18)	0,0171(17)	0,021(2)	0,0009(15)	0,0012(15)	-0,0013(14)
N(9)	0,0193(18)	0,0174(18)	0,016(2)	0,0006(15)	-0,0003(15)	0,0016(15)
N(10)	0,0216(19)	0,0170(18)	0,0138(19)	-0,0004(15)	0,0012(15)	0,0013(15)
N(11)	0,0108(16)	0,0118(16)	0,0134(18)	-0,0006(14)	-0,0002(14)	0,0001(13)
N(12)	0,0127(16)	0,0189(18)	0,0146(19)	-0,0001(15)	0,0018(14)	0,0026(14)
N(13)	0,0146(17)	0,0167(17)	0,022(2)	-0,0011(16)	0,0039(15)	-0,0016(14)
N(14)	0,0139(18)	0,0159(17)	0,019(2)	0,0015(15)	0,0027(15)	0,0003(14)
N(15)	0,0173(19)	0,0155(17)	0,014(2)	-0,0002(15)	0,0014(15)	-0,0005(14)
N(16)	0,019(2)	0,037(2)	0,017(2)	-0,0035(18)	0,0023(17)	0,0029(17)
N(17)	0,0158(18)	0,0219(19)	0,017(2)	-0,0031(16)	0,0029(15)	-0,0018(15)
N(18)	0,0198(18)	0,0138(17)	0,018(2)	-0,0016(15)	-0,0006(15)	0,0028(14)
N(19)	0,020(2)	0,0181(17)	0,015(2)	0,0013(16)	0,0002(16)	0,0033(15)
N(20)	0,0121(18)	0,0123(17)	0,023(2)	-0,0043(15)	0,0006(16)	-0,0009(13)
N(21)	0,0201(19)	0,0189(18)	0,016(2)	0,0031(16)	-0,0056(16)	-0,0013(16)
N(22)	0,0203(19)	0,024(2)	0,021(2)	-0,0003(17)	0,0051(16)	-0,0006(16)
N(23)	0,0115(16)	0,0130(17)	0,023(2)	0,0013(15)	0,0047(15)	0,0023(13)
N(24)	0,0169(19)	0,032(2)	0,018(2)	0,0043(17)	0,0031(16)	0,0075(16)
N(25)	0,0200(19)	0,0219(19)	0,023(2)	0,0026(17)	0,0035(17)	0,0007(16)

Atom	$U_{11}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{22}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{33}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{23}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{13}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{12}$ [Å <sup>2</sup> ]
N(26)	0,0098(16)	0,0125(17)	0,024(2)	0,0032(15)	0,0023(15)	0,0019(13)
N(27)	0,0168(19)	0,029(2)	0,019(2)	0,0037(17)	0,0006(16)	0,0071(16)
N(28)	0,021(2)	0,0167(17)	0,017(2)	-0,0023(16)	0,0005(16)	0,0021(15)
N(29)	0,0138(18)	0,0106(17)	0,019(2)	-0,0027(14)	0,0042(16)	-0,0006(13)
N(30)	0,025(2)	0,0160(18)	0,017(2)	0,0025(16)	-0,0028(16)	-0,0003(16)
N(31)	0,025(2)	0,034(2)	0,026(2)	-0,0026(18)	-0,0021(19)	0,0053(18)
N(32)	0,028(2)	0,0186(18)	0,016(2)	-0,0014(15)	0,0018(17)	-0,0036(16)
N(33)	0,035(2)	0,028(2)	0,029(2)	-0,0021(19)	0,005(2)	0,0111(19)
N(34)	0,034(2)	0,039(3)	0,025(2)	-0,010(2)	-0,003(2)	0,004(2)
N(35)	0,028(2)	0,0174(18)	0,022(2)	-0,0032(16)	0,0116(18)	0,0020(15)
N(36)	0,031(2)	0,033(2)	0,023(2)	0,0046(18)	0,0014(19)	0,0054(19)
N(37)	0,036(3)	0,034(2)	0,034(3)	-0,003(2)	0,008(2)	0,005(2)
N(38)	0,031(2)	0,029(2)	0,022(2)	-0,0074(17)	0,0068(18)	0,0007(18)
N(39)	0,021(2)	0,043(3)	0,020(2)	0,0094(19)	-0,0069(17)	-0,0041(18)
N(40)	0,049(3)	0,055(3)	0,045(4)	0,008(3)	0,001(3)	-0,016(3)

### 11.1.13 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Gd(NH<sub>3</sub>)<sub>9</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4NH<sub>3</sub> (23).

**Tabelle 11.25:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von [Gd(NH<sub>3</sub>)<sub>9</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4NH<sub>3</sub>.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [Å <sup>2</sup> ]
Gd(1)	0,86621(2)	0,97731(2)	0,11230(2)	0,01117(3)
N(1)	0,8517(4)	0,95537(19)	0,26700(16)	0,0230(5)
N(2)	0,8841(3)	1,11968(18)	0,19269(18)	0,0227(5)
N(3)	0,5912(3)	1,03662(15)	0,13957(17)	0,0173(4)
N(4)	0,6845(3)	0,85065(17)	0,13176(17)	0,0195(4)
N(5)	1,0260(3)	0,83899(17)	0,15387(17)	0,0199(4)
N(6)	1,1536(3)	1,01489(17)	0,14202(16)	0,0184(4)
N(7)	1,0219(3)	0,92002(18)	-0,00888(16)	0,0187(4)
N(8)	0,6877(3)	0,95941(19)	-0,01844(17)	0,0228(5)
N(9)	0,9010(3)	1,10279(16)	0,01389(17)	0,0207(4)
N(10)	1,3682(4)	0,88722(17)	0,04324(18)	0,0245(5)
N(11)	1,3444(3)	0,81552(18)	0,03017(17)	0,0233(5)
N(12)	1,3172(6)	0,7442(2)	0,0179(3)	0,0468(11)
N(13)	0,5024(3)	0,9734(2)	0,33062(19)	0,0284(5)
N(14)	0,4127(4)	0,92562(18)	0,30141(16)	0,0227(4)

---

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
N(15)	0,3221(5)	0,8786(3)	0,2726(3)	0,0434(10)
N(16)	1,2113(4)	1,2023(2)	0,08129(19)	0,0289(6)
N(17)	1,2089(3)	1,22938(16)	0,14778(16)	0,0195(4)
N(18)	1,2060(5)	1,2549(3)	0,2146(2)	0,0364(7)
N(19)	1,1067(4)	1,26954(19)	-0,0920(2)	0,0272(6)
N(20)	1,1568(4)	1,0848(2)	0,3341(2)	0,0311(6)
N(21)	0,6026(6)	1,1811(3)	0,2970(3)	0,0483(10)
N(22)	0,4495(5)	1,1168(3)	-0,0626(3)	0,0377(7)
H(1A)	0,852(7)	0,902(3)	0,281(3)	0,027(12)
H(1B)	0,767(7)	0,974(4)	0,288(3)	0,036(14)
H(1C)	0,924(6)	0,982(4)	0,292(3)	0,024(11)
H(2A)	0,964(9)	1,117(5)	0,230(5)	0,06(2)
H(2B)	0,801(8)	1,132(5)	0,224(4)	0,048(18)
H(2C)	0,900(7)	1,160(4)	0,159(4)	0,042(15)
H(3A)	0,590(6)	1,091(3)	0,119(3)	0,028(12)
H(3B)	0,570(5)	1,032(3)	0,185(3)	0,012(9)
H(3C)	0,509(6)	1,005(3)	0,117(3)	0,031(12)
H(4A)	0,694(7)	0,827(4)	0,181(4)	0,038(15)
H(4B)	0,580(7)	0,859(4)	0,125(4)	0,036(14)
H(4C)	0,705(6)	0,811(3)	0,095(3)	0,024(12)
H(5A)	1,043(7)	0,804(4)	0,112(4)	0,044(15)
H(5B)	1,117(7)	0,849(3)	0,176(3)	0,033(13)
H(5C)	0,974(6)	0,806(3)	0,193(3)	0,020(11)
H(6A)	1,218(7)	0,977(4)	0,125(4)	0,043(15)
H(6B)	1,180(5)	1,064(3)	0,126(3)	0,025(11)
H(6C)	1,164(5)	1,017(3)	0,193(3)	0,023(11)
H(7A)	1,015(5)	0,952(3)	-0,051(3)	0,019(10)
H(7B)	1,122(7)	0,919(4)	-0,001(3)	0,031(13)
H(7C)	0,990(7)	0,870(4)	-0,018(4)	0,039(15)
H(8A)	0,735(10)	0,944(6)	-0,060(6)	0,09(3)
H(8B)	0,610(11)	0,926(6)	-0,011(5)	0,08(3)
H(8C)	0,633(8)	1,004(4)	-0,031(3)	0,038(13)
H(9A)	0,907(6)	1,088(3)	-0,042(3)	0,023(12)
H(9B)	0,819(7)	1,132(4)	0,015(4)	0,039(16)
H(9C)	0,988(7)	1,135(4)	0,027(4)	0,045(17)
H(19A)	1,005(8)	1,268(4)	-0,094(4)	0,049(18)
H(19B)	1,147(8)	1,240(4)	-0,135(4)	0,047(16)
H(19C)	1,135(8)	1,250(4)	-0,050(4)	0,040(14)
H(20A)	1,249(8)	1,058(5)	0,333(5)	0,06(2)
H(20B)	1,119(9)	1,083(5)	0,391(5)	0,08(2)

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(20C)	1,179(10)	1,140(6)	0,310(5)	0,08(3)
H(21A)	0,526(12)	1,142(7)	0,304(6)	0,10(4)
H(21B)	0,607(11)	1,237(6)	0,277(6)	0,09(3)
H(21C)	0,624(8)	1,194(4)	0,347(4)	0,043(15)
H(22A)	0,381(8)	1,112(4)	-0,105(4)	0,056(18)
H(22B)	0,380(9)	1,129(4)	-0,021(4)	0,054(18)
H(22C)	0,509(11)	1,172(6)	-0,072(6)	0,09(3)

**Tabelle 11.26:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Gd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 4\text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Gd(1)	0,00963(4)	0,01286(4)	0,01101(4)	0,00004(4)	-0,00004(4)	-0,00040(4)
N(1)	0,0236(12)	0,0310(12)	0,0144(9)	-0,0006(8)	-0,0013(9)	0,0023(10)
N(2)	0,0180(11)	0,0239(11)	0,0263(11)	-0,0065(9)	0,0015(9)	-0,0023(9)
N(3)	0,0134(8)	0,0185(11)	0,0200(9)	0,0006(7)	-0,0011(8)	0,0012(7)
N(4)	0,0179(9)	0,0190(10)	0,0216(11)	0,0033(8)	-0,0032(8)	-0,0030(8)
N(5)	0,0173(10)	0,0213(10)	0,0211(11)	0,0021(9)	0,0010(9)	0,0001(8)
N(6)	0,0131(9)	0,0194(10)	0,0227(10)	-0,0026(8)	-0,0007(7)	-0,0006(8)
N(7)	0,0180(10)	0,0214(11)	0,0166(10)	-0,0001(8)	0,0008(8)	0,0046(8)
N(8)	0,0204(11)	0,0297(13)	0,0182(10)	0,0013(9)	-0,0028(9)	-0,0020(9)
N(9)	0,0218(11)	0,0165(9)	0,0238(11)	0,0013(8)	-0,0008(9)	-0,0009(8)
N(10)	0,0168(9)	0,0244(10)	0,0324(12)	-0,0011(9)	-0,0018(11)	0,0004(10)
N(11)	0,0201(12)	0,0278(12)	0,0221(11)	-0,0034(9)	-0,0054(9)	0,0067(9)
N(12)	0,062(3)	0,0243(14)	0,054(2)	-0,0120(15)	-0,029(2)	0,0106(16)
N(13)	0,0293(12)	0,0305(13)	0,0255(12)	-0,0061(12)	0,0048(10)	-0,0029(12)
N(14)	0,0284(11)	0,0213(10)	0,0185(10)	0,0030(9)	-0,0020(9)	0,0018(10)
N(15)	0,054(2)	0,0324(16)	0,044(2)	0,0054(15)	-0,0249(18)	-0,0103(16)
N(16)	0,0345(15)	0,0319(14)	0,0203(12)	-0,0057(11)	-0,0002(11)	-0,0054(12)
N(17)	0,0195(10)	0,0175(10)	0,0213(11)	-0,0027(8)	0,0011(8)	-0,0035(8)
N(18)	0,0395(17)	0,0405(18)	0,0292(15)	-0,0162(14)	0,0046(13)	-0,0061(14)
N(19)	0,0299(15)	0,0237(11)	0,0280(13)	0,0056(10)	0,0038(11)	-0,0019(10)
N(20)	0,0301(15)	0,0383(15)	0,0248(12)	-0,0064(12)	-0,0076(12)	0,0043(12)
N(21)	0,052(3)	0,052(2)	0,041(2)	-0,0104(18)	0,0219(19)	0,002(2)
N(22)	0,0357(17)	0,0419(19)	0,0354(17)	-0,0042(15)	0,0005(14)	0,0106(15)

### 11.1.14 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (29).

**Tabelle 11.27:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ .

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Yb(1)	0,31114(2)	−1,01251(2)	0,86809(2)	0,01461(6)
N(1)	0,6101(4)	−1,0202(5)	0,9776(4)	0,0200(9)
N(2)	0,1519(6)	−1,1200(3)	0,6677(7)	0,0317(11)
N(3)	0,0790(5)	−0,9330(3)	0,6728(5)	0,0208(7)
N(4)	0,3866(5)	−0,9975(3)	0,6344(5)	0,0252(13)
N(5)	0,3996(6)	−1,1493(3)	0,9990(8)	0,0308(10)
N(6)	0,0772(6)	−1,0439(4)	0,9387(6)	0,0296(9)
N(7)	0,4006(7)	−0,8643(3)	0,8987(7)	0,0300(10)
N(8)	0,3850(6)	−0,9717(4)	1,1518(5)	0,0289(9)
N(9)	−0,2875(8)	−1,0912(4)	0,3393(7)	0,0365(12)
N(10)	−0,2685(6)	−1,0707(3)	0,4723(6)	0,0270(9)
N(11)	−0,2501(7)	−1,0497(4)	0,6042(7)	0,0370(11)
N(12A)	0,068(3)	−0,8701(15)	1,096(3)	0,028(4)
N(12B)	0,094(2)	−0,8485(17)	1,077(3)	0,050(6)
N(13)	0,0129(7)	−0,8036(3)	1,1082(8)	0,0326(11)
N(14A)	−0,0610(16)	−0,7406(8)	1,083(2)	0,024(4)
N(14B)	−0,0529(18)	−0,7550(12)	1,174(4)	0,065(10)
N(15)	0,2858(10)	−1,1322(10)	1,2804(12)	0,098(5)
N(16)	0,3146(7)	−1,1775(5)	1,3884(7)	0,0318(12)
N(17)	0,3401(14)	−1,2237(5)	1,4949(11)	0,050(2)
N(18)	0,0348(7)	−1,0050(9)	0,3238(6)	0,0419(18)
N(19)	0,6504(7)	−1,1915(4)	0,8186(7)	0,0321(10)
N(20)	0,0782(11)	−0,7380(5)	0,7512(12)	0,0491(19)
N(21)	0,7180(10)	−0,8799(6)	0,7846(14)	0,048(2)
N(22)	0,3183(15)	−0,8038(9)	1,5241(15)	0,063(4)
N(23)	−0,2872(10)	−0,8601(5)	1,2754(10)	0,054(2)
H(1A)	0,6507	−1,0275	1,0874	0,030
H(1B)	0,6505	−0,9716	0,9546	0,030
H(1C)	0,6406	−1,0643	0,9315	0,030
H(2A)	0,2171	−1,1449	0,6244	0,048
H(2B)	0,0649	−1,0952	0,5869	0,048
H(2C)	0,1150	−1,1596	0,7181	0,048
H(3A)	0,0844	−0,9333	0,5736	0,031
H(3B)	0,0832	−0,8791	0,7080	0,031

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(3C)	-0,0167	-0,9572	0,6642	0,031
H(4A)	0,4821	-1,0253	0,6552	0,038
H(4B)	0,3997	-0,9420	0,6176	0,038
H(4C)	0,3057	-1,0195	0,5439	0,038
H(5A)	0,4687	-1,1739	0,9600	0,046
H(5B)	0,3104	-1,1829	0,9771	0,046
H(5C)	0,4526	-1,1422	1,1086	0,046
H(6A)	-0,0111	-1,0588	0,8472	0,044
H(6B)	0,0521	-0,9974	0,9834	0,044
H(6C)	0,1041	-1,0869	1,0117	0,044
H(7A)	0,4797	-0,8561	1,0005	0,045
H(7B)	0,3135	-0,8303	0,8833	0,045
H(7C)	0,4418	-0,8519	0,8235	0,045
H(8A)	0,3916	-1,0184	1,2127	0,043
H(8B)	0,3072	-0,9364	1,1577	0,043
H(8C)	0,4838	-0,9450	1,1905	0,043
H(19A)	0,710(19)	-1,244(10)	0,842(18)	0,08(4)
H(19B)	0,541(15)	-1,207(7)	0,733(15)	0,05(3)
H(19C)	0,71(2)	-1,151(9)	0,79(2)	0,06(4)
H(20A)	0,00(2)	-0,749(10)	0,67(2)	0,09(5)
H(20B)	0,143(12)	-0,697(6)	0,749(11)	0,03(2)
H(20C)	0,060(19)	-0,742(9)	0,85(2)	0,07(4)
H(21A)	0,810(16)	-0,866(9)	0,839(16)	0,06(4)
H(21B)	0,667(17)	-0,842(8)	0,728(17)	0,06(3)
H(21C)	0,747(16)	-0,931(9)	0,733(16)	0,07(4)
H(23A)	-0,226(17)	-0,913(10)	1,348(15)	0,07(4)
H(23B)	-0,24(2)	-0,804(10)	1,249(18)	0,08(4)
H(23C)	-0,316(16)	-0,823(8)	1,335(16)	0,06(3)

**Tabelle 11.28:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Yb(1)	0,01415(7)	0,01467(8)	0,01508(7)	0,00170(13)	0,00598(5)	0,00100(13)
N(1)	0,0166(12)	0,023(3)	0,0186(12)	-0,0009(16)	0,0050(10)	0,0001(16)
N(2)	0,0216(19)	0,0187(19)	0,043(3)	-0,0086(17)	0,0006(19)	-0,0014(15)
N(3)	0,0170(16)	0,0224(18)	0,0204(16)	0,0049(13)	0,0048(13)	0,0043(14)
N(4)	0,0185(14)	0,041(4)	0,0176(13)	-0,0016(15)	0,0089(12)	0,0005(15)
N(5)	0,024(2)	0,021(2)	0,047(3)	0,0163(19)	0,014(2)	0,0058(15)
N(6)	0,0180(17)	0,048(3)	0,0242(18)	0,0120(17)	0,0098(15)	0,0025(16)

Atom	$U_{11}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{22}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{33}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{23}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{13}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{12}$ [Å <sup>2</sup> ]
N(7)	0,033(2)	0,0149(17)	0,031(2)	-0,0021(15)	0,0013(19)	-0,0012(15)
N(8)	0,0226(19)	0,049(3)	0,0157(16)	-0,0008(16)	0,0085(14)	0,0110(18)
N(9)	0,030(2)	0,053(3)	0,027(2)	0,010(2)	0,0112(19)	0,007(2)
N(10)	0,0169(16)	0,033(2)	0,029(2)	0,0094(17)	0,0068(15)	-0,0002(15)
N(11)	0,029(2)	0,049(3)	0,029(2)	0,002(2)	0,0076(19)	-0,003(2)
N(12A)	0,027(9)	0,024(8)	0,033(7)	0,007(6)	0,014(6)	0,007(6)
N(12B)	0,028(6)	0,051(12)	0,063(12)	-0,028(9)	0,012(6)	0,002(7)
N(13)	0,027(2)	0,021(2)	0,055(3)	0,0071(19)	0,022(2)	0,0055(16)
N(14A)	0,023(5)	0,022(5)	0,029(8)	-0,001(4)	0,014(5)	0,007(4)
N(14B)	0,034(6)	0,048(9)	0,11(2)	-0,039(13)	0,022(8)	0,005(5)
N(15)	0,034(3)	0,194(13)	0,064(5)	0,091(8)	0,019(3)	0,009(5)
N(16)	0,028(2)	0,049(3)	0,0214(18)	0,003(2)	0,0125(17)	0,015(2)
N(17)	0,063(6)	0,034(3)	0,035(4)	0,004(3)	0,002(4)	0,003(3)
N(18)	0,036(2)	0,066(5)	0,0219(17)	-0,013(4)	0,0097(16)	-0,021(4)
N(19)	0,031(2)	0,036(3)	0,031(2)	-0,0042(19)	0,015(2)	0,007(2)
N(20)	0,046(4)	0,027(3)	0,062(5)	0,011(3)	0,008(3)	0,005(3)
N(21)	0,028(3)	0,045(4)	0,073(6)	0,021(4)	0,023(3)	0,001(2)
N(22)	0,060(5)	0,087(7)	0,066(6)	0,051(6)	0,049(5)	0,030(5)
N(23)	0,054(4)	0,033(3)	0,048(4)	-0,015(3)	-0,009(3)	0,006(3)

### 11.1.15 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [La( $\mu$ -NH<sub>2</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (31).

**Tabelle 11.29:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von [La( $\mu$ -NH<sub>2</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [Å <sup>2</sup> ]
La(1)	0	0,76466(2)	0,75305(7)	0,00838(8)
N(1)	0	0,9572(4)	0,8958(7)	0,0141(9)
N(2)	0	0,7175(4)	0,4341(6)	0,0138(9)
N(3)	0	0,6035(4)	0,9682(6)	0,0147(9)
N(4)	-0,5	0,8578(4)	0,6327(6)	0,0114(9)
N(5)	-0,5	0,7814(4)	0,9792(6)	0,0137(9)
N(6)	-0,5	0,8311(4)	1,1003(6)	0,0114(9)
N(7)	-0,5	0,8801(4)	1,2184(6)	0,0189(14)
N(8)	-0,5	0,6267(4)	0,6861(6)	0,0108(8)
N(9)	-0,5	0,5378(4)	0,7252(7)	0,0135(15)
N(10)	-0,5	0,4503(4)	0,7629(19)	0,0191(12)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(1A)	0	0,9511	0,9987	0,021
H(1B)	-0,1738	0,9918	0,8670	0,021
H(2A)	0	0,7758	0,3792	0,021
H(2B)	-0,1776	0,6819	0,4125	0,021
H(3A)	0	0,5445	0,9135	0,022
H(3B)	-0,1806	0,6085	1,0285	0,022
H(4A)	-0,5	0,9264	0,6603	0,014
H(4B)	-0,5	0,8525	0,5235	0,014

**Tabelle 11.30:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
La(1)	0,00782(12)	0,00927(12)	0,00806(12)	-0,0001(3)	0	0
N(1)	0,015(2)	0,013(2)	0,014(2)	-0,0015(17)	0	0
N(2)	0,012(2)	0,014(2)	0,015(2)	-0,0017(17)	0	0
N(3)	0,013(2)	0,017(2)	0,014(2)	0,0009(17)	0	0
N(4)	0,013(2)	0,012(2)	0,009(2)	-0,0016(16)	0	0
N(5)	0,013(2)	0,016(2)	0,012(2)	-0,0018(17)	0	0
N(6)	0,011(2)	0,012(2)	0,010(2)	0,0015(16)	0	0
N(7)	0,027(3)	0,018(2)	0,012(4)	-0,0031(15)	0	0
N(8)	0,008(2)	0,010(2)	0,015(2)	-0,0022(16)	0	0
N(9)	0,0119(19)	0,018(2)	0,011(5)	-0,0041(16)	0	0
N(10)	0,019(2)	0,0167(19)	0,021(4)	0,003(4)	0	0

### 11.1.16 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ce}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ (32).

**Tabelle 11.31:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Ce}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ .

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Ce(1)	0	0,76506(2)	0,75315(7)	0,01119(12)
N(1)	0	0,9567(6)	0,8956(8)	0,0170(11)
N(2)	0	0,7184(6)	0,4368(8)	0,0161(11)
N(3)	0	0,6051(6)	0,9664(8)	0,0155(11)
N(4)	-0,5	0,8563(5)	0,6356(7)	0,0124(10)

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
N(5)	-0,5	0,7813(6)	0,9778(8)	0,0163(12)
N(6)	-0,5	0,8310(6)	1,0995(7)	0,0140(10)
N(7)	-0,5	0,8799(6)	1,2191(8)	0,0221(15)
N(8)	-0,5	0,6289(6)	0,6869(7)	0,0161(11)
N(9)	-0,5	0,5378(5)	0,7250(6)	0,0144(13)
N(10)	-0,5	0,4505(5)	0,761(2)	0,0205(12)
H(1A)	0	0,9511	0,9987	0,025
H(1B)	-0,1738	0,9918	0,8670	0,025
H(2A)	0	0,7758	0,3792	0,024
H(2B)	-0,1776	0,6819	0,4125	0,024
H(3A)	0	0,5445	0,9135	0,023
H(3B)	-0,1806	0,6085	1,0285	0,023
H(4A)	-0,5000	0,8512	0,5259	0,015
H(4B)	-0,5000	0,9251	0,6633	0,015

**Tabelle 11.32:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  
 $[\text{Ce}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Ce(1)	0,01021(16)	0,01315(17)	0,01019(14)	-0,0002(3)	0	0
N(1)	0,014(3)	0,021(3)	0,016(2)	-0,002(2)	0	0
N(2)	0,017(3)	0,014(3)	0,016(2)	0,000(2)	0	0
N(3)	0,013(3)	0,017(3)	0,016(2)	0,0015(19)	0	0
N(4)	0,014(3)	0,010(2)	0,013(2)	-0,0002(17)	0	0
N(5)	0,017(3)	0,016(3)	0,016(2)	-0,001(2)	0	0
N(6)	0,013(3)	0,015(3)	0,014(2)	0,0006(18)	0	0
N(7)	0,029(4)	0,021(3)	0,015(3)	-0,0039(18)	0	0
N(8)	0,017(3)	0,016(3)	0,015(3)	0,001(2)	0	0
N(9)	0,014(2)	0,017(2)	0,012(4)	-0,0001(15)	0	0
N(10)	0,021(2)	0,019(2)	0,021(3)	0,003(5)	0	0

### 11.1.17 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Pr}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$ (33).

**Tabelle 11.33:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Pr}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$ .

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Pr(1)	0,70576(3)	0,16362(2)	0,45840(2)	0,02970(11)
Pr(2)	0,61082(3)	0,11841(2)	0,30766(2)	0,02623(10)
N(1)	0,7762(4)	0,1509(3)	0,3522(2)	0,0288(11)
N(2)	0,6334(4)	0,0416(3)	0,4016(2)	0,0326(12)
N(3)	0,5563(4)	0,2000(3)	0,3966(2)	0,0318(12)
N(4)	0,5917(5)	0,1098(3)	0,1866(2)	0,0353(13)
N(5)	0,6487(5)	0,2716(3)	0,2675(2)	0,0355(13)
N(6)	0,7257(4)	-0,0067(3)	0,2672(2)	0,0312(12)
N(7)	0,4870(4)	-0,0067(3)	0,2914(2)	0,0331(12)
N(8)	0,4229(5)	0,1709(4)	0,2808(3)	0,0382(13)
N(9)	0,5616(5)	0,0983(3)	0,5281(2)	0,0354(13)
N(10)	0,8248(5)	0,0359(4)	0,4806(3)	0,0467(16)
N(11)	0,8887(5)	0,2214(4)	0,4814(3)	0,0409(14)
N(12)	0,7383(5)	0,3201(3)	0,4150(3)	0,0379(13)
N(13)	0,6391(5)	0,2899(4)	0,5278(3)	0,0450(15)
N(14)	0,6135(5)	-0,1737(4)	0,3004(3)	0,0417(14)
N(15)	0,5448(4)	-0,1941(3)	0,3299(2)	0,0315(12)
N(16)	0,4748(5)	-0,2151(3)	0,3594(3)	0,0381(13)
N(17)	0,7017(5)	-0,0440(4)	0,6305(3)	0,0480(16)
N(18)	0,6784(4)	-0,0726(4)	0,5843(3)	0,0359(13)
N(19)	0,6556(5)	-0,0996(4)	0,5371(3)	0,0399(13)
N(20)	0,4915(6)	0,4000(5)	0,4258(4)	0,065(2)
N(21)	0,5305(5)	0,4329(4)	0,3847(3)	0,0435(15)
N(22)	0,5711(5)	0,4659(5)	0,3459(3)	0,0557(18)
N(23)	0,7571(6)	0,1461(5)	0,5831(3)	0,0523(17)
H(1A)	0,8025	0,1982	0,3380	0,035
H(1B)	0,8212	0,1098	0,3483	0,035
H(2A)	0,6776	-0,0001	0,3979	0,039
H(2B)	0,5748	0,0236	0,4175	0,039
H(3A)	0,4980	0,1820	0,4130	0,038
H(3B)	0,5524	0,2541	0,3886	0,038
H(4A)	0,5786	0,1602	0,1716	0,053
H(4B)	0,5405	0,0757	0,1771	0,053
H(4C)	0,6495	0,0907	0,1702	0,053

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(5A)	0,7157	0,2811	0,2687	0,053
H(5B)	0,6168	0,3081	0,2916	0,053
H(5C)	0,6264	0,2769	0,2290	0,053
H(6A)	0,7430	0,0024	0,2280	0,047
H(6B)	0,6905	-0,0539	0,2698	0,047
H(6C)	0,7819	-0,0105	0,2901	0,047
H(7A)	0,5171	-0,0532	0,3040	0,050
H(7B)	0,4715	-0,0110	0,2515	0,050
H(7C)	0,4301	0,0015	0,3130	0,050
H(8A)	0,3803	0,1562	0,3108	0,057
H(8B)	0,4026	0,1481	0,2454	0,057
H(8C)	0,4231	0,2259	0,2771	0,057
H(9A)	0,5025	0,0989	0,5078	0,053
H(9B)	0,5555	0,1277	0,5627	0,053
H(9C)	0,5781	0,0462	0,5374	0,053
H(10A)	0,7870	-0,0070	0,4927	0,070
H(10B)	0,8691	0,0490	0,5103	0,070
H(10C)	0,8588	0,0225	0,4465	0,070
H(11A)	0,9220	0,2293	0,4461	0,061
H(11B)	0,9228	0,1852	0,5046	0,061
H(11C)	0,8836	0,2695	0,5015	0,061
H(12A)	0,7792	0,3180	0,3823	0,057
H(12B)	0,7674	0,3507	0,4443	0,057
H(12C)	0,6788	0,3428	0,4043	0,057
H(13A)	0,5958	0,3208	0,5060	0,068
H(13B)	0,6920	0,3208	0,5396	0,068
H(13C)	0,6073	0,2700	0,5610	0,068
H(23A)	0,7414	0,1925	0,6032	0,078
H(23B)	0,8239	0,1364	0,5865	0,078
H(23C)	0,7224	0,1038	0,5992	0,078

**Tabelle 11.34:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $\text{Pr}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}(\text{N}_3)_3$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Pr(1)	0,0336(2)	0,03137(18)	0,02415(17)	0,00163(13)	-0,00140(14)	-0,00445(15)
Pr(2)	0,02827(18)	0,02661(17)	0,02382(16)	0,00041(13)	-0,00059(13)	0,00046(14)
N(1)	0,029(3)	0,025(2)	0,032(3)	0,004(2)	0,003(2)	-0,003(2)
N(2)	0,037(3)	0,034(3)	0,027(3)	0,002(2)	-0,002(2)	-0,007(2)
N(3)	0,032(3)	0,034(3)	0,029(3)	0,000(2)	0,003(2)	-0,003(2)
N(4)	0,043(4)	0,034(3)	0,029(3)	0,000(2)	-0,001(2)	0,003(3)

Atom	$U_{11}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{22}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{33}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{23}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{13}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{12}$ [Å <sup>2</sup> ]
N(5)	0,040(3)	0,033(3)	0,033(3)	0,002(2)	-0,005(2)	-0,001(3)
N(6)	0,029(3)	0,032(3)	0,032(3)	0,005(2)	0,000(2)	0,001(2)
N(7)	0,034(3)	0,032(3)	0,033(3)	0,005(2)	0,001(2)	-0,002(2)
N(8)	0,037(3)	0,042(3)	0,035(3)	0,009(2)	-0,004(3)	0,004(3)
N(9)	0,047(4)	0,035(3)	0,024(3)	0,001(2)	0,003(2)	-0,003(3)
N(10)	0,042(4)	0,039(3)	0,060(4)	-0,002(3)	-0,004(3)	-0,001(3)
N(11)	0,044(4)	0,043(3)	0,036(3)	0,004(3)	-0,003(3)	-0,005(3)
N(12)	0,038(3)	0,035(3)	0,040(3)	-0,006(2)	0,001(3)	0,006(3)
N(13)	0,042(4)	0,051(4)	0,043(3)	-0,001(3)	0,002(3)	-0,010(3)
N(14)	0,040(4)	0,034(3)	0,051(4)	0,003(3)	0,005(3)	0,002(3)
N(15)	0,039(4)	0,027(3)	0,028(3)	0,000(2)	-0,004(3)	0,002(2)
N(16)	0,043(4)	0,040(3)	0,031(3)	-0,002(2)	-0,001(3)	-0,005(3)
N(17)	0,041(4)	0,067(4)	0,036(3)	-0,007(3)	-0,001(3)	0,003(3)
N(18)	0,030(3)	0,041(3)	0,036(3)	0,001(3)	0,003(2)	0,004(2)
N(19)	0,043(4)	0,042(3)	0,034(3)	-0,005(3)	-0,002(3)	-0,002(3)
N(20)	0,065(5)	0,062(5)	0,068(5)	0,023(4)	0,012(4)	0,007(4)
N(21)	0,042(4)	0,042(3)	0,047(4)	0,009(3)	0,005(3)	0,007(3)
N(22)	0,038(4)	0,086(5)	0,043(4)	0,015(4)	0,000(3)	-0,006(4)
N(23)	0,043(4)	0,067(5)	0,047(4)	0,002(3)	0,001(3)	0,002(3)

### 11.1.18 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Nd<sub>2</sub>(μ-NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>11</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (34).

**Tabelle 11.35:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von [Nd<sub>2</sub>(μ-NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>11</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [Å <sup>2</sup> ]
Nd(1)	0,70332(4)	0,16500(3)	0,45834(2)	0,01553(14)
Nd(2)	0,60994(4)	0,11916(3)	0,30809(2)	0,01466(13)
N(1)	0,7747(5)	0,1523(5)	0,3524(4)	0,0173(16)
N(2)	0,6313(6)	0,0430(5)	0,4018(4)	0,0206(17)
N(3)	0,5547(6)	0,2001(5)	0,3966(3)	0,0180(16)
N(4)	0,5946(7)	0,1117(5)	0,1872(4)	0,0234(18)
N(5)	0,6454(6)	0,2722(5)	0,2681(4)	0,0210(17)
N(6)	0,7265(6)	-0,0041(5)	0,2684(4)	0,0220(18)
N(7)	0,4888(6)	-0,0056(5)	0,2905(4)	0,0219(18)
N(8)	0,4227(6)	0,1701(5)	0,2800(4)	0,0239(18)
N(9)	0,5605(6)	0,0991(5)	0,5278(4)	0,0219(17)

---

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
N(10)	0,8216(6)	0,0383(5)	0,4803(5)	0,030(2)
N(11)	0,8847(6)	0,2221(5)	0,4817(4)	0,0242(18)
N(12)	0,7343(6)	0,3205(5)	0,4152(4)	0,0235(18)
N(13)	0,6370(7)	0,2892(5)	0,5282(4)	0,028(2)
N(14)	0,6156(7)	-0,1728(5)	0,3000(4)	0,028(2)
N(15)	0,5472(6)	-0,1938(5)	0,3293(4)	0,0222(18)
N(16)	0,4772(7)	-0,2146(5)	0,3583(4)	0,0243(18)
N(17)	0,7006(7)	-0,0442(6)	0,6319(4)	0,031(2)
N(18)	0,6795(6)	-0,0717(5)	0,5843(4)	0,0193(17)
N(19)	0,6583(7)	-0,0981(5)	0,5366(4)	0,0247(18)
N(20)	0,4901(7)	0,3984(6)	0,4256(5)	0,035(2)
N(21)	0,5288(6)	0,4349(5)	0,3866(4)	0,0255(19)
N(22)	0,5705(7)	0,4709(7)	0,3480(4)	0,039(3)
N(23)	0,7537(7)	0,1461(6)	0,5830(4)	0,033(2)
H(1A)	0,8008	0,1996	0,3382	0,021
H(1B)	0,8200	0,1112	0,3488	0,021
H(2A)	0,6756	0,0012	0,3983	0,025
H(2B)	0,5723	0,0251	0,4176	0,025
H(3A)	0,5502	0,2542	0,3885	0,022
H(3B)	0,4962	0,1818	0,4130	0,022
H(4A)	0,5690	0,1592	0,1729	0,035
H(4B)	0,5533	0,0700	0,1767	0,035
H(4C)	0,6565	0,1033	0,1708	0,035
H(5A)	0,7118	0,2838	0,2721	0,031
H(5B)	0,6088	0,3080	0,2904	0,031
H(5C)	0,6275	0,2761	0,2285	0,031
H(6A)	0,7434	0,0047	0,2290	0,033
H(6B)	0,6922	-0,0517	0,2715	0,033
H(6C)	0,7832	-0,0067	0,2912	0,033
H(7A)	0,5218	-0,0526	0,2994	0,033
H(7B)	0,4687	-0,0066	0,2511	0,033
H(7C)	0,4342	-0,0008	0,3150	0,033
H(8A)	0,3797	0,1556	0,3101	0,036
H(8B)	0,4030	0,1467	0,2446	0,036
H(8C)	0,4226	0,2251	0,2758	0,036
H(9A)	0,5001	0,1035	0,5088	0,033
H(9B)	0,5580	0,1256	0,5639	0,033
H(9C)	0,5747	0,0457	0,5342	0,033
H(10A)	0,7842	-0,0033	0,4954	0,045
H(10B)	0,8694	0,0526	0,5078	0,045

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(10C)	0,8516	0,0222	0,4453	0,045
H(11A)	0,9186	0,2294	0,4464	0,036
H(11B)	0,9185	0,1860	0,5054	0,036
H(11C)	0,8794	0,2704	0,5015	0,036
H(12A)	0,7725	0,3183	0,3811	0,035
H(12B)	0,7665	0,3505	0,4438	0,035
H(12C)	0,6741	0,3438	0,4064	0,035
H(23A)	0,7305	0,1895	0,6043	0,050
H(23B)	0,8215	0,1430	0,5869	0,050
H(23C)	0,7252	0,0998	0,5975	0,050

**Tabelle 11.36:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Nd}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Nd(1)	0,0149(2)	0,0174(2)	0,0143(3)	0,00078(19)	-0,00068(19)	-0,00211(19)
Nd(2)	0,0131(2)	0,0162(2)	0,0147(3)	0,00046(18)	-0,00089(18)	-0,00064(18)
N(1)	0,014(4)	0,016(4)	0,022(4)	0,002(3)	0,002(3)	-0,001(3)
N(2)	0,021(4)	0,018(4)	0,022(4)	0,002(3)	-0,005(3)	-0,005(3)
N(3)	0,014(4)	0,023(4)	0,017(4)	-0,001(3)	0,002(3)	0,000(3)
N(4)	0,032(5)	0,022(4)	0,016(4)	0,002(3)	0,000(4)	0,008(4)
N(5)	0,020(4)	0,022(4)	0,022(4)	0,001(3)	-0,006(3)	0,000(3)
N(6)	0,016(4)	0,024(4)	0,026(5)	0,001(3)	-0,001(3)	-0,001(3)
N(7)	0,014(4)	0,018(4)	0,033(5)	-0,001(3)	-0,003(4)	0,000(3)
N(8)	0,021(4)	0,022(4)	0,029(5)	0,003(4)	-0,007(4)	0,002(3)
N(9)	0,024(4)	0,019(4)	0,022(4)	-0,002(3)	0,000(4)	0,000(3)
N(10)	0,021(4)	0,024(4)	0,044(6)	0,004(4)	-0,002(4)	0,002(4)
N(11)	0,016(4)	0,031(5)	0,026(5)	0,002(4)	-0,005(3)	-0,003(3)
N(12)	0,024(4)	0,025(4)	0,022(4)	0,006(3)	-0,007(4)	0,000(3)
N(13)	0,026(5)	0,029(5)	0,030(5)	0,009(4)	-0,001(4)	-0,006(4)
N(14)	0,024(5)	0,026(4)	0,034(5)	0,001(4)	0,004(4)	0,000(4)
N(15)	0,026(5)	0,016(4)	0,024(5)	0,001(3)	-0,006(4)	0,004(3)
N(16)	0,029(5)	0,026(4)	0,017(4)	-0,001(3)	0,003(4)	-0,001(4)
N(17)	0,028(5)	0,045(6)	0,020(5)	-0,007(4)	0,001(4)	0,001(4)
N(18)	0,010(4)	0,022(4)	0,025(5)	0,009(4)	0,001(3)	0,002(3)
N(19)	0,029(5)	0,031(5)	0,014(4)	-0,001(4)	-0,005(4)	-0,001(4)
N(20)	0,034(5)	0,035(5)	0,035(6)	0,014(4)	0,002(4)	0,001(4)
N(21)	0,021(4)	0,027(4)	0,029(5)	0,004(4)	-0,001(4)	0,008(4)
N(22)	0,020(4)	0,072(7)	0,026(5)	0,016(5)	-0,002(4)	0,000(5)
N(23)	0,028(5)	0,040(5)	0,032(5)	0,003(4)	0,006(4)	0,003(4)

### 11.1.19 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Sm}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3\cdot\text{NH}_3$ (35).

**Tabelle 11.37:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Sm}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3\cdot\text{NH}_3$ .

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Sm(1)	0,71209(3)	0,16619(2)	0,45535(2)	0,02227(15)
Sm(2)	0,60894(3)	0,13127(2)	0,30954(2)	0,01933(14)
N(1)	0,7770(5)	0,1661(4)	0,3509(3)	0,0246(15)
N(2)	0,6401(6)	0,0505(4)	0,3995(3)	0,0283(16)
N(3)	0,5561(6)	0,2033(4)	0,4020(3)	0,0278(15)
N(4)	0,5978(6)	0,1317(5)	0,1900(3)	0,0327(18)
N(5)	0,6328(6)	0,2836(4)	0,2767(3)	0,0318(17)
N(6)	0,7299(5)	0,0160(4)	0,2701(3)	0,0266(15)
N(7)	0,4916(5)	0,0077(4)	0,2889(4)	0,0290(16)
N(8)	0,4186(6)	0,1811(5)	0,2843(4)	0,0319(17)
N(9)	0,5778(6)	0,0985(4)	0,5293(3)	0,0272(15)
N(10)	0,8174(6)	0,0441(5)	0,4975(4)	0,043(2)
N(11)	0,9069(7)	0,2094(6)	0,4746(4)	0,045(2)
N(12)	0,7307(6)	0,3210(4)	0,4311(3)	0,0297(16)
N(13)	0,7111(7)	0,2440(5)	0,5581(3)	0,044(2)
N(14)	0,6329(7)	-0,1548(5)	0,3008(4)	0,0370(19)
N(15)	0,5596(6)	-0,1778(4)	0,3284(3)	0,0254(16)
N(16)	0,4888(6)	-0,2008(5)	0,3549(4)	0,0346(18)
N(17)	0,7017(6)	-0,0510(6)	0,6324(4)	0,041(2)
N(18)	0,6729(5)	-0,0746(4)	0,5853(3)	0,0274(16)
N(19)	0,6442(6)	-0,0974(5)	0,5380(3)	0,0349(18)
N(20)	0,5130(9)	0,4063(8)	0,4183(6)	0,082(4)
N(21)	0,5410(6)	0,4553(5)	0,3849(4)	0,0345(18)
N(22)	0,5676(7)	0,5029(7)	0,3521(5)	0,061(3)
N(23)	0,8074(11)	0,1333(7)	0,6543(6)	0,061(3)
H(1A)	0,7998	0,2147	0,3385	0,030
H(1B)	0,8258	0,1283	0,3441	0,030
H(2A)	0,6867	0,0108	0,3934	0,034
H(2B)	0,5813	0,0308	0,4162	0,034
H(3A)	0,5500	0,2568	0,3963	0,033
H(3B)	0,4980	0,1833	0,4191	0,033
H(4A)	0,5740	0,1798	0,1772	0,049
H(4B)	0,5540	0,0927	0,1776	0,049
H(4C)	0,6615	0,1229	0,1742	0,049

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(5A)	0,7002	0,2977	0,2806	0,048
H(5B)	0,5934	0,3152	0,3007	0,048
H(5C)	0,6129	0,2897	0,2376	0,048
H(6A)	0,7482	0,0260	0,2312	0,040
H(6B)	0,6957	-0,0312	0,2720	0,040
H(6C)	0,7875	0,0135	0,2934	0,040
H(7A)	0,5261	-0,0376	0,2990	0,043
H(7B)	0,4747	0,0061	0,2491	0,043
H(7C)	0,4332	0,0114	0,3114	0,043
H(8B)	0,4064	0,1752	0,2441	0,048
H(8C)	0,4123	0,2333	0,2945	0,048
H(9A)	0,5132	0,1037	0,5140	0,041
H(9B)	0,5809	0,1227	0,5660	0,041
H(9C)	0,5932	0,0460	0,5334	0,041
H(10A)	0,7730	0,0063	0,5113	0,064
H(10B)	0,8587	0,0606	0,5282	0,064
H(10C)	0,8568	0,0232	0,4675	0,064
H(11A)	0,9378	0,2202	0,4387	0,068
H(11B)	0,9410	0,1691	0,4934	0,068
H(11C)	0,9082	0,2536	0,4983	0,068
H(12A)	0,7623	0,3273	0,3947	0,044
H(12B)	0,7690	0,3447	0,4603	0,044
H(12C)	0,6671	0,3437	0,4298	0,044
H(13A)	0,7446	0,2911	0,5535	0,066
H(13B)	0,7434	0,2144	0,5869	0,066
H(13C)	0,6449	0,2533	0,5696	0,066
H(23A)	0,802(11)	0,136(8)	0,698(7)	0,07(4)
H(23B)	0,880(12)	0,108(10)	0,638(7)	0,09(5)
H(23C)	0,786(11)	0,089(9)	0,652(6)	0,06(5)

**Tabelle 11.38:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Sm}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3\cdot\text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Sm(1)	0,0277(2)	0,0202(2)	0,0189(2)	0,00111(16)	-0,00115(16)	-0,00543(16)
Sm(2)	0,0216(2)	0,0164(2)	0,0200(2)	0,00040(15)	-0,00106(15)	-0,00166(15)
N(1)	0,024(4)	0,019(3)	0,031(4)	0,002(3)	0,000(3)	-0,006(3)
N(2)	0,035(4)	0,023(4)	0,027(4)	0,002(3)	0,001(3)	-0,007(3)
N(3)	0,032(4)	0,025(4)	0,026(4)	-0,002(3)	0,002(3)	-0,001(3)

Atom	$U_{11}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{22}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{33}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{23}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{13}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{12}$ [Å <sup>2</sup> ]
N(4)	0,045(5)	0,031(4)	0,022(4)	-0,001(3)	-0,001(3)	0,006(4)
N(5)	0,037(4)	0,026(4)	0,032(4)	0,008(3)	-0,008(3)	-0,009(3)
N(6)	0,026(4)	0,020(4)	0,033(4)	0,003(3)	0,001(3)	-0,001(3)
N(7)	0,025(4)	0,020(4)	0,042(4)	0,000(3)	-0,003(3)	0,001(3)
N(8)	0,034(4)	0,030(4)	0,032(4)	-0,001(3)	-0,002(3)	0,001(3)
N(9)	0,032(4)	0,022(4)	0,028(4)	0,000(3)	0,003(3)	0,002(3)
N(10)	0,030(4)	0,029(4)	0,068(6)	-0,002(4)	0,001(4)	0,000(4)
N(11)	0,045(5)	0,049(6)	0,042(5)	0,014(4)	-0,011(4)	-0,012(4)
N(12)	0,038(4)	0,027(4)	0,024(4)	0,003(3)	-0,002(3)	-0,007(3)
N(13)	0,066(6)	0,039(5)	0,028(4)	-0,004(4)	0,007(4)	-0,025(4)
N(14)	0,045(5)	0,022(4)	0,044(5)	0,007(3)	0,005(4)	0,004(4)
N(15)	0,031(4)	0,015(3)	0,030(4)	-0,002(3)	-0,005(3)	0,003(3)
N(16)	0,037(4)	0,029(4)	0,038(4)	-0,006(3)	0,003(4)	-0,009(4)
N(17)	0,042(5)	0,051(5)	0,029(4)	0,000(4)	-0,004(4)	0,003(4)
N(18)	0,022(4)	0,024(4)	0,036(5)	0,008(3)	0,003(3)	0,006(3)
N(19)	0,038(4)	0,038(5)	0,028(4)	-0,006(3)	-0,001(3)	0,000(4)
N(20)	0,054(7)	0,077(8)	0,117(10)	0,066(8)	0,021(7)	0,016(6)
N(21)	0,029(4)	0,036(4)	0,039(4)	0,006(4)	0,002(3)	0,004(3)
N(22)	0,034(5)	0,087(8)	0,064(6)	0,040(6)	0,003(4)	-0,006(5)
N(23)	0,088(9)	0,043(6)	0,051(7)	0,014(5)	0,005(6)	-0,003(6)

### 11.1.20 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Gd<sub>2</sub>(μ-NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub> (37).

**Tabelle 11.39:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von [Gd<sub>2</sub>(μ-NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub>.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [Å <sup>2</sup> ]
Gd(1)	0,70521(2)	0,16885(2)	0,45470(2)	0,01885(5)
Gd(2)	0,60733(2)	0,13243(2)	0,30916(2)	0,01783(5)
N(1)	0,7731(2)	0,16813(18)	0,35142(13)	0,0204(6)
N(2)	0,6354(2)	0,05216(19)	0,39896(14)	0,0234(6)
N(3)	0,5501(2)	0,20299(19)	0,40124(13)	0,0219(6)
N(4)	0,6002(2)	0,1349(2)	0,19080(14)	0,0260(6)
N(5)	0,6299(2)	0,28328(19)	0,27759(15)	0,0259(7)
N(6)	0,7296(2)	0,01918(19)	0,27064(14)	0,0233(6)
N(7)	0,4927(2)	0,00981(19)	0,28649(15)	0,0250(6)
N(8)	0,4205(2)	0,18182(19)	0,28230(15)	0,0252(6)

---

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
N(9)	0,5766(2)	0,09882(19)	0,52955(14)	0,0232(6)
N(10)	0,8132(3)	0,0490(2)	0,49237(16)	0,0292(7)
N(11)	0,8958(3)	0,2159(2)	0,47679(17)	0,0334(8)
N(12)	0,7223(3)	0,32175(19)	0,42963(15)	0,0253(6)
N(13)	0,6993(3)	0,2462(2)	0,55667(15)	0,0323(7)
N(14)	0,6375(3)	-0,1519(2)	0,30026(16)	0,0299(7)
N(15)	0,5654(2)	-0,17590(18)	0,32733(14)	0,0224(6)
N(16)	0,4937(3)	-0,2000(2)	0,35452(15)	0,0295(7)
N(17)	0,6995(3)	-0,0540(2)	0,63292(15)	0,0317(7)
N(18)	0,6742(2)	-0,07481(18)	0,58388(14)	0,0218(6)
N(19)	0,6487(2)	-0,0947(2)	0,53468(14)	0,0260(7)
N(20)	0,5019(3)	0,4046(2)	0,4156(2)	0,0432(9)
N(21)	0,5346(2)	0,4565(2)	0,38552(15)	0,0268(7)
N(22)	0,5676(3)	0,5078(2)	0,35518(17)	0,0376(8)
N(23)	0,7934(4)	0,1346(3)	0,6534(2)	0,0409(9)
H(1A)	0,7962	0,2174	0,3388	0,024
H(1B)	0,8230	0,1299	0,3452	0,024
H(2A)	0,6830	0,0120	0,3934	0,028
H(2B)	0,5753	0,0323	0,4155	0,028
H(3A)	0,5421	0,2571	0,3956	0,026
H(3B)	0,4915	0,1813	0,4183	0,026
H(4A)	0,5836	0,1856	0,1778	0,039
H(4B)	0,5508	0,0996	0,1775	0,039
H(4C)	0,6636	0,1206	0,1754	0,039
H(5A)	0,6984	0,2973	0,2804	0,039
H(5B)	0,5914	0,3150	0,3031	0,039
H(5C)	0,6076	0,2901	0,2382	0,039
H(6A)	0,7456	0,0279	0,2305	0,035
H(6B)	0,6970	-0,0294	0,2746	0,035
H(6C)	0,7893	0,0191	0,2933	0,035
H(7A)	0,5282	-0,0361	0,2962	0,038
H(7B)	0,4759	0,0092	0,2459	0,038
H(7C)	0,4333	0,0126	0,3093	0,038
H(8A)	0,3744	0,1621	0,3103	0,038
H(8B)	0,4027	0,1639	0,2442	0,038
H(8C)	0,4188	0,2367	0,2829	0,038
H(9A)	0,5108	0,1011	0,5138	0,035
H(9B)	0,5781	0,1245	0,5665	0,035
H(9C)	0,5957	0,0463	0,5346	0,035
H(10A)	0,7697	0,0077	0,5028	0,044

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(10B)	0,8513	0,0640	0,5257	0,044
H(10C)	0,8570	0,0324	0,4620	0,044
H(11A)	0,9297	0,2243	0,4406	0,050
H(11B)	0,9297	0,1772	0,4987	0,050
H(11C)	0,8944	0,2626	0,4987	0,050
H(12A)	0,7515	0,3279	0,3918	0,038
H(12B)	0,7635	0,3459	0,4583	0,038
H(12C)	0,6579	0,3449	0,4300	0,038
H(13A)	0,7300	0,2953	0,5518	0,048
H(13B)	0,7341	0,2177	0,5860	0,048
H(13C)	0,6316	0,2530	0,5684	0,048
H(23A)	0,803(4)	0,142(3)	0,694(3)	0,040(14)
H(23B)	0,853(5)	0,126(4)	0,642(3)	0,048(17)
H(23C)	0,765(5)	0,091(4)	0,650(3)	0,058(19)

**Tabelle 11.40:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Gd}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3\cdot\text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Gd(1)	0,02044(9)	0,01916(9)	0,01695(8)	0,00024(6)	-0,00054(6)	-0,00287(6)
Gd(2)	0,01863(8)	0,01731(8)	0,01756(8)	0,00040(6)	-0,00078(6)	-0,00111(6)
N(1)	0,0191(14)	0,0195(14)	0,0226(14)	0,0001(12)	-0,0005(11)	-0,0025(11)
N(2)	0,0277(16)	0,0214(15)	0,0209(14)	0,0028(12)	0,0007(12)	-0,0028(12)
N(3)	0,0223(14)	0,0212(15)	0,0221(14)	-0,0009(13)	-0,0005(12)	-0,0012(12)
N(4)	0,0291(16)	0,0251(16)	0,0237(14)	0,0027(13)	0,0018(13)	0,0001(13)
N(5)	0,0264(16)	0,0216(16)	0,0297(16)	0,0032(13)	-0,0042(13)	-0,0026(12)
N(6)	0,0218(15)	0,0252(16)	0,0228(14)	-0,0001(12)	0,0019(11)	-0,0021(12)
N(7)	0,0234(14)	0,0221(15)	0,0295(16)	0,0017(13)	-0,0021(12)	0,0012(12)
N(8)	0,0261(15)	0,0236(16)	0,0261(15)	0,0000(13)	-0,0035(13)	-0,0007(12)
N(9)	0,0250(15)	0,0228(15)	0,0217(14)	-0,0009(12)	-0,0005(12)	0,0008(13)
N(10)	0,0233(15)	0,0301(17)	0,0343(17)	0,0016(14)	-0,0003(13)	-0,0014(13)
N(11)	0,0307(17)	0,0369(19)	0,0327(18)	0,0084(15)	-0,0054(14)	-0,0090(15)
N(12)	0,0273(16)	0,0221(16)	0,0266(15)	0,0003(13)	-0,0031(13)	-0,0016(12)
N(13)	0,0424(19)	0,0272(17)	0,0273(16)	-0,0031(14)	0,0022(14)	-0,0128(16)
N(14)	0,0273(16)	0,0254(17)	0,0369(19)	0,0060(14)	0,0058(14)	0,0027(13)
N(15)	0,0245(15)	0,0207(15)	0,0220(14)	-0,0010(12)	-0,0032(13)	0,0040(12)
N(16)	0,0266(16)	0,0336(18)	0,0283(16)	-0,0042(14)	0,0044(13)	-0,0025(14)
N(17)	0,0319(17)	0,039(2)	0,0242(16)	-0,0009(14)	-0,0046(14)	-0,0004(15)
N(18)	0,0188(14)	0,0203(15)	0,0264(17)	0,0049(12)	0,0027(12)	0,0026(11)

Atom	$U_{11}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{22}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{33}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{23}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{13}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{12}$ [Å <sup>2</sup> ]
N(19)	0,0261(15)	0,0284(17)	0,0234(16)	-0,0018(13)	-0,0006(13)	-0,0002(13)
N(20)	0,0301(18)	0,039(2)	0,060(2)	0,022(2)	0,0060(18)	0,0019(17)
N(21)	0,0192(14)	0,0296(18)	0,0316(17)	0,0010(14)	-0,0030(13)	0,0027(13)
N(22)	0,0304(17)	0,042(2)	0,041(2)	0,0141(17)	-0,0008(16)	-0,0069(16)
N(23)	0,046(3)	0,038(2)	0,039(2)	0,0003(18)	0,0015(19)	-0,002(2)

### 11.1.21 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Tb<sub>2</sub>(μ-NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1,5NH<sub>3</sub> (38).

**Tabelle 11.41:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von [Tb<sub>2</sub>(μ-NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1,5NH<sub>3</sub>.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [Å <sup>2</sup> ]
Tb(1)	0,70557(7)	0,17159(5)	0,45452(3)	0,0363(3)
Tb(2)	0,60681(7)	0,13691(5)	0,31032(3)	0,0344(2)
N(1)	0,7691(11)	0,1728(8)	0,3513(5)	0,036(3)
N(2)	0,6380(11)	0,0571(7)	0,3985(5)	0,032(3)
N(3)	0,5525(11)	0,2047(8)	0,4030(5)	0,036(3)
N(4)	0,5988(13)	0,1422(8)	0,1934(5)	0,045(4)
N(5)	0,6255(12)	0,2870(8)	0,2806(6)	0,042(4)
N(6)	0,7312(11)	0,0246(8)	0,2719(6)	0,037(4)
N(7)	0,4948(12)	0,0157(8)	0,2854(6)	0,040(4)
N(8)	0,4206(11)	0,1868(8)	0,2831(6)	0,039(3)
N(9)	0,5751(12)	0,1013(8)	0,5287(6)	0,040(4)
N(10)	0,8112(12)	0,0535(9)	0,4942(6)	0,047(4)
N(11)	0,8981(15)	0,2159(11)	0,4726(8)	0,077(6)
N(12)	0,7227(12)	0,3234(8)	0,4316(6)	0,041(4)
N(13)	0,7074(16)	0,2429(8)	0,5571(6)	0,068(6)
N(14)	0,6406(13)	-0,1455(9)	0,3024(7)	0,049(4)
N(15)	0,5654(14)	-0,1701(9)	0,3273(6)	0,042(4)
N(16)	0,4925(14)	-0,1957(9)	0,3524(6)	0,047(4)
N(17)	0,7014(14)	-0,0577(9)	0,6344(6)	0,049(4)
N(18)	0,6755(12)	-0,0747(8)	0,5851(6)	0,036(4)
N(19)	0,6496(11)	-0,0905(9)	0,5346(6)	0,039(4)
N(20)	0,5029(15)	0,4055(10)	0,4095(7)	0,060(5)
N(21)	0,5344(13)	0,4622(10)	0,3833(7)	0,046(4)
N(22)	0,5642(14)	0,5165(10)	0,3571(7)	0,056(5)
N(23)	0,7922(15)	0,1299(9)	0,6556(7)	0,067(5)

---

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
N(24)	0,572(3)	0,390(2)	0,5477(17)	0,049(14)
H(1A)	0,7909	0,2219	0,3391	0,043
H(1B)	0,8191	0,1356	0,3444	0,043
H(2A)	0,6859	0,0181	0,3924	0,039
H(2B)	0,5793	0,0364	0,4149	0,039
H(3A)	0,5441	0,2582	0,3980	0,043
H(3B)	0,4950	0,1828	0,4200	0,043
H(4A)	0,5655	0,1875	0,1817	0,067
H(4B)	0,5639	0,0989	0,1794	0,067
H(4C)	0,6642	0,1422	0,1781	0,067
H(5A)	0,6933	0,3015	0,2826	0,063
H(5B)	0,5879	0,3175	0,3067	0,063
H(5C)	0,6018	0,2944	0,2422	0,063
H(6A)	0,7486	0,0341	0,2326	0,056
H(6B)	0,6988	-0,0235	0,2747	0,056
H(6C)	0,7894	0,0240	0,2951	0,056
H(7A)	0,5308	-0,0297	0,2937	0,060
H(7B)	0,4776	0,0166	0,2454	0,060
H(7C)	0,4362	0,0170	0,3083	0,060
H(8A)	0,3755	0,1714	0,3126	0,058
H(8B)	0,4008	0,1653	0,2470	0,058
H(8C)	0,4207	0,2409	0,2802	0,058
H(9A)	0,5110	0,1006	0,5116	0,060
H(9B)	0,5728	0,1287	0,5643	0,060
H(9C)	0,5964	0,0504	0,5358	0,060
H(10A)	0,7676	0,0138	0,5061	0,070
H(10B)	0,8501	0,0695	0,5263	0,070
H(10C)	0,8534	0,0351	0,4643	0,070
H(11A)	0,9316	0,2191	0,4363	0,115
H(11B)	0,9305	0,1795	0,4966	0,115
H(11C)	0,8991	0,2645	0,4910	0,115
H(12A)	0,7457	0,3303	0,3929	0,061
H(12B)	0,7686	0,3457	0,4579	0,061
H(12C)	0,6599	0,3473	0,4359	0,061
H(13A)	0,7580	0,2807	0,5571	0,102
H(13B)	0,7199	0,2069	0,5870	0,102
H(13C)	0,6450	0,2666	0,5635	0,102

---

**Tabelle 11.42:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Tb}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,5\text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Tb(1)	0,0570(6)	0,0287(4)	0,0233(4)	0,0008(3)	-0,0020(4)	-0,0071(4)
Tb(2)	0,0542(6)	0,0251(4)	0,0239(4)	0,0005(3)	-0,0022(4)	-0,0030(4)
N(1)	0,063(10)	0,025(7)	0,021(6)	-0,003(6)	0,008(6)	0,007(7)
N(2)	0,042(9)	0,027(7)	0,028(7)	0,002(6)	0,002(6)	-0,003(6)
N(3)	0,049(10)	0,025(7)	0,032(7)	-0,001(6)	0,005(7)	-0,002(6)
N(4)	0,074(11)	0,035(8)	0,025(6)	0,000(6)	-0,002(7)	-0,014(8)
N(5)	0,054(10)	0,038(8)	0,034(7)	0,012(6)	-0,001(7)	0,004(7)
N(6)	0,049(10)	0,034(8)	0,029(7)	0,001(6)	0,008(7)	-0,007(7)
N(7)	0,062(11)	0,031(8)	0,028(7)	-0,008(6)	-0,023(7)	-0,007(7)
N(8)	0,045(9)	0,037(8)	0,034(7)	0,005(6)	-0,002(7)	-0,010(7)
N(9)	0,057(10)	0,033(8)	0,031(7)	-0,005(6)	0,000(7)	0,002(7)
N(10)	0,056(11)	0,053(9)	0,031(7)	-0,003(7)	-0,008(8)	0,009(8)
N(11)	0,088(15)	0,071(13)	0,070(12)	0,028(10)	-0,035(11)	-0,048(11)
N(12)	0,054(10)	0,038(8)	0,030(7)	0,014(6)	0,006(7)	-0,006(7)
N(13)	0,142(19)	0,026(8)	0,036(8)	0,002(7)	0,001(11)	-0,017(11)
N(14)	0,060(11)	0,031(8)	0,056(10)	0,000(8)	0,010(9)	0,015(8)
N(15)	0,064(12)	0,031(8)	0,032(8)	-0,009(7)	-0,002(8)	0,010(8)
N(16)	0,067(12)	0,044(10)	0,031(8)	-0,001(7)	0,001(8)	-0,003(9)
N(17)	0,077(12)	0,052(10)	0,017(7)	-0,002(7)	-0,005(8)	0,004(9)
N(18)	0,046(10)	0,026(7)	0,037(9)	0,006(6)	0,016(8)	0,016(7)
N(19)	0,034(9)	0,051(9)	0,032(8)	0,003(7)	0,012(7)	-0,005(7)
N(20)	0,083(14)	0,035(9)	0,061(10)	0,010(8)	0,010(10)	0,014(9)
N(21)	0,062(12)	0,039(10)	0,038(8)	-0,006(8)	-0,016(8)	-0,002(8)
N(22)	0,060(12)	0,052(10)	0,056(10)	0,023(9)	-0,018(9)	-0,013(9)
N(23)	0,110(16)	0,048(10)	0,044(9)	0,001(8)	-0,009(10)	0,006(11)
N(24)	0,01(2)	0,07(3)	0,07(3)	-0,01(2)	-0,003(17)	0,008(17)

### 11.1.22 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Dy}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ (39).

**Tabelle 11.43:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Dy}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Dy(1)	0,70483(2)	0,16953(2)	0,45412(2)	0,01479(2)
Dy(2)	0,60838(2)	0,13385(2)	0,30994(2)	0,01361(2)

---

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
N(1)	0,77172(15)	0,16943(13)	0,35171(9)	0,0168(4)
N(2)	0,63670(18)	0,05418(14)	0,39869(10)	0,0201(4)
N(3)	0,55097(16)	0,20280(14)	0,40162(9)	0,0180(4)
N(4)	0,60190(18)	0,13727(15)	0,19291(10)	0,0237(4)
N(5)	0,62917(19)	0,28358(15)	0,27883(11)	0,0249(5)
N(6)	0,72934(17)	0,02142(14)	0,27077(10)	0,0201(4)
N(7)	0,49401(17)	0,01246(14)	0,28715(11)	0,0222(4)
N(8)	0,42364(18)	0,18331(14)	0,28266(11)	0,0228(4)
N(9)	0,57792(17)	0,09953(14)	0,52891(10)	0,0206(4)
N(10)	0,81194(18)	0,05127(15)	0,49222(12)	0,0266(5)
N(11)	0,8933(2)	0,21630(18)	0,47567(13)	0,0355(6)
N(12)	0,72119(18)	0,32142(14)	0,42992(10)	0,0227(4)
N(13)	0,7005(2)	0,24504(16)	0,55576(11)	0,0327(6)
N(14)	0,6380(2)	-0,14988(15)	0,30120(13)	0,0292(5)
N(15)	0,56535(17)	-0,17459(14)	0,32746(10)	0,0198(4)
N(16)	0,4932(2)	-0,19888(16)	0,35340(12)	0,0280(5)
N(17)	0,6990(2)	-0,05610(18)	0,63282(11)	0,0316(6)
N(18)	0,67409(16)	-0,07523(13)	0,58369(10)	0,0185(4)
N(19)	0,64950(19)	-0,09419(16)	0,53396(11)	0,0248(5)
N(20)	0,5016(2)	0,4047(2)	0,41341(16)	0,0448(8)
N(21)	0,53340(18)	0,45796(16)	0,38442(11)	0,0249(5)
N(22)	0,5654(2)	0,51071(19)	0,35577(13)	0,0367(7)
N(23)	0,7917(3)	0,1338(2)	0,65398(16)	0,0439(7)
N(24)	0,5745(14)	0,3891(10)	0,5455(9)	0,046(6)
H(1A)	0,7943	0,2183	0,3393	0,020
H(1B)	0,8211	0,1317	0,3455	0,020
H(2A)	0,6839	0,0147	0,3930	0,024
H(2B)	0,5777	0,0342	0,4151	0,024
H(3A)	0,5425	0,2563	0,3962	0,022
H(3B)	0,4936	0,1808	0,4186	0,022
H(4A)	0,5832	0,1870	0,1803	0,036
H(4B)	0,5550	0,1009	0,1794	0,036
H(4C)	0,6652	0,1251	0,1776	0,036
H(5A)	0,6969	0,2974	0,2806	0,037
H(5B)	0,5924	0,3149	0,3049	0,037
H(5C)	0,6054	0,2907	0,2401	0,037
H(6A)	0,7456	0,0307	0,2310	0,030
H(6B)	0,6969	-0,0266	0,2741	0,030
H(6C)	0,7880	0,0208	0,2935	0,030
H(7A)	0,5290	-0,0332	0,2961	0,033

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(7B)	0,4765	0,0124	0,2469	0,033
H(7C)	0,4359	0,0151	0,3103	0,033
H(8A)	0,3777	0,1629	0,3099	0,034
H(8B)	0,4069	0,1666	0,2444	0,034
H(8C)	0,4218	0,2377	0,2842	0,034
H(9A)	0,5131	0,1009	0,5131	0,031
H(9B)	0,5787	0,1254	0,5654	0,031
H(9C)	0,5976	0,0478	0,5344	0,031
H(10A)	0,7695	0,0095	0,5010	0,040
H(10B)	0,8470	0,0658	0,5264	0,040
H(10C)	0,8575	0,0364	0,4628	0,040
H(11A)	0,9284	0,2202	0,4398	0,053
H(11B)	0,9251	0,1802	0,5003	0,053
H(11C)	0,8922	0,2649	0,4944	0,053
H(12A)	0,7498	0,3279	0,3923	0,034
H(12B)	0,7619	0,3452	0,4584	0,034
H(12C)	0,6576	0,3443	0,4305	0,034
H(13A)	0,7423	0,2886	0,5535	0,049
H(13B)	0,7227	0,2123	0,5862	0,049
H(13C)	0,6349	0,2611	0,5638	0,049
H(23A)	0,796(3)	0,139(3)	0,694(2)	0,051(13)
H(23B)	0,849(4)	0,115(3)	0,641(2)	0,067(16)
H(23C)	0,759(4)	0,089(3)	0,649(2)	0,055(14)

**Tabelle 11.44:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Dy}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Dy(1)	0,01768(4)	0,01580(5)	0,01089(4)	0,00018(4)	-0,00082(4)	-0,00352(4)
Dy(2)	0,01567(4)	0,01373(4)	0,01141(4)	0,00051(4)	-0,00112(4)	-0,00140(4)
N(1)	0,0176(8)	0,0161(9)	0,0168(8)	0,0007(7)	0,0007(6)	-0,0026(8)
N(2)	0,0267(10)	0,0177(10)	0,0158(9)	0,0021(8)	0,0003(8)	-0,0047(8)
N(3)	0,0181(9)	0,0188(10)	0,0171(9)	0,0000(8)	0,0003(7)	-0,0014(8)
N(4)	0,0270(10)	0,0268(11)	0,0175(8)	0,0026(9)	-0,0009(8)	0,0028(10)
N(5)	0,0273(11)	0,0217(11)	0,0257(11)	0,0038(9)	-0,0059(9)	-0,0038(9)
N(6)	0,0210(10)	0,0198(11)	0,0196(9)	-0,0009(8)	0,0015(7)	-0,0007(8)
N(7)	0,0189(9)	0,0215(11)	0,0263(11)	-0,0018(9)	-0,0045(8)	-0,0005(8)
N(8)	0,0230(10)	0,0211(11)	0,0243(10)	0,0013(9)	-0,0042(8)	0,0012(9)
N(9)	0,0224(10)	0,0215(11)	0,0180(9)	0,0001(8)	0,0026(8)	-0,0001(9)

Atom	$U_{11}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
N(10)	0,0228(11)	0,0264(12)	0,0307(12)	0,0013(10)	0,0000(9)	-0,0001(9)
N(11)	0,0314(13)	0,0398(16)	0,0351(14)	0,0116(12)	-0,0115(11)	-0,0146(12)
N(12)	0,0285(11)	0,0193(11)	0,0204(9)	-0,0021(8)	-0,0021(8)	-0,0046(9)
N(13)	0,0514(16)	0,0261(13)	0,0206(11)	-0,0024(9)	0,0045(11)	-0,0153(13)
N(14)	0,0278(11)	0,0220(12)	0,0377(14)	0,0052(10)	0,0082(10)	0,0031(9)
N(15)	0,0235(10)	0,0173(10)	0,0187(9)	-0,0009(8)	-0,0033(8)	0,0019(8)
N(16)	0,0263(12)	0,0319(14)	0,0258(11)	-0,0061(10)	0,0043(9)	-0,0038(10)
N(17)	0,0308(12)	0,0430(16)	0,0209(10)	-0,0024(10)	-0,0036(10)	-0,0014(12)
N(18)	0,0167(9)	0,0180(10)	0,0209(10)	0,0026(8)	0,0026(7)	0,0015(7)
N(19)	0,0256(11)	0,0282(13)	0,0206(10)	-0,0021(9)	0,0007(8)	-0,0008(10)
N(20)	0,0362(16)	0,0347(16)	0,064(2)	0,0206(15)	0,0057(15)	0,0023(13)
N(21)	0,0209(10)	0,0260(12)	0,0277(11)	0,0008(9)	-0,0034(9)	0,0015(9)
N(22)	0,0298(13)	0,0439(17)	0,0365(15)	0,0151(13)	-0,0026(11)	-0,0070(12)
N(23)	0,050(2)	0,045(2)	0,0368(16)	0,0033(15)	0,0014(15)	0,0010(18)
N(24)	0,044(10)	0,029(9)	0,063(13)	0,001(8)	-0,013(9)	0,001(7)

### 11.1.23 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ho}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ (40).

**Tabelle 11.45:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Ho}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Ho(1)	0,70433(2)	0,16989(2)	0,45380(2)	0,01347(3)
Ho(2)	0,60860(2)	0,13452(2)	0,31013(2)	0,01236(2)
N(1)	0,77132(18)	0,17028(15)	0,35163(11)	0,0160(4)
N(2)	0,6366(2)	0,05435(15)	0,39848(11)	0,0175(4)
N(3)	0,55068(18)	0,20292(14)	0,40185(11)	0,0160(4)
N(4)	0,6033(2)	0,13878(17)	0,19346(12)	0,0217(5)
N(5)	0,6286(2)	0,28411(16)	0,27968(13)	0,0225(5)
N(6)	0,72950(19)	0,02269(15)	0,27121(12)	0,0188(5)
N(7)	0,49508(19)	0,01390(15)	0,28697(12)	0,0202(5)
N(8)	0,4247(2)	0,18411(15)	0,28263(12)	0,0210(5)
N(9)	0,5783(2)	0,09994(16)	0,52861(12)	0,0195(5)
N(10)	0,8110(2)	0,05222(17)	0,49166(13)	0,0240(5)
N(11)	0,8926(2)	0,2163(2)	0,47497(16)	0,0353(7)
N(12)	0,7200(2)	0,32148(15)	0,42995(12)	0,0210(5)
N(13)	0,7000(3)	0,24485(18)	0,55536(12)	0,0308(6)

---

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
N(14)	0,6389(2)	-0,14896(16)	0,30133(14)	0,0262(6)
N(15)	0,5657(2)	-0,17336(15)	0,32730(11)	0,0180(4)
N(16)	0,4932(2)	-0,19802(18)	0,35300(13)	0,0266(6)
N(17)	0,6985(2)	-0,0565(2)	0,63309(13)	0,0288(6)
N(18)	0,67366(19)	-0,07564(14)	0,58353(12)	0,0168(4)
N(19)	0,6495(2)	-0,09371(18)	0,53350(12)	0,0238(5)
N(20)	0,5007(3)	0,4042(2)	0,41267(18)	0,0389(8)
N(21)	0,5322(2)	0,45877(17)	0,38454(13)	0,0230(5)
N(22)	0,5651(2)	0,5125(2)	0,35621(15)	0,0339(7)
N(23)	0,7904(3)	0,1333(2)	0,65403(18)	0,0392(8)
H(1A)	0,7939	0,2199	0,3391	0,019
H(1B)	0,8213	0,1321	0,3452	0,019
H(2A)	0,6844	0,0144	0,3927	0,021
H(2B)	0,5769	0,0341	0,4151	0,021
H(3A)	0,5418	0,2571	0,3965	0,019
H(3B)	0,4929	0,1803	0,4190	0,019
H(4A)	0,5840	0,1885	0,1809	0,033
H(4B)	0,5572	0,1020	0,1795	0,033
H(4C)	0,6669	0,1273	0,1783	0,033
H(5A)	0,6962	0,2982	0,2815	0,034
H(5B)	0,5917	0,3152	0,3059	0,034
H(5C)	0,6049	0,2914	0,2409	0,034
H(6A)	0,7457	0,0319	0,2314	0,028
H(6B)	0,6973	-0,0255	0,2745	0,028
H(6C)	0,7881	0,0222	0,2940	0,028
H(7A)	0,5302	-0,0319	0,2955	0,030
H(7B)	0,4772	0,0143	0,2467	0,030
H(7C)	0,4372	0,0162	0,3104	0,030
H(8A)	0,3786	0,1635	0,3097	0,031
H(8B)	0,4083	0,1677	0,2442	0,031
H(8C)	0,4229	0,2385	0,2844	0,031
H(9A)	0,5134	0,1016	0,5130	0,029
H(9B)	0,5795	0,1256	0,5653	0,029
H(9C)	0,5977	0,0480	0,5338	0,029
H(10A)	0,7684	0,0111	0,5020	0,036
H(10B)	0,8481	0,0675	0,5250	0,036
H(10C)	0,8546	0,0360	0,4615	0,036
H(11A)	0,9276	0,2198	0,4390	0,053
H(11B)	0,9243	0,1802	0,4998	0,053
H(11C)	0,8917	0,2651	0,4935	0,053

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(12A)	0,7453	0,3281	0,3915	0,032
H(12B)	0,7634	0,3448	0,4574	0,032
H(12C)	0,6568	0,3448	0,4326	0,032
H(13A)	0,7412	0,2888	0,5530	0,046
H(13B)	0,7229	0,2121	0,5857	0,046
H(13C)	0,6343	0,2604	0,5636	0,046
H(23A)	0,800(3)	0,141(3)	0,694(2)	0,031(11)
H(23B)	0,854(4)	0,122(3)	0,638(2)	0,044(14)
H(23C)	0,754(4)	0,095(3)	0,649(2)	0,048(16)

**Tabelle 11.46:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Ho}_2(\mu-\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Ho(1)	0,01569(5)	0,01453(5)	0,01020(5)	0,00032(4)	-0,00081(4)	-0,00334(4)
Ho(2)	0,01387(5)	0,01253(4)	0,01068(5)	0,00057(4)	-0,00109(4)	-0,00142(4)
N(1)	0,0170(10)	0,0153(10)	0,0157(10)	0,0004(9)	0,0010(8)	-0,0024(8)
N(2)	0,0220(11)	0,0155(10)	0,0150(10)	0,0016(9)	-0,0011(9)	-0,0041(9)
N(3)	0,0157(10)	0,0164(10)	0,0160(10)	-0,0001(9)	-0,0005(8)	-0,0014(8)
N(4)	0,0231(12)	0,0253(12)	0,0167(10)	0,0017(10)	-0,0009(10)	0,0034(10)
N(5)	0,0235(13)	0,0200(11)	0,0241(13)	0,0035(10)	-0,0060(10)	-0,0032(10)
N(6)	0,0188(11)	0,0185(11)	0,0191(11)	-0,0013(9)	-0,0005(9)	-0,0013(9)
N(7)	0,0179(11)	0,0182(11)	0,0245(13)	-0,0012(10)	-0,0051(10)	0,0000(9)
N(8)	0,0218(12)	0,0194(11)	0,0217(12)	0,0011(10)	-0,0046(10)	0,0000(9)
N(9)	0,0212(11)	0,0205(11)	0,0170(11)	0,0015(9)	0,0028(9)	-0,0007(9)
N(10)	0,0205(12)	0,0248(12)	0,0269(14)	0,0012(11)	0,0013(10)	-0,0002(10)
N(11)	0,0262(14)	0,0429(18)	0,0368(17)	0,0147(14)	-0,0141(13)	-0,0147(13)
N(12)	0,0266(13)	0,0190(11)	0,0174(11)	-0,0018(9)	-0,0022(10)	-0,0041(10)
N(13)	0,0495(18)	0,0249(13)	0,0180(12)	-0,0022(10)	0,0029(13)	-0,0149(14)
N(14)	0,0259(13)	0,0195(12)	0,0333(16)	0,0050(11)	0,0074(11)	0,0023(10)
N(15)	0,0205(11)	0,0168(10)	0,0168(10)	-0,0019(9)	-0,0024(9)	0,0037(9)
N(16)	0,0247(13)	0,0307(14)	0,0244(13)	-0,0064(11)	0,0043(11)	-0,0039(11)
N(17)	0,0270(14)	0,0397(16)	0,0197(12)	-0,0015(12)	-0,0042(11)	-0,0011(13)
N(18)	0,0158(10)	0,0159(10)	0,0188(11)	0,0019(9)	0,0024(9)	0,0024(8)
N(19)	0,0244(13)	0,0282(13)	0,0189(12)	-0,0025(10)	-0,0004(10)	0,0002(11)
N(20)	0,0311(16)	0,0305(16)	0,055(2)	0,0160(16)	0,0037(15)	0,0015(13)
N(21)	0,0180(12)	0,0271(13)	0,0240(13)	0,0011(11)	-0,0044(10)	0,0004(10)
N(22)	0,0280(15)	0,0398(17)	0,0340(17)	0,0127(14)	-0,0044(13)	-0,0097(13)
N(23)	0,043(2)	0,041(2)	0,0337(18)	0,0030(16)	-0,0002(16)	-0,0007(18)
N(24)	0,017(6)	0,054(10)	0,039(9)	0,004(7)	-0,006(6)	-0,005(6)

### 11.1.24 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Er}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ (41).

**Tabelle 11.47:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Er}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ .

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Er(1)	0,70433(2)	0,16996(2)	0,45356(2)	0,01431(3)
Er(2)	0,60922(2)	0,13493(2)	0,31046(2)	0,01286(3)
N(1)	0,7709(2)	0,17045(18)	0,35180(13)	0,0163(5)
N(2)	0,6370(3)	0,05470(18)	0,39849(13)	0,0186(5)
N(3)	0,5515(2)	0,20252(18)	0,40185(13)	0,0170(5)
N(4)	0,6046(3)	0,1396(2)	0,19401(14)	0,0234(6)
N(5)	0,6291(3)	0,2842(2)	0,28009(16)	0,0241(6)
N(6)	0,7295(2)	0,02363(19)	0,27121(14)	0,0199(5)
N(7)	0,4960(2)	0,01492(19)	0,28711(15)	0,0215(6)
N(8)	0,4265(3)	0,18463(19)	0,28307(15)	0,0226(6)
N(9)	0,5792(2)	0,09996(19)	0,52833(14)	0,0200(5)
N(10)	0,8104(3)	0,0530(2)	0,49161(17)	0,0260(6)
N(11)	0,8910(3)	0,2168(3)	0,4747(2)	0,0377(9)
N(12)	0,7196(3)	0,32115(19)	0,43011(15)	0,0232(6)
N(13)	0,7005(4)	0,2440(2)	0,55478(15)	0,0335(8)
N(14)	0,6387(3)	-0,1485(2)	0,30145(18)	0,0284(7)
N(15)	0,5653(2)	-0,17300(18)	0,32735(14)	0,0194(5)
N(16)	0,4930(3)	-0,1974(2)	0,35253(17)	0,0286(7)
N(17)	0,6980(3)	-0,0571(3)	0,63344(17)	0,0333(8)
N(18)	0,6734(2)	-0,07587(18)	0,58354(14)	0,0179(5)
N(19)	0,6497(3)	-0,0936(2)	0,53321(15)	0,0249(6)
N(20)	0,5003(3)	0,4043(3)	0,4117(2)	0,0421(10)
N(21)	0,5322(3)	0,4590(2)	0,38408(16)	0,0243(6)
N(22)	0,5641(3)	0,5134(3)	0,35647(19)	0,0367(9)
N(23)	0,7893(5)	0,1327(3)	0,6542(2)	0,0436(10)
N(24)	0,5748(19)	0,3872(12)	0,5459(12)	0,064(9)
H(1A)	0,7932	0,2195	0,3394	0,020
H(1B)	0,8203	0,1327	0,3454	0,020
H(2A)	0,6843	0,0152	0,3927	0,022
H(2B)	0,5780	0,0346	0,4149	0,022
H(3A)	0,5425	0,2562	0,3966	0,020
H(3B)	0,4945	0,1800	0,4188	0,020
H(4A)	0,5873	0,1899	0,1815	0,035
H(4B)	0,5571	0,1040	0,1799	0,035

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(4C)	0,6678	0,1267	0,1789	0,035
H(5A)	0,6969	0,2978	0,2805	0,036
H(5B)	0,5942	0,3154	0,3073	0,036
H(5C)	0,6030	0,2919	0,2418	0,036
H(6A)	0,7438	0,0321	0,2309	0,030
H(6B)	0,6981	-0,0248	0,2757	0,030
H(6C)	0,7891	0,0242	0,2932	0,030
H(7A)	0,5302	-0,0309	0,2969	0,032
H(7B)	0,4800	0,0145	0,2465	0,032
H(7C)	0,4370	0,0181	0,3096	0,032
H(8A)	0,3808	0,1663	0,3114	0,034
H(8B)	0,4087	0,1660	0,2454	0,034
H(8C)	0,4257	0,2392	0,2828	0,034
H(9A)	0,5144	0,1010	0,5125	0,030
H(9B)	0,5800	0,1260	0,5650	0,030
H(9C)	0,5993	0,0482	0,5338	0,030
H(10A)	0,7680	0,0112	0,5006	0,039
H(10B)	0,8455	0,0678	0,5259	0,039
H(10C)	0,8559	0,0380	0,4620	0,039
H(11A)	0,9257	0,2211	0,4386	0,056
H(11B)	0,9231	0,1805	0,4992	0,056
H(11C)	0,8897	0,2654	0,4937	0,056
H(12A)	0,7442	0,3280	0,3914	0,035
H(12B)	0,7636	0,3443	0,4574	0,035
H(12C)	0,6565	0,3445	0,4333	0,035
H(13A)	0,7456	0,2858	0,5534	0,050
H(13B)	0,7188	0,2100	0,5855	0,050
H(13C)	0,6359	0,2630	0,5618	0,050
H(23A)	0,790(4)	0,147(3)	0,695(3)	0,024(13)
H(23B)	0,846(7)	0,106(5)	0,643(4)	0,08(3)
H(23C)	0,754(5)	0,086(4)	0,645(3)	0,042(17)

**Tabelle 11.48:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Er}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Er(1)	0,01725(6)	0,01490(5)	0,01077(5)	0,00016(4)	-0,00093(4)	-0,00333(5)
Er(2)	0,01507(5)	0,01253(5)	0,01096(5)	0,00063(4)	-0,00106(4)	-0,00150(4)
N(1)	0,0160(11)	0,0161(11)	0,0169(11)	0,0017(9)	0,0000(9)	-0,0038(9)

Atom	$U_{11}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{22}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{33}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{23}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{13}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{12}$ [Å <sup>2</sup> ]
N(2)	0,0258(14)	0,0149(11)	0,0152(11)	0,0025(9)	-0,0006(10)	-0,0048(10)
N(3)	0,0172(12)	0,0162(11)	0,0177(11)	0,0002(9)	0,0000(9)	-0,0012(9)
N(4)	0,0278(15)	0,0256(14)	0,0169(11)	0,0023(11)	-0,0009(11)	0,0021(12)
N(5)	0,0262(15)	0,0214(14)	0,0247(14)	0,0048(11)	-0,0062(12)	-0,0047(11)
N(6)	0,0193(13)	0,0203(13)	0,0202(12)	-0,0006(10)	0,0019(10)	-0,0019(10)
N(7)	0,0192(13)	0,0196(13)	0,0256(14)	-0,0023(11)	-0,0052(11)	-0,0007(10)
N(8)	0,0224(14)	0,0208(13)	0,0247(14)	0,0017(11)	-0,0051(11)	0,0000(11)
N(9)	0,0213(13)	0,0210(13)	0,0177(11)	0,0010(10)	0,0028(10)	-0,0007(11)
N(10)	0,0222(15)	0,0255(15)	0,0304(16)	0,0027(13)	0,0001(12)	0,0004(12)
N(11)	0,0293(18)	0,045(2)	0,039(2)	0,0166(18)	-0,0148(16)	-0,0144(17)
N(12)	0,0308(16)	0,0193(13)	0,0194(12)	-0,0016(10)	-0,0025(11)	-0,0053(12)
N(13)	0,057(2)	0,0261(16)	0,0174(13)	-0,0021(12)	0,0032(15)	-0,0143(17)
N(14)	0,0294(16)	0,0186(14)	0,0372(19)	0,0059(13)	0,0100(14)	0,0025(12)
N(15)	0,0225(13)	0,0172(12)	0,0185(11)	-0,0011(10)	-0,0029(10)	0,0032(10)
N(16)	0,0269(16)	0,0334(18)	0,0256(15)	-0,0080(13)	0,0048(13)	-0,0056(14)
N(17)	0,0312(18)	0,047(2)	0,0218(15)	-0,0019(15)	-0,0036(13)	-0,0004(17)
N(18)	0,0166(12)	0,0181(12)	0,0191(12)	0,0019(9)	0,0027(9)	0,0019(9)
N(19)	0,0267(16)	0,0284(16)	0,0196(13)	-0,0030(12)	0,0026(11)	-0,0018(13)
N(20)	0,035(2)	0,0311(19)	0,060(3)	0,018(2)	0,000(2)	0,0012(17)
N(21)	0,0197(14)	0,0266(15)	0,0264(15)	0,0013(12)	-0,0044(11)	0,0003(11)
N(22)	0,0308(19)	0,045(2)	0,0345(19)	0,0143(17)	-0,0046(15)	-0,0097(17)
N(23)	0,052(3)	0,042(2)	0,037(2)	0,0044(19)	0,000(2)	0,002(2)
N(24)	0,064(15)	0,037(11)	0,091(19)	0,024(11)	-0,009(13)	0,006(10)

### 11.1.25 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Tm<sub>2</sub>(μ-NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1,25NH<sub>3</sub> (42).

**Tabelle 11.49:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von [Tm<sub>2</sub>(μ-NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1,25NH<sub>3</sub>.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [Å <sup>2</sup> ]
Tm(1)	0,70390(2)	0,16995(2)	0,45384(2)	0,01852(5)
Tm(2)	0,60854(2)	0,13424(2)	0,30997(2)	0,01752(5)
N(1)	0,7711(3)	0,1700(2)	0,35172(17)	0,0189(7)
N(2)	0,6363(3)	0,0543(2)	0,39844(16)	0,0196(7)
N(3)	0,5500(3)	0,2027(2)	0,40135(16)	0,0189(7)
N(4)	0,6034(3)	0,1383(2)	0,19312(17)	0,0232(7)
N(5)	0,6286(3)	0,2833(2)	0,27938(18)	0,0245(8)

---

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
N(6)	0,7298(3)	0,0225(2)	0,27120(17)	0,0214(7)
N(7)	0,4953(3)	0,0135(2)	0,28669(18)	0,0219(7)
N(8)	0,4249(3)	0,1835(2)	0,28244(18)	0,0223(7)
N(9)	0,5780(3)	0,1002(2)	0,52892(17)	0,0211(7)
N(10)	0,8109(3)	0,0521(2)	0,49140(19)	0,0257(8)
N(11)	0,8916(3)	0,2171(3)	0,4755(2)	0,0345(10)
N(12)	0,7197(3)	0,3212(2)	0,42979(18)	0,0234(8)
N(13)	0,6988(4)	0,2454(3)	0,55507(18)	0,0319(9)
N(14)	0,6390(3)	-0,1493(2)	0,3011(2)	0,0268(8)
N(15)	0,5659(3)	-0,1739(2)	0,32718(17)	0,0199(7)
N(16)	0,4937(3)	-0,1985(3)	0,35314(19)	0,0269(8)
N(17)	0,6980(3)	-0,0564(3)	0,63310(19)	0,0295(9)
N(18)	0,6736(3)	-0,0754(2)	0,58343(17)	0,0190(7)
N(19)	0,6499(3)	-0,0935(3)	0,53317(17)	0,0243(8)
N(20)	0,4998(3)	0,4040(3)	0,4130(2)	0,0361(10)
N(21)	0,5318(3)	0,4586(2)	0,38474(18)	0,0241(8)
N(22)	0,5648(3)	0,5123(3)	0,3564(2)	0,0338(10)
N(23)	0,7894(5)	0,1332(3)	0,6537(3)	0,0388(11)
N(24)	0,5762(16)	0,3879(13)	0,5483(10)	0,043(7)
H(1A)	0,7935	0,2190	0,3393	0,023
H(1B)	0,8205	0,1322	0,3455	0,023
H(2A)	0,6836	0,0147	0,3928	0,024
H(2B)	0,5773	0,0342	0,4148	0,024
H(3A)	0,5412	0,2563	0,3960	0,023
H(3B)	0,4928	0,1804	0,4183	0,023
H(4A)	0,5880	0,1888	0,1805	0,035
H(4B)	0,5545	0,1038	0,1793	0,035
H(4C)	0,6660	0,1238	0,1780	0,035
H(5A)	0,6964	0,2971	0,2806	0,037
H(5B)	0,5927	0,3145	0,3060	0,037
H(5C)	0,6039	0,2906	0,2409	0,037
H(6A)	0,7458	0,0316	0,2313	0,032
H(6B)	0,6978	-0,0258	0,2748	0,032
H(6C)	0,7885	0,0224	0,2939	0,032
H(7A)	0,5306	-0,0322	0,2950	0,033
H(7B)	0,4771	0,0142	0,2465	0,033
H(7C)	0,4376	0,0155	0,3102	0,033
H(8A)	0,3795	0,1660	0,3112	0,033
H(8B)	0,4066	0,1639	0,2452	0,033
H(8C)	0,4242	0,2380	0,2813	0,033

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(9A)	0,5132	0,1015	0,5132	0,032
H(9B)	0,5790	0,1262	0,5655	0,032
H(9C)	0,5978	0,0484	0,5345	0,032
H(10A)	0,7684	0,0110	0,5018	0,039
H(10B)	0,8483	0,0673	0,5247	0,039
H(10C)	0,8543	0,0359	0,4612	0,039
H(11A)	0,9273	0,2195	0,4398	0,052
H(11B)	0,9229	0,1818	0,5012	0,052
H(11C)	0,8903	0,2664	0,4932	0,052
H(12A)	0,7470	0,3277	0,3918	0,035
H(12B)	0,7614	0,3449	0,4579	0,035
H(12C)	0,6562	0,3442	0,4312	0,035
H(13A)	0,7411	0,2888	0,5529	0,048
H(13B)	0,7203	0,2125	0,5857	0,048
H(13C)	0,6333	0,2619	0,5627	0,048
H(23A)	0,798(5)	0,138(4)	0,690(3)	0,034(17)
H(23B)	0,852(6)	0,121(4)	0,638(3)	0,05(2)
H(23C)	0,759(6)	0,094(5)	0,650(4)	0,05(2)

**Tabelle 11.50:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Tm}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Tm(1)	0,01931(9)	0,02069(9)	0,01557(8)	0,00008(7)	-0,00075(7)	-0,00277(7)
Tm(2)	0,01776(8)	0,01890(9)	0,01590(8)	0,00056(6)	-0,00095(6)	-0,00113(7)
N(1)	0,0169(16)	0,0176(16)	0,0220(17)	0,0011(14)	0,0012(13)	-0,0022(13)
N(2)	0,0220(17)	0,0195(17)	0,0174(16)	0,0014(14)	-0,0006(14)	-0,0034(14)
N(3)	0,0169(16)	0,0205(17)	0,0193(17)	0,0015(14)	0,0008(13)	-0,0005(13)
N(4)	0,0232(17)	0,0261(18)	0,0202(17)	-0,0002(15)	-0,0004(15)	0,0015(15)
N(5)	0,0240(19)	0,0263(19)	0,0233(19)	0,0035(15)	-0,0048(15)	-0,0018(15)
N(6)	0,0208(17)	0,0239(18)	0,0195(17)	0,0000(14)	0,0010(14)	-0,0014(14)
N(7)	0,0185(17)	0,0219(17)	0,0254(18)	-0,0010(15)	-0,0051(14)	-0,0001(14)
N(8)	0,0208(17)	0,0224(18)	0,0238(18)	0,0008(15)	-0,0040(14)	-0,0010(14)
N(9)	0,0217(17)	0,0235(18)	0,0181(16)	0,0011(14)	0,0016(14)	-0,0003(14)
N(10)	0,0214(19)	0,028(2)	0,028(2)	0,0018(16)	0,0013(15)	-0,0001(15)
N(11)	0,030(2)	0,041(2)	0,033(2)	0,013(2)	-0,0104(18)	-0,0117(19)
N(12)	0,0241(19)	0,0233(18)	0,0229(18)	-0,0015(15)	-0,0043(15)	-0,0019(15)
N(13)	0,048(3)	0,026(2)	0,0212(19)	-0,0011(16)	0,0034(18)	-0,012(2)
N(14)	0,0245(18)	0,0242(19)	0,032(2)	0,0046(16)	0,0056(16)	0,0011(15)

Atom	$U_{11}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{22}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{33}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{23}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{13}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{12}$ [Å <sup>2</sup> ]
N(15)	0,0217(17)	0,0190(17)	0,0191(17)	-0,0017(14)	-0,0034(14)	0,0031(14)
N(16)	0,0228(19)	0,034(2)	0,0244(19)	-0,0044(16)	0,0040(15)	-0,0036(16)
N(17)	0,027(2)	0,041(2)	0,0206(18)	-0,0015(17)	-0,0055(16)	-0,0002(18)
N(18)	0,0167(16)	0,0185(16)	0,0219(17)	0,0015(14)	0,0018(13)	0,0002(13)
N(19)	0,0239(18)	0,030(2)	0,0187(17)	-0,0017(15)	0,0004(14)	-0,0011(16)
N(20)	0,029(2)	0,031(2)	0,049(3)	0,012(2)	0,004(2)	-0,0006(18)
N(21)	0,0185(18)	0,029(2)	0,0253(19)	-0,0011(16)	-0,0034(15)	0,0003(15)
N(22)	0,027(2)	0,039(2)	0,036(2)	0,011(2)	-0,0047(18)	-0,0062(18)
N(23)	0,042(3)	0,041(3)	0,033(3)	0,001(2)	0,001(2)	0,000(2)
N(24)	0,038(11)	0,044(13)	0,048(13)	0,014(10)	-0,002(9)	0,003(9)

### 11.1.26 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Lu<sub>2</sub>(μ-NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1,25NH<sub>3</sub> (44).

**Tabelle 11.51:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von [Lu<sub>2</sub>(μ-NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1,25NH<sub>3</sub>.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [Å <sup>2</sup> ]
Lu(1)	0,70371(2)	0,16997(2)	0,45354(2)	0,01334(5)
Lu(2)	0,60900(2)	0,13450(2)	0,31018(2)	0,01232(5)
N(1)	0,7705(3)	0,1702(2)	0,35168(18)	0,0124(7)
N(2)	0,6364(3)	0,0546(2)	0,39829(18)	0,0131(7)
N(3)	0,5509(3)	0,2024(2)	0,40138(18)	0,0128(7)
N(4)	0,6046(3)	0,1389(3)	0,19387(19)	0,0183(8)
N(5)	0,6290(3)	0,2832(3)	0,2797(2)	0,0182(8)
N(6)	0,7300(3)	0,0232(2)	0,27126(19)	0,0151(8)
N(7)	0,4961(3)	0,0145(2)	0,28714(19)	0,0157(8)
N(8)	0,4266(3)	0,1840(3)	0,2823(2)	0,0172(8)
N(9)	0,5789(3)	0,1001(3)	0,52851(19)	0,0157(8)
N(10)	0,8099(3)	0,0529(3)	0,4913(2)	0,0199(9)
N(11)	0,8906(4)	0,2171(3)	0,4754(2)	0,0292(11)
N(12)	0,7191(3)	0,3207(2)	0,4299(2)	0,0175(8)
N(13)	0,6987(4)	0,2446(3)	0,5543(2)	0,0260(10)
N(14)	0,6392(3)	-0,1489(3)	0,3010(2)	0,0208(9)
N(15)	0,5660(3)	-0,1736(2)	0,32719(18)	0,0137(7)
N(16)	0,4934(3)	-0,1981(3)	0,3530(2)	0,0213(9)
N(17)	0,6974(3)	-0,0569(3)	0,6333(2)	0,0238(9)
N(18)	0,6735(3)	-0,0758(2)	0,58308(18)	0,0125(7)

---

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
N(19)	0,6499(3)	-0,0936(3)	0,53283(19)	0,0188(8)
N(20)	0,4997(4)	0,4036(3)	0,4126(3)	0,0311(11)
N(21)	0,5312(3)	0,4589(3)	0,3846(2)	0,0181(8)
N(22)	0,5641(4)	0,5130(3)	0,3566(2)	0,0283(11)
N(23)	0,7890(5)	0,1330(4)	0,6537(3)	0,0341(12)
N(24)	0,5787(16)	0,3867(13)	0,5485(13)	0,033(8)
H(2A)	0,6838	0,0150	0,3926	0,016
H(1A)	0,7929	0,2193	0,3392	0,015
H(1B)	0,8201	0,1324	0,3454	0,015
H(2B)	0,5773	0,0345	0,4147	0,016
H(3A)	0,5419	0,2561	0,3960	0,015
H(3B)	0,4936	0,1799	0,4183	0,015
H(4A)	0,5892	0,1895	0,1813	0,027
H(4B)	0,5557	0,1043	0,1798	0,027
H(4C)	0,6674	0,1244	0,1788	0,027
H(5A)	0,6970	0,2969	0,2804	0,027
H(5B)	0,5936	0,3145	0,3066	0,027
H(5C)	0,6036	0,2907	0,2411	0,027
H(6A)	0,7464	0,0326	0,2313	0,023
H(6B)	0,6978	-0,0251	0,2744	0,023
H(6C)	0,7885	0,0227	0,2943	0,023
H(7A)	0,5315	-0,0314	0,2954	0,024
H(7B)	0,4778	0,0151	0,2468	0,024
H(7C)	0,4384	0,0165	0,3109	0,024
H(8A)	0,3807	0,1660	0,3108	0,026
H(8B)	0,4088	0,1650	0,2447	0,026
H(8C)	0,4259	0,2386	0,2818	0,026
H(9A)	0,5138	0,1016	0,5129	0,023
H(9B)	0,5801	0,1259	0,5653	0,023
H(9C)	0,5986	0,0482	0,5338	0,023
H(10A)	0,7674	0,0114	0,5010	0,030
H(10B)	0,8462	0,0680	0,5252	0,030
H(10C)	0,8545	0,0373	0,4613	0,030
H(11A)	0,9264	0,2197	0,4395	0,044
H(11B)	0,9219	0,1817	0,5012	0,044
H(11C)	0,8891	0,2665	0,4932	0,044
H(12A)	0,7469	0,3274	0,3919	0,026
H(12B)	0,7604	0,3444	0,4584	0,026
H(12C)	0,6554	0,3436	0,4311	0,026
H(13A)	0,7434	0,2866	0,5529	0,039

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(13B)	0,7171	0,2108	0,5852	0,039
H(13C)	0,6337	0,2632	0,5611	0,039
H(23A)	0,796(5)	0,141(4)	0,689(3)	0,021(17)
H(23B)	0,843(7)	0,120(6)	0,640(4)	0,06(3)
H(23C)	0,751(7)	0,103(6)	0,647(4)	0,05(3)

**Tabelle 11.52:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Lu}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Lu(1)	0,01438(9)	0,01463(10)	0,01100(9)	0,00018(7)	-0,00073(7)	-0,00279(7)
Lu(2)	0,01282(9)	0,01289(9)	0,01126(9)	0,00054(7)	-0,00092(6)	-0,00121(7)
N(1)	0,0099(16)	0,0123(17)	0,0151(19)	0,0011(14)	0,0001(14)	-0,0022(14)
N(2)	0,0170(18)	0,0120(17)	0,0104(18)	0,0015(14)	-0,0007(14)	-0,0039(14)
N(3)	0,0102(16)	0,0139(18)	0,0144(18)	0,0011(15)	-0,0004(14)	-0,0015(14)
N(4)	0,0168(19)	0,023(2)	0,016(2)	-0,0006(16)	0,0001(15)	0,0013(16)
N(5)	0,0168(19)	0,019(2)	0,019(2)	0,0030(17)	-0,0039(16)	-0,0023(16)
N(6)	0,0143(18)	0,0163(18)	0,0148(19)	-0,0017(15)	0,0006(14)	-0,0017(15)
N(7)	0,0139(18)	0,0153(18)	0,018(2)	-0,0001(15)	-0,0054(15)	-0,0021(15)
N(8)	0,0145(18)	0,0171(19)	0,020(2)	0,0010(16)	-0,0044(15)	-0,0005(15)
N(9)	0,0162(18)	0,0178(19)	0,0130(18)	0,0013(15)	0,0027(15)	0,0008(15)
N(10)	0,0148(19)	0,020(2)	0,025(2)	0,0029(17)	0,0010(16)	-0,0011(16)
N(11)	0,024(2)	0,035(3)	0,029(3)	0,013(2)	-0,0106(19)	-0,013(2)
N(12)	0,0191(19)	0,0154(19)	0,018(2)	-0,0016(16)	-0,0048(16)	-0,0036(15)
N(13)	0,041(3)	0,021(2)	0,016(2)	-0,0016(18)	0,0027(19)	-0,011(2)
N(14)	0,018(2)	0,017(2)	0,027(2)	0,0051(18)	0,0052(17)	0,0014(16)
N(15)	0,0168(18)	0,0110(17)	0,0134(18)	-0,0012(15)	-0,0030(15)	0,0033(14)
N(16)	0,018(2)	0,027(2)	0,019(2)	-0,0060(18)	0,0026(16)	-0,0046(17)
N(17)	0,021(2)	0,036(3)	0,015(2)	-0,0012(19)	-0,0049(16)	0,0014(19)
N(18)	0,0087(16)	0,0118(17)	0,0171(19)	0,0016(15)	0,0043(14)	0,0021(13)
N(19)	0,020(2)	0,023(2)	0,0129(19)	-0,0015(16)	0,0013(16)	-0,0005(17)
N(20)	0,024(2)	0,024(2)	0,045(3)	0,013(2)	0,000(2)	-0,0009(19)
N(21)	0,0124(18)	0,022(2)	0,020(2)	-0,0012(17)	-0,0031(15)	0,0010(16)
N(22)	0,020(2)	0,034(3)	0,031(3)	0,012(2)	-0,0051(19)	-0,0065(19)
N(23)	0,039(3)	0,037(3)	0,026(3)	0,001(2)	0,000(2)	-0,002(3)
N(24)	0,018(11)	0,022(12)	0,058(18)	0,014(11)	-0,007(10)	0,008(8)

### 11.1.27 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{La}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ (45).

**Tabelle 11.53:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{La}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ .

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
La(1)	0,08206(2)	0,90123(2)	0,36236(2)	0,01267(2)
La(2)	0,07481(2)	0,62732(2)	0,21890(2)	0,01348(2)
N(1)	0,16251(8)	0,81931(14)	0,30601(9)	0,0178(2)
N(4)	0	1,0667(2)	0,25	0,0212(4)
N(5)	0,00364(9)	0,76960(16)	0,40766(9)	0,0221(3)
N(6)	0	0,4547(2)	0,25	0,0197(4)
N(7)	0,19018(9)	0,85376(16)	0,52091(9)	0,0238(3)
N(8)	0,18102(10)	1,11801(16)	0,39955(11)	0,0261(3)
N(9)	0,05159(9)	1,09466(16)	0,44580(10)	0,0244(3)
N(10)	0,18762(9)	0,44217(16)	0,30006(10)	0,0256(3)
N(11)	0,17108(9)	0,67024(17)	0,15943(10)	0,0256(3)
N(12)	0,04676(9)	0,42915(16)	0,10507(10)	0,0265(3)
N(13)	0,12675(10)	0,61344(16)	0,39424(10)	0,0274(3)
N(14)	0,12891(8)	0,52017(17)	0,43353(9)	0,0236(3)
N(15)	0,13185(11)	0,4254(2)	0,47222(14)	0,0481(6)
N(16)	0,13943(12)	1,16914(19)	0,21135(13)	0,0390(4)
N(17)	0,13870(8)	1,08285(15)	0,16956(9)	0,0197(3)
N(18)	-0,13827(11)	0,99523(18)	0,37199(11)	0,0332(4)
O(1)	0	0,76653(15)	0,25	0,0130(3)
H(1A)	0,2067	0,7885	0,3442	0,021
H(1B)	0,1686	0,8826	0,2768	0,021
H(4A)	-0,0268	1,1189	0,2636	0,025
H(4B)	0,0268	1,1189	0,2364	0,025
H(5A)	0,0317	0,7179	0,4505	0,027
H(5B)	-0,0244	0,8247	0,4181	0,027
H(6A)	-0,0292	0,4027	0,2077	0,024
H(6B)	0,0292	0,4027	0,2923	0,024
H(7A)	0,1895	0,7664	0,5325	0,036
H(7B)	0,1811	0,9048	0,5532	0,036
H(7C)	0,2347	0,8748	0,5281	0,036
H(8A)	0,1784	1,1483	0,3546	0,039
H(8B)	0,2272	1,0900	0,4338	0,039
H(8C)	0,1689	1,1847	0,4221	0,039
H(9A)	0,0026	1,0997	0,4255	0,037

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(9B)	0,0687	1,1751	0,4412	0,037
H(9C)	0,0737	1,0714	0,4976	0,037
H(10A)	0,2300	0,4758	0,3064	0,038
H(10B)	0,1765	0,3652	0,2719	0,038
H(10C)	0,1929	0,4255	0,3481	0,038
H(11A)	0,1711	0,7581	0,1482	0,038
H(11B)	0,1558	0,6215	0,1148	0,038
H(11C)	0,2170	0,6448	0,1963	0,038
H(12A)	-0,0021	0,4138	0,0759	0,040
H(12B)	0,0701	0,3527	0,1297	0,040
H(12C)	0,0632	0,4571	0,0729	0,040

**Tabelle 11.54:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{La}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
La(1)	0,01228(4)	0,01326(4)	0,01127(4)	-0,00160(3)	0,00509(3)	-0,00133(3)
La(2)	0,01387(4)	0,01168(3)	0,01639(4)	-0,00111(3)	0,00877(3)	0,00065(3)
N(1)	0,0154(6)	0,0190(6)	0,0185(6)	0,0001(5)	0,0082(5)	-0,0012(5)
N(4)	0,0256(10)	0,0137(8)	0,0185(9)	0	0,0069(8)	0
N(5)	0,0242(7)	0,0279(7)	0,0182(6)	-0,0029(5)	0,0137(6)	-0,0050(6)
N(6)	0,0205(9)	0,0126(8)	0,0243(10)	0	0,0100(8)	0
N(7)	0,0208(7)	0,0276(7)	0,0182(7)	-0,0025(5)	0,0065(6)	0,0021(6)
N(8)	0,0256(8)	0,0246(7)	0,0285(8)	-0,0029(6)	0,0140(7)	-0,0073(6)
N(9)	0,0234(8)	0,0255(7)	0,0239(7)	-0,0035(6)	0,0118(6)	0,0040(6)
N(10)	0,0232(7)	0,0215(7)	0,0268(8)	-0,0025(6)	0,0087(6)	0,0043(6)
N(11)	0,0247(8)	0,0285(8)	0,0294(8)	-0,0050(6)	0,0179(7)	-0,0040(6)
N(12)	0,0295(8)	0,0227(7)	0,0261(8)	-0,0060(6)	0,0133(7)	-0,0008(6)
N(13)	0,0350(9)	0,0216(7)	0,0242(8)	0,0032(6)	0,0140(7)	0,0032(6)
N(14)	0,0178(7)	0,0273(7)	0,0205(7)	0,0030(6)	0,0060(6)	0,0006(5)
N(15)	0,0353(11)	0,0520(13)	0,0422(12)	0,0251(10)	0,0089(9)	-0,0067(9)
N(16)	0,0531(12)	0,0266(9)	0,0422(11)	-0,0055(8)	0,0276(10)	0,0009(8)
N(17)	0,0163(6)	0,0195(6)	0,0206(6)	0,0026(5)	0,0075(5)	-0,0007(5)
N(18)	0,0461(11)	0,0293(9)	0,0289(9)	0,0041(7)	0,0224(8)	0,0048(8)
O(1)	0,0131(7)	0,0113(6)	0,0143(7)	0	0,0068(6)	0

### 11.1.28 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Pr}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_{5,1}(\mu\text{-N}_3)_{0,9}(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ (46).

**Tabelle 11.55:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Pr}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_{5,1}(\mu\text{-N}_3)_{0,9}(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ .

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Pr(1)	0,07960(2)	0,09909(2)	0,36281(2)	0,01554(4)
Pr(2)	0,07260(2)	0,37372(2)	0,21962(2)	0,01600(4)
N(1)	0,15991(14)	0,1809(3)	0,30818(16)	0,0213(5)
N(2)	0,2210(4)	0,1486(6)	0,3304(4)	0,0252(15)
N(3)	0,2839(4)	0,1164(8)	0,3510(5)	0,0344(19)
N(4)	0	-0,0632(4)	0,25	0,0251(7)
N(5)	0,00072(15)	0,2255(3)	0,40419(16)	0,0249(5)
N(6)	0	0,5451(3)	0,25	0,0192(6)
N(7)	0,18981(16)	0,1418(3)	0,51862(17)	0,0268(5)
N(8)	0,17949(17)	-0,1090(3)	0,39734(18)	0,0270(6)
N(9)	0,05350(17)	-0,0942(3)	0,44540(18)	0,0281(6)
N(10)	0,17110(17)	0,3287(3)	0,1689(2)	0,0312(6)
N(11)	0,18238(15)	0,5580(3)	0,30052(17)	0,0246(5)
N(12)	0,04452(17)	0,5677(3)	0,10619(17)	0,0266(5)
N(13)	0,1237(2)	0,3858(3)	0,3966(2)	0,0363(7)
N(14)	0,12842(15)	0,4846(3)	0,43440(17)	0,0282(6)
N(15)	0,1345(2)	0,5854(5)	0,4701(3)	0,0641(14)
N(16)	-0,14382(19)	0,0056(3)	0,36938(19)	0,0342(7)
N(17)	-0,13815(15)	-0,0809(3)	0,33014(17)	0,0222(5)
N(18)	-0,1323(2)	-0,1649(4)	0,2908(2)	0,0461(9)
O(1)	0	0,2342(3)	0,25	0,0129(4)
H(4A)	0,0274	-0,1160	0,2376	0,030
H(4B)	-0,0274	-0,1160	0,2624	0,030
H(5A)	0,0284	0,2751	0,4493	0,030
H(5B)	-0,0288	0,1691	0,4115	0,030
H(6A)	0,0298	0,5975	0,2931	0,023
H(6B)	-0,0298	0,5975	0,2069	0,023
H(7A)	0,2339	0,1249	0,5238	0,040
H(7B)	0,1836	0,0860	0,5514	0,040
H(7C)	0,1885	0,2286	0,5323	0,040
H(8A)	0,1796	-0,1310	0,3523	0,040
H(8B)	0,1662	-0,1819	0,4149	0,040
H(8C)	0,2252	-0,0819	0,4361	0,040
H(9A)	0,0046	-0,0971	0,4270	0,042

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(9B)	0,0789	-0,0738	0,4986	0,042
H(9C)	0,0684	-0,1756	0,4379	0,042
H(10A)	0,1717	0,2397	0,1587	0,047
H(10B)	0,2168	0,3552	0,2079	0,047
H(10C)	0,1568	0,3766	0,1234	0,047
H(12A)	-0,0048	0,5784	0,0734	0,040
H(12B)	0,0641	0,5417	0,0767	0,040
H(12C)	0,0651	0,6468	0,1311	0,040

**Tabelle 11.56:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Pr}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_{5,1}(\mu\text{-N}_3)_{0,9}(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Pr(1)	0,01406(7)	0,01492(6)	0,01392(7)	0,00164(4)	0,00473(5)	0,00212(4)
Pr(2)	0,01614(7)	0,01239(6)	0,02219(8)	0,00164(5)	0,01192(6)	-0,00047(4)
O(1)	0,0117(11)	0,0108(9)	0,0145(11)	0	0,0056(10)	0
N(1)	0,0156(11)	0,0229(11)	0,0234(12)	0,0017(9)	0,0087(10)	0,0035(9)
N(2)	0,032(4)	0,019(3)	0,027(3)	-0,003(2)	0,017(3)	-0,003(2)
N(3)	0,019(3)	0,037(4)	0,042(4)	-0,008(3)	0,013(3)	-0,001(3)
N(4)	0,0210(17)	0,0157(14)	0,0248(18)	0	0,0025(15)	0
N(5)	0,0224(13)	0,0334(14)	0,0206(12)	0,0046(10)	0,0123(11)	0,0068(10)
N(6)	0,0198(16)	0,0132(12)	0,0236(16)	0	0,0107(14)	0
N(7)	0,0238(14)	0,0270(13)	0,0256(13)	0,0032(10)	0,0102(12)	-0,0025(10)
N(8)	0,0268(14)	0,0260(13)	0,0243(13)	0,0018(10)	0,0107(12)	0,0083(10)
N(9)	0,0280(14)	0,0247(12)	0,0259(14)	0,0026(10)	0,0102(12)	-0,0058(10)
N(10)	0,0257(14)	0,0298(14)	0,0467(18)	0,0043(13)	0,0250(14)	0,0028(11)
N(11)	0,0215(13)	0,0224(11)	0,0233(13)	0,0032(9)	0,0071(11)	-0,0027(9)
N(12)	0,0295(14)	0,0239(12)	0,0259(13)	0,0055(10)	0,0141(12)	0,0012(10)
N(13)	0,055(2)	0,0228(13)	0,0267(15)	-0,0003(10)	0,0183(16)	-0,0011(12)
N(14)	0,0130(11)	0,0342(14)	0,0225(13)	-0,0021(11)	-0,0011(10)	0,0016(10)
N(15)	0,045(2)	0,064(3)	0,049(2)	-0,035(2)	0,0003(19)	0,011(2)
N(16)	0,0469(19)	0,0305(15)	0,0339(16)	-0,0028(12)	0,0270(15)	-0,0001(13)
N(17)	0,0218(12)	0,0199(10)	0,0239(12)	0,0008(9)	0,0113(10)	-0,0021(9)
N(18)	0,064(3)	0,0330(17)	0,0416(19)	-0,0089(14)	0,0274(19)	0,0046(16)

### 11.1.29 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Nd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_5(\mu\text{-N}_3)(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ (47).

**Tabelle 11.57:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Nd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_5(\mu\text{-N}_3)(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ .

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Nd(1)	0,07224(2)	0,37431(2)	0,21991(2)	0,01476(3)
Nd(2)	0,07903(2)	0,09976(2)	0,36272(2)	0,01388(2)
N(1)	0,15910(10)	0,1816(2)	0,30821(12)	0,0202(3)
N(2)	0,2216(2)	0,1475(4)	0,3307(3)	0,0204(8)
N(3)	0,2824(3)	0,1150(5)	0,3498(4)	0,0304(11)
N(4)	0	0,5451(3)	0,25	0,0180(4)
N(5)	0,00019(12)	0,2255(2)	0,40368(13)	0,0247(4)
N(6)	0,0000	-0,0629(3)	0,25	0,0227(5)
N(7)	0,17124(12)	0,3296(2)	0,17071(16)	0,0289(4)
N(8)	0,18192(11)	0,5580(2)	0,30103(13)	0,0237(4)
N(9)	0,04426(12)	0,5663(2)	0,10717(13)	0,0250(4)
N(10)	0,18929(11)	0,1419(2)	0,51824(12)	0,0235(4)
N(11)	0,17834(13)	-0,1074(2)	0,39628(14)	0,0261(4)
N(12)	0,05329(12)	-0,0936(2)	0,44462(14)	0,0258(4)
N(13)	0,12327(17)	0,3849(2)	0,39640(16)	0,0342(5)
N(14)	0,12848(11)	0,4849(2)	0,43367(14)	0,0270(4)
N(15)	0,13514(18)	0,5872(4)	0,4690(2)	0,0610(11)
N(16)	0,13098(19)	-0,1640(3)	0,20839(18)	0,0416(6)
N(17)	0,13798(11)	-0,0798(2)	0,16961(12)	0,0208(3)
N(18)	0,14478(16)	0,0065(3)	0,13086(15)	0,0327(5)
O(1)	0	0,2352(2)	0,25	0,0131(3)
H(4A)	0,0299	0,5977	0,2931	0,022
H(4B)	-0,0299	0,5977	0,2069	0,022
H(5A)	0,0279	0,2749	0,4490	0,030
H(5B)	-0,0297	0,1690	0,4104	0,030
H(6A)	0,0277	-0,1158	0,2380	0,027
H(6B)	-0,0277	-0,1158	0,2620	0,027
H(7A)	0,1711	0,2407	0,1594	0,043
H(7B)	0,2172	0,3541	0,2106	0,043
H(7C)	0,1578	0,3793	0,1261	0,043
H(8A)	0,1880	0,5738	0,3499	0,036
H(8B)	0,1698	0,6362	0,2726	0,036
H(8C)	0,2246	0,5253	0,3076	0,036
H(9A)	-0,0051	0,5805	0,0760	0,038

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(9B)	0,0615	0,5379	0,0759	0,038
H(9C)	0,0671	0,6445	0,1321	0,038
H(10A)	0,2334	0,1213	0,5240	0,035
H(10B)	0,1820	0,0886	0,5512	0,035
H(10C)	0,1893	0,2298	0,5313	0,035
H(11A)	0,1776	-0,1300	0,3509	0,039
H(11B)	0,1656	-0,1803	0,4145	0,039
H(11C)	0,2244	-0,0799	0,4345	0,039
H(12A)	0,0039	-0,1038	0,4222	0,039
H(12B)	0,0742	-0,0683	0,4968	0,039
H(12C)	0,0732	-0,1731	0,4421	0,039

**Tabelle 11.58:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Nd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_5(\mu\text{-N}_3)(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Nd(1)	0,01506(4)	0,01121(4)	0,02057(5)	0,00181(3)	0,01113(4)	-0,00013(3)
Nd(2)	0,01234(4)	0,01342(4)	0,01245(4)	0,00124(3)	0,00415(3)	0,00166(3)
N(1)	0,0152(7)	0,0215(8)	0,0253(8)	0,0033(6)	0,0116(6)	0,0034(6)
N(2)	0,0192(16)	0,0207(17)	0,0254(19)	0,0000(13)	0,0145(14)	0,0022(12)
N(3)	0,0233(19)	0,028(2)	0,046(3)	-0,0030(18)	0,022(2)	0,0034(15)
N(4)	0,0173(9)	0,0141(9)	0,0221(11)	0	0,0100(9)	0
N(5)	0,0246(9)	0,0321(10)	0,0200(8)	0,0036(7)	0,0135(7)	0,0059(7)
N(6)	0,0230(11)	0,0122(9)	0,0224(12)	0	0,0047(10)	0
N(7)	0,0238(9)	0,0277(10)	0,0425(12)	0,0010(9)	0,0225(9)	0,0012(7)
N(8)	0,0219(8)	0,0197(8)	0,0254(9)	0,0021(7)	0,0096(7)	-0,0017(6)
N(9)	0,0276(9)	0,0218(8)	0,0269(9)	0,0067(7)	0,0152(8)	0,0029(7)
N(10)	0,0207(8)	0,0267(9)	0,0166(8)	0,0013(6)	0,0052(7)	-0,0023(7)
N(11)	0,0252(9)	0,0224(9)	0,0272(10)	0,0022(7)	0,0113(8)	0,0077(7)
N(12)	0,0232(9)	0,0243(9)	0,0273(10)	0,0034(7)	0,0114(8)	-0,0052(7)
N(13)	0,0465(14)	0,0224(10)	0,0257(11)	-0,0013(8)	0,0135(10)	-0,0018(9)
N(14)	0,0181(8)	0,0283(10)	0,0265(10)	-0,0037(8)	0,0062(7)	-0,0001(7)
N(15)	0,0351(14)	0,057(2)	0,0540(19)	-0,0332(16)	-0,0019(13)	0,0110(13)
N(16)	0,0578(17)	0,0281(12)	0,0424(14)	0,0078(10)	0,0287(13)	-0,0021(11)
N(17)	0,0175(7)	0,0204(8)	0,0208(8)	-0,0013(6)	0,0075(6)	0,0013(6)
N(18)	0,0459(13)	0,0285(11)	0,0327(11)	0,0011(9)	0,0268(11)	-0,0006(10)
O(1)	0,0125(7)	0,0111(7)	0,0155(8)	0	0,0073(6)	0

### 11.1.30 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ (48).

**Tabelle 11.59:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ .

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Gd(1)	0,35899(2)	0,49371(2)	0,86233(2)	0,01060(6)
N(1)	0,5	0,5	0,6976(5)	0,0234(11)
N(2)	0,3435(3)	0,3539(3)	1,0271(4)	0,0193(9)
N(3)	0,2770(3)	0,5919(3)	0,6535(4)	0,0174(7)
N(4)	0,2799(3)	0,3554(3)	0,7050(4)	0,0196(8)
N(5)	0,1697(2)	0,5022(4)	0,9317(3)	0,0211(7)
N(6)	0,4365(3)	0,1808(3)	0,7468(5)	0,0324(10)
N(7)	0,5079(4)	0,2025(3)	0,6786(3)	0,0196(7)
N(8)	0,5781(3)	0,2242(3)	0,6110(4)	0,0269(9)
O(1)	0,5	0,5	1	0,0101(10)
H(1A)	0,5025	0,4441	0,6421	0,028
H(1B)	0,4975	0,5559	0,6421	0,028
H(2A)	0,2931	0,3643	1,0905	0,023
H(2B)	0,3330	0,2945	0,9815	0,023
H(3A)	0,2701	0,5500	0,5780	0,026
H(3B)	0,3169	0,6449	0,6294	0,026
H(3C)	0,2153	0,6149	0,6801	0,026
H(4A)	0,2220	0,3328	0,7455	0,029
H(4B)	0,3240	0,3032	0,6959	0,029
H(4C)	0,2660	0,3814	0,6183	0,029
H(5A)	0,1640	0,5240	1,0224	0,032
H(5B)	0,1418	0,4398	0,9236	0,032
H(5C)	0,1371	0,5458	0,8732	0,032

**Tabelle 11.60:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Gd(1)	0,01096(9)	0,01097(9)	0,00987(8)	0,00044(10)	-0,00219(7)	-0,00107(8)
N(1)	0,021(3)	0,036(3)	0,013(2)	0	0	0,003(3)
N(2)	0,0185(19)	0,0191(19)	0,020(2)	0,0075(16)	-0,0023(16)	-0,0064(15)
N(3)	0,0188(17)	0,0176(17)	0,0159(19)	0,0018(15)	-0,0012(16)	0,0021(13)
N(4)	0,0202(18)	0,0194(19)	0,0191(19)	-0,0005(16)	-0,0025(15)	-0,0040(16)

Atom	$U_{11}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{22}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{33}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{23}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{13}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{12}$ [Å <sup>2</sup> ]
N(5)	0,0215(17)	0,0220(17)	0,0199(17)	0,003(2)	0,0024(13)	0,0004(19)
N(6)	0,025(2)	0,045(3)	0,027(2)	-0,001(2)	0,0061(19)	-0,004(2)
N(7)	0,0203(19)	0,0203(18)	0,0181(16)	-0,0002(13)	-0,0059(18)	0,0009(19)
N(8)	0,024(2)	0,030(2)	0,027(2)	0,0013(18)	0,0043(17)	-0,0048(17)
O(1)	0,0085(15)	0,0085(15)	0,014(2)	0	0	0

### 11.1.31 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung [Nd<sub>6</sub>(μ<sub>6</sub>-O)(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>8</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>18</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·2NH<sub>3</sub> (49).

**Tabelle 11.61:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von [Nd<sub>6</sub>(μ<sub>6</sub>-O)(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>8</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>18</sub>](N<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·2NH<sub>3</sub>.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [Å <sup>2</sup> ]
Nd(1)	0,15688(2)	0,16028(2)	0,08305(2)	0,00859(2)
Nd(2)	0,25920(2)	0,34741(2)	0,09312(2)	0,00875(2)
Nd(3)	0,40516(2)	0,18834(2)	0,04772(2)	0,00896(2)
N(1)	0,11588(14)	0,19989(11)	0,21434(10)	0,0183(3)
N(2)	-0,02136(14)	0,15264(11)	0,10493(11)	0,0172(3)
N(3)	0,21252(14)	0,05639(11)	0,17674(10)	0,0179(3)
N(4)	0,08670(14)	0,02733(11)	0,05413(11)	0,0195(4)
N(5)	0,08339(13)	-0,03865(11)	0,05979(10)	0,0151(3)
N(6)	0,08057(15)	-0,10486(12)	0,06361(13)	0,0258(4)
N(7)	0,35534(14)	0,47323(11)	0,10521(11)	0,0191(4)
N(8)	0,29878(16)	0,35862(11)	0,23072(10)	0,0202(4)
N(9)	0,14093(14)	0,44813(11)	0,13859(11)	0,0193(4)
N(10)	0,44631(15)	0,09170(12)	0,15123(12)	0,0230(4)
N(11)	0,57681(13)	0,21824(11)	0,01621(11)	0,0176(3)
N(12)	0,49711(14)	0,25631(11)	0,15632(10)	0,0191(4)
N(13)	0,48942(14)	0,06569(11)	-0,00244(11)	0,0192(4)
N(14)	0,5	0	0	0,0134(4)
N(15)	0,2193(2)	0,61569(15)	0,12432(14)	0,0415(7)
N(16)	0,19358(17)	0,64611(13)	0,17394(12)	0,0254(4)
N(17)	0,1664(2)	0,67675(17)	0,22357(13)	0,0385(7)
N(18)	0,5	0,4249(2)	0,25	0,0578(15)
N(19)	0,5	0,48963(17)	0,25	0,0208(5)
N(20)	0,5	0,55560(19)	0,25	0,0367(8)
N(21)	0,12295(18)	0,42856(13)	0,30257(13)	0,0300(5)
N(22)	0,08513(15)	0,37459(12)	0,32259(11)	0,0217(4)

---

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
N(23)	0,04825(18)	0,32026(14)	0,34298(14)	0,0316(5)
N(24)	0,29548(15)	-0,05845(12)	0,03449(12)	0,0231(4)
O(1)	0,25	0,25	0	0,0111(3)
O(2)	0,28069(10)	0,10098(8)	0,01963(7)	0,0107(2)
O(3)	0,10997(11)	0,29291(8)	0,07767(8)	0,0113(2)
O(4)	0,09835(10)	0,17407(8)	-0,03589(8)	0,0106(2)
O(5)	0,29267(10)	0,22049(8)	0,13364(8)	0,0115(2)
H(1A)	0,0818	0,2415	0,2133	0,027
H(1B)	0,1672	0,2087	0,2390	0,027
H(1C)	0,0852	0,1626	0,2341	0,027
H(2A)	-0,0405	0,1965	0,1218	0,026
H(2B)	-0,0321	0,1160	0,1354	0,026
H(2C)	-0,0512	0,1428	0,0649	0,026
H(3A)	0,1642	0,0365	0,1969	0,027
H(3B)	0,2486	0,0781	0,2090	0,027
H(3C)	0,2432	0,0202	0,1553	0,027
H(7A)	0,3752	0,4867	0,0636	0,029
H(7B)	0,4029	0,4657	0,1343	0,029
H(7C)	0,3204	0,5097	0,1218	0,029
H(8A)	0,3526	0,3813	0,2371	0,030
H(8B)	0,3011	0,3127	0,2495	0,030
H(8C)	0,2557	0,3856	0,2511	0,030
H(9A)	0,1643	0,4943	0,1346	0,029
H(9B)	0,1297	0,4389	0,1831	0,029
H(9C)	0,0892	0,4450	0,1133	0,029
H(10A)	0,4228	0,0466	0,1410	0,035
H(10B)	0,4231	0,1085	0,1907	0,035
H(10C)	0,5067	0,0879	0,1564	0,035
H(11A)	0,5865	0,2038	-0,0274	0,026
H(11B)	0,6145	0,1933	0,0453	0,026
H(11C)	0,5870	0,2676	0,0202	0,026
H(12A)	0,5415	0,2260	0,1721	0,029
H(12B)	0,4587	0,2656	0,1904	0,029
H(12C)	0,5211	0,2995	0,1419	0,029
H(2O)	0,290(3)	0,059(2)	0,028(2)	0,037(10)
H(3O)	0,067(3)	0,299(3)	0,091(2)	0,053(13)
H(4O)	0,056(3)	0,152(2)	-0,045(2)	0,034(10)
H(5O)	0,304(3)	0,210(2)	0,1687(19)	0,036(10)

---

**Tabelle 11.62:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  
 $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18}](\text{N}_3)_5 \cdot 2\text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Nd(1)	0,00902(4)	0,00721(4)	0,00956(4)	-0,00013(3)	0,00039(3)	0,00005(3)
Nd(2)	0,00964(4)	0,00722(4)	0,00938(4)	-0,00080(3)	-0,00008(3)	0,00017(3)
Nd(3)	0,00883(4)	0,00730(4)	0,01071(4)	0,00011(3)	-0,00064(3)	0,00042(3)
N(1)	0,0193(9)	0,0181(8)	0,0176(8)	-0,0017(6)	0,0037(7)	0,0024(7)
N(2)	0,0171(9)	0,0141(8)	0,0205(8)	0,0001(6)	0,0028(7)	0,0010(6)
N(3)	0,0191(9)	0,0153(8)	0,0193(8)	0,0027(6)	0,0000(7)	0,0017(7)
N(4)	0,0197(9)	0,0106(7)	0,0280(10)	-0,0018(7)	-0,0025(7)	-0,0043(6)
N(5)	0,0121(8)	0,0155(7)	0,0175(8)	-0,0001(6)	-0,0007(6)	-0,0041(6)
N(6)	0,0198(10)	0,0139(8)	0,0433(13)	0,0046(8)	-0,0055(9)	-0,0031(7)
N(7)	0,0211(9)	0,0169(8)	0,0194(8)	-0,0040(6)	0,0022(7)	-0,0031(7)
N(8)	0,0273(10)	0,0163(8)	0,0168(8)	-0,0037(6)	-0,0044(7)	0,0043(7)
N(9)	0,0194(9)	0,0174(8)	0,0210(8)	-0,0024(7)	-0,0002(7)	0,0032(7)
N(10)	0,0223(10)	0,0201(9)	0,0264(10)	0,0081(7)	-0,0038(8)	0,0015(7)
N(11)	0,0135(8)	0,0129(7)	0,0265(9)	-0,0002(6)	0,0018(7)	0,0015(6)
N(12)	0,0195(9)	0,0191(8)	0,0184(8)	0,0002(7)	-0,0054(7)	-0,0006(7)
N(13)	0,0163(9)	0,0128(7)	0,0285(10)	-0,0002(7)	0,0029(7)	0,0025(6)
N(14)	0,0114(10)	0,0138(10)	0,0151(10)	-0,0007(8)	0,0008(8)	0,0012(8)
N(15)	0,067(2)	0,0259(12)	0,0325(13)	-0,0075(10)	0,0085(13)	0,0104(13)
N(16)	0,0304(12)	0,0231(10)	0,0223(9)	-0,0017(8)	-0,0056(8)	0,0107(8)
N(17)	0,0457(16)	0,0486(15)	0,0204(10)	-0,0104(10)	-0,0130(10)	0,0243(13)
N(18)	0,049(3)	0,0202(17)	0,103(4)	0	-0,025(3)	0
N(19)	0,0175(13)	0,0221(13)	0,0225(13)	0	-0,0026(10)	0
N(20)	0,049(2)	0,0176(14)	0,044(2)	0	0,0114(18)	0
N(21)	0,0372(13)	0,0228(10)	0,0307(11)	-0,0011(8)	0,0121(10)	-0,0104(9)
N(22)	0,0243(10)	0,0218(9)	0,0195(9)	-0,0037(7)	0,0080(7)	-0,0030(8)
N(23)	0,0341(13)	0,0239(11)	0,0377(13)	-0,0006(9)	0,0173(10)	-0,0059(9)
N(24)	0,0219(10)	0,0160(8)	0,0315(11)	-0,0007(7)	0,0016(8)	0,0049(7)
O(1)	0,0108(9)	0,0096(8)	0,0127(8)	-0,0007(6)	-0,0003(6)	-0,0021(6)
O(2)	0,0114(6)	0,0083(5)	0,0124(6)	0,0007(4)	0,0005(5)	0,0006(5)
O(3)	0,0111(6)	0,0094(6)	0,0136(6)	-0,0001(4)	0,0013(5)	-0,0015(5)
O(4)	0,0086(6)	0,0086(5)	0,0145(6)	0,0003(4)	-0,0005(5)	-0,0018(4)
O(5)	0,0141(7)	0,0103(6)	0,0100(6)	0,0002(4)	-0,0013(5)	-0,0001(5)

### 11.1.32 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_7 \cdot 10\text{NH}_3$ (50).

**Tabelle 11.63:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_7 \cdot 10\text{NH}_3$ .

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
U(1)	0,74653(2)	0,37180(2)	-0,20140(2)	0,01473(2)
U(2)	0,71928(2)	0,21630(2)	0,03840(2)	0,01264(2)
U(3)	0,72807(2)	0,10617(2)	0,28808(2)	0,01405(2)
N(1)	0,6918(2)	0,48270(16)	-0,10868(14)	0,0210(6)
N(2)	0,9488(2)	0,38862(17)	-0,12388(15)	0,0220(6)
N(3)	0,7624(3)	0,20644(16)	-0,21977(14)	0,0219(6)
N(4)	0,5190(2)	0,31257(16)	-0,20203(15)	0,0227(6)
N(5)	0,5686(3)	0,50407(16)	-0,25890(15)	0,0240(6)
N(6)	0,8501(3)	0,52964(19)	-0,27947(17)	0,0325(7)
N(7)	0,9578(3)	0,3316(2)	-0,27090(17)	0,0384(7)
N(8)	0,7059(3)	0,3910(2)	-0,35517(15)	0,0351(8)
N(9)	0,7184(2)	0,27421(15)	-0,07158(13)	0,0161(5)
N(10)	0,8342(4)	0,3551(3)	0,0517(2)	0,0253(10)
N(11)	0,8864(3)	0,3843(2)	0,0986(2)	0,0224(9)
N(12)	0,9379(4)	0,4129(3)	0,1471(3)	0,0373(11)
N(13)	0,9578(2)	0,16492(17)	0,02877(15)	0,0206(6)
N(14)	0,7373(2)	0,05202(16)	0,01231(15)	0,0208(6)
N(15)	0,4905(2)	0,16048(16)	0,02435(15)	0,0200(6)
N(16)	0,5492(2)	0,34027(16)	0,06263(14)	0,0195(6)
N(17)	0,7200(2)	0,15858(16)	0,14898(13)	0,0183(5)
N(18)	0,6700(3)	0,28639(17)	0,25569(15)	0,0237(6)
N(19)	0,9367(2)	0,19293(17)	0,24474(16)	0,0244(6)
N(20)	0,7385(2)	-0,04394(16)	0,23987(14)	0,0218(6)
N(21)	0,4991(2)	0,07959(16)	0,25289(14)	0,0190(5)
N(22)	0,5498(2)	0,15452(17)	0,38503(15)	0,0228(6)
N(23)	0,8249(2)	0,14471(18)	0,41363(14)	0,0234(6)
N(24)	0,9364(3)	-0,00228(19)	0,33131(18)	0,0312(7)
N(25)	0,6644(2)	-0,03631(16)	0,40939(14)	0,0203(6)
N(26)	1,1214(3)	0,1780(3)	0,4004(2)	0,0509(10)
N(27)	1,1701(3)	0,0789(2)	0,2068(2)	0,0496(9)
N(28)	1,1767(3)	0,3102(2)	0,05081(19)	0,0417(8)
N(29)	1,1883(3)	0,2567(2)	-0,1377(3)	0,0542(10)
N(30)	0,8429(3)	0,2101(2)	-0,39970(18)	0,0442(8)
N(31)	1,1618(4)	0,4908(4)	-0,2811(4)	0,135(2)

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
N(32)	0,6801(4)	0,6351(3)	-0,4323(3)	0,0904(17)
N(33)	0,5161(4)	0,2170(4)	-0,3600(3)	0,0815(14)
N(34A)	0,9404(7)	0,4034(5)	-0,4944(5)	0,059(2)
N(34B)	0,9935(14)	0,4368(17)	-0,5430(12)	0,213(11)
N(35)	0,6031(7)	0,5754(4)	0,3907(4)	0,199(2)
Cl(1)	0,8556(2)	0,35934(16)	0,07133(14)	0,0137(6)
Cl(2)	0,36778(7)	0,45028(5)	-0,09874(5)	0,02765(17)
Cl(3)	0,51431(7)	0,07007(5)	-0,13602(4)	0,02437(17)
Cl(4)	1,00394(7)	0,06702(5)	-0,12969(5)	0,02711(18)
Cl(5)	0,34103(7)	0,28769(5)	0,23314(4)	0,02280(16)
Cl(6)	0,66626(12)	0,34247(7)	0,43241(6)	0,0573(3)
Cl(7)	0,67574(10)	0,02098(7)	0,58463(5)	0,0425(2)
Cl(8)	0,83051(10)	-0,22994(7)	0,39974(7)	0,0507(3)
H(1A)	0,6079	0,4783	-0,0929	0,031
H(1B)	0,7063	0,5433	-0,1371	0,031
H(1C)	0,7421	0,4652	-0,0637	0,031
H(2A)	0,9293	0,3786	-0,0698	0,033
H(2B)	0,9775	0,4477	-0,1444	0,033
H(2C)	1,0110	0,3455	-0,1301	0,033
H(3A)	0,8315	0,1738	-0,1923	0,033
H(3B)	0,7715	0,2103	-0,2739	0,033
H(3C)	0,6900	0,1762	-0,1997	0,033
H(4A)	0,5219	0,2485	-0,1837	0,034
H(4B)	0,4884	0,3312	-0,2538	0,034
H(4C)	0,4664	0,3371	-0,1688	0,034
H(5A)	0,5331	0,4939	-0,3037	0,036
H(5B)	0,6041	0,5613	-0,2731	0,036
H(5C)	0,5069	0,5028	-0,2199	0,036
H(6A)	0,8244	0,5756	-0,2555	0,049
H(6B)	0,8249	0,5469	-0,3325	0,049
H(6C)	0,9370	0,5213	-0,2775	0,049
H(7A)	1,0096	0,2923	-0,2327	0,058
H(7B)	0,9983	0,3855	-0,2947	0,058
H(7C)	0,9396	0,3027	-0,3097	0,058
H(8A)	0,6484	0,3488	-0,3599	0,053
H(8B)	0,7809	0,3802	-0,3803	0,053
H(8C)	0,6741	0,4506	-0,3792	0,053
H(13A)	0,9737	0,1526	-0,0201	0,031
H(13B)	0,9764	0,1120	0,0701	0,031
H(13C)	1,0074	0,2120	0,0330	0,031

---

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
H(14A)	0,7302	0,0587	-0,0421	0,031
H(14B)	0,6734	0,0164	0,0400	0,031
H(14C)	0,8146	0,0232	0,0299	0,031
H(15A)	0,4308	0,2057	0,0296	0,030
H(15B)	0,4775	0,1060	0,0641	0,030
H(15C)	0,4835	0,1503	-0,0256	0,030
H(16A)	0,5891	0,3904	0,0700	0,029
H(16B)	0,5013	0,3139	0,1079	0,029
H(16C)	0,4973	0,3601	0,0185	0,029
H(18A)	0,7267	0,3187	0,2182	0,036
H(18B)	0,6736	0,3047	0,3023	0,036
H(18C)	0,5893	0,2987	0,2353	0,036
H(19A)	0,9981	0,1526	0,2327	0,037
H(19B)	0,9636	0,2143	0,2863	0,037
H(19C)	0,9220	0,2426	0,1998	0,037
H(20A)	0,6692	-0,0436	0,2087	0,033
H(20B)	0,7387	-0,0955	0,2841	0,033
H(20C)	0,8114	-0,0459	0,2098	0,033
H(21A)	0,4559	0,1363	0,2332	0,029
H(21B)	0,4585	0,0454	0,2986	0,029
H(21C)	0,5015	0,0476	0,2143	0,029
H(22A)	0,4832	0,1866	0,3544	0,034
H(22B)	0,5838	0,1919	0,4126	0,034
H(22C)	0,5212	0,1017	0,4214	0,034
H(23A)	0,9119	0,1420	0,4095	0,035
H(23B)	0,7999	0,1019	0,4604	0,035
H(23C)	0,7967	0,2036	0,4149	0,035
H(24A)	0,9804	-0,0075	0,2858	0,047
H(24B)	0,9145	-0,0604	0,3618	0,047
H(24C)	0,9866	0,0236	0,3613	0,047
H(25A)	0,5825	-0,0507	0,4029	0,030
H(25B)	0,6700	-0,0209	0,4572	0,030
H(25C)	0,7184	-0,0870	0,4104	0,030

---

**Tabelle 11.64:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  
 $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_{17}\cdot 10\text{NH}_3$ .

Atom	$U_{11}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
U(1)	0,01919(5)	0,01321(4)	0,01148(4)	-0,00323(3)	0,00343(4)	-0,00089(4)
U(2)	0,01530(5)	0,01302(4)	0,00996(4)	-0,00381(3)	0,00155(3)	-0,00159(3)
U(3)	0,01520(5)	0,01671(4)	0,01014(4)	-0,00369(3)	0,00135(3)	-0,00101(4)
N(1)	0,0289(13)	0,0155(10)	0,0181(11)	-0,0048(8)	0,0035(10)	0,0005(10)
N(2)	0,0218(12)	0,0217(11)	0,0227(11)	-0,0064(9)	0,0057(10)	-0,0060(10)
N(3)	0,0293(13)	0,0179(10)	0,0178(11)	-0,0051(8)	0,0047(10)	0,0035(10)
N(4)	0,0286(13)	0,0187(10)	0,0207(11)	-0,0048(9)	-0,0005(10)	-0,0024(10)
N(5)	0,0328(14)	0,0183(11)	0,0196(11)	-0,0038(9)	0,0012(11)	0,0023(10)
N(6)	0,0394(16)	0,0254(13)	0,0281(14)	-0,0001(11)	0,0061(12)	-0,0050(12)
N(7)	0,0315(15)	0,0560(16)	0,0363(13)	-0,0279(11)	0,0128(12)	-0,0046(13)
N(8)	0,0548(19)	0,0335(13)	0,0161(11)	-0,0081(10)	0,0042(12)	0,0076(13)
N(9)	0,0179(11)	0,0176(10)	0,0133(10)	-0,0049(8)	0,0013(9)	-0,0030(9)
N(10)	0,031(2)	0,0241(16)	0,0261(17)	-0,0138(13)	-0,0023(16)	-0,0112(15)
N(11)	0,0247(18)	0,0146(14)	0,0257(17)	-0,0022(13)	0,0050(15)	-0,0028(14)
N(12)	0,050(3)	0,0274(17)	0,039(2)	-0,0157(15)	-0,0085(19)	-0,0058(17)
N(13)	0,0201(12)	0,0218(11)	0,0201(11)	-0,0066(8)	0,0023(10)	-0,0005(10)
N(14)	0,0212(12)	0,0194(10)	0,0229(11)	-0,0077(8)	-0,0012(10)	0,0007(10)
N(15)	0,0193(12)	0,0206(10)	0,0217(11)	-0,0085(8)	0,0001(10)	-0,0011(9)
N(16)	0,0234(12)	0,0188(10)	0,0171(10)	-0,0064(8)	0,0028(10)	-0,0005(9)
N(17)	0,0224(12)	0,0230(11)	0,0096(9)	-0,0051(8)	-0,0002(9)	0,0005(10)
N(18)	0,0286(13)	0,0227(11)	0,0188(11)	-0,0046(9)	0,0034(10)	-0,0004(10)
N(19)	0,0231(13)	0,0251(12)	0,0225(12)	-0,0024(10)	0,0035(10)	-0,0036(10)
N(20)	0,0252(13)	0,0224(11)	0,0176(11)	-0,0065(8)	0,0019(10)	0,0033(10)
N(21)	0,0223(12)	0,0194(10)	0,0168(10)	-0,0074(8)	0,0006(9)	-0,0011(9)
N(22)	0,0240(13)	0,0223(11)	0,0236(11)	-0,0089(9)	0,0044(10)	-0,0028(10)
N(23)	0,0264(13)	0,0318(12)	0,0136(10)	-0,0085(9)	0,0029(10)	-0,0056(11)
N(24)	0,0238(14)	0,0266(13)	0,0388(15)	-0,0013(11)	-0,0022(12)	-0,0024(11)
N(25)	0,0231(12)	0,0220(11)	0,0162(10)	-0,0059(8)	0,0007(10)	-0,0011(10)
N(26)	0,0291(16)	0,087(2)	0,0394(17)	-0,0208(16)	-0,0050(14)	-0,0118(16)
N(27)	0,0218(15)	0,0525(17)	0,083(2)	-0,0338(15)	0,0084(15)	0,0000(14)
N(28)	0,0507(19)	0,0396(15)	0,0385(15)	-0,0147(12)	0,0018(14)	-0,0169(14)
N(29)	0,0260(16)	0,0470(17)	0,097(3)	-0,0336(16)	0,0009(17)	0,0040(14)
N(30)	0,0360(17)	0,0704(18)	0,0375(14)	-0,0355(12)	-0,0051(13)	0,0101(15)
N(31)	0,065(3)	0,141(4)	0,145(5)	0,062(3)	-0,029(3)	-0,054(2)
N(32)	0,073(3)	0,092(3)	0,064(3)	0,043(2)	0,001(2)	0,023(2)
N(33)	0,054(2)	0,127(3)	0,075(3)	-0,046(2)	-0,008(2)	-0,009(2)
N(34A)	0,055(4)	0,050(4)	0,065(5)	-0,006(3)	0,010(4)	-0,009(3)

Atom	$U_{11}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
N(34B)	0,076(9)	0,37(3)	0,175(17)	-0,033(17)	0,027(10)	-0,043(13)
N(35)	0,306(6)	0,105(3)	0,214(4)	-0,096(3)	-0,207(4)	0,109(4)
Cl(1)	0,0133(11)	0,0162(9)	0,0135(9)	-0,0064(7)	-0,0038(8)	-0,0044(8)
Cl(2)	0,0228(4)	0,0344(3)	0,0284(3)	-0,0138(3)	0,0035(3)	-0,0010(3)
Cl(3)	0,0338(4)	0,0206(3)	0,0207(3)	-0,0077(2)	-0,0013(3)	-0,0081(3)
Cl(4)	0,0205(4)	0,0299(3)	0,0306(4)	-0,0092(3)	0,0001(3)	0,0050(3)
Cl(5)	0,0246(4)	0,0182(3)	0,0243(3)	-0,0043(2)	0,0013(3)	0,0005(3)
Cl(6)	0,0794(7)	0,0497(5)	0,0487(5)	-0,0215(4)	-0,0190(5)	-0,0051(5)
Cl(7)	0,0601(6)	0,0455(4)	0,0226(4)	-0,0084(3)	0,0118(4)	-0,0214(4)
Cl(8)	0,0467(5)	0,0412(5)	0,0513(6)	0,0051(4)	0,0132(5)	0,0092(4)

### 11.1.33 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ (51).

**Tabelle 11.65:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Ag(1)	0	1	-0,25	0,0360(12)
Cl(1)	0,3333	0,6667	-0,25	0,0208(17)
N(1)	0,347(3)	1,1734(14)	-0,25	0,069(8)
H(1A)	0,3940	1,2701	-0,3645	0,103
H(1B)	0,3940	1,0831	-0,2739	0,103
H(1C)	0,3940	1,2378	-0,1115	0,103

**Tabelle 11.66:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ .

Atom	$U_{11}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Ag(1)	0,0484(15)	0,0484(15)	0,0111(12)	0	0	0,0242(7)
Cl(1)	0,023(2)	0,023(2)	0,016(3)	0	0	0,0115(12)
N(1)	0,012(8)	0,134(18)	0,020(7)	0	0	0,006(4)

### 11.1.34 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ (52).

**Tabelle 11.67:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ .

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Ag(1)	0,06012(2)	0,01303(3)	0,14990(3)	0,04104(10)
C(1)	0,11906(16)	0,3371(3)	0,10458(17)	0,0162(4)
N(1)	-0,11243(17)	0,4982(3)	0,10139(18)	0,0226(4)
N(2)	0,17385(18)	0,2371(3)	0,11205(19)	0,0217(4)
N(3)	0,10144(16)	-0,2907(3)	0,16630(18)	0,0189(4)
S(1)	-0,13234(4)	0,10809(8)	0,10715(5)	0,01845(11)
H(2A)	0,186(3)	0,315(6)	0,169(3)	0,037(10)
H(2B)	0,228(3)	0,181(7)	0,100(4)	0,050(12)
H(2C)	0,150(3)	0,310(5)	0,055(3)	0,034(9)
H(3A)	0,158(3)	-0,322(5)	0,140(3)	0,029(9)
H(3B)	0,110(3)	-0,332(5)	0,231(3)	0,033(9)
H(3C)	0,050(3)	-0,355(6)	0,125(3)	0,039(10)

**Tabelle 11.68:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Ag(1)	0,02899(12)	0,02006(11)	0,0765(2)	0,01630(11)	0,01590(11)	0,00257(8)
C(1)	0,0139(9)	0,0217(10)	0,0127(8)	-0,0011(8)	0,0009(7)	0,0000(7)
N(1)	0,0217(9)	0,0200(10)	0,0247(10)	-0,0002(8)	-0,0007(7)	0,0003(7)
N(2)	0,0246(10)	0,0190(9)	0,0220(10)	0,0022(8)	0,0048(8)	0,0006(8)
N(3)	0,0177(8)	0,0204(9)	0,0191(9)	0,0008(7)	0,0045(7)	0,0000(7)
S(1)	0,0185(2)	0,0165(2)	0,0201(2)	0,00010(19)	0,00216(18)	-0,00266(19)

### 11.1.35 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ (53).

**Tabelle 11.69:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Ag(1)	1	1	0,1724(3)	0,0383(3)
P(1)	0,6667	0,3333	0,6980(3)	0,0226(4)
F(1)	0,57539(18)	0,42461(18)	0,8286(3)	0,0336(7)
F(2)	0,7575(2)	0,5150(4)	0,5657(4)	0,0374(7)
N(1)	0,8440(3)	0,6881(5)	0,1707(9)	0,0328(8)
H(1A)	0,8230	0,6460	0,0618	0,049
H(1B)	0,9015	0,6451	0,2244	0,049

**Tabelle 11.70:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Ag(1)	0,0367(3)	0,0367(3)	0,0416(4)	0	0	0,01836(17)
P(1)	0,0209(5)	0,0209(5)	0,0260(8)	0	0	0,0104(2)
F(1)	0,0333(11)	0,0333(11)	0,0394(16)	-0,0030(5)	0,0030(5)	0,0206(11)
F(2)	0,0404(12)	0,0324(15)	0,0368(14)	0,0097(12)	0,0049(6)	0,0162(7)
N(1)	0,0297(12)	0,0332(17)	0,0368(19)	0,001(2)	0,0003(10)	0,0166(8)

### 11.1.36 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ (54).

**Tabelle 11.71:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Ag(1)	0,51203(8)	0,25	0,44210(5)	0,02690(17)
Ag(2)	0,47741(8)	0,25	0,07847(5)	0,02526(17)
C(1)	-0,1018(5)	0,00330(19)	0,2445(4)	0,0209(6)
C(2)	0,0501(6)	-0,07589(19)	0,2724(4)	0,0249(6)
N(1)	0,8859(7)	0,25	0,4092(6)	0,0273(9)
N(2)	0,4024(5)	0,1085(2)	0,4284(4)	0,0251(6)
N(3)	0,4953(7)	0,25	0,7210(6)	0,0347(11)

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
N(4)	0,8675(7)	0,25	0,0497(6)	0,0283(9)
N(5)	0,4072(5)	0,10894(18)	0,0643(4)	0,0237(6)
O(1)	-0,0095(4)	0,0752(2)	0,2275(3)	0,0272(6)
O(2)	-0,2941(4)	-0,01491(16)	0,2451(3)	0,0269(5)
F(1)	-0,0432(5)	-0,15445(15)	0,2566(3)	0,0372(6)
F(2)	0,1283(5)	-0,07332(16)	0,4104(4)	0,0512(8)
F(3)	0,2154(4)	-0,07542(15)	0,1825(5)	0,0550(9)
H(1A)	0,928(7)	0,202(3)	0,370(5)	0,020(10)
H(1B)	0,952(16)	0,2500	0,478(11)	0,05(2)
H(2A)	0,393(10)	0,090(3)	0,504(7)	0,034(14)
H(2B)	0,496(11)	0,077(3)	0,377(6)	0,024(12)
H(2C)	0,301(11)	0,101(4)	0,376(8)	0,052(18)
H(3A)	0,6233	0,2500	0,7587	0,052
H(3B)	0,4267	0,2973	0,7519	0,052
H(4A)	0,905(9)	0,203(3)	0,080(6)	0,034(13)
H(4B)	0,929(16)	0,2500	-0,040(11)	0,05(2)
H(5A)	0,511(10)	0,084(3)	0,117(6)	0,014(10)
H(5B)	0,289(10)	0,097(4)	0,113(8)	0,042(14)
H(5C)	0,417(9)	0,088(3)	-0,018(7)	0,033(13)

**Tabelle 11.72:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Ag(1)	0,0308(2)	0,0211(2)	0,0288(2)	0	0,00274(19)	0
Ag(2)	0,0285(2)	0,0197(2)	0,0276(2)	0	0,00091(19)	0
C(1)	0,0191(13)	0,0204(12)	0,0233(13)	-0,0017(10)	0,0001(11)	0,0011(9)
C(2)	0,0194(12)	0,0160(12)	0,0393(18)	0,0001(11)	0,0003(13)	0,0009(12)
N(1)	0,0262(19)	0,0236(18)	0,032(2)	0	0,001(2)	0
N(2)	0,0236(12)	0,0239(12)	0,0277(17)	-0,0012(11)	-0,0014(13)	-0,0001(10)
N(3)	0,025(3)	0,050(3)	0,030(2)	0	-0,001(2)	0
N(4)	0,0260(19)	0,0239(19)	0,035(2)	0	-0,0034(18)	0
N(5)	0,0238(12)	0,0225(12)	0,0250(16)	0,0015(10)	0,0029(12)	-0,0003(10)
O(1)	0,0249(15)	0,0199(12)	0,0368(14)	0,0012(9)	0,0017(12)	0,0007(7)
O(2)	0,0187(11)	0,0282(11)	0,0340(13)	-0,0011(9)	-0,0006(10)	0,0000(8)
F(1)	0,0315(9)	0,0179(10)	0,0621(16)	-0,0025(8)	0,0002(10)	-0,0040(10)
F(2)	0,0607(18)	0,0322(11)	0,0602(19)	0,0043(11)	-0,0337(17)	0,0075(12)
F(3)	0,0362(13)	0,0309(11)	0,098(3)	0,0140(14)	0,0356(17)	0,0110(9)

### 11.1.37 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$ (55).

**Tabelle 11.73:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Pt(1)	0	0	0	0,01159(2)
F(1)	-0,00842(8)	-0,21630(11)	0,04239(9)	0,01961(18)
F(2)	-0,03358(8)	0,06959(12)	0,12069(8)	0,01847(18)
F(3)	0,15449(8)	0,01361(10)	0,12304(10)	0,0199(2)
Na(1)	0,14836(6)	0,06412(9)	0,30368(6)	0,02037(13)
N(1)	0,15386(16)	-0,22727(19)	0,32733(17)	0,0257(3)
N(2)	0,33301(14)	0,0896(2)	0,48023(14)	0,0314(4)
N(3)	0,13058(16)	0,3402(2)	0,23374(18)	0,0278(3)
H(1A)	0,124(2)	-0,246(3)	0,371(3)	0,066(9)
H(1B)	0,105(3)	-0,287(3)	0,359(2)	0,065(9)
H(1C)	0,215(2)	-0,287(3)	0,359(2)	0,065(9)
H(2A)	0,32790	0,13040	0,54260	0,0470
H(2B)	0,37440	0,15480	0,46270	0,0470
H(2C)	0,36560	-0,00690	0,50120	0,0470
H(3A)	0,109(2)	0,306(3)	0,163(2)	0,048(7)
H(3B)	0,191(2)	0,392(3)	0,267(2)	0,037(7)
H(3C)	0,093(2)	0,397(4)	0,236(2)	0,056(9)

**Tabelle 11.74:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$ .

Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$
Pt(1)	0,01099(3)	0,01396(3)	0,01054(3)	-0,00029(3)	0,00598(2)	-0,00017(3)
F(1)	0,0256(5)	0,0162(4)	0,0200(4)	0,0015(3)	0,0138(4)	-0,0007(4)
F(2)	0,0203(4)	0,0225(5)	0,0170(4)	-0,0036(4)	0,0127(4)	-0,0014(4)
F(3)	0,0127(3)	0,0276(6)	0,0163(4)	-0,0009(3)	0,0052(3)	-0,0003(3)
Na(1)	0,0207(3)	0,0225(3)	0,0197(3)	-0,0024(3)	0,0116(3)	-0,0042(3)
N(1)	0,0278(8)	0,0222(7)	0,0293(9)	0,0025(6)	0,0160(7)	0,0024(6)
N(2)	0,0318(8)	0,0340(9)	0,0258(8)	-0,0035(7)	0,0127(7)	-0,0105(7)
N(3)	0,0263(8)	0,0280(8)	0,0290(9)	-0,0067(7)	0,0138(7)	-0,0078(7)

### 11.1.38 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter der Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (56).

**Tabelle 11.75:** Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ .

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} [\text{Å}^2]$
Co(1)	0	0	0	0,01863(18)
Co(2)	-0,6667	-0,3333	0,04221(2)	0,01972(17)
C(1)	-0,6354(2)	-0,1451(2)	0,07846(10)	0,0231(3)
C(2)	-0,6667	-0,3333	-0,05497(19)	0,0237(5)
N(1)	-0,0266(2)	-0,2037(2)	0,06820(9)	0,0245(3)
O(1)	-0,61903(19)	-0,02591(18)	0,10467(9)	0,0315(3)
O(2)	-0,6667	-0,3333	-0,11725(14)	0,0298(5)
H(1A)	-0,121(5)	-0,295(5)	0,0656(19)	0,054(10)
H(1B)	0,034(4)	-0,247(4)	0,0558(17)	0,038(7)
H(1C)	-0,001(4)	-0,176(4)	0,1135(19)	0,043(8)

**Tabelle 11.76:** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ .

Atom	$U_{11} [\text{Å}^2]$	$U_{22} [\text{Å}^2]$	$U_{33} [\text{Å}^2]$	$U_{23} [\text{Å}^2]$	$U_{13} [\text{Å}^2]$	$U_{12} [\text{Å}^2]$
Co(1)	0,0160(2)	0,0160(2)	0,0240(3)	0	0	0,00799(10)
Co(2)	0,01726(19)	0,01726(19)	0,0247(3)	0	0	0,00863(9)
C(1)	0,0192(7)	0,0203(7)	0,0292(8)	0,0009(6)	-0,0007(6)	0,0095(6)
C(2)	0,0198(8)	0,0198(8)	0,0317(15)	0	0	0,0099(4)
N(1)	0,0209(7)	0,0212(7)	0,0307(7)	0,0015(5)	-0,0002(5)	0,0101(6)
O(1)	0,0323(7)	0,0236(7)	0,0410(8)	-0,0036(5)	-0,0025(6)	0,0158(6)
O(2)	0,0316(8)	0,0316(8)	0,0262(12)	0	0	0,0158(4)

## 11.2 Publikationsverzeichnis

### 11.2.1 Aus Teilen dieser Arbeit hervorgegangene Veröffentlichungen

- 12) T. G. Müller, J. Mogk, M. Conrad, F. Kraus,  
**About bivalent Eu/Yb azides in liquid ammonia and the way to their nitrides,**  
*in Vorbereitung.*
- 11) T. G. Müller, F. Kraus,  
**Crystal structure of  $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4]$ ,**  
*in Vorbereitung.*
- 10) T. G. Müller, M. R. Buchner, T. Scheubeck, N. Korber, F. Kraus,  
**Ammine Metal Azides from (Liquid) Ammonia,**  
*in Vorbereitung.*
- 9) T. G. Müller, F. Kraus,  
**Crystal structure of  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ,**  
*Acta Cryst. E* **2015**, *71*, 1418–1420.
- 8) S. S. Rudel, T. G. Müller, F. Kraus,  
 **$\text{Na}_2\text{PtF}_6$ , its Crystal Structure, Characterization, and Ammonolysis  
to  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$ ,**  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 298–303.
- 7) T. G. Müller, F. Karau, W. Schnick, F. Kraus,  
**Ein Neuer Weg zu Metallaziden,**  
*Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13913–13915,  
**A New Route to Metal Azides,**  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13695–13697.

### 11.2.2 Weitere Veröffentlichungen

- 6) S. Ivlev, V. Sobolev, M. Hoelzel, A. J. Karttunen, T. Müller, I. Gerin, R. Ostvald, F. Kraus,  
**Synthesis and Characterization of Barium Tetrafluorido-  
bromate(III)  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ ,**  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *36*, 6261–6267.

- 
- 5) M. A. Kettner, T. M. Klapötke, T. G. Müller, M. Sućeska,  
**Contributions to the Chemistry of N-Methylnitramine: Crystal Structure, Synthesis of Nitrogen-Rich Salts, and Reactions towards 2-Nitro-2-azapropyl Derivatives,**  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *28*, 4756–4771.
  - 4) P. Woidy, A. J. Karttunen, T. G. Müller, F. Kraus,  
**The Unusual Coordination Sphere in the Octaammine Calcium(II)Ions of [Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]Br<sub>2</sub> and [Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]I<sub>2</sub> and the Thermal Decomposition of the Iodide to [Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]I<sub>2</sub>,**  
*Z. Naturforsch.* **2014**, *69b*, 1141–1148.
  - 3) T. M. Klapötke, T. G. Müller, M. Rusan, J. Stierstorfer  
**Metal Salts of 4,5-Dinitro-1,3-imidazole as Colorants in Pyrotechnic Compositions,**  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 1347–1354.
  - 2) F. Kraus, M. Panda, T. Müller, B. Albert,  
**Closo-Hydroborates from liquid Ammonia: Synthesis and Crystal Structures of [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]·2NH<sub>3</sub>, Rb<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]·8NH<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]·6NH<sub>3</sub> and Rb<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]·5NH<sub>3</sub>,**  
*Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4692–4699.
  - 1) T. M. Klapötke, T. G. Müller, M. Rusan, *Posterpräsentation:*  
**The Synthesis and Characterization of 4,5-Dinitroimidazolate Salts,**  
*14th Intl. Sem.: New Trends in Research of Energetic Materials (NRTEM), Pardubice, Tschechische Republik 13.-15. April, 2011.*

## 11.3 Lebenslauf





# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematischer Aufbau einer LED . . . . .	1
1.2	Farbtafel für die additive Mischung des weißen Lichts . . . . .	2
2.1	Anlage zur Trocknung des Schutzgases . . . . .	7
2.2	Schutzgasanlage . . . . .	9
2.3	Kühlfalle mit Bypass . . . . .	10
2.4	Schlenkrohr . . . . .	13
2.5	H-Rohr . . . . .	15
2.6	Bombenrohr mit Glastrichter . . . . .	17
2.7	Befülltes Bombenrohr, zusammen mit T-förmigen Adapter und Hahn . . . . .	19
2.8	Abschmelzen eines Bombenrohres nach dem Einkondensieren von flüssigem Ammoniak . . . . .	19
2.9	Skizze eines Ampullenöffners von außen und im Querschnitt . . . . .	20
2.10	Öffnen eines Bombenrohres mit einem Ampullenöffner . . . . .	20
2.11	Ammoniakanlage . . . . .	25
3.1	Darstellung der Bragg'schen Gleichung . . . . .	31
3.2	Aufbau zur Tieftemperaturpräparation von Einkristallen unter Schutzgas . . . . .	35
3.3	Befüllen eines Markröhrchens . . . . .	37
3.4	Aufbau eines Pulverdiffraktometers . . . . .	38
4.1	Formeleinheit von $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . . . . .	47
4.2	Infrarot- und Ramanspektrum von $\text{AgN}_3$ . . . . .	49
4.3	Pulverdiffraktogramm von $\text{AgN}_3$ . . . . .	50
4.4	Formeleinheit von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$ . . . . .	52
4.5	Struktur von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$ entlang der <i>c</i> -Achse . . . . .	53
4.6	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$ . . . . .	55
4.7	Formeleinheit von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	56
4.8	Struktur von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ entlang der <i>a</i> -Achse . . . . .	57
4.9	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ entlang der <i>a</i> -Achse . . . . .	58
4.10	Formeleinheit von $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ . . . . .	61
4.11	Struktur von $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ entlang der <i>a</i> -Achse . . . . .	61
4.12	Struktur von $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ entlang der <i>b</i> -Achse . . . . .	62
4.13	Koordination des Silberatoms in $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ . . . . .	62

4.14	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ . . . . .	63
4.15	$^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von $\text{AgN}_3$ in flüssigem Ammoniak . . . . .	65
4.16	$^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von $\text{AgN}_3$ in wässrigem Ammoniak . . . . .	65
4.17	Formeleinheit von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$ . . . . .	67
4.18	Elementarzelle von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$ entlang der <i>b</i> -Achse . . . . .	68
4.19	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$ . . . . .	68
4.20	Struktur von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$ entlang der <i>b</i> -Achse . . . . .	69
4.21	Pulverdiffraktogramm vom Zersetzungsprodukt des $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$ . . . . .	71
4.22	$^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von $\text{NaN}_3$ in flüssigem Ammoniak . . . . .	72
4.23	$^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von $\text{NaN}_3$ in deuteriertem Wasser . . . . .	73
4.24	Formeleinheit von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	75
4.25	Struktur von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ entlang der <i>a</i> -Achse . . . . .	76
4.26	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	76
4.27	Koordinationssphäre des Manganatoms in $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . . . . .	80
4.28	Blick entlang der <i>c</i> -Achse in $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . . . . .	82
4.29	Pulverdiffraktogramm von $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . . . . .	83
4.30	Pulverdiffraktogramm der Neutronenbeugung von $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{ND}_3)_2$ . . . . .	84
4.31	Infrarotspektrum von $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . . . . .	85
4.32	Thermogravimetrische Analyse von $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . . . . .	87
4.33	$\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ , erhalten als farbloses Pulver; Tiegel vor und nach der thermo- gravimetrischen Analyse . . . . .	87
4.34	Pulverdiffraktogramm vom Zersetzungsprodukt des $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ , $\text{MnN}$ . . . . .	89
4.35	Infrarotspektrum vom Zersetzungsprodukt des $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . . . . .	91
4.36	$^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von Manganazid in flüssigem Ammoniak . . . . .	92
4.37	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Manganazid in flüssigem Ammoniak . . . . .	93
4.38	Formeleinheit von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	95
4.39	Struktur von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ entlang der <i>c</i> -Achse . . . . .	96
4.40	Pulverdiffraktogramm von $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . . . . .	100
4.41	Infrarotspektrum von $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . . . . .	101
4.42	$^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von Zinkazid in flüssigem Ammoniak . . . . .	102
4.43	Untersuchte Reaktionen des Silberazids . . . . .	104
4.44	Untersuchte Reaktionen der $\text{Mn}^{2+}$ und $\text{Zn}^{2+}$ -Azide . . . . .	106
5.1	Azidverbindungen des zweiwertigen Europium und Ytterbium in flüssigem Am- moniak . . . . .	109
5.2	Zwei Formeleinheiten von $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$ . . . . .	111
5.3	Elementarzelle von $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$ entlang der <i>b</i> -Achse . . . . .	112
5.4	Formeleinheit von $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . . . . .	118
5.5	Struktur von $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ entlang der <i>a</i> -Achse . . . . .	118
5.6	Azidverbindungen des zweiwertigen Europium und Ytterbium nach Entfernen des Ammoniak . . . . .	122

5.7	Infrarotspektrum von $\text{Eu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$ und $\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$ . . . . .	123
5.8	Thermogravimetrische Analyse von $\text{Eu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$ und $\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$ . . . . .	125
5.9	Thermolyseprogramm der Zersetzungen von $\text{Eu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$ und $\text{Yb}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)$ . . . . .	126
5.10	Pulverdiffraktogramm von $\text{EuN}$ . . . . .	127
5.11	Pulverdiffraktogramm von $\text{YbN}$ . . . . .	128
5.12	TEM-Aufnahme von $\text{YbN}$ . . . . .	129
5.13	TEM-Aufnahme von $\text{YbN}$ . . . . .	130
5.14	Infrarotspektrum von $\text{EuN}$ und $\text{YbN}$ . . . . .	131
5.15	Ramanspektrum von $\text{EuN}$ und $\text{YbN}$ . . . . .	132
5.16	Kationen und Anionen in der Struktur von $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]_3(\text{N}_3)_9 \cdot 6\text{NH}_3$ . . . . .	136
5.17	Struktur von $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]_3(\text{N}_3)_9 \cdot 6\text{NH}_3$ entlang der $a$ -Achse . . . . .	136
5.18	Wasserstoffbrückenbindungen des N(11) Atoms in $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]_3(\text{N}_3)_9 \cdot 6\text{NH}_3$ . . . . .	138
5.19	Zwei Formeleinheiten von $[\text{Nd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_3$ . . . . .	139
5.20	Struktur von $[\text{Nd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_3$ entlang der $b$ -Achse . . . . .	140
5.21	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Nd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_3$ entlang der $b$ -Achse . . . . .	140
5.22	Formeleinheit von $[\text{Gd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	147
5.23	Struktur von $[\text{Gd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 4\text{NH}_3$ entlang der $a$ -Achse . . . . .	147
5.24	Formeleinheit von $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ . . . . .	150
5.25	Struktur von $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ entlang der $b$ -Achse . . . . .	150
5.26	Infrarotspektren der zimmertemperaturstabilen Seltenerdmetallazide . . . . .	155
5.27	Kristalle der Seltenerdazidverbindung im Bombenrohr . . . . .	159
5.28	Formeleinheit von $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ . . . . .	161
5.29	Struktur von $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ entlang der $a$ -Achse . . . . .	162
5.30	Struktur des $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ entlang der $c$ -Achse . . . . .	162
5.31	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ . . . . .	163
5.32	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ entlang der $a$ -Achse . . . . .	164
5.33	Formeleinheit von $[\text{Pr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$ . . . . .	169
5.34	Formeleinheit von $[\text{Ho}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ . . . . .	169
5.35	Struktur von $[\text{Ho}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ entlang der $a$ -Achse . . . . .	170
5.36	Aufbau der Struktur von $[\text{La}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ . . . . .	179
5.37	Kation von $[\text{Ln}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_{6-x}(\mu\text{-N}_3)_x(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$ ; $x = 0-1$ ) . . . . .	180
5.38	Struktur von $[\text{La}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ entlang der $b$ -Achse . . . . .	180
5.39	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{La}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ entlang der $b$ -Achse . . . . .	181
5.40	Beobachtete Abstände in den Kationen von $[\text{Ln}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_{6-x}(\mu\text{-N}_3)_x(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$ ; $x = 0-1$ ) . . . . .	186
5.41	Kation von $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ . . . . .	186
5.42	Struktur von $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ entlang der $c$ -Achse . . . . .	187

5.43	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ entlang der $c$ -Achse . . . . .	187
5.44	Aufbau des Kations $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8]^{8+}$ . . . . .	191
5.45	Das $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8]^{8+}$ -Kation mit den gebundenen Azidionen . . . . .	192
5.46	Über Azidionen verbrückte $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8]^{8+}$ -Kationen . . . . .	193
5.47	Struktur von $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18}](\text{N}_3)_5 \cdot 2\text{NH}_3$ entlang der $c$ -Achse . . . . .	193
5.48	Pulverdiffraktogramm von Rückstand des $[\text{Er}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ . . . . .	198
5.49	Infrarotspektren der Rückstände von Seltenerdmetallazidverbindungen aus Bombenrohren . . . . .	199
5.50	Untersuchte Reaktionen der $\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Yb}^{2+}$ -Azide . . . . .	202
5.51	Das einfach-überkappte quadratische Antiprisma sowie das quadratische Antiprisma . . . . .	203
5.52	Beobachtete Abstände in den Kationen von $[\text{Ln}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ ), $[\text{Ln}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$ ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) und $[\text{Ln}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot x\text{NH}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd-Tm}, \text{Lu}$ ) ( $x = 1-1,5$ ) . . . . .	205
6.1	Formeleinheit von $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_7 \cdot 10\text{NH}_3$ . . . . .	213
6.2	$[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]^{7+}$ -Kation mit Polyeder . . . . .	215
6.3	Kation von $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_7 \cdot 10\text{NH}_3$ mit verbrückendem Stickstoff bzw. Sauerstoff . . . . .	218
6.4	Silberazid und Urantetrabromid mit flüssigem Ammoniak im H-Rohr . . . . .	220
6.5	Pulverdiffraktogramm vom Filtrerrückstand aus der Reaktion von $\text{UBr}_4$ mit $\text{AgN}_3$ . . . . .	221
7.1	Formeleinheit von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ . . . . .	227
7.2	Struktur von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ entlang der $c$ -Achse . . . . .	228
7.3	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ . . . . .	228
7.4	Pulverdiffraktogramm vom Zersetzungsprodukt des $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ . . . . .	230
7.5	Dimer von $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ . . . . .	232
7.6	Struktur von $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ entlang der $b$ -Achse . . . . .	233
7.7	Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ . . . . .	233
7.8	Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ . . . . .	234
7.9	Pulverdiffraktogramm vom Zersetzungsprodukt des $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ . . . . .	236
7.10	Formeleinheit von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ . . . . .	239
7.11	Struktur von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ entlang der $c$ -Achse . . . . .	239
7.12	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ . . . . .	240
7.13	Struktur von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ entlang der $a$ -Achse . . . . .	240
7.14	Struktur von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ entlang der $c$ -Achse . . . . .	242
7.15	Pulverdiffraktogramm vom Zersetzungsprodukt des $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ . . . . .	243

7.16	Infrarotspektrum vom Zersetzungsprodukt des $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ . . . . .	244
7.17	Thermogravimetrische Analyse vom Zersetzungsprodukt des $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ . .	245
7.18	Pulverdiffraktogramm von Rückstand des $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{PF}_6$ . . . . .	245
7.19	Kationen und Anion von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ . . . . .	248
7.20	Struktur von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ . . . . .	248
7.21	Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ . . . . .	249
7.22	Struktur von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ entlang der <i>a</i> -Achse . . . . .	251
7.23	Pulverdiffraktogramm vom Zersetzungsprodukt des $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ . . . . .	252
7.24	Infrarotspektrum vom Zersetzungsprodukt des $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ . . . . .	253
7.25	Thermogravimetrische Analyse vom Zersetzungsprodukt des $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ . . . . .	254
7.26	Pulverdiffraktogramm vom Rückstand der thermogravimetrischen Analyse des $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ . . . . .	255
7.27	Di-, Tri- und Tetraamminsilber(I)-Kationen . . . . .	256
8.1	Formeleinheit von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$ . . . . .	261
8.2	Struktur von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$ entlang der <i>b</i> -Achse . . . . .	262
8.3	Wasserstoffbrückenbindungen von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$ . . . . .	262
8.4	Pulverdiffraktogramm von $\text{Na}_2\text{PtF}_6$ nach dem Entfernen des $\text{NH}_3$ . . . . .	265
8.5	Infrarotspektrum von $\text{Na}_2\text{PtF}_6$ nach dem Entfernen des $\text{NH}_3$ . . . . .	266
8.6	Kristalle von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . . . . .	269
8.7	Anion und Kation von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . . . . .	270
8.8	Struktur von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ entlang der <i>c</i> -Achse . . . . .	271
8.9	Wasserstoffbrücken von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . . . . .	271
8.10	Infrarotspektrum vom Zersetzungsprodukt des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . . . . .	274
8.11	Pulverdiffraktogramm vom Zersetzungsprodukt des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . . . . .	275
8.12	Kristalle von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F}\cdot\text{NH}_3$ . . . . .	277
8.13	Pulverdiffraktogramm von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F}\cdot\text{NH}_3$ . . . . .	279
8.14	Pulverdiffraktogramm vom Rückstand der Zersetzung des $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{F}\cdot\text{NH}_3$ . .	280
9.1	Untersuchte Reaktionen des Silberazids . . . . .	283
9.2	Untersuchte Reaktionen der $\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Yb}^{2+}$ -Azide . . . . .	284
9.3	Erhaltene Verbindungen der dreiwertigen Lanthanoidazide . . . . .	285



## Tabellenverzeichnis

2.1	Wasserdampfpartialdrücke der eingesetzten Trockenmittel . . . . .	6
2.2	Verschiedene Glasrohre sowie deren Druckbeständigkeit . . . . .	16
2.3	Redoxpotentiale des Kupfers in Wasser und Ammoniak . . . . .	21
3.1	Verwendete Einkristalldiffraktometer und deren Programmpakete . . . . .	32
3.2	Farben der Ellipsoide in den Strukturabbildungen . . . . .	33
4.1	Modifikationen von binärem Zinkazid . . . . .	47
4.2	Beobachtete Schwingungen im Infrarot- und Ramanspektrum von $\text{AgN}_3$ . . . . .	49
4.3	Atomabstände und Winkel von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$ . . . . .	53
4.4	Kristallographische Daten von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ und $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ . . . . .	54
4.5	Atomabstände und Winkel von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	57
4.6	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	58
4.7	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ . . . . .	63
4.8	Atomabstände und Winkel von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$ . . . . .	67
4.9	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$ . . . . .	69
4.10	Kristallographische Daten von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$ . . . . .	70
4.11	Atomabstände und Winkel von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	75
4.12	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	77
4.13	Kristallographische Daten von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	78
4.14	Kristallographische Daten von $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . . . . .	81
4.15	Beobachtete Schwingungen im Infrarotspektrum von $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . . . . .	85
4.16	Ergebnisse der Elementaranalyse von $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . . . . .	86
4.17	Kristallographische Daten von $\text{MnN}$ . . . . .	90
4.18	Ergebnisse der Elementaranalyse vom Zersetzungsprodukt des $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . . . . .	90
4.19	Atomabstände und Winkel von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	96
4.20	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	97
4.21	Kristallographische Daten von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	98

4.22	Beobachtete Schwingungen im Infrarotspektrum von $Zn(N_3)_2(NH_3)_2$ . . . . .	101
4.23	Ergebnisse der Elementaranalyse von $Zn(N_3)_2(NH_3)_2$ . . . . .	102
5.1	Berechnete Atomabstände und Winkel von $Ln(N_3)_3$ ( $Ln = Sc, Y, La$ ) . . . . .	107
5.2	Atomabstände und Winkel von $[Eu(NH_3)_8](N_3)_2$ . . . . .	112
5.3	Atomabstände und Winkel von $[Yb(NH_3)_8](N_3)_2$ . . . . .	113
5.4	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[Eu(NH_3)_8](N_3)_2$ . . . . .	114
5.5	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[Yb(NH_3)_8](N_3)_2$ . . . . .	115
5.6	Kristallographische Daten von $[Eu(NH_3)_8](N_3)_2$ , $[Yb(NH_3)_8](N_3)_2$ und $[Yb(NH_3)_8](N_3)_2 \cdot 2NH_3$ . . . . .	116
5.7	Atomabstände und Winkel von $[Yb(NH_3)_8](N_3)_2 \cdot 2NH_3$ . . . . .	119
5.8	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[Yb(NH_3)_8](N_3)_2 \cdot 2NH_3$ . . . . .	120
5.9	Beobachtete Schwingungen in den Infrarotspektren von $Eu(N_3)_2(NH_3)$ und $Yb(N_3)_2(NH_3)$ . . . . .	122
5.10	Ergebnisse der Elementaranalysen von $Eu(N_3)_2(NH_3)$ und $Yb(N_3)_2(NH_3)$ . . . . .	123
5.11	Ergebnisse der Elementaranalysen von den Zersetzungsprodukten des $Eu(N_3)_2(NH_3)$ und $Yb(N_3)_2(NH_3)$ . . . . .	126
5.12	Atomabstände und Winkel von $[Pr(NH_3)_9]_3(N_3)_9 \cdot 6NH_3$ . . . . .	134
5.13	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[Pr(NH_3)_9]_3(N_3)_9 \cdot 6NH_3$ . . . . .	135
5.14	Kristallographische Daten von $[Pr(NH_3)_9]_3(N_3)_9 \cdot 6NH_3$ . . . . .	137
5.15	Atomabstände und Winkel von $[Nd(NH_3)_9](N_3)_3 \cdot 2NH_3$ . . . . .	141
5.16	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[Nd(NH_3)_9](N_3)_3 \cdot 2NH_3$ . . . . .	142
5.17	Kristallographische Daten von $[Nd(NH_3)_9](N_3)_3 \cdot 2NH_3$ . . . . .	144
5.18	Atomabstände und Winkel von $[Gd(NH_3)_9](N_3)_3 \cdot 4NH_3$ . . . . .	146
5.19	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[Gd(NH_3)_9](N_3)_3 \cdot 4NH_3$ . . . . .	146
5.20	Kristallographische Daten von $[Gd(NH_3)_9](N_3)_3 \cdot 4NH_3$ . . . . .	148
5.21	Atomabstände und Winkel von $[Yb(NH_3)_8](N_3)_3 \cdot 6NH_3$ . . . . .	151
5.22	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[Yb(NH_3)_8](N_3)_3 \cdot 6NH_3$ . . . . .	152
5.23	Kristallographische Daten von $[Yb(NH_3)_8](N_3)_3 \cdot 6NH_3$ . . . . .	153
5.24	Beobachtete Schwingungen in den Infrarotspektren der Rückstände von Sel- tenerdmetallazidverbindungen . . . . .	156
5.25	Atomabstände und Winkel von $[La(\mu-NH_2)(\mu-N_3)_2(NH_3)_3]$ . . . . .	163
5.26	Atomabstände und Winkel von $[Ce(\mu-NH_2)(\mu-N_3)_2(NH_3)_3]$ . . . . .	164

5.27	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ . . . . .	165
5.28	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[\text{Ce}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ . . . . .	165
5.29	Kristallographische Daten von $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ und $[\text{Ce}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ . . . . .	166
5.30	Beobachtete Atomabstände von $[\text{Ln}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$ ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) und $[\text{Ln}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot x\text{NH}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd-Tm}, \text{Lu}; x = 1-1,5$ ) . . . . .	170
5.31	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[\text{Pr}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$ . . . . .	171
5.32	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[\text{Ho}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ . . . . .	172
5.33	Kristallographische Daten der Verbindungen $[\text{Ln}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$ ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) . . . . .	173
5.34	Kristallographische Daten der Verbindungen $[\text{Ln}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot x\text{NH}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}; x = 1-1,5$ ) . . . . .	174
5.35	Kristallographische Daten der Verbindungen $[\text{Ln}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) . . . . .	175
5.36	Kristallographische Daten der Verbindungen $[\text{Ln}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Lu}$ ) . . . . .	176
5.37	Beobachtete Atomabstände von $[\text{Ln}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_{6-x}(\mu\text{-N}_3)_x(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}; x = 0-1$ ) . . . . .	178
5.38	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[\text{La}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ . . . . .	182
5.39	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[\text{Nd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_5(\mu\text{-N}_3)(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ . . . . .	183
5.40	Kristallographische Daten von $[\text{La}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ , $[\text{Pr}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_{5,1}(\mu\text{-N}_3)_{0,9}(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ und $[\text{Nd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_5(\mu\text{-N}_3)(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ . . . . .	184
5.41	Atomabstände und Winkel von $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ . . . . .	188
5.42	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ . . . . .	188
5.43	Kristallographische Daten von $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ . . . . .	189
5.44	Atomabstände und Winkel von $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18}](\text{N}_3)_5 \cdot 2\text{NH}_3$ . . . . .	194
5.45	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18}](\text{N}_3)_5 \cdot 2\text{NH}_3$ . . . . .	195
5.46	Kristallographische Daten von $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18}](\text{N}_3)_5 \cdot 2\text{NH}_3$ . . . . .	196
5.47	Beobachtete Schwingungen in den Infrarotspektren der Rückstände von Sel- tenerdmetallazidverbindungen aus Bombenrohren . . . . .	200
5.48	Erhaltene Amminkomplexe der Lanthanoidazide . . . . .	203
5.49	Die $\text{Ln-N}$ -Abstände der Okta- und Nonaamminkomplexe der Lanthanoide . . . . .	204

6.1	Verfeinerungsergebnisse von $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_{17}\cdot 10\text{NH}_3$ . . . . .	212
6.2	Atomabstände und ausgewählte Winkel von $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_{17}\cdot 10\text{NH}_3$ . . . . .	214
6.3	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_{17}\cdot 10\text{NH}_3$ . . . . .	215
6.4	Kristallographische Daten von $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_{17}\cdot 10\text{NH}_3$ . . . . .	219
6.5	Übersicht der in flüssigem Ammoniak für Azid-Halogenid-Austauschreaktionen eingesetzten und isolierten Verbindungen . . . . .	223
7.1	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ . . . . .	227
7.2	Kristallographische Daten von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ . . . . .	229
7.3	Atomabstände und Winkel von $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ . . . . .	234
7.4	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ . . . . .	234
7.5	Kristallographische Daten von $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ . . . . .	235
7.6	Atomabstände und Winkel von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ . . . . .	238
7.7	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ . . . . .	238
7.8	Kristallographische Daten von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ . . . . .	241
7.9	Ergebnisse der Elementaranalyse vom Zersetzungsprodukt des $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ . . . . .	243
7.10	Atomabstände und Winkel von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ . . . . .	247
7.11	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ . . . . .	249
7.12	Kristallographische Daten von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ . . . . .	250
7.13	Ergebnisse der Elementaranalyse vom Zersetzungsprodukt des $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ . . . . .	253
7.14	Ag—Ag-Abstände in den untersuchten Silberverbindungen . . . . .	257
8.1	Atomabstände und Winkel von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$ . . . . .	263
8.2	Wasserstoffbrückenbindungen (Atomabstände und Winkel) in $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$ . . . . .	263
8.3	Kristallographische Daten von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$ . . . . .	264
8.4	Ergebnisse der Elementaranalyse vom Zersetzungsprodukt des $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$ . . . . .	266
8.5	Wasserstoffbrückenbindungen (Bindungslängen und -winkel) in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . . . . .	270
8.6	Kristallographische Daten von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . . . . .	272
11.1	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$ . . . . .	301
11.2	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{N}_3$ . . . . .	301
11.3	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3\cdot\text{NH}_3$ . . . . .	302

11.4	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	302
11.5	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ . .	302
11.6	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4](\text{N}_3)_2$ . . . . .	303
11.7	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$ . . . .	303
11.8	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{N}_3$ . . . . .	304
11.9	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	304
11.10	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	305
11.11	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . . .	305
11.12	Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ . . . . .	305
11.13	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	306
11.14	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	306
11.15	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$ . . . . .	307
11.16	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Eu}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$ . . . . .	309
11.17	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$ . . . . .	310
11.18	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2$ . . . . .	312
11.19	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . . . . .	313
11.20	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . . . . .	314
11.21	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]_3(\text{N}_3)_9 \cdot 6\text{NH}_3$ . . . . .	315
11.22	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Pr}(\text{NH}_3)_9]_3(\text{N}_3)_9 \cdot 6\text{NH}_3$ . . . . .	316
11.23	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Nd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_3$ . . . . .	316
11.24	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Nd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_3$ . . . . .	319
11.25	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Gd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	320
11.26	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Gd}(\text{NH}_3)_9](\text{N}_3)_3 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	322
11.27	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ . . . . .	323
11.28	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8](\text{N}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ . . . . .	324
11.29	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ . . . . .	325
11.30	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{La}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ . . . . .	326
11.31	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Ce}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ . . . . .	326
11.32	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Ce}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ . . . . .	327

11.33	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Pr}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$ . . . . .	328
11.34	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Pr}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$ . . . . .	329
11.35	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Nd}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$ . . . . .	330
11.36	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Nd}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{11}](\text{N}_3)_3$ . . . . .	332
11.37	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Sm}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	333
11.38	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Sm}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	334
11.39	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Gd}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	335
11.40	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Gd}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot \text{NH}_3$ . . . . .	337
11.41	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Tb}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,5\text{NH}_3$ . . . . .	338
11.42	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Tb}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,5\text{NH}_3$ . . . . .	340
11.43	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Dy}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ . . . . .	340
11.44	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Dy}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ . . . . .	342
11.45	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Ho}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ . . . . .	343
11.46	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Ho}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ . . . . .	345
11.47	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Er}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ . . . . .	346
11.48	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Er}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ . . . . .	347
11.49	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Tm}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ . . . . .	348
11.50	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Tm}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ . . . . .	350
11.51	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Lu}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ . . . . .	351
11.52	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Lu}_2(\mu\text{-NH}_2)_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{N}_3)_3 \cdot 1,25\text{NH}_3$ . . . . .	353
11.53	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{La}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ . . . . .	354
11.54	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{La}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ . . . . .	355
11.55	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Pr}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_{5,1}(\mu\text{-N}_3)_{0,9}(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ . . . . .	356
11.56	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Pr}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_{5,1}(\mu\text{-N}_3)_{0,9}(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ . . . . .	357
11.57	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Nd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_5(\mu\text{-N}_3)(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ . . . . .	358
11.58	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Nd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_5(\mu\text{-N}_3)(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ . . . . .	359

11.59	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ . . . . .	360
11.60	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-NH}_2)_6(\text{NH}_3)_{12}](\text{N}_3)_4$ . . . . .	360
11.61	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18}](\text{N}_3)_5 \cdot 2\text{NH}_3$ . . . . .	361
11.62	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_{18}](\text{N}_3)_5 \cdot 2\text{NH}_3$ . . . . .	363
11.63	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_7 \cdot 10\text{NH}_3$ . . . . .	364
11.64	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{U}_3(\mu\text{-N})_2(\text{N}_3)_{0,7}(\text{Cl})_{0,3}(\text{NH}_3)_{20}]\text{Cl}_7 \cdot 10\text{NH}_3$ . . . . .	367
11.65	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ . . . . .	368
11.66	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ . . . . .	368
11.67	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ . . . . .	369
11.68	Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{Ag}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ . . . . .	369
11.69	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ . . . . .	370
11.70	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{PF}_6$ . . . . .	370
11.71	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ . . . . .	370
11.72	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4][\text{Ag}(\text{NH}_3)_3](\text{CF}_3\text{COO})_2$ . . . . .	371
11.73	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$ . . . . .	372
11.74	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtF}_6]$ . . . . .	372
11.75	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . . . . .	373
11.76	Anisotrope Auslenkungsparameter von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . . . . .	373